

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 30일 (30.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/105133 A1

- (51) 국제특허분류:
C07F 15/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014198
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 23일 (23.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0188995 2014년 12월 24일 (24.12.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)
[KR/KR]; 04563 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 엄민식 (EUM, Min-Sik); 04717 서울시 성동구
행당로 82 115 동 1004 호, Seoul (KR). 백영미 (BEAK, Youngmi); 16848 경기도 용인시 수지구 성북 2로 76
번길 31 105 동 1104 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 한빛 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 03737 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩
15층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

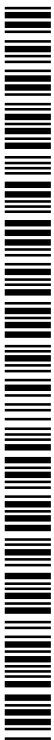
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING IRIIDIUM COMPLEX, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING IRIIDIUM COMPLEX PREPARED THEREBY

(54) 발명의 명칭 : 이리듐 착물의 제조방법 및 이에 의해 제조된 이리듐 착물을 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) Abstract: The present invention relates to: a method for preparing, with high selectivity and in a high yield, an iridium complex having a heteroleptic fac-Ir(C^N)₂(C^N)' structure by reacting an iridium intermediate and a ligand compound in the presence of a mixture solvent comprising a halogen-containing solvent and an alcohol-based solvent; and an organic electroluminescent device using an iridium complex prepared by the method.

(57) 요약서: 본 발명은 할로젠-함유 용매와 알코올계 용매를 포함하는 혼합 용매의 존재 하에서 이리듐 중간체와 리간드 화합물을 반응시켜 heteroleptic fac-Ir(C^N)₂(C^N)' 구조의 이리듐 착물을 높은 선택성 및 수율로 제조하는 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 이리듐 착물을 이용한 유기 전계 발광 소자에 대한 것이다.



WO 2016/105133 A1

명세서

발명의 명칭: 이리듐 착물의 제조방법 및 이에 의해 제조된 이리듐 착물을 이용한 유기 전계 발광 소자

기술분야

- [1] 본 발명은 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물의 제조 방법 및 상기 방법을 통해 제조된 이리듐 착물을 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유기 전계 발광 소자는 두 전극 사이에 전압을 걸어 주면 양극에서는 정공이 주입되고, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이때, 유기물층으로 사용되는 물질은 그 기능에 따라, 발광 물질, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등으로 분류될 수 있다.
- [3] 유기 EL 소자의 발광층 형성재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료로 구분될 수 있다. 그밖에, 보다 나은 천연색을 구현하기 위한 발광재료로 노란색 및 주황색 발광재료도 사용된다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다.
- [4] 도판트 물질은 유기 물질을 사용하는 형광 도판트와 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물을 사용하는 인광 도판트로 나눌 수 있다. 상기 인광 도판트의 경우, 이론적으로 형광에 비해 4배까지의 발광 효율을 향상시킬 수 있어 관심이 집중되고 있다.
- [5] 인광 도판트의 대표적인 예로는 고리금속화(cyclometalated) 이리듐(III)계 화합물이 있다. 구체적으로, Firpic, Ir(ppy)₃, (acac)Ir(btp)₂ 등은 각각 청색, 녹색, 적색 도판트 재료로 사용되고 있다.
- [6] 상기 이리듐 착물은 중심 금속인 이리듐에 두자리(bidentated) 리간드 세분자가 배위되어 형성된 착물로서, facial 이성질체와 merdianal 이성질체로 구분되고, 이때 두자리 리간드가 모두 같은 경우 homoleptic이라 하고, 두자리 리간드가 같지 않은 경우 heteroleptic이라 한다.
- [7] 이러한 이리듐 착물은 합성시 Ligand Scrambling 현상 때문에 목적하는 생성물 이외 제3의 리간드에 의해 부생성물이 생성된다. 이때 생성된 이리듐 착물은 분자량은 다르지만, polarity 및 용해도가 유사하기 때문에, 컬럼이나 재결정 방법을 통해 목적하는 생성물을 고순도로 정제하기 위해서, 컬럼 정제 공정을 반복적으로 수행하거나 재결정 공정을 수행하여 순도를 높이거나, 또는 고가의 정교한 컬럼 장비를 이용하고, 이로 인해 제조 공정이 복잡하며, 제조단가가

- [8] 이와 같이, 종래에는 목적하는 이리듬 작품을 선택적으로 합성하기 어려울 뿐 아니라, 수율 측면에서 만족스럽지 못하여, 대량 생산에 적합하지 않았다.

발명의 상세한 설명

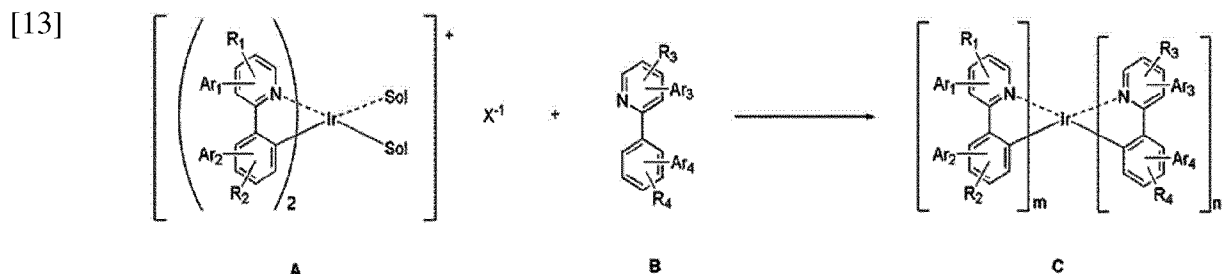
기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 컬럼 또는 재결정 등의 정제 공정 없이 높은 선택성 및 수율로 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [10] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조된 이리듐 착물을 포함하여 구동전압이 낮고, 발광효율이 높은 유기 전계 발광 소자를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명은 하기 반응식 1에 따라, 할로젠-함유 용매와 알코올계 용매를 함유하는 혼합 용매의 존재 하에 화학식 A로 표시되는 화합물 및 화학식 B로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하여, 화학식 C로 표시되는 heteroleptic fac-Ir(C^N)₂(C^N)'구조의 이리듐 착물의 제조방법을 제공한다:

- [12] [반응식 1]



- [14] (상기 반응식 1에서,
[15] Ar_1 내지 Ar_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고;
[16] R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고;
[17] m 은 1 내지 3의 정수이고, n 은 1 내지 3의 정수이고, 다만 $m+n$ 은 3이며;
[18] X 는 헥사플루오로포스페이트, 트리플레이트, 토실레이트, 트리플루오로아세테이트, 및 테트라플루오로보레이트로 이루어진 군에서 선택되고;

- [19] Sol은 물(H_2O), 알코올 및 아세토니트릴(CH_3CN)로 이루어진 군에서 선택된 용매로부터 유도된 중성 리간드이며;
- [20] 이때, 상기 Ar_1 내지 Ar_4 의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기와, 상기 R_1 내지 R_4 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 다만 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있음).
- [21] 여기서, 상기 할로젠-함유 용매와 알코올계 용매의 사용 비율은 20:80 ~ 80:20 부피비율인 것이 바람직하다.
- [22] 또, 상기 화학식 A로 표시되는 화합물과 화학식 B로 표시되는 화합물의 사용 비율은 1: 1~5 몰비율인 것이 바람직하다.
- [23] 또한, 본 발명은 (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 반응식 1에 의해 합성된 상기 화학식 C로 표시되는 heteroleptic fac-Ir($C^{\wedge}N$)₂($C^{\wedge}N$)'구조의 이리듐 착물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [24] 여기서, 상기 이리듐 착물을 포함하는 유기물층은 발광층이고, 상기 이리듐 착물은 상기 발광층의 인광 도펀트인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [25] 본 발명에 따른 제조방법은 할로젠-함유 용매와 알코올계 용매를 포함하는 혼합 용매의 존재 하에서 이리듐 중간체와 리간드 화합물을 합성함으로써, 별도의 정제 공정 없이 높은 선택성 및 수율로 heteroleptic fac-Ir($C^{\wedge}N$)₂($C^{\wedge}N$)'구조의 이리듐 착물을 제조할 수 있다.
- [26] 본 발명에 따라 제조된 heteroleptic fac-Ir($C^{\wedge}N$)₂($C^{\wedge}N$)'구조의 이리듐 착물은 발광 성능 및 구조적 안정성이 우수하다. 따라서, 상기 이리듐 착물을 OLED의 유기물층 재료, 특히 인광 도펀트 재료로 사용할 경우, 우수한 발광 성능, 낮은 구동전압, 높은 효율 및 장수명을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있고, 나아가 성능 및 수명이 향상된 풀 칼라 디스플레이 패널도 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [27] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

