



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0051883

(43) 공개일자 2015년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C07F 15/00* (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)

*H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0148851

(22) 출원일자 2014년10월30일

심사청구일자 2014년10월30일

(30) 우선권주장

1020130133307 2013년11월05일 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

한승훈

경상남도 창원시 의창구 원이대로 663 은아아파트 212동 304호

(74) 대리인

특허법인 플러스

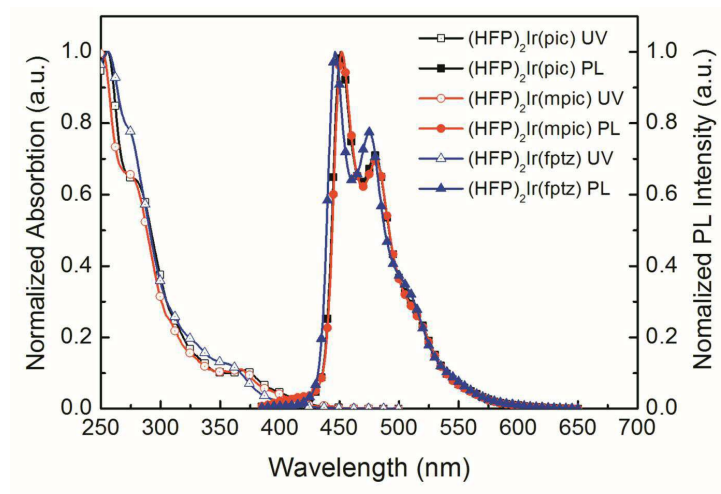
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 퍼플루오로알킬을 포함하는 이리듐 착화합물 및 이를 채용한 유기 전자 발광 소자

### (57) 요약

본 발명은 퍼플루오로알킬을 포함하는 이리듐 착화합물 및 이를 채용한 유기 전자 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 이리듐 착화합물은 자체 또는 청색 호스트와 함께 사용되면 청색발광재료로서 발광 효율이 우수하며, 표시소자의 발색재료로서 유용하다.

대표도 - 도6



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10035225

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 경희대학교 산학협력단

연구사업명 산업기술혁신사업

연구과제명 [ RCMS] AMOLED TV용 Soluble TFT 및 화소 형성 소재/ 공정 기술 개발 (1차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

---

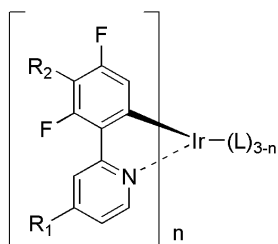
## 명세서

## 청구범위

### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 착화합물:

[화학식 1]

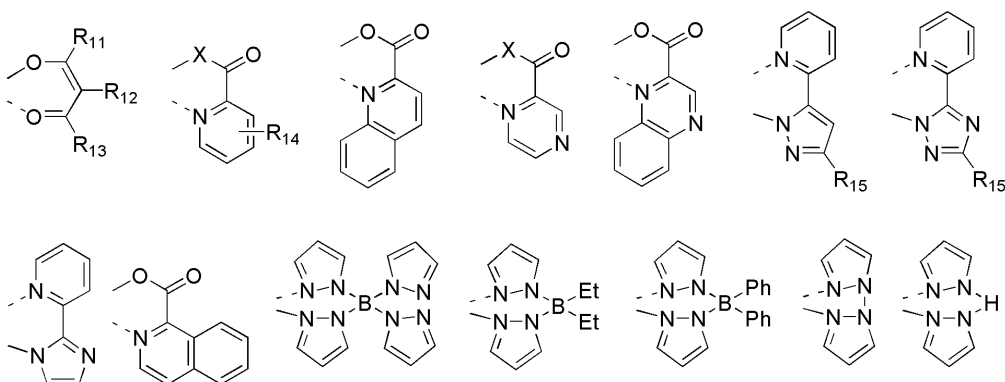


상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 C1-C20의 알킬, C6-C20의 아릴 또는 C3-C20의 시클로알킬이고, 상기 R<sub>1</sub>의 알킬, 아릴 또는 시클로알킬은 불소로 하나이상 더 치환될 수 있고;

R<sub>2</sub>는 C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>이고;

m은 2 내지 10의 정수이고;

L은 보조 리간드(Ancillary Ligand)로서, 하기 구조로부터 선택되고;



R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub>는 수소 또는 C1-C20의 알킬이고;

R<sub>15</sub>는 C<sub>a</sub>F<sub>2a+1</sub>이고;

a는 1 내지 10의 정수이고;

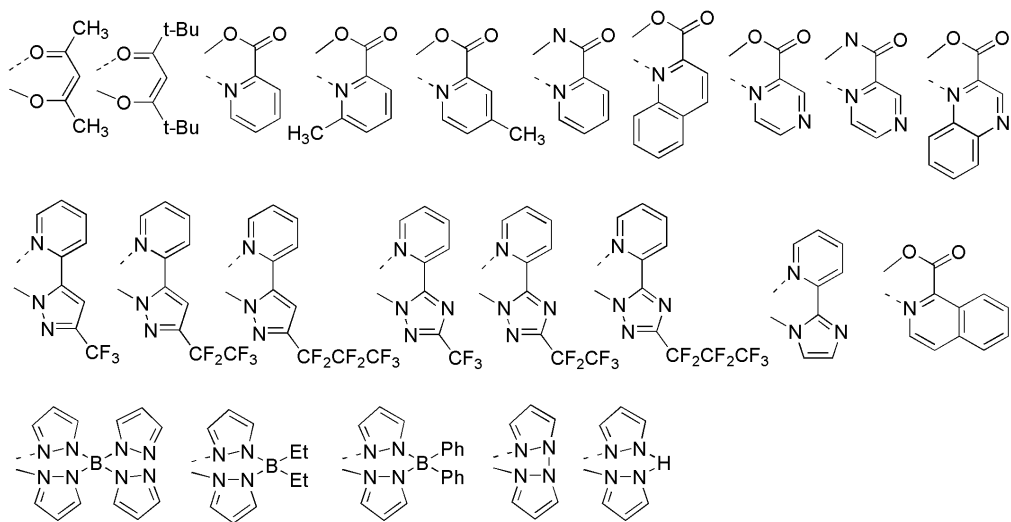
X는 O 또는 N이고;

n은 2 또는 3의 정수이다.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 L은 하기 구조에서 선택되는 보조 리간드인 것을 특징으로 하는 이리듐 착화합물:



### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 R<sub>1</sub>은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 페닐, 나프틸, 비페닐, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸 또는 플루오로페닐인 것을 특징으로 하는 이리듐 착화합물.

### 청구항 4

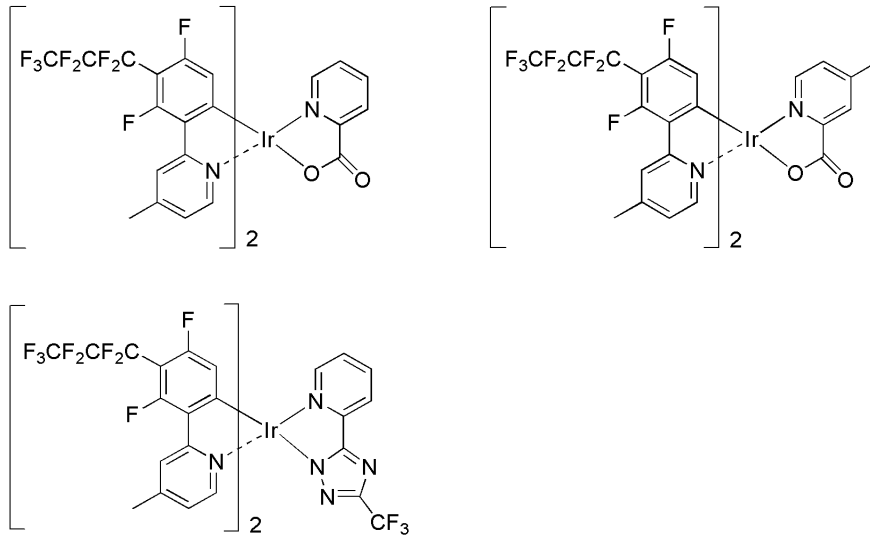
제 1항에 있어서,

상기 R<sub>2</sub>은 퍼플루오르에틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오르부틸, 퍼플루오르펜틸, 퍼플루오르헥실, 퍼플루오르헵틸 또는 퍼플루오르옥틸인 것을 특징으로 하는 이리듐 착화합물.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

하기 착화합물로부터 선택되는 이리듐 착화합물.



