

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 1월 19일 (19.01.2012)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/008638 A1

- (51) 국제특허분류:
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/004660
- (22) 국제출원일: 2010년 7월 16일 (16.07.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 부산시 금정구 장전동 산 30 부산대학교 내, 609-735 Busan (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 진성호 (JIN, Sung Ho) [KR/KR]; 부산시 해운대구 좌동 동신아파트 102 도 902 호, 612-781 Busan (KR). 이승준 (LEE, Seung-Joon) [KR/KR]; 부산시 해운대구 반여 4 동 1062-1 번지, 612-859 Busan (KR). 신인애 (SHIN, In-Ae) [KR/KR]; 부산시 부산진구 가야 1 동 384-24 번지 15/2, 614-805 Busan (KR). 박진수 (PARK, Jin-Su) [KR/KR]; 부산시 부산진구 개금 3 동 신개금 LG아파트 212 동 2103 호, 614-751 Busan (KR).

- (74) 대리인: 김성현 (KIM, Sung-Hyun); 부산시 연제구 거제 1 동 223-6 함조빌딩 2 층, 611-803 Busan (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

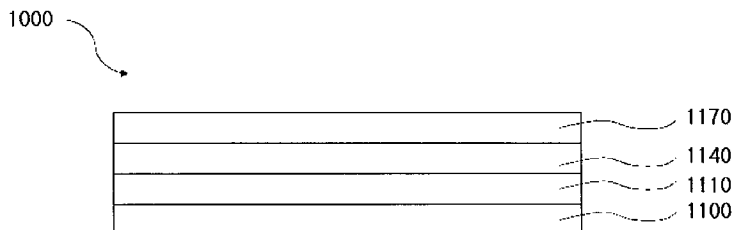
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: RED IRIIDIUM LIGHT-EMITTING COMPLEX HAVING SOLUTION PROCESSABLE PICOLINIC ACID OR PICOLINIC ACID-N-OXIDE DERIVATIVES AS AUXILIARY LIGANDS AND ORGANIC ELECTRIC-FIELD LIGHT-EMITTING ELEMENTS COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 용액공정이 가능한 피콜리닉산 또는 피콜리닉산-N-옥사이드 유도체를 보조리간드로 갖는 이리듐계 적색 발광화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

【도 2】



(57) Abstract: Provided are a iridium complex that can thin-coat form using solution processing a light-emitting layer that is introduced with carbazole derivatives and aromatic quinoline derivatives as main ligands, and alkoxy, alkyl-oxy alkoxy, alkylamines, allylamines, or amino alkylamine derivatives on the fourth carbon of picolinic acid or picolinic acid-N-oxide as auxiliary ligands, and a red phosphorescing organic electric-field light-emitting element comprising the light-emitting layer having iridium complex compound dopant. The solution processable iridium complex synthesized using main ligands and auxiliary ligands introduced via iridium according to the present invention has a highly increased solubility, which enables the formation of light-emitting layer using solution processing instead of vacuum deposition, doping the iridium complex onto the light-emitting layer, so to enable not only scaling-up thereof, but also the formation of an element having much greater preparation process efficiency than the conventional method of element preparation through vacuum deposition.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2012/008638 A1



본 발명에서는 주리간드로서 카바졸 유도체와 방향족 퀴놀린 유도체가 도입되어 있으며 보조 리간드로 알콕시, 알킬 옥시알콕시, 알칼아민, 아릴아민, 또는 아미노알킬아민 유도체가 피콜리닉산 또는 피콜리닉산-N-옥사이드의 4번 탄소에 도입되어 있는 발광층을 용액공정으로 박막형성이 가능한 이리듐 착화합물 및 상기 이리듐 착화합물이 도입된 발광층의 도판트로 포함하는 적색 인광용 유기전계발광소자를 제공한다. 본 발명에 따라 이리듐으로 도입된 주리간드와 보조리간드로 인하여 합성된 용액공정용 이리듐 착화합물은 용해도가 매우 증가함으로 인해서 진공증착이 아닌 용액 공정으로 발광층을 형성할 수 있기 때문에 이리듐 착화합물을 발광층에 도핑시킴으로써 대면적화가 가능할 뿐만 아니라 진공증착에 의해서 소자를 제작하는 종래와 비교하여 크게 제작공정의 효율이 향상된 소자를 얻을 수 있었다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

용액공정이 가능한 피콜리닉산 또는 피콜리닉산-N-옥사이드 유도체를 보조리간드로 갖는 이리듬계 적색 발광화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

【기술분야】

본 발명은 용액공정이 가능한 적색 이리듬 착화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용액공정에 의한 박막형성 효율이 크게 개선할 수 있도록 알킬, 알킬옥시알콕시, 알킬아민, 아릴아민, 또는 아미노알킬아민 유도체가 피콜리닉산 또는 피콜리닉산-N-옥사이드의 4번 탄소에 도입되어 있는 피콜리닉산 또는 피콜리닉산-N-옥사이드 유도체가 보조리간드로 도입된 적색 이리듬 착화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

【배경기술】

최근에 디스플레이 장치의 대형화에 따라 액정표시장치(liquid crystal display, LCD), 플라즈마디스플레이패널(plasma display panel, PDP) 등의 평면표시장치의 요구가 증가하고 있다. 이들 평면표시장치는 CRT와 비교하여 응답속도가 느리고 시야각의 제한이 있어서, 다른 표시장치에 대한 연구가 진행되고 있는데, 그 중의 하나가 전계발광소자이다.