- [28] **1. 이리듐 착물의 제조방법 및 이로부터 제조된 이리듐 착물**
- [29] 본 발명은 상기 화학식 C 로 표시되는 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물을 제조함에 있어, 할로젠-함유 용매와 알코올계 용매를 함유하는 혼합 용매의 존재 하에서 상기 화학식 A로 표시되는 화합물과 상기 화학식 B로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, C[^]N은 cyclometalated 리간드를 의미한다.
- [30] 이와 같이, 본 발명에서는 반응 용매로 알코올계 용매와 함께 할로젠-함유 용매를 사용함으로써, 화학식 A의 화합물에 이미 배위되어 있는 2개의 두자리(bidentated) 리간드의 해리 현상을 상기 할로젠-함유 용매가 막을 수 있기 때문에, Ligand Scrambling 현상을 최소화할 수 있다. 따라서, 본 발명은 컬럼이나 재결정 등의 별도 정제 공정 없이 필터만을 사용하더라도 화학식 C로 표시되는 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물을 높은 선택성 및 수율로 제조할 수 있다.
- [31] 본 발명에서 사용되는 할로젠-함유 용매는 주기율표상의 17족 원소, 예컨대 F, Cl, Br 등의 원소를 함유하는 용매로서, 이의 예로는 디클로로메탄 (Dichloromethane), 트리클로로메탄 (Trichloromethane), 테트라클로로메탄 (Tetrachloromethane), 디클로로디플루오로메탄 (Dichlorodifluoromethane), 트리클로로플루오로메탄 (Trichlorofluoromethane), 디클로로에탄 (Dichloroethane), 트리클로로에탄 (Trichloroethane), 트리클로로트리플루오로에탄 (Trichlorotrifluoromethane), 트리클로로에틸렌 (Trichloroethylene), 테트라클로로에틸렌 (Tetrachloroethylene), 클로로벤젠 (Chlorobenzene), 디클로로벤젠 (Dichlorobenzene), 1,1-디클로로에틸렌 (1,1-Dichloroethylene), 1,3-디클로로프로펜 (1,3-Dichloropropene), 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플로로에탄 (1,1,2-Trichloro-1,2,2-Trichloroethane) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [32] 또, 상기 알코올계 용매의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판-1-올, 뷰탄-1-올, 펜탄-1-올, 헥산-1-올, 헵탄-1-올, 옥탄-1-올, 노난-1-올, 데칸-1-올, 운데칸-1-올, 도데칸-1-올, 트라이데칸-1-올, 테트라데칸-1-올, 펜타데칸-1-올, 헥사데칸-1-올, 헵타데칸-1-올, 옥타데칸-1-올, 노나데칸-1-올, 아이코산-1-올, 헨아이코산-1-올, 도코산-1-올, 트라이코산-1-올, 테트라코산-1-올, 펜타코산-1-올, 헥사코산-1-올, 헵타코산-1-올, 옥타코산-1-올, 노나코산-1-올, 트라이아콘탄-1-올, 폴리코사놀, 2-메틸: 2-메틸프로판-1-올, 3-메틸: 3-메틸뷰탄-1-올, 프로판-2-올, 뷰탄-2-올, 펜탄-2-올, 헥산-2-올, 헵탄-2-올, 2-메틸: 2-메틸뷰탄-1-올, 사이클로헥산올, 2-메틸: 2-메틸프로판-2-올, 2-메틸뷰탄-2-올, 2-메틸펜탄-2-올, 2-메틸헥산-2-올, 2-메틸헵탄-2-올, 3-메틸: 3-메틸펜탄-3-올, 3-메틸옥탄-3-올 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [33] 이와 같은 할로젠-함유 용매와 알코올계 용매의 사용 비율은 특별히 한정되지

않으나, 20:80 ~ 80:20 부피비율, 바람직하게 25:75 ~ 75:25 부피비율일 경우, 별도의 정제 공정없이 Ligand Scrambling 현상이 최소화되어 상기 화학식 C로 표시되는 이리듐 착물이 99% 이상의 높은 선택성으로 합성될 수 있다.

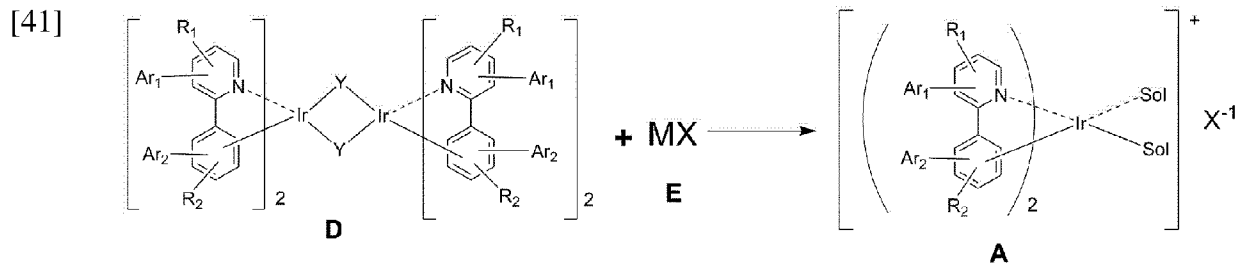
- [34] 상기 반응식 1에서, Ar_1 내지 Ar_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기, 및 핵원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하고, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기인 것이 더 바람직하며, $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기인 것이 보다 더 바람직하다.
- [35] 또, R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{20}$ 의 알키닐기, $C_3 \sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [36] 더 바람직하게, 상기 R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 보다 더 바람직하게 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴기, 및 핵원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [37] 이때, 상기 Ar_1 내지 Ar_4 의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기와, 상기 R_1 내지 R_4 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기(바람직하게, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기), $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기(바람직하게, $C_2 \sim C_{20}$ 의 알케닐기), $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기(바람직하게, $C_2 \sim C_{20}$ 의 알키닐기), $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기(바람직하게, $C_3 \sim C_{20}$ 의 시클로알킬기), 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기(바람직하게, 핵원자수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬기), $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기(바람직하게, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴기), 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기(바람직하게, 핵원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기), $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기(바람직하게, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬옥시기), $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기(바람직하게, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴옥시기), $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기(바람직하게, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬실릴기), $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기(바람직하게, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴실릴기), $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기(바람직하게, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬보론기), $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기(바람직하게, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴보론기), $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기(바람직하게, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴포스핀기), $C_6 \sim C_{60}$ 의

아릴포스핀옥사이드기(바람직하게, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴포스핀옥사이드기) 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기(바람직하게, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴아민기)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 다만 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[38] 본 발명에서 사용되는 화학식 A로 표시되는 화합물은 용매 배위 양이온성 이리듐 중간체로서, 하기와 같은 방법에 의해서 제조될 수 있는데, 이에 제한되지 않는다.

[39] 일례에 따르면, 상기 화학식 A로 표시되는 화합물은 하기 반응식 2에 따라, 제2 할로젠-함유 용매와 제2 알코올계 용매의 혼합 용매의 존재 하에, 하기 화학식 D로 표시되는 이리듐 이량체를 하기 화학식 E로 표시되는 화합물과 반응시켜 얻을 수 있다.

[40] [반응식 2]



[42] 상기 반응식 2에서,

[43] R_1 , R_2 , Ar_1 , Ar_2 , 및 Sol은 각각 상기 반응식 1에서 정의한 바와 같고;

[44] Y는 할로젠이고, 바람직하게 F, Cl, Br 또는 I이고, 더 바람직하게 Cl이며;

[45] M은 +1가의 금속이고, 바람직하게 Ag이며;

[46] X는 헥사플루오로포스페이트, 트리플레이트, 토실레이트,

트리플루오로아세테이트, 및 테트라플루오로보레이트로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게 헥사플루오로포스페이트이다.

[47] 상기 제2 할로젠-함유 용매의 예는 전술한 할로젠-함유 용매에서 기재된 바와 같다.

[48] 상기 제2 알코올계 용매의 예는 전술한 알코올계 용매에서 기재된 바와 같다.

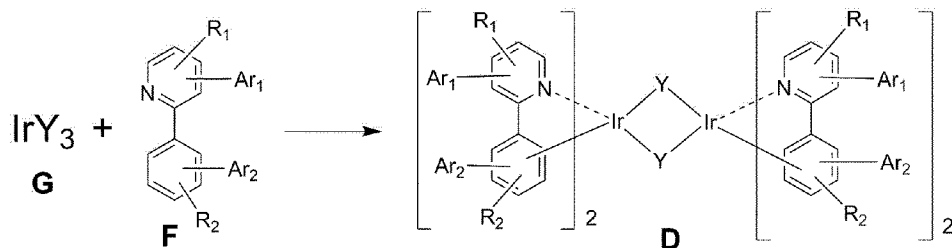
[49] 상기 제2 할로젠-함유 용매 및 제2 알코올계 용매의 사용 비율은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 1~5:1 부피비율일 수 있다.

[50] 상기 화학식 D로 표시되는 이리듐 이량체와 화학식 E로 표시되는 화합물의 사용 비율은 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 1:1~4 몰비율일 수 있다.