## 청구항 6

한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전자 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 이리듐 착화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자 발광 소자.

## 청구항 7

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 이리듐 착화합물을 발색재료로 채용하는 표시소자.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 청색 발광 화합물 및 이를 발색 재료로서 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 색순도와 발광효율 특성 및 승화 정제 수율이 개선된 청색 발광 화합물과 이를 발색 재료로서 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 전기발광소자(electroluminescence device: EL device)는 자발 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다.

[0003] EL 소자는 발광층(emitter layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기EL 소자로 구분된다. 여기에서 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0004] 일반적인 유기 EL 소자는, 기판 상부에 애노드(anode)가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 정공전달층, 발광층, 전자전달층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 정공전달층, 발광층 및 전자전달층은 유기 화합물로 이루어진 유기박막들이다.

[0005] 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 EL 소자의 구동원리는 다음과 같다.

[0006] 상기 애노드 및 캐소드간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 정공(hole)은 정공전달층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자전달층을 경유하여 발광층에 주입되고, 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광

층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.

[0007] 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) 그러나 이리듬계 발광 화합물의 경우 청색발광은 색순도와 효율 측면에서 많은 문제점을 가지고 있다. 일반적으로 페닐 피리딘 배위자를 갖는 이리듬 복합체의 발광색은 페닐기에 전자밀도가 적을수록 피리딘 기에 전자밀도가 많을수록 청색으로 이동한다. 그러나 전자밀도를 적게 하는 전자당김체는 F, CF<sub>3</sub>, CN 등을 제외하고는 대부분이 공액을 확장시켜 청색으로 이동하지 못하고 오히려 적색이동을 나타낸다.

[0008] 한편, Firpic (Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C2,N](picolinato)iridium(III))은 높은 EQE(external quantum efficiency)를 갖는 하늘색 인광 OLED용 도판트로 널리 사용되고 있다. 그러나 높은 PLQY(photoluminescence quantum yield) 뿐만 아니라 높은 색 순도를 동시에 갖는 짙은 청색 인광 물질을 합성하기는 어렵다.

[0009] 최근, 시아나이드(CN) 및 플루오로카보닐 치환된 이리듬 착화합물을 고효율, 짙은-청색 인광 OLED에 사용하고 있으나, 여전히 얻어지는 색순도는 제한적이었다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2005-0053994  
(특허문헌 0002) 한국공개특허 10-2005-0121865

### 비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) Tang, C. W. & VanSlyke, S, Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987  
(비특허문헌 0002) J Burroughes et al, Nature, 347, 539, 1990  
(비특허문헌 0003) D. Braun and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 58, 1982, 1991  
(비특허문헌 0004) M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Nature, 403, 750, 2000

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명은 상기 문제점을 해결하여 색순도와 발광효율 특성 및 승화 정제 수율이 현저히 개선된 이리듬 착화합물을 제공하는데 목적이 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 이리듬 착화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자를 제공하는데 목적이 있다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 이리듬 착화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 표시소자를 제공하는데 목적이 있다.

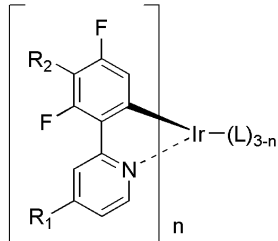
### 과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 청색 발광 화합물 및 이를 발색 재료로서 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 색순도와 발광효율 특성 및 승화 정제 수율이 개선된 청색 발광 화합물과 이를 발색 재료로서 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자에 관한 것이다.

[0016] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 착화합물을 제공한다.

[0018] [화학식 1]



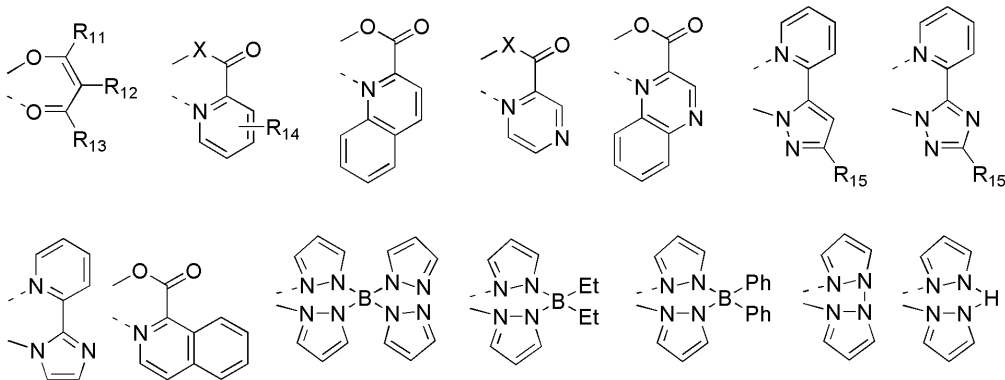
[0019]

[0020] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 C1-C20의 알킬, C6-C20의 아릴 또는 C3-C20의 시클로알킬이고, 상기 R<sub>1</sub>의 알킬, 아릴 또는 시클로알킬은 불소로 하나이상 더 치환될 수 있고;

[0021] R<sub>2</sub>는 C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>이고;

[0022] m은 2 내지 10의 정수이고;

[0023] L은 보조 리간드(Ancillary Ligand)로서, 하기 구조로부터 선택되고;



[0024]

[0025] R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub>는 수소 또는 C1-C20의 알킬이고;

[0026] R<sub>15</sub>는 C<sub>a</sub>F<sub>2a+1</sub>이고;

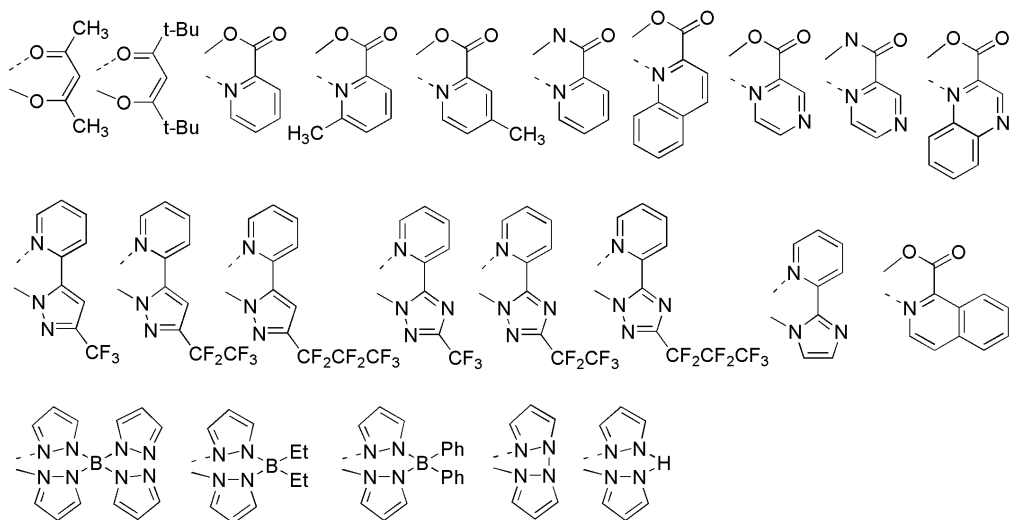
[0027] a는 1 내지 10의 정수이고;

[0028] X는 0 또는 N이고;

[0029] n은 2 또는 3의 정수이다.