종래 전계발광소자로는 ZnS, GaS 등의 p-n 접합으로 이루어진 무기물 반도체에 전계를 가했을 경우에 일어나는 발광상을 이용한 무기계 전계발광소자가 주로 사용되었으나, 무기계 전계발광소자의 경우 구동전압이 교류 220V 이상이 요구되고, 소자가 진공상태에서 제작되기 때문에 대형화가 어렵고, 특히 고효율의 청색을 얻기 곤란한 문제점이 있었다.

이런 문제점으로 인하여 유기물질을 이용한 유기전계발광소자(Organic Light-Emitting Diode, OLED)에 대한 연구가 진행되고 있다. 유기전계발광소자는 스스로 발광하는 유기물질을 이용한 디스플레이로서, 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자(electron) 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 유기물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 유기물 전기발광을 이용한다. 유기전계발광소자는 LCD 등과 비교할 때 시야각이 양호하고 소비전력이 낮을 뿐만 아니라 응답속도가 크게 개선되어 고화질의 영상을 처리할 수 있기 때문에 차세대 디스플레이 소자로 각광을 받고 있다.

이와 같은 유기전계발광소자에서 빛이 방출되는 현상은 크게 형광(fluorescence)과 인광(phosphorescence)으로 구분될 수 있는데, 형광이 유기 분자가 단일항(single) 여기상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이라면 인광은 유기분자가 삼중항(triplet) 여기상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이다.

이를 구체적으로 설명하면 다음과 같다. 발광층을 포함하여 유기전계발광소자에 도핑된 유기화합물은 원자상태의 탄소와 다른 탄소 상호간, 또는 원자상태의 탄소와 다른 원자 상호간에 전자를 공유하여 공유결합을 통하여 분자를 형성하는데, 이 과정에서 원자상태 전자궤도(원자 전자 궤도, Atomic Orbital, AO)가 분자상태의 전자궤도(분자 전자궤도, Molecular Orbital, MO)로 전환된다. 분자 전자궤도는 원자상태의 2쌍의 전자궤도가 각각 참여하여 결합궤도(Bonding Molecular Orbital)와 반결합궤도(Antibonding Molecular Orbital)를 각각 형성한다. 이때, 많은 결합궤도들에 의하여 형성된 띠를 가전자 띠(Valence Band)라고 하고, 많은 반결합궤도들에 의하여 형성된 띠를 전도성 띠(Conduction Band)라고 하는데, 가전자 띠의 가장 높은 에너지 레벨을 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)라고 하고, 전도성 띠의 가장 낮은 에너지 레벨을 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)라고 하며, HOMO의 에너지와 LUMO의 에너지 차이를 밴드 갭(Band Gap)이라고 한다.

그런데, 유기전계발광소자를 구성하는 유기 발광층에 주입된 전자와 정공은 재결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고 이 엑시톤의 전기에너지가 빛에너지로 전환되는 과정에서 발광층의 에너지 밴드 갭에 해당하는 색상의 빛을 구현한다. 이 과정에서 스핀이 0인 단일항 엑시톤(singlet exciton)과 스핀이 1인 삼중항 엑시톤(triplet exciton)이 1:3의 비율로 생성된다. 전기쌍극자 전이에 대한 선택 규칙에 따르면, 여기상태에서 바닥상태로 전이를 할 때 스핀 양자수가 바뀌지 않아야 하는

데, 유기분자의 바닥상태는 단일항 상태이므로 단일항 엑시톤은 빛을 내며 바닥상태로 전이를 할 수 있으나, 삼중항 엑시톤은 빛을 내며 전이를 할 수 없다. 따라서 일반적으로 형광색소를 도핑한 유기전계발광소자의 경우 최대 내부 양자 효율은 25%로 제한된다. 그런데 스핀-궤도 결합(spin-orbital coupling)이 크면 단일항 형태와 삼중항 상태가 혼합되어 단일항-삼중항 상태 사이에서 계간전이(inter-system crossing)가 일어나므로 삼중항 엑시톤도 바닥상태로 인광을 내며 전이를 할 수 있다. 결국 삼중항 엑시톤을 모두 빛을 내는데 활용할 수 있으면 유기전계발광소자의 내부 양자효율은 이론적으로 100%까지 향상시킬 수 있다.