[51] 상기 화학식 D로 표시되는 화합물은 하기 반응식 3에 따라, 제3 알코올계 용매와 물의 혼합 용매 하에서 화학식 G로 표시되는 화합물 및 화학식 F로 표시되는 화합물의 반응에 의해 합성될 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[52] [반응식 3]

[53]



[54] 상기 반응식 3에서,

[55] Y는 할로젠이고, 바람직하게 F, Cl, Br 또는 I이고, 더 바람직하게 Cl이며;

[56] R_1 , R_2 , Ar_1 및 Ar_2 은 각각 상기 반응식 1에서 정의한 바와 같다.[57] 상기 화학식 **G**의 화합물 및 화학식 **F**의 화합물의 사용 비율은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 1 : 1~5 몰비율일 수 있다.

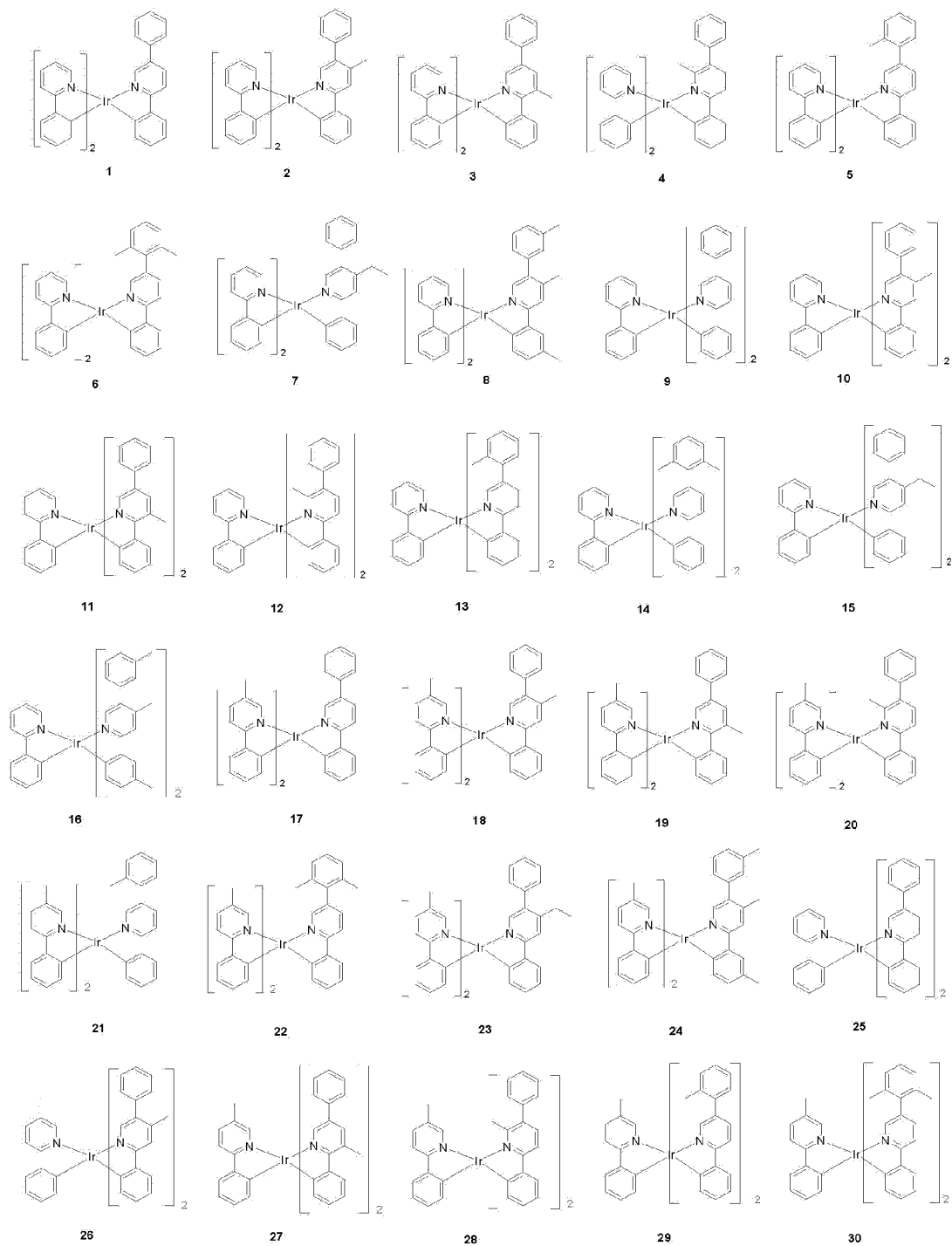
[58] 상기 제3 알코올계 용매와 물의 사용 비율은 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 1~5 : 1 부피비율일 수 있다.

[59] 상기 제3 알코올계 용매의 예는 상기 알코올계 용매에서 전술한 바와 같다.

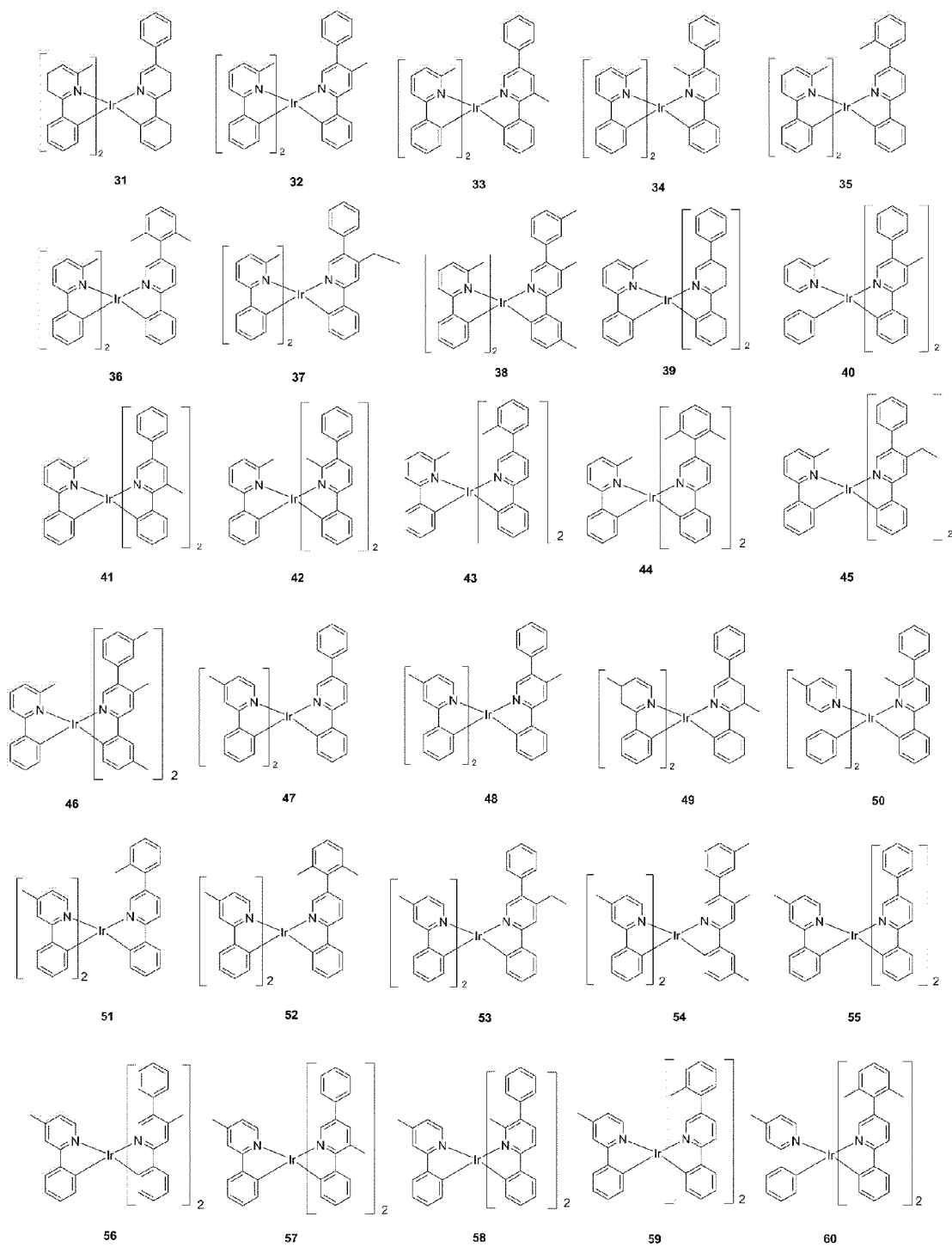
[60] 본 발명에서 상기 화학식 **A**로 표시되는 화합물과 화학식 **B**로 표시되는 화합물의 사용 비율은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 1 : 1~5 몰비율일 수 있다.[61] 전술한 제조방법에 의해 제조된 이리듐 착물은 상기 화학식 **C**로 표시되는 Heteroleptic fac- $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{C}^{\wedge}\text{N})'$ 구조를 갖는 화합물로, 제조시 Ligand Scrambling 현상이 최소화되어 순도가 약 99 % 이상으로 높다.