[0030] 상기 화학식 1에서, R<sub>2</sub>는 탄소수 2 내지 10의 퍼플루오로알킬로, 리간드의 π-계에 컨쥬게이션 없이 적절한 전자-끌기 효과를 나타냄과 동시에 이리듐 금속 주위에 입체 장애를 제공하여 PLQY를 증가시킨다. 또한, 상기 화학식 1의 이리듐 착체의 주리간드의 불소화 치환체 R<sub>2</sub>로 인하여 휘발성이 강하고 승화 정제가 용이하여 디스플레이의 대량생산에 적합하다.

[0031] 상기 화학식 1에서 상기 L은 특별히 한정되어 있는 것은 아니나, 하기 구조에서 선택되는 보조 리간드일 수 있다.

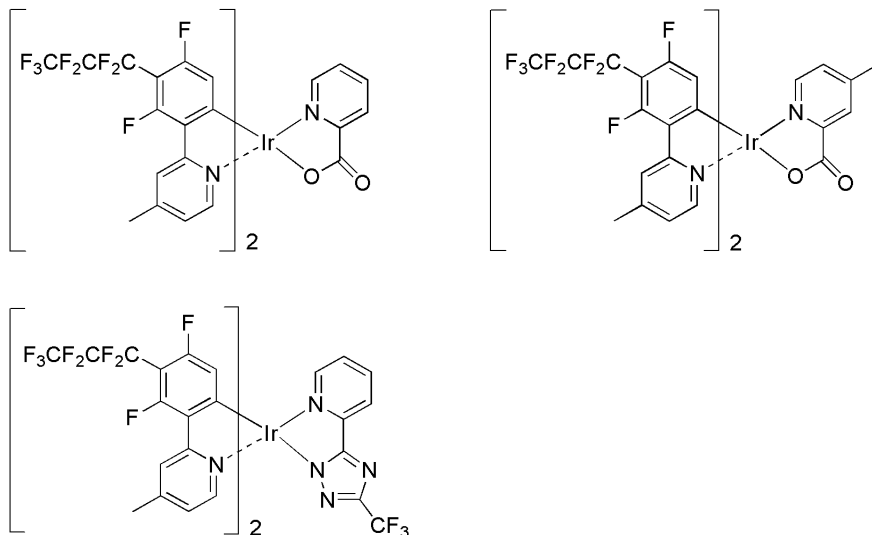


[0032]

[0033] 또한, 상기 화학식 1에서 상기 R<sub>1</sub>은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 페닐, 나프틸, 비페닐, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸 또는 플루오로페닐일 수 있다.

[0034] 또한, 상기 화학식 1에서 상기 R<sub>2</sub>은 퍼플루오르에틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오르부틸, 퍼플루오르헥틸, 퍼플루오르헥실, 퍼플루오르헵틸 또는 퍼플루오르옥틸일 수 있다.

[0035] 구체적으로 본 발명에 따른 화학식 1의 이리듐 착화합물은 다음 화합물로 나타낼 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.



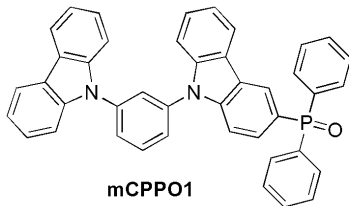
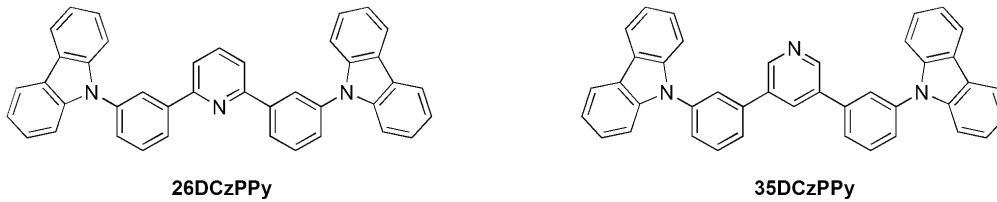
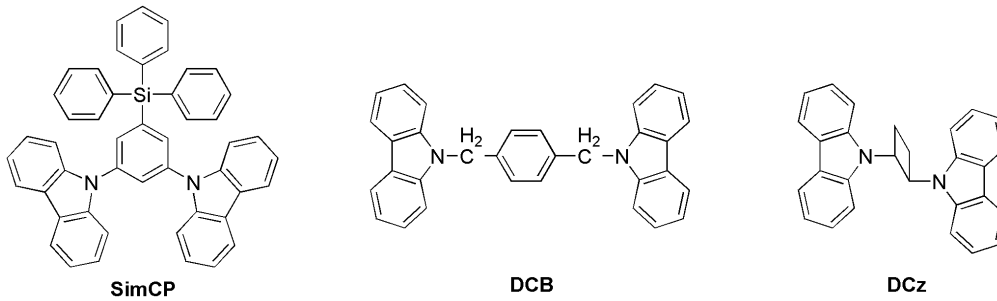
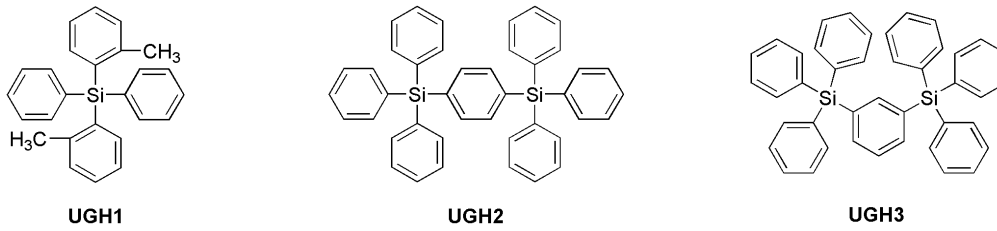
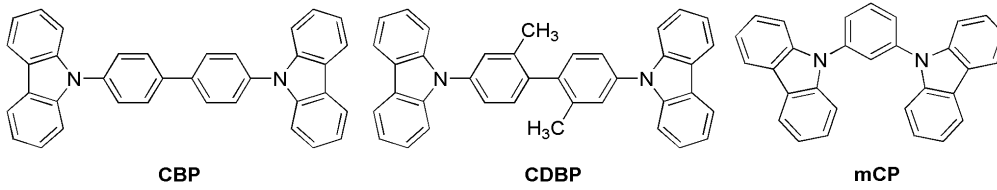
[0037]

[0038] 본 발명에 따른 화학식 1의 이리듬 착화합물은 자체 또는 청색 호스트와 함께 사용되면 청색 발광재료로서 발광 효율이 우수하며, 표시소자의 발광재료로서 유용하다.

[0039] 또한, 본 발명에 따른 유기 전자 발광 소자는 화학식 1의 이리듐 착화합물을 이용하여 발광층 등과 같은 유기막을 형성하며, 주리간드인 페닐피리딘 계열의 페닐에 강한 전자당길체인 퍼플루오로알킬기의 도입하였기 때문에 통상적인 불소, 삼불소메틸, 시안기를 포함하는 청색 발광 페닐 피리딜계 이리듐 착화합물을 사용한 경우와 비교하여 발광 효율과 휘도 특성이 개선된다.

[0040] 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.



상기 화학식 1의 이리듐 착화합물과 상기 구조식의 청색 호스트의 혼합중량비는 1(dopant) : 99(host) 내지 40 : 60 인 것이 바람직하다. 여기에서 화학식 1의 이리듐 착화합물에 대한 청색 호스트의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우와 청색 호스트의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 발광효율이 감소하여 바람직하지 못하다.

또한 본 발명은 상기 이리듐 착화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자를 제공한다. 이러한 본 발명의 바람직한 일면으로서, 상기 이리듐 착화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 유기 전자발광 소자를 들 수 있다.

즉, 한 쌍의 전극사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전자 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상기 화학식 1의 이리듐 착화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자 발광 소자를 제공한다.

또한 본 발명은 상기 화학식 1의 이리듐 착화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자를 제공한다.