이와 같이 유기전계발광소자의 발광 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 인광용 유기전계발광소자(electrophosphorescence) 소자는 1999년 미국 프린스턴 대학의 S.R. Forrest 교수와 USC의 M.E. Thompson 교수팀에 의하여 개발되었는데, 특히 스핀-궤도 결합은 원자번호의 4제곱에 비례하므로 백금(Pt), 이리듐(Ir), 유로피움(Eu), 터븀(Tb) 등과 같은 무거운 원자의 착화합물이 인광 효율이 높은 것으로 알려져 있다. 백금 착화합물의 경우 가장 낮은 삼중항 엑시톤이 리간드에 중심을 두고 있는 ligand-centered 엑시톤(LC 엑시톤)이지만, 이리듐 착화합물은 가장 낮은 에너지를 갖는 삼중항 엑시톤이 중심금속-리간드 사이의 전하전달 상태(metal-ligand charge transfer, MLCT)이다. 따라서 이리듐 착화합물은 백금 착화합물과 비교하여 더 큰 스핀-궤도 결합을 형성하여 훨씬 짧은 삼중항 엑시톤 수명을 가지고 높은 인광 효율을 나타낸다.

이와 관련하여 C. Adachi 등은 이리듐을 중심 금속으로 갖는 녹색 인광 색소인 bis(2-phenylpyridine) iridium(III) acetylacetonate $[(ppy)_2Ir(acac)]$ 를 3-phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole(TAZ)에 도핑하여 최대 발광 효율 60 lm/W, 최대 내부 양자 효율이 87% 수준인 유기전계발광소자를 발표한 바 있다. 또한 미국 Universal Display Corp.(UDC)에서는 이와 같은 녹색 인광 색소를 발광층에 도핑하고, LG 화학에서 개발한 정공주입물질을 사용하여 82 lm/W의 높은 발광 효율을 달성하였다고 발표한 바 있다.

이와 같이 청색, 녹색과 적색을 나타내는 진공증착용 인광용 유기전계발광소자는 개발되어 있으나 현재까지 발광 효율, 색좌표 및 수명이 모두 우수한 삼원색의 용액공정에 의한 인광용 유기전계발광소자는 아직 개발되어 있지 않다. 일례로 최근 청색의 발광색을 나타내는 인광물질인 FIrpic (Iridium (III) bis[2-2',4'-difluorophenylpyridinato-N,C2']picolinate과 적색의 발광색을 구현하는 $Ir(btp)_2(acac)$ (Iridium (III) bis(2-(2'-benzothienyl)pyridinato-N,C2)(acetylacetonate)이라는 물질이 개발된 바 있으나 아직까지 용액공정으로 발광층을 형성하여 색순도와 효율, 휘도면에서 진공증착에 의한 소자의 특성에 비슷한 성공한 물질이라고 보기에는 무리가 있는 실정이다.

【발명의 상세한 설명】**【기술적 과제】**

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있도록 제안된 것으로, 본 발명의 목적은 기존의 진공증착이 가능한 적색 인광 발광재료와 비교하여 UV-visible, PL 및 EL 스펙트럼은 유사하면서 용해도가 월등히 향상되어서 용액공정으로 발광층 형성이 가능한 이리듐 착화합물 및 이를 포함하는 용액공정에 의한 유기전계발광소자를 제공하고자 하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 용액공정용 이리듐 착화합물을 발광층에 도핑시킴으로써 발광 스펙트럼, 색순도 및 소자제작 공정에 있어서 종래와 비교하여 크게 향상된 소자를 제공하는데 있다.

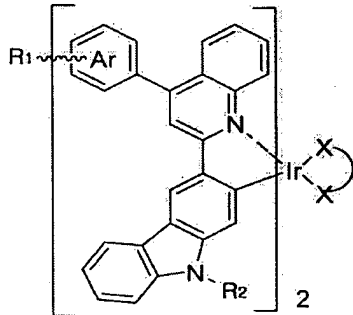
본 발명의 다른 목적 및 이점은 후술하는 발명의 구성 및 첨부하는 도면을 통하여 보다 분명해 질 것이다.

【기술적 해결방법】

상기와 같은 목적을 갖는 본 발명의 일 관점에 따르면, 카바졸 유도체 및 방향족 퀴놀론 유도체가 주리간드로 도입된 용액공정용 이리듐 착화합물을 제공한다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따라 합성된 용액공정용 이리듐 착화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는다.

화학식 1



화학식 1에서, Ar은 방향족 고리; R₁은 수소, 알킬기(탄소수 1~20), 알콕시기(탄소수 1~20), 시아나이드기, 니트로기, 할로젠, 또는 카바졸기; R₂는 수소 또는

탄소수 1~20의 알킬기; 는 4-알콕시피콜리닉산, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산, 4-알킬아민피콜리닉산, 4-아릴아민피콜리닉산, 4-아미노알킬아민피콜리닉산, 4-알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아릴아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아미노알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드이다.

특히, 바람직한 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 퀴놀린에 연결되는 방향족 고리(Ar)는 페닐기, 나프탈렌기, 카바졸기, 플루오레닐기를 포함하며, 방향족 고리에 치환되는 작용기(R₁)는 탄소수 1~20의 메틸기, 탄소수 1~20의 메톡시기일 수 있으며, 치환되는 할로젠으로는 불소 또는 염소를 포함할 수 있다.