[62] 상기 이리듐 착물은 하기 화합물 1 내지 125로 구체화될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

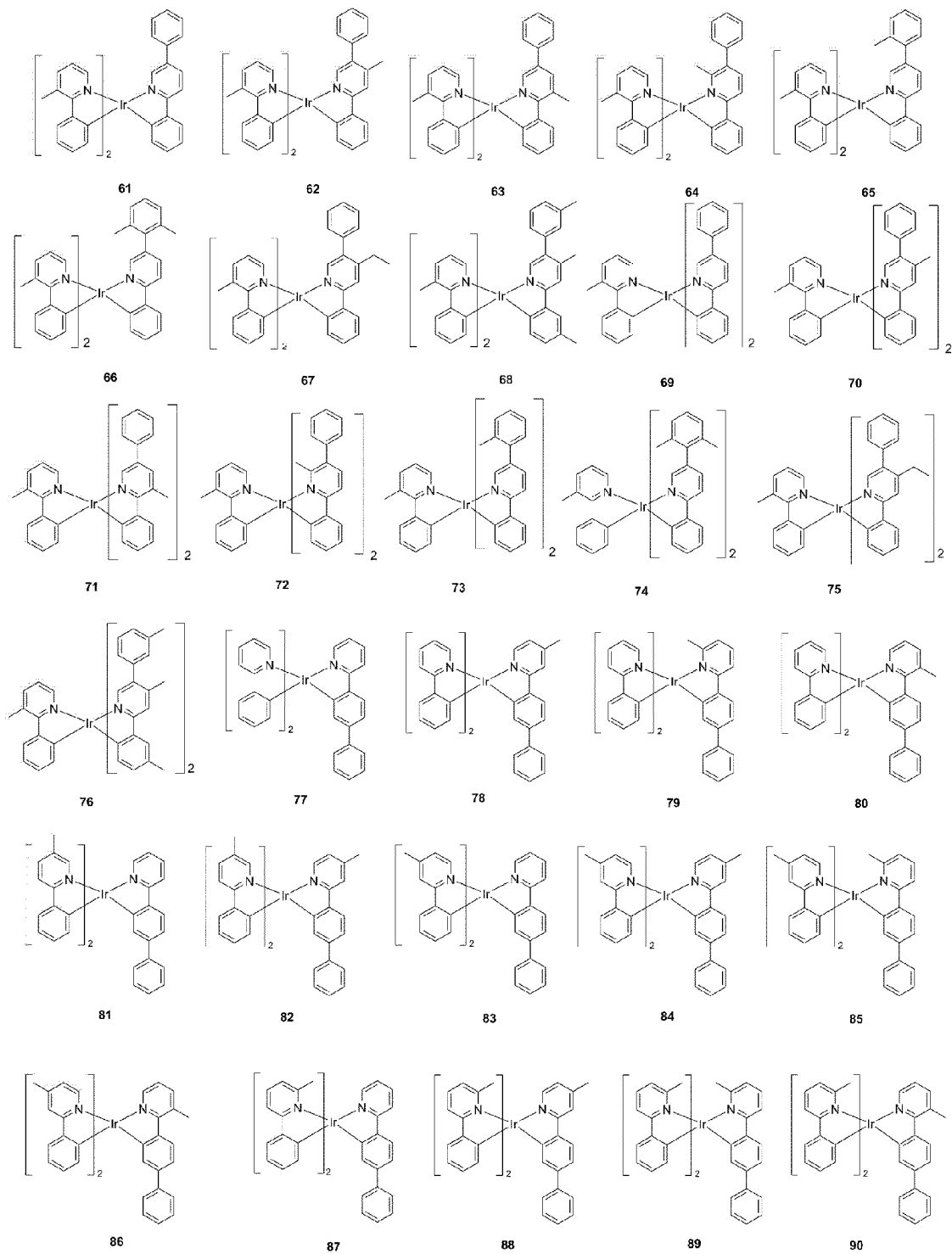
[63]



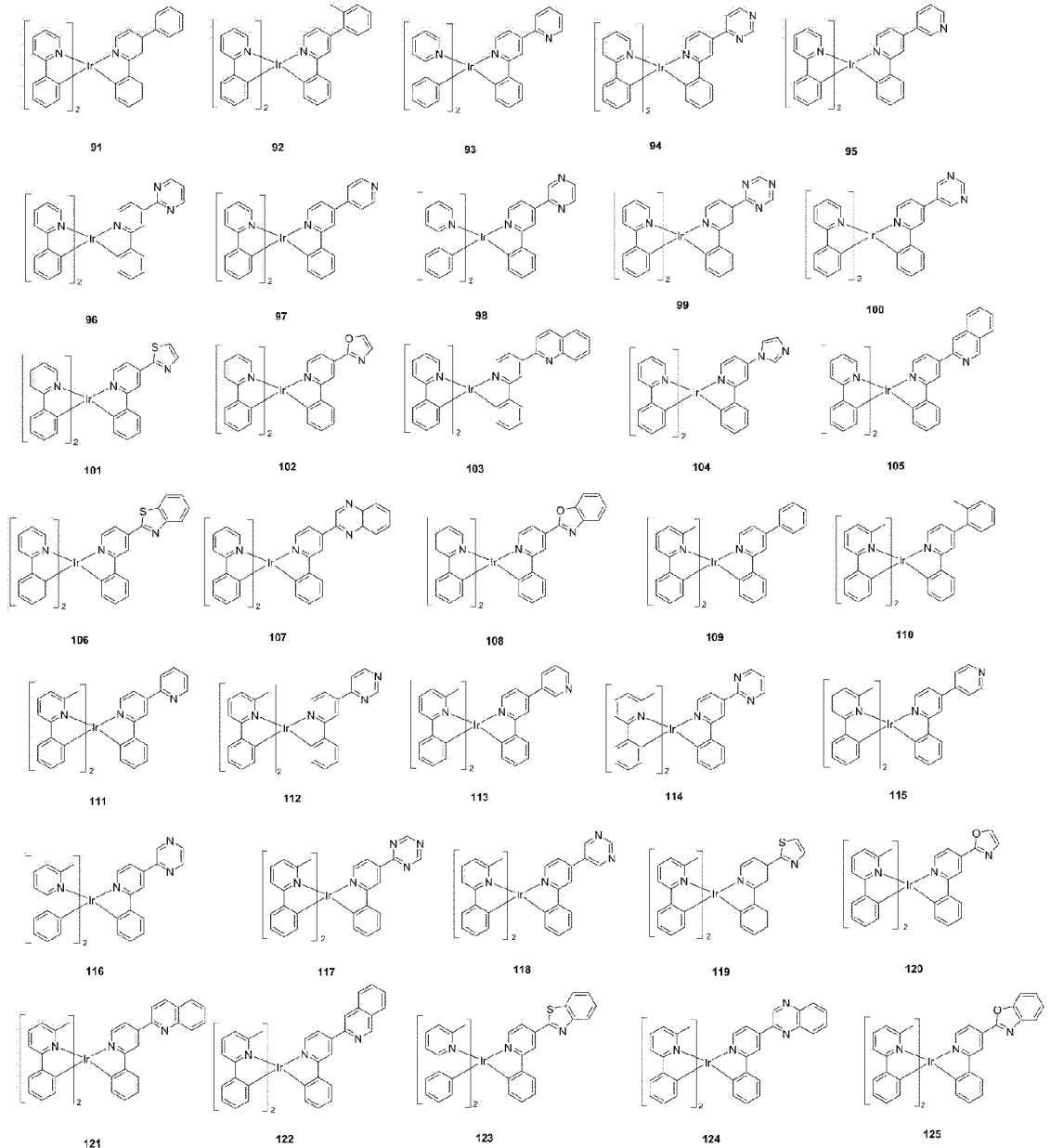
[64]



[65]



[66]



[67] 본 발명에서 "알킬"은 탄소수 1 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[68] 본 발명에서 "알케닐(alkenyl)"은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[69] 본 발명에서 "알키닐(alkynyl)"은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

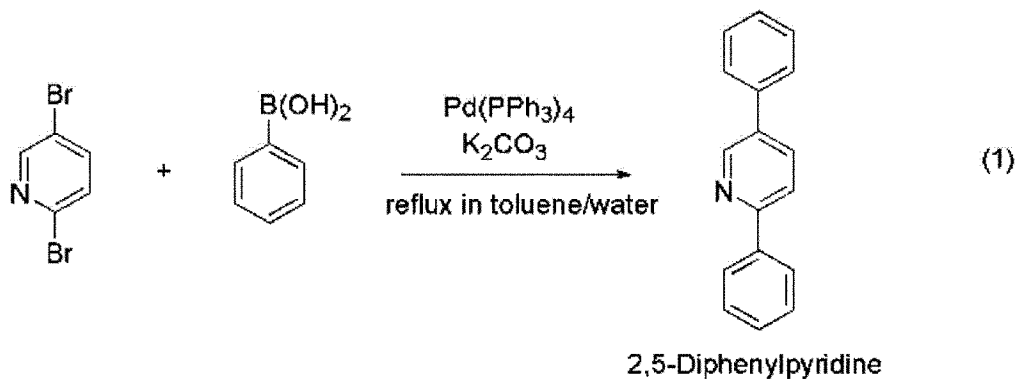
- [70] 본 발명에서 "아릴"은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [71] 본 발명에서 "헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 60의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indoly), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinoly), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazoly)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [72] 본 발명에서 "아릴옥시"는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 5 내지 60의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [73] 본 발명에서 "알킬옥시"는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'은 탄소수 1 내지 40의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [74] 본 발명에서 "아릴아민"은 탄소수 6 내지 60의 아릴로 치환된 아민을 의미한다.
- [75] 본 발명에서 "시클로알킬"은 탄소수 3 내지 40의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [76] 본 발명에서 "헤테로시클로알킬"은 핵원자수 3 내지 40의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [77] 본 발명에서 "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40의 알킬로 치환된 실릴이고, "아릴실릴"은 탄소수 6 내지 60의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.