이하, 본 발명에 따른 유기 전자발광소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

- [0050] 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(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO), 산화인듐아연 (IZO), 산화안티몬주석 (ATO)등을 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 애노드 전극 상부에 정공전달층 형성용 물질을 진공증착 또는 스핀 코팅하여 정공전달층을 형성한다. 이 정공전달층 상부에 화학식 1의 이리듐 착화합물을 진공증착 하여 발광층을 형성한다.
- [0052] 상기 정공전달층 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( $\alpha$ -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( $\alpha$ -TNB), N,N'-디카바졸릴-3,5-벤젠(mCP) 등이 사용될 수 있다.
- [0053] 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 이용될 수 있다.
- [0054] 상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 정공 장벽층 및 전자 전달층을 형성하기도 한다. 이 정공 장벽층 및 전자전달층은 통상적인 정공 장벽층, 전자전달층 형성용 물질을 사용한다.
- [0055] 본 발명의 유기 전자발광 소자는 애노드, 정공전달층, 발광층, 전자전달층 및 캐소드 중에서 선택된 2개의 층 사이에 특정 향상을 위한 중간층을 더 형성하는 것이 가능하다. 예를 들어, 애노드와 정공전달층 사이에 정공주입층(hole injection layer: HIL)을 더 형성할 수 있는데, 이와 같이 정공주입층을 형성하면 정공전달층(예:  $\alpha$ -NPD)과 애노드(ITO)간의 접착력을 향상시키는 동시에 애노드로부터 정공전달층으로 정공(hole)이 주입되는 것을 도와주게 된다. 또한, 전자전달층과 캐소드 사이에 전자주입층을 더 형성할 수도 있다.
- [0056] 상기 정공주입층 형성물질은 특별히 제한되지 않으나, CuPc, m-MTDATA, 11-TNATA, 2T-NATA, NATA, NTNPB, NPNPB, MeO-TPD 등을 사용할 수 있거나, ReO<sub>3</sub> (rhenium(VI) oxide)이 도핑된 mCP 등이 사용될 수도 있다.
- [0057] 유기 전자 발광 소자는 상술한 바와 같은 순서 즉, 애노드/정공전달층/발광층/전자전달층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자전달층/발광층/정공전달층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다. 또한, 애노드와 정공전달층 사이에 정공주입층, 전자전달층과 캐소드 사이에 전자주입층을 삽입하여도 무방하다.

### 발명의 효과

- [0058] 본 발명에 따른 이리듐 발광 화합물은 청색 발광 화합물로, 주리간드인 페닐피리딘 계열의 페닐에 강한 전자당김체인 퍼플루오로알킬기의 도입하였기 때문에 통상적인 불소, 삼불소메틸, 시안기를 포함하는 청색 발광 페닐피리딘계 이리듐 화합물을 사용한 경우와 비교하여 개선된 발광 효율과 휘도 특성을 갖는다. 또한, 이를 발색재료로서 채용한 유기 전자 발광 소자는 색순도와 발광효율 특성 및 승화 정제 수율이 현저히 개선된다. 또한, 본 발명에 따른 이리듐 발광 화합물은 표시소자의 발색 재료로서 채용 가능하다.

### 도면의 간단한 설명

- [0059] 도 1은 실시예 1 내지 3에서 제조된 이리듐 착화합물의 열중량분석(TGA)을 측정한 그래프이다.
- 도 2는 실시예 1 에서 제조된 이리듐 착화합물의 시차열량분석(DSC)을 측정한 그래프이다.
- 도 3 은 실시예 1 에서 제조된 이리듐 착화합물의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선이다.
- 도 4는 실시예 2 에서 제조된 이리듐 착화합물의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선이다.
- 도 5는 실시예 3 에서 제조된 이리듐 착화합물의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선이다.
- 도 6은 실시예 1 내지 3에서 제조된 이리듐 착화합물의 액체 상태에서 UV흡수 및 PL 스펙트럼을 나타낸 그래프

이다.

도 7은 실시예 4 내지 6의 소자의 EL 스펙트럼이다.

도 8은 실시예 4 내지 6의 소자의 CIE 색좌표이다.

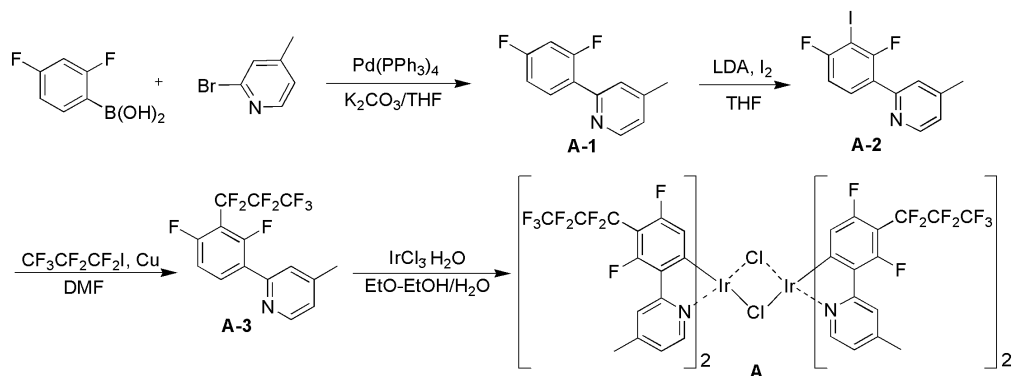
도 9는 실시예 4 내지 6의 소자의 전류밀도-전압-휘도 곡선이다.

도 10은 실시예 4 내지 6의 소자의 전류 밀도에 따른 EQE를 나타내는 곡선이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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

#### [제조예] 다이머 A ( $[(\text{HFP})_2\text{IrCl}]_2$ )의 합성



#### 2-(2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-1)의 합성

토치를 이용하여 잘 말린 500mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 화합물 2,4-다이플루오로페닐보론산 (11.50 g, 72.82 mmol), 2-브로모-4-메틸피리딘 (10.43 g, 60.68 mmol) 및 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  수용액(20 mL)과 THF (200 mL)를 가하였다. 반응 혼합물을 30분간 탈기체화 시킨 다음 60 °C까지 온도를 올린 후  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (2.1 g, 3 mol%)를 첨가한 후 90 °C에서 질소 기류 하에서 24시간동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 다음, 과량의 물과 브린(brine)으로 씻고  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 으로 추출하였다. 무수 $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 수분을 제거하였다. 감압여과장치로 거른 후, n-헥산/에틸 아세테이트 (5:1, v/v)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 2-(2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-1)을 얻었다(수율: 83%)

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  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)

#### 2-(2,4-다이플루오로-3-아이오도페닐)-4- 메틸피리딘(화합물 A-2)의 합성

토치를 이용하여 잘 말린 500mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 2-(2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-1) (10 g, 48.73 mmol)과 THF (150 mL)를 가하였다. 반응 혼합물을 액체질소를 이용하여 -78 °C까지 온도를 내린 후 1.5M LDA (Lithium diisopropylamine) (27.77 mL)를 주입 후 1시간동안 교반시켰다.  $\text{I}_2$  (14.84 g, 58.48 mmol)를 THF (50 mL)에 묶어서 천천히 주입하고 3시간동안 교반시킨 후 상온으로 천천히 온도를 올렸다. 반응 혼합물을 과량의 물과 다이에틸에테르로 추출하였다. 무수 $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 수분을 제거하였다. 감압 여과장치로 거른 후,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 2-(2,4-다이플루오로-3-아이오도페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-2)을 얻었다(수율: 61%).