한편, 본 발명의 다른 관점에 따르면 상술한 것과 같은 용액공정용 이리듐 착화합물이 발광층에 포함되어 있는 유기전계발광소자를 제공한다.

본 발명에 따른 유기전계발광소자는 예를 들어 애노드로 기능하는 제 1 전극

과; 상기 제 1 전극과 대향적으로 형성되어 캐소드로 기능하는 제 2 전극을 포함하며, 상기 발광층은 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 적층되어 있다.

바람직한 실시예에 따른 유기전계발광소자는 상기 제 1 전극과 발광층 사이로 정공주입층 및 정공전달층을, 상기 발광층과 제 2 전극 사이로 전자전달층 및 전자전달층을 더욱 포함하는 다층 형태일 수 있다.

상기 이리듐 착화합물은 상기 발광층의 총량을 기준으로 3~20 중량%의 농도로 포함되며, 다른 호스트 물질과 상호작용 할 수 있는 도판트로 사용된다.

【유리한 효과】

본 발명에 따라 합성된 용액공정용 이리듐 착화합물은 기존에 알려진 진공증착용 적색 이리듐계 발광 재료와 비교하여 UV-visible, PL 및 EL 스펙트럼은 유사하면서 용해도가 크게 개선되었으며, 유기용매에 쉽게 용해될 수 있으므로 대면적의 발광 면적을 제작할 수 있다.

즉, 본 발명의 용액공정용 이리듐 착화합물은 주리간드로 방향족 퀴놀린 유도체 및 카바졸 유도체를 도입하고, 보조리간드로 특히 4-알콕시피콜리닉산, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산, 4-알킬아민피콜리닉산, 4-아릴아민피콜리닉산, 4-아미노알킬아민피콜리닉산, 4-알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아릴아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아미노알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드를 도입함으로써 종래 알려진 적색의 이리듐계 발광재료와 비교할 때 용액공정으로

발광층을 형성할 수 있는 물질로서 이를 발광층의 도판트로 사용함으로써 적색의 인광용 유기전계발광소자를 제작할 수 있다.

또한, 본 발명의 이리듐 착화합물은 주리간드로 도입된 방향족 퀴놀린 유도체와 카바졸 유도체에 다양한 형태의 치환기를 도입할 수 있으며, 보조리간드에 용해도를 향상시킬 수 있는 치환기를 도입함으로써 일반적인 유기용매에 가용성이며 내열 특성이 향상될 뿐만 아니라 전극과의 계면 특성이 매우 우수하며 박막 특성이 크게 우수한 발광 재료로 사용될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 카바졸 및 방향족 퀴놀린이 주리간드로 도입된 용액공정용 이리듐 착화합물이 제조되는 메커니즘을 개략적으로 도시한 반응도;

도 2 및 도 3은 각각 본 발명에 따라 합성된 용액공정용 이리듐 착화합물이 적용된 단일층 형태의 유기전계발광소자 및 다층 형태의 유기전계발광소자를 개략적으로 도시한 단면도;

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 용액공정용 이리듐 착화합물과 가용성 치환기가 도입되지 않은 이리듐 착화합물에 대한 UV-visible 흡수 스펙트럼 측정 결과를 비교 도시한 그래프;

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 용액공정용 이리듐 착화합물과 가용성 치환기가 도입되지 않은 이리듐 착화합물에 대한 발광(photoluminescence,

PL) 강도 측정 결과를 도시한 그래프;

도 6은 종래 적색 발광을 나타내는 것으로 알려진 이리듐 착화합물인 $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ 을 발광층의 도판트로 사용한 전계발광소자에 대한 전계 발광(EL) 강도 측정 결과를 도시한 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

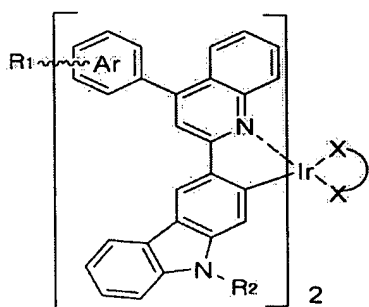
이하, 첨부하는 도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

상술한 것과 같이, 유기전계발광소자에 있어서는 형광 특성을 갖는 발광 재료보다는 인광 특성을 갖는 발광 재료를 사용하는 것이 발광 효율 등에 있어서 유리하다. 본 발명에서는 이와 같은 인광 특성을 갖는 발광 재료 중에서 특히 적색 발광특성과 용액공정에 의하여 발광층을 형성함으로 인해서 공정 효율이 향상될 뿐만 아니라, 각종 유기용매에 대한 가용성 내지는 상용성이 뛰어난 용액공정용 이리듐 착화합물 및 이리듐 착화합물을 발광층에 포함하는 유기전계발광소자를 개발하였다.