- [78] 본 발명에서 "비치환된 알킬보론기"는 탄소수 1 내지 40의 알킬로 치환된 보론기를 의미하며, "비치환된 아릴보론기"는 탄소수 6 내지 60의 아릴로 치환된 보론기를 의미하고, "비치환된 아릴포스핀기"는 탄소수 1 내지 60의 아릴로 치환된 포스핀기를 의미하고, "비치환된 아릴포스핀옥사이드기" 탄소수 1 내지 60의 아릴로 치환된 포스핀옥사이드기를 의미한다.
- [79] 본 발명에서 "축합고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [80]
- [81] **2. 유기 전계 발광 소자**
- [82] 한편, 본 발명은 전술한 방법에 의해 제조된 화학식 C로 표시되는 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물을 포함하는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)을 제공한다. 이때, 상기 이리듐 착물의 순도는 99 % 이상이다.
- [83] 구체적으로, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 양극(anode), 음극(cathode) 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 C로 표시되는 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물을 포함한다. 이때, 상기 화합물은 단독으로 사용되거나, 또는 2 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [84] 상기 1층 이상의 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나 이상일 수 있고, 이 중에서 적어도 하나의 유기물층은 상기 화학식 C로 표시되는 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물을 포함한다. 바람직하게, 발광층이 상기 화학식 C로 표시되는 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물을 포함한다. 일례로, 본 발명의 발광층은 호스트 및 도펀트를 포함하는데, 이때 도펀트, 바람직하게 인광 도펀트로 상기 화학식 C로 표시되는 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물을 포함한다. 이와 같이, 상기 이리듐 착물이 유기 전계 발광 소자의 발광층에 소량 혼합될 경우, 발광층 재료, 즉 호스트 물질에서 발생한 엑시톤이 도펀트로 이송되어 구동 전압이 낮아지고 발광 효율이 증가할 수 있고, 이로 인해 소자의 수명 특성, 휘도, 전력 효율, 열적 안정성 등이 향상될 수 있다.
- [85] 상기 이리듐 착물의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 발광층 물질의 전체 중량에 대하여 약 1 ~ 30 중량%일 경우, 빛의 색순도 및 효율을 증가시킬 수 있어, 소자의 발광효율 및 수명 특성이 보다 더 향상될 수 있다.
- [86] 본 발명에서 사용 가능한 호스트는 당 업계에서 알려진 것이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다.
- [87] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 기판 위에, 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층될 뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입된 구조일 수 있다.
- [88] 일례에 따르면, 상기 유기 전계 발광 소자는 기판 위에, 양극, 정공주입층,

정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다. 또는, 상기 전자 수송층과 음극 사이에 전자 주입층이 위치할 수 있다. 이때, 상기 정공주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자 주입층 중 적어도 하나가 상기 이리듐 착물을 포함할 수 있고, 바람직하게 정공수송층 또는 발광층이 상기 이리듐 착물을 포함할 수 있다.

- [89] 다른 일례에 따르면, 선택적으로 상기 정공수송층과 발광층 사이에 발광 보조층이 삽입될 수 있다. 이때, 상기 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 하나 이상은 상기 이리듐 착물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 정공수송층, 전자저지층, 발광보조층 및 발광층 중 하나 이상이 상기 이리듐 착물을 포함할 수 있다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 이리듐 착물을 포함하는 것을 제외하고는, 당 업계에 공지된 재료 및 방법으로 유기물층 및 전극을 형성하여 제조할 수 있다.
- [90] 상기 유기물층은 진공 증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [91] 본 발명에서 사용 가능한 기판은 특별히 한정되지 않으며, 비제한적인 예로는 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름 및 시트 등이 있다.
- [92] 또, 양극 물질의 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 또는 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 및 카본블랙 등이 있는데, 이에 한정되지는 않는다.
- [93] 또, 음극 물질의 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; 및 LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [94] 또한, 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 및 전자 수송층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통상의 물질을 사용할 수 있다.
- [95]
- [96] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [97] **[합성예 1] Compound 1의 합성**
- [98] <단계 1> 화합물 L1(2,5-Diphenylpyridine)의 합성

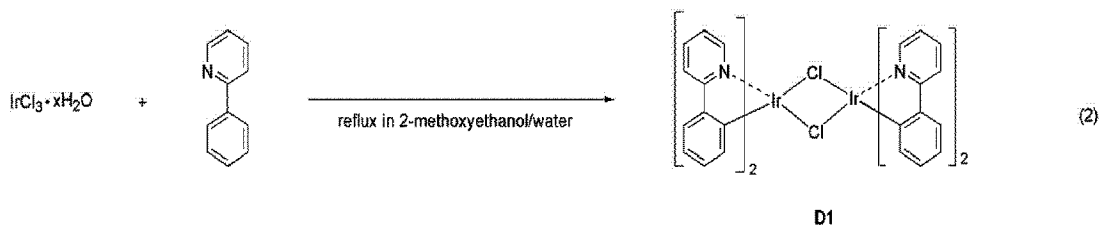
[99]

**L1**

[100] 질소 기류 하에서 23.70 g (0.1 mol)의 2,5-dibromopyridine, 30.48 g (0.25 mol)의 phenylboronic acid, 41.46 g (0.3 mol)의 무수 K_2CO_3 , 및 800 ml/300ml의 toluene/ H_2O 를 넣고 교반하였다. 이후, 40 °C에서 5.78 g (5 mol%)의 $Pd(PPh_3)_4$ 를 넣고, 80 °C에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 메틸렌클로라이드로 유기층을 추출하고, $MgSO_4$ 를 넣고 필터링하였다. 필터링된 유기층의 용매를 제거한 후, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 2,5-Diphenylpyridine (L1) 19.20 g (yield: 83 %)을 획득하였다.

[101] <단계 2> Iridium dimer D1 (2-phenylpyridinato iridium dimer)의 합성

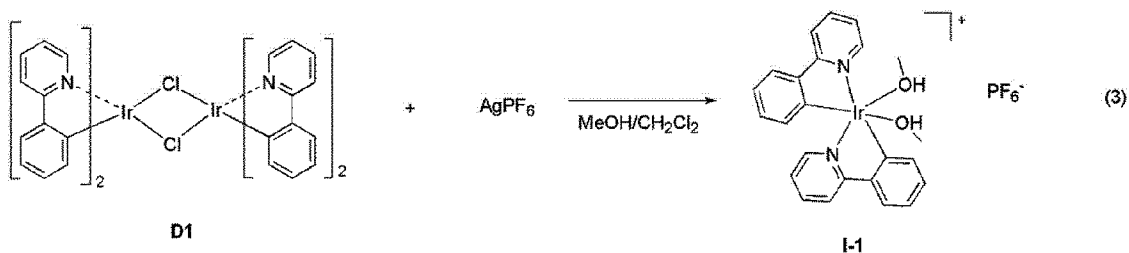
[102]



[103] 질소 기류 하에서 5.0 g (13.8 mmol)의 $IrCl_3 \cdot xH_2O$, 및 6.4 g (41.4 mmol)의 2-phenylpyridine을, 120 ml의 2-methoxyethanol 및 40 ml의 물의 혼합 용매에 넣고, 20 시간 동안 환류시켜 반응 혼합물을 얻었다. 이후, 상기 반응 혼합물을 실온까지 온도를 내린 후, 생성된 침전물을 여과한 다음, 아세톤과 에탄올 1:1 비율의 용매로 생성물을 정제하여 목적 화합물인 D1 (2-phenylpyridinato iridium dimer)(7.23 g, 수율: 98 %)을 얻었다.