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm):  $\delta$  8.58-8.57 (d, 1H), 8.05-7.97 (m, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.16-7.15 (d, 1H), 7.09-7.03 (m, 1H), 2.44 (s, 3H)

[0069] **2-(2,4-다이플루오로-3-(퍼플루오로프로필)페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-3)의 합성**

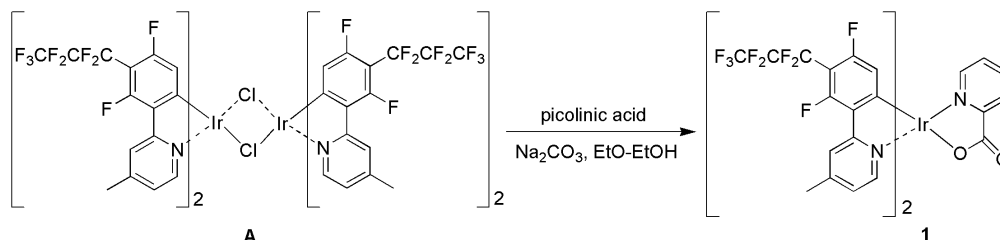
[0070] 토치를 이용하여 잘 말린 50mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 화합물  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$  (4.47 g, 15.1 mmol), Cu powder (4.79 g, 75.50 mmol)와 DMF (20 mL)를 가하였다. 반응 혼합물을 30분간 탈기제화 시킨 다음, 130 °C에서 질소 기류 하에 1시간동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 80 °C로 온도를 내린 후 2-(2,4-다이플루오로-3-아이오도페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-2) (5 g, 15.1 mmol)을 DMF (5 mL)에 묶여서 천천히 주입 후 24시간 교반시켰다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 다음, 과량의 물과 브린(brine)으로 씻고  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 으로 추출하였다. 무수 $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 수분을 제거하였다. 감압여과장치로 거른 후,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 2-(2,4-다이플루오로-3-(퍼플루오로프로필)페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-3)을 얻었다(수율: 41%).

[0071]  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm):  $\delta$  8.59-8.57 (d, 1H), 8.24-8.17 (m, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.17-7.11 (m, 2H), 2.42(s, 3H);  $^{19}\text{F-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): -81.14 (3F), -108.13 (2F), -109.33 (1F), -113.89 (1F), -127.92 (2F); HRMS ( $\text{EI}^+$ ) m/z calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{F}_9\text{N}$  373.0513 ( $[\text{M}]^+$ ), found 373.0511.

[0072] **다이머 A의 합성**

[0073] 질소 기류 하에서 이리듐(III) 클로라이드 하이드레이트(Iridium chloride hydrate,  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 1 당량과 2-(2,4-다이플루오로-3-(퍼플루오로프로필)페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-3) 2.5 당량을 2-에톡시에탄올/증류수 (3:1, v/v)에 넣은 후, 6시간동안 120°C 에서 환류시켰다. 온도를 실온으로 내린 다음, 물에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 세척 후, 건조시킨 뒤 정제과정 없이 다음 단계를 진행하였다.

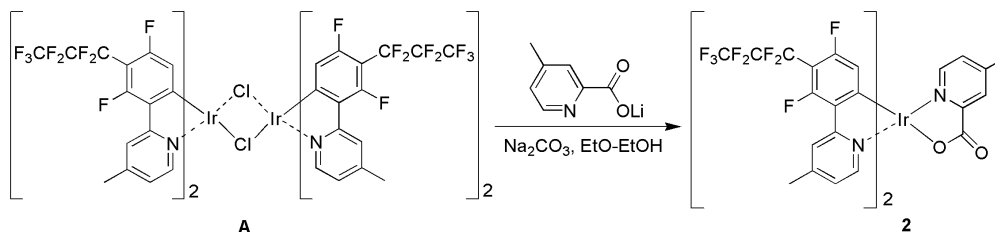
[0074] **[실시예 1] 이리듐 착화합물 1 [(HFP) $_2$ Ir(pic)]의 합성**



[0075] 잘 말린 2구 플라스크에 소듐카보네이트(0.52 g, 4.88 mmol)를 넣고 토치를 이용해 수분을 제거한 뒤, 앞서 합성된 다이머 A(0.95 g, 0.48 mmol)와 피콜린산(picolinic acid, 0.18 g, 1.46 mmol), 2-에톡시에탄올(10 mL)를 넣은 후 60°C 에서 6시간동안 환류시켰다. 온도를 실온으로 내린 다음, 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 여러 번 세척 후 건조시켰다. 에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 이리듐 착화합물 1을 얻었다(수율: 53%).

[0077]  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_2$ , ppm):  $\delta$  8.56-8.54 (d, 1H), 8.30-8.28 (d, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.05-8.00 (m, 1H), 7.76-7.75 (d, 1H), 7.51-7.47 (m, 1H), 7.36-7.34 (d, 1H), 7.18-7.16(d, 1H), 6.99-6.97 (d, 1H), 6.10-6.07 (d, 1H), 5.86-5.82 (d, 1H), 2.60 (s, 6H);  $^{19}\text{F-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): -81.06 (6F), -107.25 (4F), -109.75 (1F), -110.28 (1F), -112.36 (1F), -112.77 (1F), -127.80 (4F); HRMS ( $\text{FAB}^+$ ) m/z calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{F}_{18}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ir}$  1059.0741 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), found 1060.0817.

[0078] [실시예 2] 이리듐 착화합물 2 [(HFP)<sub>2</sub>Ir(mpic)]의 합성

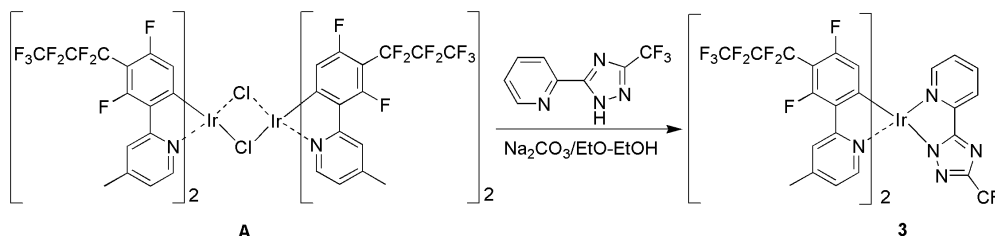


[0079]

[0080] 잘 말린 2구 플라스크에 소듐카보네이트(0.43 g, 4.10 mmol)를 넣고 토치를 이용해 수분을 제거한 뒤, 앞서 합성된 다이머 A(0.80 g, 0.41 mmol)와 4-메틸피콜리닉에시드·리튬염(0.17 g, 1.16 mmol), 2-에톡시에탄올(8 mL)를 넣은 후 60℃ 에서 6시간동안 환류시켰다. 온도를 실온으로 내린 다음, 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 여러 번 세척 후 건조시켰다. 에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 이리듐 착화합물 2을 얻었다(수율: 53%)

[0081] <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>2</sub>, ppm): δ 8.56-8.54 (d, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.59-7.57 (d, 1H), 7.37-7.35 (d, 1H), 7.29-7.27 (d, 1H), 7.17-7.15 (d, 1H), 6.99-7.97(d, 1H), 6.09-6.06 (d, 1H), 5.86-5.83 (d, 1H), 2.60 (s, 6H), 2.50 (s, 3H); <sup>19</sup>F-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): -81.08 (6F), -107.20 (4F), -109.8 (1F), -110.36 (1F), -112.48 (1F), -112.83 (1F), -127.79 (4F); HRMS (FAB<sup>+</sup>) m/z calcd for C<sub>37</sub>H<sub>20</sub>F<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Ir 1073.0897 ([M+H]<sup>+</sup>), found 1074.1038.

[0082] [실시예 3] 이리듐 착화합물 3 [(HFP)<sub>2</sub>Ir(fptz)]의 합성



[0083]

[0084] 잘 말린 2구 플라스크에 소듐카보네이트(1.09 g, 10.28 mmol)를 넣고 토치를 이용해 수분을 제거한 뒤, 앞서 합성된 다이머 A(2.00 g, 1.02 mmol)와 2-(3-(트리플로오로메틸)-1H-1,2,4-트리아졸-5-)피리딘 (0.66 g, 3.08 mmol), 2-에톡시에탄올(16 mL)를 넣은 후 60℃ 에서 6시간동안 환류시켰다. 온도를 실온으로 내린 다음, 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 여러 번 세척 후 건조시켰다. 에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 이리듐 착화합물 3을 얻었다(수율: 59%).