본 발명에 따른 이리듐 착화합물은 주리간드로서 방향족 퀴놀린 유도체와 카바졸 유도체가 각각 도입되고, 보조리간드로 특히 4-알콕시피콜리닉산, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산, 4-알킬아민피콜리닉산, 4-아릴아민피콜리닉산, 4-아미노알킬아민피콜리닉산, 4-알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아릴아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-

아미노알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드를 도입함으로써 종래·알려진 진공증착용 이리듐계 발광재료와 비교할 때 용액공정으로 발광층을 형성할 수 있는 물질로서 이를 발광층의 도판트로 사용함으로써 대면적의 적색 인광용 유기전계발광소자를 제작할 수 있다. 특히 적색 발광에 있어서 종래와 비교할 수 없이 용해도, 발광 스펙트럼, 및 색순도가 향상된 적색 발광특성과 발광 효율을 나타내도록 구성된다. 바람직한 실시예에 따르면, 본 발명에서 합성된 이리듐 착화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는다.

화학식 1



화학식 1에서, Ar은 방향족 고리; R₁은 수소, 알킬기(탄소수 1~20), 알콕시기(탄소수 1~20), 시아나이드기(CN), 니트로기(NO₂), 할로젠, 또는 카바졸기; R₂는 수소, 탄소수 1~20의 알킬기; 는 4-알콕시피콜리닉산, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산, 4-알킬아민피콜리닉산, 4-아릴아민피콜리닉산, 4-아미노알킬아민피콜리닉

산, 4-알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아릴아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아미노알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드이다.

위 화학식 1에서 알 수 있는 것과 같이, 본 발명에 따른 이리듬 착화합물은 주리간드(main ligand)로서 방향족 퀴놀린 유도체 및 카바졸 유도체가 도입되어 있다. 본 발명과 같은 인광 특성을 나타내는 이리듬 착화합물에 있어서 주리간드는 발광 색채를 결정하는 주요 인자로서 특히 리간드에 함유된 질소(N)의 전자 밀도에 따라 발광 특성이 변환될 수 있다. 본 발명에 따라 주리간드로 도입된 방향족 퀴놀린 유도체와 카바졸 유도체의 경우 그 구조에 포함된 질소의 전자 밀도가 종래 개발된 이리듬 착화합물과 비교하여 크게 증가함으로 인하여 순수한 적색 발광을 나타낼 수 있다.

본 발명과 관련하여 퀴놀린에 연결될 수 있는 방향족 고리(Ar)에는 페닐, 나프탈렌(naphthalene), 카바졸(carbazole), 플루오렌(fluorene), 페나진(phenazine), 페난트롤린(phenanthroline), 페난트리딘(phenanthridine), 퍼미딘(permidine), 아크리딘(acridine), 시놀린(cinnoline), 퀴나졸린(quinazoline), 퀴녹살린(quinoxaline), 나프티드린(naphthydrine), 프탈라진(phtalazine), 퀴놀리진(quinolizine), 인돌(indole), 인다졸(indazole), 피리다진(pyridazine), 피라진(pyrazine), 피리미딘(pyrimidine), 피리딘(pyridine), 피리딘(pyridine), 피라졸(pyrazole), 이미다졸(imidazole), 피롤(pyrrole) 등을 포함할 수 있으며, 바람직

하게는 페닐, 나프탈렌, 카바졸, 플루오렌이다.

한편, 본 발명에 따라 주리간드로 도입되는 방향족 퀴놀린 유도체와 카바졸 유도체는 알킬기, 알콕시기, 시아나이드기, 니트로기, 할로젠 등과 같은 다양한 치환기에 의하여 치환될 수 있어, 일반적으로 사용되는 유기용매에 상용될 수 있고, 유기전계발광소자에 적용되는 경우에 전극과의 계면 특성을 개선시킬 수 있다. 특히 본 발명과 관련하여 퀴놀린에 연결되는 방향족 고리에 치환될 수 있는 치환기로서는 예를 들어 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10의 알콕시기를 포함한다. 한편, 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I) 등과 같은 할로젠이 퀴놀린에 연결되는 방향족 고리의 치환기로 사용될 수 있는데, 바람직한 할로젠 원자로는 불소 및 염소를 포함한다.

한편, 본 발명에 따라 방향족 퀴놀린 유도체와 함께 이리듐 착화합물의 주리간드로 도입되는 카바졸 유도체에 치환될 수 있는 작용기(R_2)는 수소 또는 탄소수 1~20의 알킬기이며, 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기이다. 카바졸에 치환될 수 있는 알킬기로 인하여 본 발명에 따른 이리듐 착화합물의 유기용매에 대한 가용성 내지는 상용성이 향상될 수 있다.