[104] <단계 3> 용매 배위 양이온성 Iridium 중간체 I-1의 합성

[105]

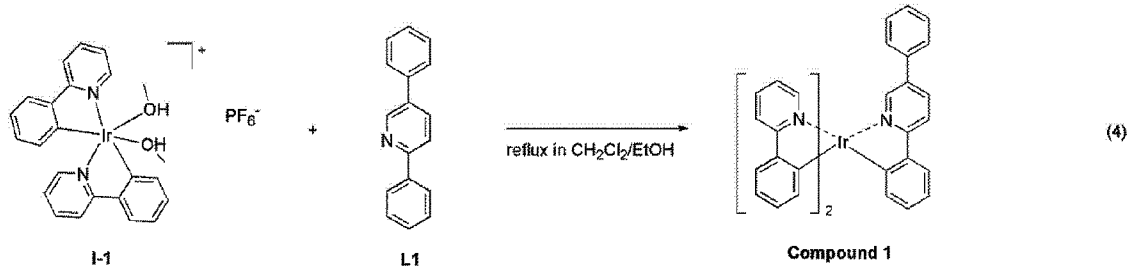


[106] 상기 <단계 2>에서 합성된 화합물 D1 (6.0 g, 5.81 mmol) 및 $AgPF_6$ (3.67 g, 14.53 mmol)을, 메틸렌클로라이드(300 ml)와 메탄올 (100 ml)의 혼합 용매에 넣은 다음, 질소 기류 하에서 6 시간 동안 실온에서 교반하여 반응 혼합물을 얻었다. 이후,

상기 반응 혼합물을 셀라이트를 통과시켜 AgCl를 제거하고 여액을 감압 증류하여 90 % 정도의 용매를 제거한 다음, 추가로 에틸에테르와 헥산을 넣어 목적하는 중간체 I-1 (7.09 g, 수율: 86 %)을 분리하였다.

[107] <단계 4> Compound 1의 합성

[108]



[109] 상기 <단계 3>에서 합성된 중간체 I-1 (7.09 g, 10.0 mmol) 및 상기 <단계 1>에서 합성된 화합물 L1 (6.94 g, 30 mmol)을 CH₂Cl₂ (100 mL)과 에탄올(100 mL)의 혼합 용액에 넣은 후, 24 시간 동안 질소 대기 하에서 환류시켰다. 반응 종결 후, 반응 혼합물에 메탄올 (500 mL)을 첨가하고 celite층을 통과시켜 반응 하지 않은 중간체 I-1 및 화합물 L1을 제거하였다. 이어서, celite층 상단의 노란색 침전물에 CH₂Cl₂를 첨가하여 용해시키고 감압 증류하여 10 mL 정도 농축시킨 후, 다시 메탄올 (500 mL)을 넣어 침전물을 얻은 다음, 이를 필터링하여 Compound 1 (6.14 g, 수율: 84 %, 순도: 99.12%)을 얻었다.

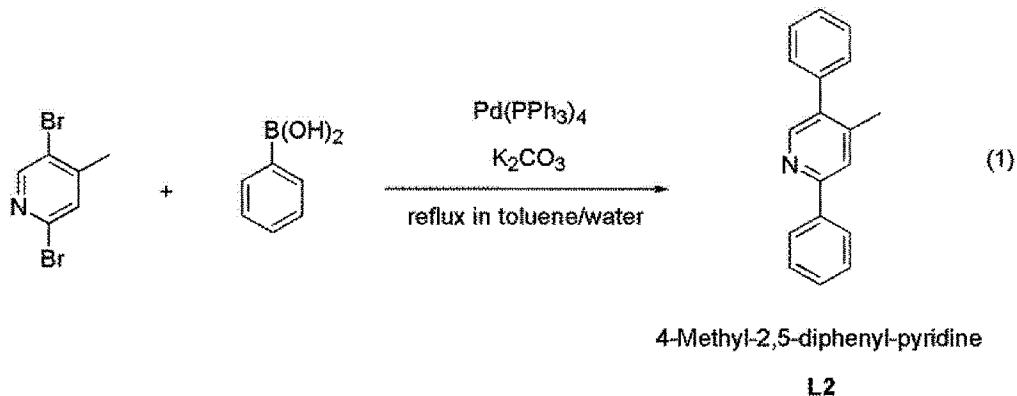
[110] GC-Mass (이론치: 730.88 g/mol, 측정치: 730 g/mol)

[111]

[112] [합성예 2] compound 2의 합성

[113] <단계 1> 화합물 L2 (4-Methyl-2,5-diphenyl-pyridine)의 합성

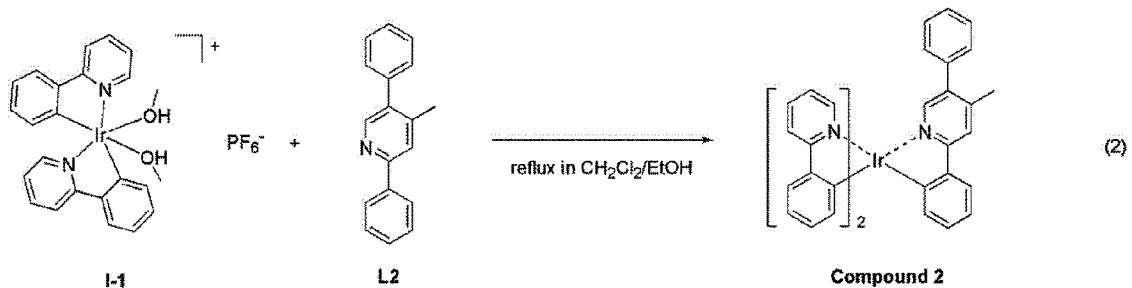
[114]



[115] 합성예 1의 <단계1>에서 사용된 2,5-dibromopyridine 대신 2,5-dibromo-4-methyl-pyridine 25.1 g(0.1 mol)을 사용한 것을 제외하고, 합성예 1의 <단계 1>과 동일한 방법을 이용하여 화합물 L2 (4-Methyl-2,5-diphenyl-pyridine)(18.1 g, 수율: 80 %)를 얻었다.

[116] <단계 2> Compound 2의 합성

[117]



[118]

합성에 1의 <단계 4>에서 사용된 화합물 L1 대신 상기 <단계 1>에서 합성된 화합물 L2 7.36 g(30 mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 합성에 1의 <단계 4>와 동일한 방법을 이용하여 Compound 2 (5.83 g, 수율: 78 %, 순도: 99.23%)를 얻었다.

[119]

GC-Mass (이론치: 744.90 g/mol, 측정치: 744 g/mol)

[120]

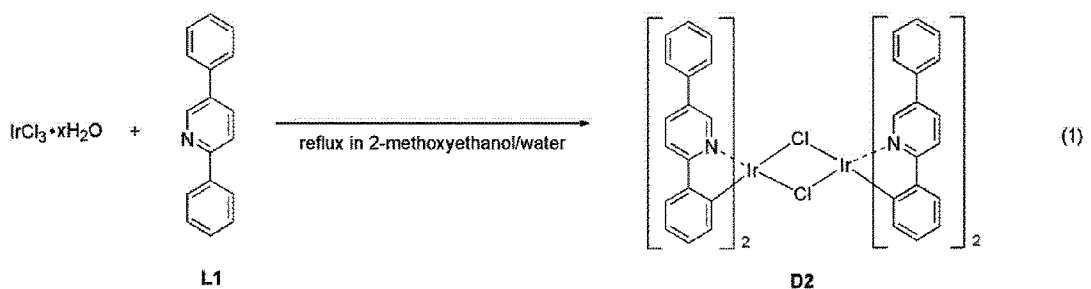
[121]

[합성예 3] Compound 9의 제조

[122]

<단계 1> Iridium dimer D2 (2,5-Diphenylpyridinato iridium dimer)의 합성

[123]



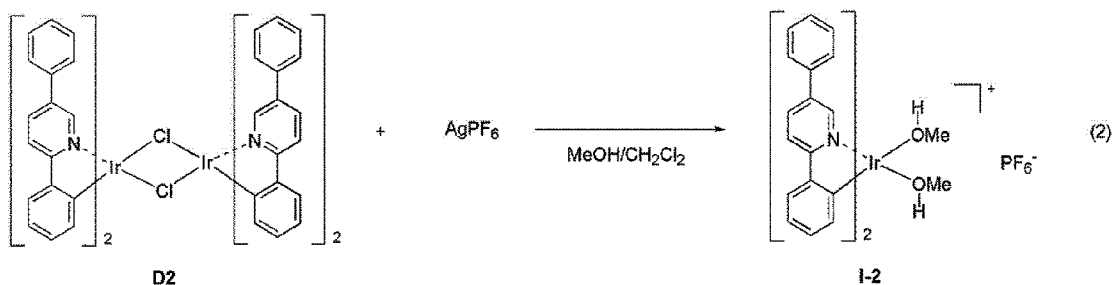
[124]

질소 기류 하에서 5.0 g (13.8 mmol)의 IrCl₃·xH₂O 및 합성에 1의 <단계 1>에서 합성된 화합물 L1 (9.6 g, 41.4 mmol)을, 2-methoxyethanol(120 ml)과 물(40 ml)의 혼합 용매에 넣은 후, 20 시간 동안 환류시켰다. 이후, 반응 혼합물을 실온까지 온도를 내린 후 생성된 침전물을 여과하고, 아세톤과 에탄올 1:1 비율의 용매로 생성물을 정제하여 목적 화합물인 D2 (9.31 g, 수율: 98 %)을 얻었다.