[0085] <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>2</sub>, ppm): δ 8.32-8.29 (d, 1H), 8.21 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.03-7.98 (t, 1H), 7.76-7.74 (d, 1H), 7.57-7.55 (d, 1H), 7.39-7.37 (d, 1H), 7.35-7.30 (t, 1H), 6.98-7.96 (d, 1H), 6.92-6.89 (d, 1H), 6.08-6.04 (d, 1H), 5.97-5.94 (d, 1H), 2.56 (s, 6H); <sup>19</sup>F-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): -64.36 (3F), -81.06 (6F), -107.23 (4F), -108.79 (1F), -109.51 (1F), -111.82 (1F), -112.35 (1F), -127.65 (4F); HRMS (FAB<sup>+</sup>) m/z calcd for C<sub>38</sub>H<sub>18</sub>F<sub>21</sub>N<sub>6</sub>Ir 1150.0887 ([M+H]<sup>+</sup>), found 1151.1007.

[0086] 상기 실시예 1 내지 3에서 합성된 이리듐 착화합물 1 내지 3의 열적 성질을 질소 분위기 하에서 50 ℃부터 800 ℃까지 분(min)당 10 ℃로 가열하여 열중량분석(TGA)에 의해 조사하였으며, 그 결과를 도 1에 도시하였다. 도 1로부터 실시예 1 내지 3에서 합성된 이리듐 착화합물 1 내지 3은 300 ℃이상의 고온에서 분해가 관찰되지 않아 매우 우수한 열안정성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 5% 중량 손실이 관찰되는 온도는 각각 366℃(실

시에 1), 368℃(실시에 2) 및 355℃(실시에 3)으로, 본 발명의 이리듐 착화합물은 우수한 열적 안정성을 가지고 있다.

[0087] 또한, 상기 실시예 1에서 합성된 이리듐 착화합물 1의 열 안정성을 열분석기(DSC)를 통하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0088] 또한, 상기 실시예 1내지 실시예 3에서 합성된 이리듐 착화합물 1 내지 3의 전기화학적 특성을 CV를 통하여 측정하였다. Bu<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub>(0.1 몰농도)의 용매 하에서 100mV/s의 조건으로 측정하였다. 측정 시 Pt 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다. 그 결과를 도 3 내지 도 5에 도시하였으며, 계산된 HOMO값은 각각 5.94 eV, 5.92 eV 및 6.13 eV이었다.

[0089] 또한, 실시예 1내지 실시예 3에서 합성된 이리듐 착화합물 1 내지 3을 이용하여 CHCl<sub>3</sub> 용액상태(10<sup>-5</sup> M)에서 UV흡수 파장과 PL 발광 파장을 측정하여 도 6에 도시하였으며, 255nm 근처에서 강한 흡수 밴드를 나타냈다. 또한, 실시예 1의 이리듐 착화합물 1의 경우 451 및 479nm, 실시예 2의 이리듐 착화합물 2의 경우 452 및 480nm, 실시예 3의 이리듐 착화합물 3의 경우 446 및 475nm의 발광 피크들에서 강한 청색 인광을 보였다.

[0090] 하기 표 1에 실시예 1 내지 3에서 제조된 이리듐 착화합물 1 내지 3의 광물리학적 및 전자적 특성을 기재하였다.

표 1

| 실시예                                                                  | 흡수 <sup>a)</sup><br>(nm) | PL <sup>a)</sup><br>(nm) | HOMO<br>[eV] | E <sub>g</sub> <sup>b)</sup><br>[eV] | LUMO<br>[eV] |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
| 1                                                                    | 255, 277, 370            | 451, 479                 | 5.94         | 2.98                                 | 2.96         |
| 2                                                                    | 255, 278, 372            | 452, 480                 | 5.92         | 2.99                                 | 2.99         |
| 3                                                                    | 255, 272, 356            | 446, 475                 | 6.13         | 3.00                                 | 3.13         |
| <sup>a)</sup> 상온에서 CHCl <sub>3</sub> 용액(10 <sup>-5</sup> M) 상태로 측정함. |                          |                          |              |                                      |              |
| <sup>b)</sup> 광학 밴드갭(Optical band gap)                               |                          |                          |              |                                      |              |

[0092] [실시예 4-6] 본 발명의 이리듐 착화합물을 이용한 청색 인광 소자의 제작

[0093] 다음과 같이 청색 인광 발광소자를 제작하였다.

[0094] 소자의 구성은 Glass / ITO(indium tin oxide, 70 nm) / ReO<sub>3</sub> (4 wt%) doped N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP, 30 nm) / mCP (10 nm) / mCPP01 : 본 발명의 이리듐 착화합물 (10 wt%) (30 nm) / TSP01 (diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl, 10 nm) / Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8 wt%)-doped mCP (30 nm) / Al (100 nm)이다.

[0095] 우선, OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막 cell을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

[0096] 상기 ITO 박막(70 nm) 위에 ReO<sub>3</sub>(Rhenium trioxide)가 4중량% 도핑된 mCP(1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene) 층을 정공주입층으로 30nm 증착시키고, mCP를 정공전달층으로 10 nm증착하였다. 인광계 발광층의 호스트 물질로 mCPP01(9-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-3-(diphenylphosphoryl)-9H-carbazole)을 사용하였고, 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 합성된 이리듐 착화합물 각각을 발광층의 도판트로 사용하였으며, 도판트의 농도는 10wt%로 하여 (mCPP0<sub>1</sub> : iridium complexes)를 30nm 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 전자전달층으로 TSP01((triphenylsilyl)phenyl)phosphine oxide)를 10 nm 증착하고, 전자주입층으로 Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 8중량% 도핑된 mCP 층을 30 nm 증착시킨 뒤, 상기 전자주입층 위에 Al을 증착하여 100nm의 음극을 형성함으로써 청색 인광 소자를 제조하였다.

[0097] 본 발명의 청색 인광 소자의 특성을 알아보기 위하여 5 mA/cm<sup>2</sup>의 조건에서 EL (Electroluminescence)을 측정한 결과, 실시예 4 및 5의 소자의 발광 피크(EL<sub>max</sub>)는 452nm이었고, 실시예 6의 소자의 발광 피크(EL<sub>max</sub>)는 447nm이

었다[도 7]. 상기 측정된 발광 피크( $EL_{max}$ )를 통해 색좌표를 계산한 결과, 실시예 4의 소자는 (0.147, 0.164), 실시예 5의 소자는 (0.146, 0.165), 실시예 6의 소자는 (0.152, 0.148)로 각각 나타났다[도 8].

또한, 상기 실시예 4 내지 6의 청색 인광 소자의 전류-전압- 휘도(J-V-L) 및 내부양자효율(EQE) 특성을 평가한 결과를 도 9 및 도 10에 각각 도시하였다.

하기 표 2에 실시예 4 내지 6의 청색 인광 소자의 EL 특성을 기재하였다.