한편, 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 합성된 이리듐 착화합물은 상술한 주리간드와 별도로 보조리간드(ancillary ligand)가 도입된다. 보조리간드는 합성된 착화합물의 발광 특성에 있어서 미세한 색채를 조정하도록 선택되는데, 특히 본 발명의 용액공정용 이리듐 착화합물이 보다 순수한 적색 발광을 나타낼 수

있으며 공액이중구조(conjugated structure)가 적게 형성되는 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 특징은 용해도를 향상시킬 수 있도록 보조리간드에 다양한 형태의

치환기가 도입된 본 발명과 관련하여 선택될 수 있는 보조리간드(X^{L})로는

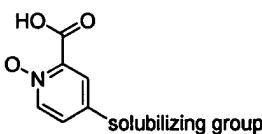
4-알콕시피콜리닉산, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산, 4-알킬아민피콜리닉산,

4-아릴아민피콜리닉산, 4-아미노알킬아민피콜리닉산,

4-알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산-N-옥사이드,

4-알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아릴아민피콜리닉산-N-옥사이드,

4-아미노알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드 (4-solubilizing group substituted

picolinic acid N-oxide, )를 들 수 있다. 보조리간드로

4-알콕시피콜리닉산, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산, 4-알킬아민피콜리닉산,

4-아릴아민피콜리닉산, 4-아미노알킬아민피콜리닉산,

4-알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산-N-옥사이드,

4-알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아릴아민피콜리닉산-N-옥사이드,

4-아미노알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드를 도입함에 따라 기존의 진공증착용 적색

인광 이리듐 착화합물과 비교하였을 경우 UV-visible, PL 및 EL 스펙트럼은

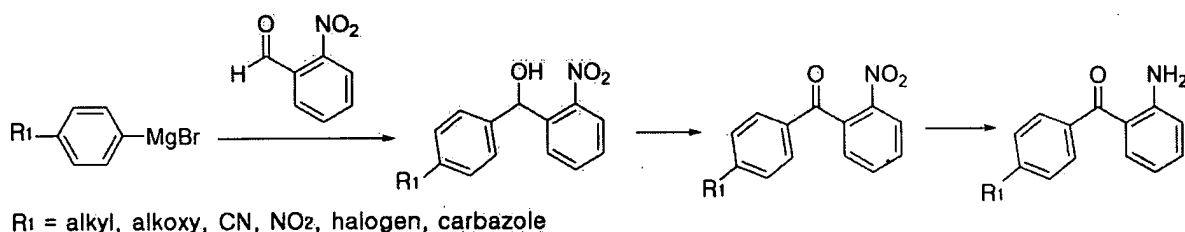
유사하면서 용해도가 크게 개선되었으며, 소자제작 공정 등이 크게 향상될 수

있다.

이어서, 본 발명에 따른 이리듬 착화합물의 합성 과정에 대해서 설명한다.
도 1은 본 발명의 실시예에 따라 상술한 화학식 1의 이리듬 착화합물을 합성하는 과정을 개략적으로 도시한 반응도이다.

도시된 것과 같이, 우선 탄소수 1~20의 알킬기로 치환된 카바졸((1))에 알루미늄클로라이드, 이황화탄소 등을 넣은 뒤 아세틸클로라이드를 혼합하여 케톤으로 치환된 알킬카바졸((2))을 생성한다. 이어서, 얻어진 케톤 치환 알킬카바졸((2))에 방향족으로 치환된 아미노페논((3))을 혼합하여 방향족 퀴놀린-알킬카바졸((4))을 얻을 수 있다. 본 발명에 따라 본 과정에서 사용되는 방향족 아미노페논((3))은 본 과정에서 퀴놀린 유도체로 전환된다. 본 발명에 따라 방향족 퀴놀린을 생성하기 위한 전구체로서의 방향족 아미노페논((3))을 합성하는 과정은 잘 알려져 있는데, 예를 들어 방향족 고리가 페닐기인 아미노페논은 하기 반응식 1과 같은 과정을 통하여 얻어질 수 있다.

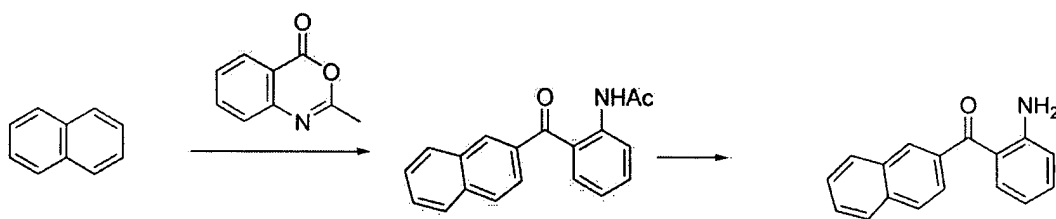
반응식 1



또한, 방향족 고리가 나프탈렌, 카바졸, 플루오렌 등과 같이 2개 이상의 방

향족 고리에 의하여 치환된 아미노 퀴논은 하기 반응식 2의 과정을 통하여 합성될 수 있다.