[125]

<단계 2> 용매 배위 양이온성 Iridium 중간체 I-2의 합성

[126]

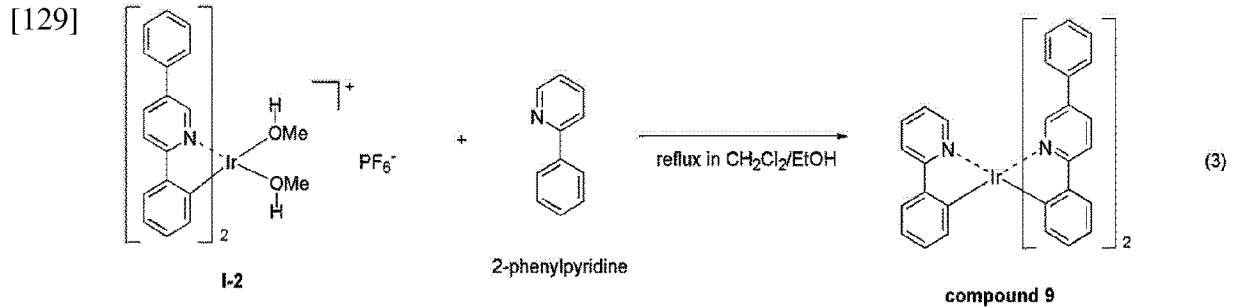


[127]

상기 <단계 1>에서 합성된 화합물 D2 (8.0 g, 5.81 mmol) 및 AgPF₆ (3.67 g, 14.53 mmol)을 메틸렌클로라이드 (300 ml)와 메탄올 (100 ml)의 혼합 용매에 넣은 후, 질소 기류 하에서 6 시간 동안 실온에서 교반하였다. 이후, 반응 혼합물을 셀라이트를 통과시켜 AgCl를 제거한 후, 여액을 감압 증류하여 90 % 정도의 용매를 제거한 다음, 추가로 에틸에테르와 헥산을 넣어 목적하는 중간체 I-2

(8.62 g, 수율: 86 %)을 분리하였다.

[128] <단계 3> Compound 9의 합성



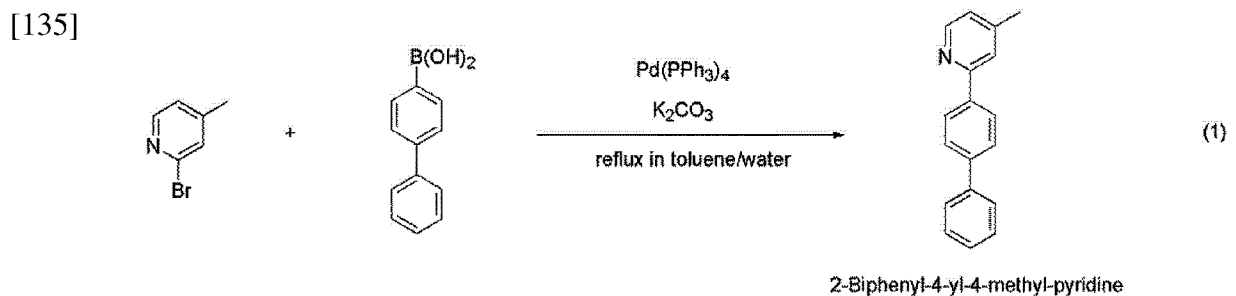
[130] 상기 <단계 3>에서 합성된 중간체 I-2 (8.62 g, 10.0 mmol) 및 2-phenylpyridine (1.55 g, 30 mmol)을 CH_2Cl_2 (100 mL)과 에탄올 (100 mL)의 혼합용액에 넣은 후, 24 시간 동안 질소 대기 하에서 환류시켰다. 반응종결 후, 반응 혼합물에 메탄올 (500 mL)을 첨가하고 celite층을 통과시켜 반응하지 않은 중간체 I-2 및 2-phenylpyridine을 제거하였다. 이어서, celite층 상단의 노란색 침전물에 CH_2Cl_2 를 첨가하여 용해시키고, 감압 증류하여 10 mL 정도 농축시킨 후, 다시 메탄올 (500 mL)을 넣어 침전물을 얻은 후 필터링하여 Compound 9 (6.52 g, 수율: 81 %, 순도: 99.07%)을 얻었다.

[131] GC-Mass (이론치: 806.97 g/mol, 측정치: 807 g/mol)

[132]

[133] [합성 예 4] Compound 84의 제조

[134] <단계 1> 화합물 L3 (2-Biphenyl-4-yl-4-methyl-pyridine)의 합성

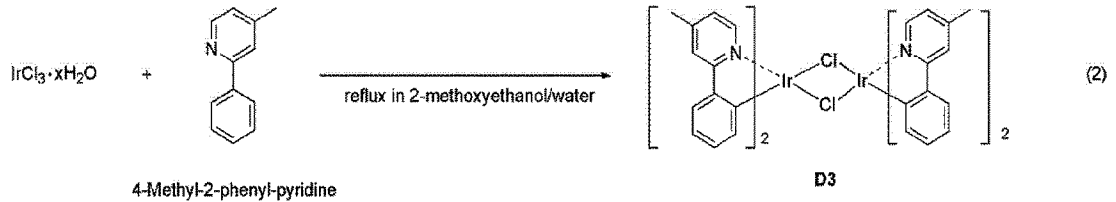


[136] 질소 기류 하에서 17.2 g (0.1 mol)의 2-Bromo-4-methyl-pyridine, 21.8 g (0.11 mol)의 4-Biphenylboronic acid, 41.46 g (0.3 mol)의 무수 K_2CO_3 , 및 800 ml/300 ml의 toluene/ H_2O 를 넣고 교반하였다. 이후, 40 °C에서 5.78 g (5 mol%)의 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 를 넣고 80 °C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 메틸렌클로라이드로 유기층을 추출한 다음, MgSO_4 를 넣고 필터링하였다. 필터링된 유기층의 용매를 제거한 후, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 L3

(2-Biphenyl-4-yl-4-methyl-pyridine) 20.03 g (yield: 82 %)을 획득하였다.

[137] <단계 2> Iridium dimer D3 (4-Methyl-2-phenylpyridinato iridium dimer)의 합성

[138]



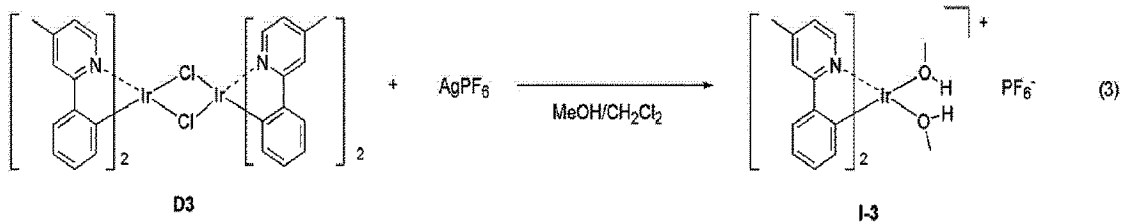
[139]

합성예 1의 <단계 2>에서 사용된 2-phenylpyridine 대신 4-Methyl-2-phenylpyridine 7.0 g (41.4 mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 합성예 1의 <단계 2>와 동일한 방법을 이용하여 Iridium dimer D3 (7.55 g, 수율: 97 %)를 얻었다.

[140]

<단계 3> 용매 배위 양이온성 Iridium 중간체 I-3의 합성

[141]



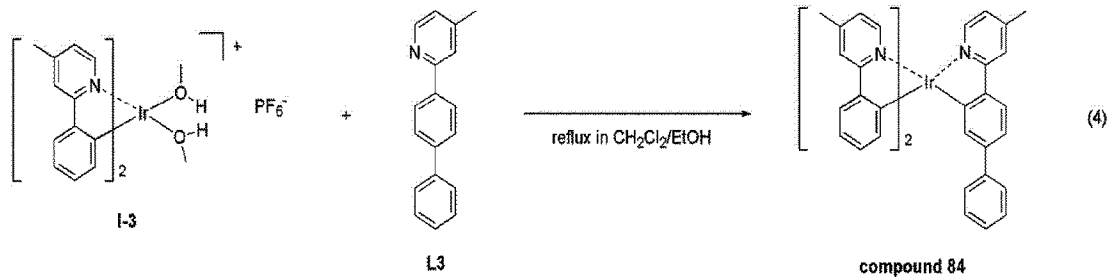
[142]

합성예 1의 <단계 3>에서 사용된 Iridium dimer D1 대신 상기 <단계 2>에서 합성된 Iridium dimer D3 (6.6 g, 5.85 mmol)를 사용한 것을 제외하고는, 합성예 1의 <단계 3>과 동일한 방법을 이용하여 중간체 I-3 (6.25 g, 수율: 84 %)를 얻었다.