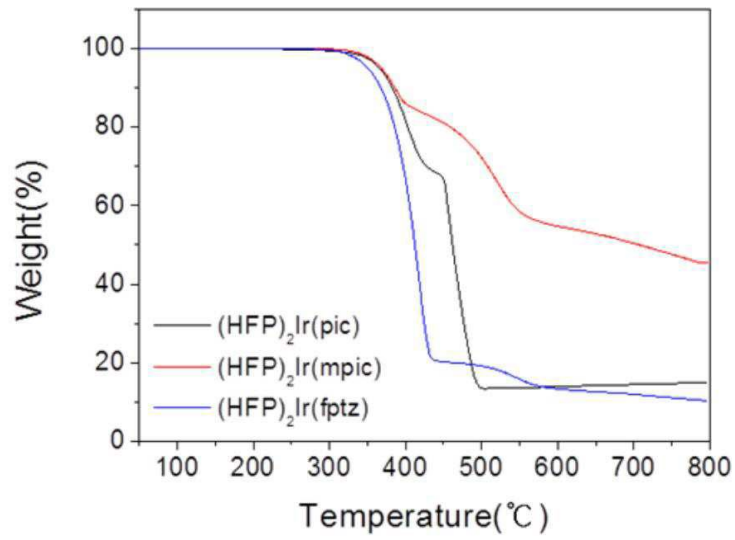
표 2

|                                                   |                        | 청색 인광 소자       |                |                |
|---------------------------------------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
|                                                   |                        | 실시예 4          | 실시예 5          | 실시예 6          |
| 전압 (V)                                            | Turn on <sup>1)</sup>  | 3.3            | 3.3            | 3.3            |
|                                                   | @100 cd/m <sup>2</sup> | 4.8            | 4.6            | 4.9            |
| $EL_{max}$ (nm)                                   | @5mA/cm <sup>2</sup>   | 452            | 452            | 447            |
| CIE (x, y)                                        | @100 cd/m <sup>2</sup> | (0.147, 0.164) | (0.146, 0.165) | (0.152, 0.148) |
| EQE (%)                                           | Max.                   | 19.7           | 21.4           | 14.2           |
|                                                   | @100 cd/m <sup>2</sup> | 13.2           | 15.7           | 8.5            |
|                                                   | @5mA/cm <sup>2</sup>   | 7              | 6.6            | 4.7            |
| 전류 효율<br>(cd/A)                                   | Max.                   | 23.4           | 27.2           | 15.3           |
|                                                   | @100 cd/m <sup>2</sup> | 15.7           | 19.9           | 9.1            |
| 전력효율<br>(lm/W)                                    | Max.                   | 22.3           | 25.9           | 14.5           |
|                                                   | @100 cd/m <sup>2</sup> | 10.4           | 13.3           | 5.9            |
| <sup>1)</sup> turn on voltage @1cd/m <sup>2</sup> |                        |                |                |                |

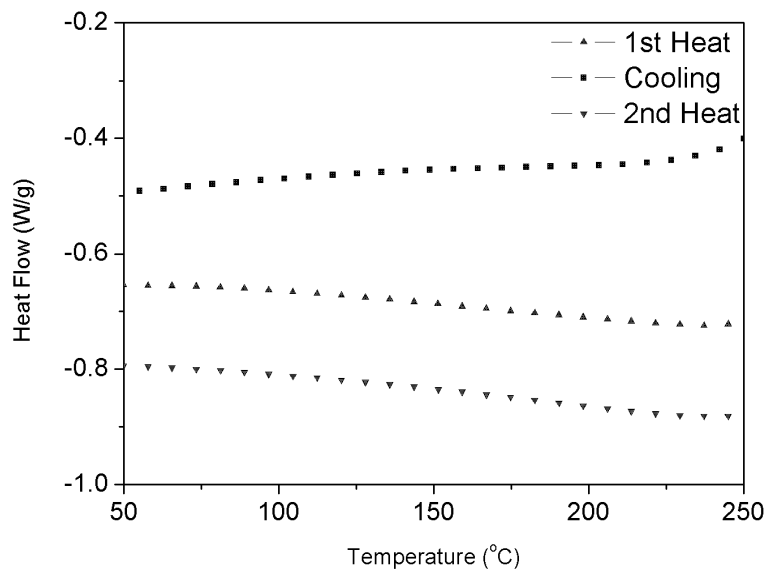
상기 표 2에 기재된 바와 같이, 본 발명에서 합성된 이리듐 착화합물들은 고효율의 심청색 인광 재료임을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 이리듐 착화합물 내 전자-끌개인 헵타플루오로프로필 기, 즉 퍼플루오로알킬 기는 LUMO 레벨보다는 HOMO 레벨에 더 영향을 주기 때문에 높은 PLQY와 함께 넓은 밴드갭을 나타내었다. 또한, 본 발명의 실시예 4 내지 6의 소자들은 각각 19.7%, 21.4% 및 14.2%의 EQE 및 (0.147, 0.164), (0.146, 0.165) 및 (0.152, 0.148)의 CIE 색좌표를 나타내었다. 상기 얻어진 CIE 색좌표는 상당히 높은 EQE를 갖는 인광 OLED로부터 현재까지 얻어진 심청색 방출을 나타낸다.