반응식 2



R1 = alkyl, alkoxy, CN, NO₂, halogen, carbazole

계속해서 얻어진 방향족 퀴놀린-알킬카바졸((4))과 이리듐클로라이드수화물 (IrCl₃·3H₂O)의 혼합물을 적절한 용매에 용해시킨 뒤 혼합하여, 염소-가교화 이합체 (chloride-bridged dimer, ((5)))를 합성할 수 있다. 마지막으로 얻어진 염소-가교화 이합체((5))에 4-클로로로피콜리닉산 또는 4-클로로로피콜리닉산-N-옥사이드 보조리 간드 및 적절한 용매 (2-ethoxyethanol, α,ω-diaminoalkane, glycerol, dimethylformamide (DMF), N-methylpyrrolidone (NMP), dimethylsulfoxide (DMSO) 등)를 혼합하여 최종적으로 이리듐 착화합물((6))을 합성할 수 있다. 위와 같은 방법을 통하여 합성된 이리듐 착화합물은 도 4의 발광 측정 결과에서 알 수 있는 것과 같이 대략 595nm에서 최대 발광 피크를 나타내어 순수한 적색 발광 특성을 가짐을 확인하였다.

상술한 방법을 통하여 합성된 용액공정용 적색 이리듐 착화합물은 기존의 진공증착용 적색 인광 이리듐 착화합물과 UV-visible, PL 및 EL 스펙트럼은 유사하면서 용해도가 크게 개선되었으며, 예컨대 유기전계발광소자의 발광층의 도판트로 사용하게 되면 순수한 적색 발광을 얻을 수 있는데, 본 발명에 따라 합성된 이리듐 착화합물이 적용될 수 있는 유기전계발광소자에 대해서 설명한다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 상술한 이리듐 착화합물이 적용될 수 있는 단층 형태의 유기전계발광소자(1000)를 개략적으로 도시한 것이다. 이와 같은 단층 형태의 유기전계발광소자(1000)는 기판(1100), 제 1 전극(1110), 발광층(1140) 및 제 2 전극(1170)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 상기 기판(1100)은 예를 들어 유리(glass) 또는 플라스틱과 같은 물질로 제조될 수 있다.

한편, 상기 제 1 전극(1110) 및 제 2 전극(1170)은 예를 들어 각각 애노드(anode)와 캐소드(cathode)로 기능하는 부분으로서 제 1 전극(1110)은 제 2 전극(1170)의 일함수(work function)가 큰 물질을 사용한다. 특히, 본 발명과 관련해서 제 1 전극(1110)은 양전하 캐리어(positive-charged carrier)인 정공(hole)을 주입하는데 효과적인 물질로서 금속, 혼합금속, 합금, 금속산화물, 또는 혼합 금속산화물 또는 전도성 고분자 일 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 전극(1110)으로는 ITO(indium-tin oxide), FTO(Fluorine doped tin oxide), ZnO-Ga₂O₃, 또는 ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃ 등과 같은 혼합 금속산화물, 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene) 등의 전도성 고분자 등의 물질이 사용될 수 있으며, 바람직한 실시예에 따르면 ITO이다.

이에 반하여, 제 2 전극(1170)은 음전하 캐리어(negative-charged carrier)인 전자(electron)를 주입하는데 효과적인 물질로서 금, 알루미늄, 구리, 은, 또는 이들의 합금; 칼슘/알루미늄 합금, 마그네슘/은 합금, 알루미늄/리튬 합금 등과 같이 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 마그네슘 및 이들이 조합된 합금; 또는 경우에 따라서는 희토류, 란타늄족(lanthanide), 악티늄족(actinide)에 속하는 금속에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄, 또는 알루미늄/칼슘 합금이다.

한편, 상기 제 1 전극(1110)과 제 2 전극(1170) 사이로 적층되는 발광층(1140)에서는 본 발명에 따라 합성된 상술한 용액공정용 이리듐 착화합물이 도판트(dopant)로 사용된다. 이와 관련하여 상기 발광층(1140)에는 색순도 변화와 소광 현상과 같은 에너지 소실 과정을 억제하여 발광 효율을 증가시킬 수 있도록 발광 물질인 호스트(host)가 포함된다. 특히, 본 발명에 따라 합성된 용액공정용 이리듐 착화합물의 경우에 거의 순수한 적색 발광을 나타내므로, 발광층(1140)에 포함되는 호스트에서 발광하는 에너지가 도판트인 이리듐 착화합물로 잘 전이될 수 있도록 호스트를 선택할 수 있다. 본 발명에 따라 발광층(1140)에 포함되는 호스트로는 크게 형광 특성의 호스트와 인광 특성의 호스트를 모두 포함할 수 있으나, 바람직하게는 인광 특성을 갖는 호스트이다. 구체적으로 적색 영역의 발광 재료인 호스트로는 예를 들어 폴리페닐렌비닐렌(poly(phenylenevinylene), PPV)계, 폴리플루오렌(poly(fluorene))계, 폴리파라페닐렌(poly(para-phenylene), PPP)계, 폴리알킬티오펜(poly(alkyllythiophene))계, 폴리피리딘(poly(pyridine), PPy)계 등의 고분자 물

질과, 디스티릴벤젠(distyrylbenzene, DSB), 디스티릴벤젠 유도체(PESB), 디스티릴아릴렌(distyrylarylene, DSA), 디스티릴아릴렌 유도체, 1,2,3,4,5-펜타페닐-1,3-사이클로펜타디엔(1,2,3,4,5-pentaphenyl-1,3-cyclopentadiene, PPCP) 등과 같은 사이클로펜타디엔 유도체, DPVBi(4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl) -1,1'-biphenyl), DPVBi 유도체, 스파이로-DPVBi 등의 물질을 포함할 수 있다.