[143]

<단계 4> compound 84의 합성

[144]



[145]

합성예 1의 <단계 4>에서 사용된 중간체 I-1 대신 상기 <단계>에서 합성된 중간체 I-3 (7.38 g, 10.0 mmol)를 사용하고, 화합물 L1 대신 상기 <단계 1>에서 합성된 화합물 L3 (7.36 g, 30.0 mmol)를 사용한 것을 제외하고는, 합성예 1의 <단계 4>와 동일한 방법을 이용하여 compound 84 (6.03 g, 수율: 78 %, 순도: 99.32 %)를 얻었다.

[146]

GC-Mass (이론치: 772.96 g/mol, 측정치: 773 g/mol)

[147]

[148]

[합성예 5] Compound 91의 합성

[149]

<단계 1> 화합물 L4 (2-biphenyl-3-yl-pyridine)의 합성

L4

compound 91

[155] GC-Mass (이론치: 730.88 g/mol, 측정치: 730 g/mol)

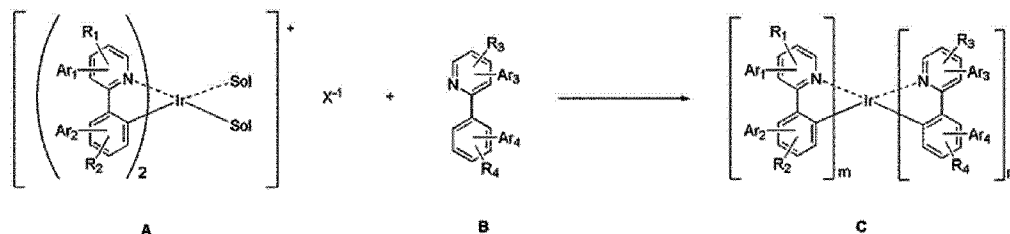
청구범위

[청구항 1]

하기 반응식 1에 따라,

할로젠-함유 용매와 알코올계 용매를 함유하는 혼합 용매의 존재 하에 화학식 A로 표시되는 화합물 및 화학식 B로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하여, 화학식 C로 표시되는 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물의 제조방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서,

Ar₁ 내지 Ar₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고;

R₁ 내지 R₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고;

m은 1 내지 3의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이며, 다만 m+n은 3이며;

X는 헥사플루오로포스페이트, 트리플레이트, 토실레이트,

트리플루오로아세테이트, 및 테트라플루오로보레이트로 이루어진 군에서 선택되고;

Sol은 물(H₂O), 알코올 및 아세토니트릴(CH₃CN)로 이루어진 군에서 선택된 용매로부터 유도된 중성 리간드이며;

이때, 상기 Ar₁ 내지 Ar₄의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기와, 상기 R₁ 내지 R₄의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의

헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 다만 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있음).

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 할로젠-함유 용매와 알코올계 용매의 사용 비율은 20:80 ~ 80:20 부피 비율인 것이 특징인 이리듐 착물의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 할로젠-함유 용매와 알코올계 용매의 사용 비율은 25:75 ~ 75:25 부피 비율인 것이 특징인 이리듐 착물의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 할로젠-함유 용매는 디클로로메탄 (Dichloromethane), 트리클로로메탄 (Trichloromethane), 테트라클로로메탄 (Tetrachloromethane), 디클로로디플루오로메탄 (Dichlorodifluoromethane), 트리클로로플루오로메탄 (Trichlorofluoromethane), 디클로로에탄 (Dichloroethane), 트리클로로에탄 (Trichloroethane), 트리클로로트리플루오로에탄 (Trichlorotrifluoromethane), 트리클로로에틸렌 (Trichloroethylene), 테트라클로로에틸렌 (Tetrachloroethylene), 클로로벤젠 (Chlorobenzene), 디클로로벤젠 (Dichlorobenzene), 1,1-디클로로에틸렌 (1,1-Dichloroethylene), 1,3-디클로로프로펜 (1,3-Dichloropropene), 및 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플로로에탄 (1,1,2-Trichloro-1,2,2-Trichloroethane)으로 이루어진 군에서 선택되고,
알코올계 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판-1-올, 부탄-1-올, 펜탄-1-올, 헥산-1-올, 헵탄-1-올, 옥탄-1-올, 노난-1-올, 데칸-1-올, 운데칸-1-올, 도데칸-1-올, 트라이데칸-1-올, 테트라데칸-1-올, 펜타데칸-1-올, 헥사데칸-1-올, 헵타데칸-1-올, 옥타데칸-1-올, 노나데칸-1-올, 아이코산-1-올, 헨아이코산-1-올, 도코산-1-올, 트라이코산-1-올, 테트라코산-1-올, 펜타코산-1-올, 헥사코산-1-올, 헵타코산-1-올, 옥타코산-1-올, 노나코산-1-올, 트라이아콘탄-1-올, 폴리코사놀, 2-메틸: 2-메틸프로판-1-올, 3-메틸: 3-메틸부탄-1-올, 프로판-2-올, 부탄-2-올, 펜탄-2-올, 헥산-2-올, 헵탄-2-올, 2-메틸: 2-메틸부탄-1-올, 사이클로헥산-2-올, 2-메틸: 2-메틸프로판-2-올, 2-메틸부탄-2-올, 2-메틸펜탄-2-올, 2-메틸헥산-2-올, 2-메틸헵탄-2-올, 3-메틸: 3-메틸펜탄-3-올, 3-메틸옥탄-3-올로 이루어진 군에서 선택되는 것이 특징인 이리듐 착물의 제조방법

- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 반응식 1에서,
 Ar_1 내지 Ar_4 는 각각 독립적으로 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기이고,
 R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고,
 이때, 상기 R_1 내지 R_4 , 및 Ar_1 내지 Ar_4 의 알킬기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 다만 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있는 것이 특징인 이리듐 착물의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 A로 표시되는 화합물과 화학식 B로 표시되는 화합물의 사용 비율은 1 : 1 ~ 5 몰비율인 것이 특징인 이리듐 착물의 제조방법.
- [청구항 7] (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서,
 상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법에 의해 제조된 화학식 C로 표시되는 heteroleptic fac-Ir(C[^]N)₂(C[^]N)'구조의 이리듐 착물을 포함하는 것이 특징인 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
 상기 이리듐 착물을 포함하는 유기물층은 발광층이고,
 상기 이리듐 착물은 상기 발광층의 인광 도펀트인 것이 특징인 유기 전계 발광 소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014198**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07F 15/00(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F 15/00; H01L 51/00; H01L 51/50; C09K 11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: phenylpyridine, iridium complex, organic electroluminescence device, phosphorescence, light-emitting body

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0052418 A (DOOSAN CORPORATION) 07 May 2014 See abstract; paragraph [0086] compound; paragraphs [1028]-[1074]; and the claims.	1-8
A	KR 10-2014-0074726 A (DOOSAN CORPORATION) 18 June 2014 See abstract; the examples; and the claims.	1-8
A	WO 2014-094964 A1 (MERCK PATENT GMBH.) 26 June 2014 See abstract; page 47 compound; and the claims.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 MARCH 2016 (14.03.2016)

Date of mailing of the international search report

14 MARCH 2016 (14.03.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/014198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0052418 A	07/05/2014	WO 2014-065498 A1	01/05/2014
KR 10-2014-0074726 A	18/06/2014	WO 2014-092432 A1	19/06/2014
WO 2014-094964 A1	26/06/2014	CN 104871329 A	26/08/2015
		EP 2936577 A1	28/10/2015
		KR 10-2015-0097741 A	26/08/2015
		TW 201429971 A	01/08/2014
		US 2015-0340621 A1	26/11/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07F 15/00(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07F 15/00; H01L 51/00; H01L 51/50; C09K 11/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 페닐피리딘, 이리듐 착체, 유기전계발광소자, 인광, 발광체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0052418 A (주식회사 두산) 2014.05.07 요약; 제0086단락 화합물; 제1028-1074단락; 및 청구항 참조.	1-8
A	KR 10-2014-0074726 A (주식회사 두산) 2014.06.18 요약; 실시예; 및 청구항 참조.	1-8
A	WO 2014-094964 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2014.06.26 초록; 제47쪽 화합물; 및 청구항 참조.	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 03월 14일 (14.03.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 03월 14일 (14.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이연주

전화번호 +82-42-481-3477



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0052418 A	2014/05/07	WO 2014-065498 A1	2014/05/01
KR 10-2014-0074726 A	2014/06/18	WO 2014-092432 A1	2014/06/19
WO 2014-094964 A1	2014/06/26	CN 104871329 A	2015/08/26
		EP 2936577 A1	2015/10/28
		KR 10-2015-0097741 A	2015/08/26
		TW 201429971 A	2014/08/01
		US 2015-0340621 A1	2015/11/26