도면

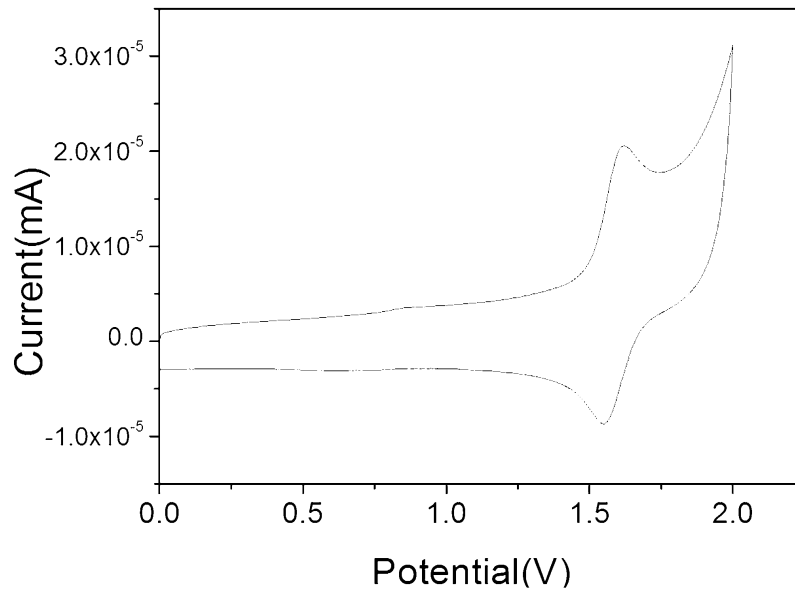
도면1



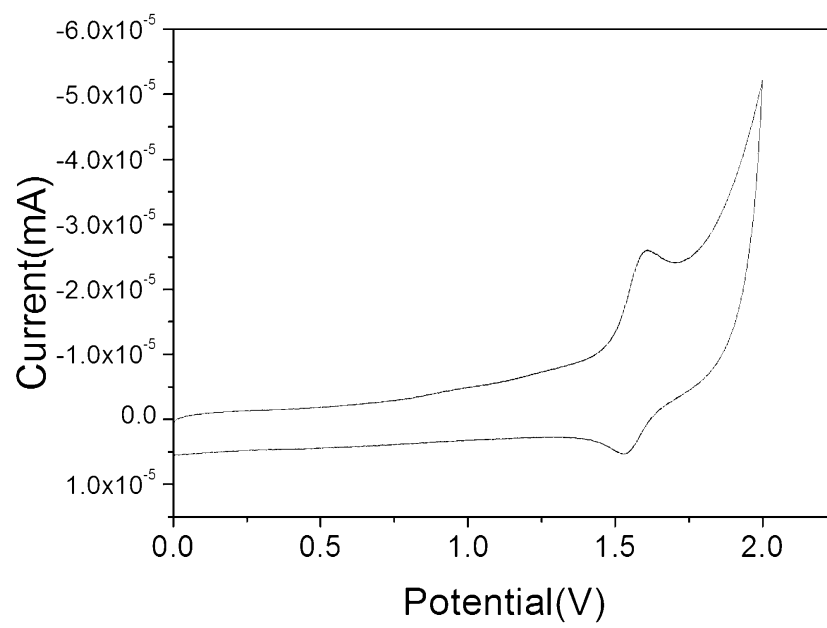
도면2



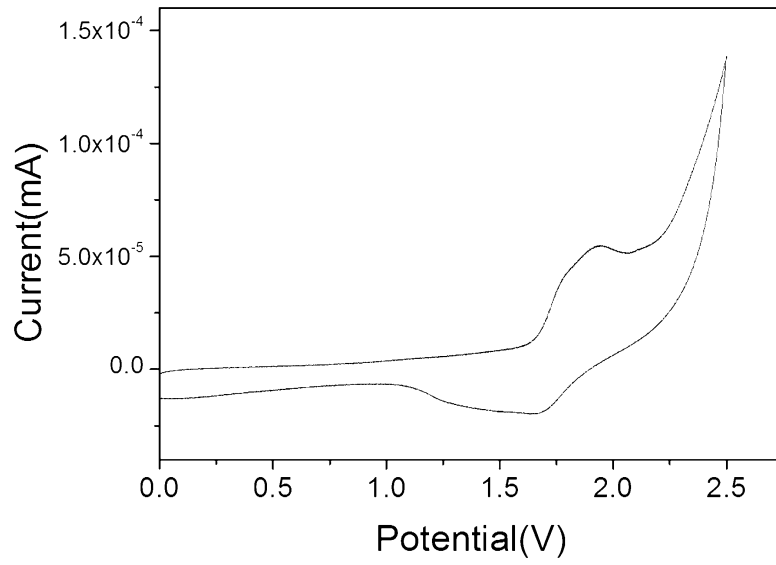
도면3



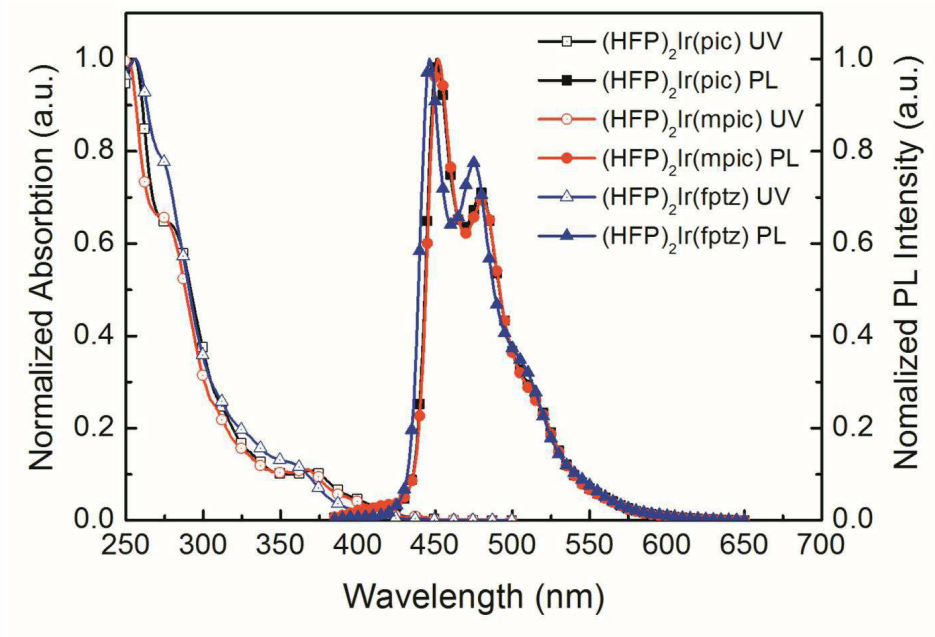
도면4



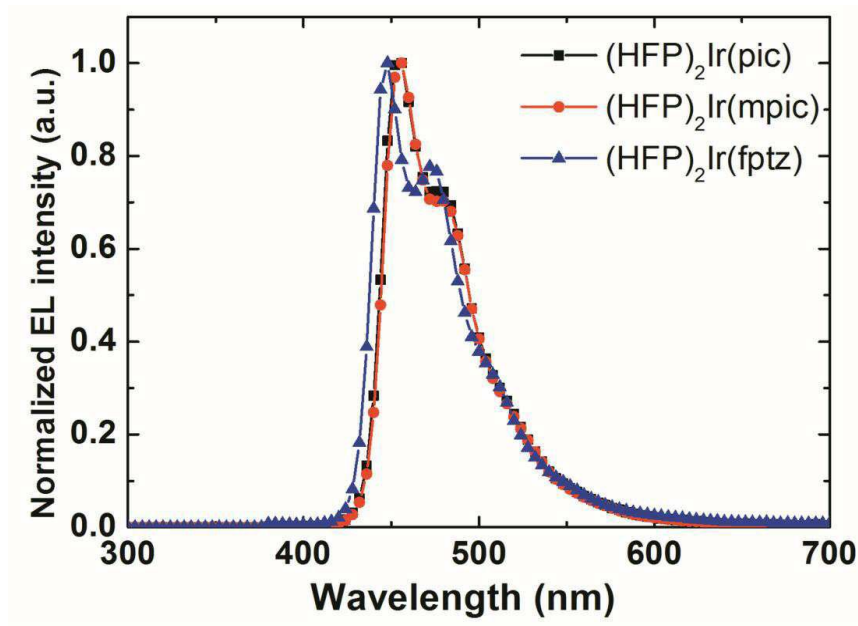
도면5



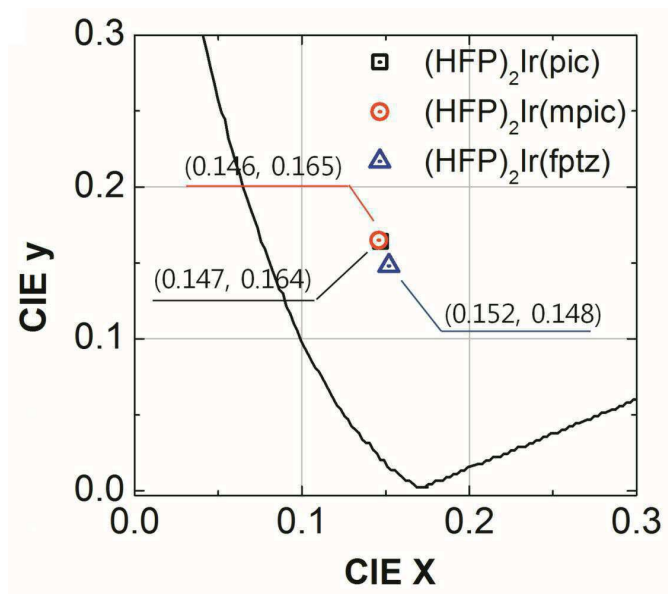
도면6



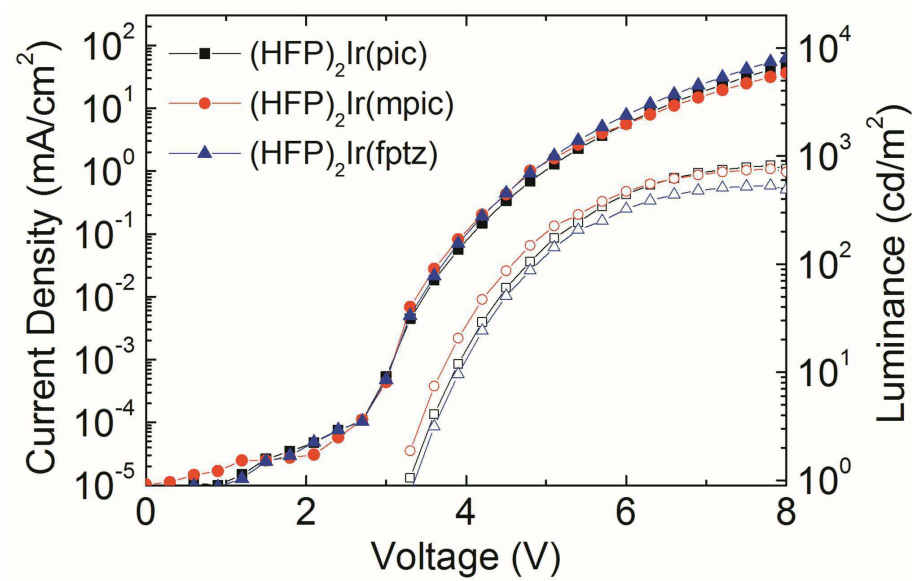
도면7



도면8



도면9



도면10