특히, 본 발명과 관련하여 사용될 수 있는 인광 특성을 갖는 호스트로는 아릴아민계(aryl amine), 카바졸계, 스파이로(spiro)계를 포함한다. 구체적으로는 4,4-N,N-디카바졸-비페닐(4,4-N,N-dicarbazole-biphenyl, CBP), N,N-디카바조일-3,5-벤젠(N,N-dicarbazoil-3,5-benzene, mCP), 폴리비닐카바졸(poly(vinylcarbazole), PVK), 폴리플루오렌, 4,4'-비스[9-(3,6비페닐카바졸일)]-1,1'-비페닐, 4,4'-비스[9-(3,6-비페닐카바졸일)]-1,1'-비페닐, 9,10-비스[(2',7'-t-부틸)-9',9''-스파이로비플루오레닐(spirobifluorenyl)]안트라센, 테트라플루오렌(tetrafluorene) 등의 물질을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 CBP 및 mCP를 사용할 수 있다.

바람직한 양태에 따르면, 발광층(1170)은 대략 5~200nm, 바람직하게는 50~100nm의 두께로 제 1 전극(1110)의 상부로 적층되는데, 본 발명에 따라 합성된 이리듐 착화합물은 도판트로서 발광층(1170)에 대하여 3~20 중량%, 바람직하게는 5~10 중량%의 농도로 포함된다.

한편, 본 발명에 따라 합성된 이리듐 착화합물은 상술한 단층 형태의 유기전

계발광소자(1000)는 물론이고, 발광층과 전극 사이에 전자/정공 수송을 위한 별도의 층이 구비되어 있는 다층 형태의 유기전계발광소자에도 적용될 수 있는데, 도 3은 본 발명에 따라 합성된 이리듐 착화합물이 적용될 수 있는 다층 형태의 유기전계발광소자(2000)의 단면을 개략적으로 도시한 것이다. 도시된 것과 같이, 유기전계발광소자(2000)는 기판(2100), 제 1 전극(2110), 정공주입층(hole injection layer, HIL, 2120), 정공전달층(hole transporting layer, HTL, 2130), 발광층(2140), 전자전달층(electron transporting layer, ETL, 2150), 전자주입층(electron injection layer, EIL, 2160)), 제 2 전극(2170)이 순차적으로 적층된 형태를 갖는다.

이와 같이 구성되는 다층 형태의 유기전계발광소자(2000)에 있어서 제 1 전극(2110)과 발광층(2140) 사이에 적층되는 정공주입층(2120)은 제 1 전극(2100)으로 사용되는 ITO와 정공전달층(2130)으로 사용되는 유기물질 사이의 계면 특성을 개선할 뿐만 아니라 그 표면이 평탄하지 않은 ITO의 상부에 도포되어 ITO의 표면을 부드럽게 만들어주는 기능을 한다. 특히 정공주입층(2120)은 제 1 전극(2110)으로 사용될 수 있는 ITO의 일함수 수준과 정공전달층(2130)의 HOMO 수준의 차이를 조절하기 위하여 ITO의 일함수 수준과 정공전달층(2130)의 HOMO 수준의 중간값을 가지는 물질로서, 특히 적절한 전도성을 갖는 물질을 선택한다. 본 발명과 관련하여 정공주입층(2120)을 이루는 물질로는 copper phthalocyanine(CuPc), N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, NPD), 4,4',4''-tris[methylphenyl(phenyl)amino] triphenyl amine(m-MTDATA),

4,4',4''-tris[1-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine(1-TNATA),
 4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine(2-TNATA),
 1,3,5-tris[N-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino] benzene(p-DPA-TDAB) 등과 같
 은 방향족 아민류, 전도성 고분자로서의 폴리티오펜 유도체인
 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT)를 사용할 수 있
 는데, 본 발명의 실시예에서는 PEDOT를 사용하였다. 정공주입층(2120)은 20~200 Å
 의 두께로 제 1 전극(2110)의 상부에 코팅될 수 있다.

한편, 정공주입층(2120)의 상부에는 정공주입층(2120)을 통하여 들어온 정공
 을 안정적으로 발광층(2140)으로 공급할 수 있도록 정공전달층(2130)이 형성되는
 데, 정공이 원활하게 수송, 전달될 수 있도록 정공전달층(2130)의 HOMO 수준이 발
 광층(2140)의 HOMO 수준보다 높은 물질이 선택된다. 본 발명과 관련하여 정공전달
 층(2130)에 사용될 수 있는 물질로는
 N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-diphenyl-4,4'-diamine(TPD),
 N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-biphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(TPB), N,
 N'-di(naphthalene-1-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine, NPB), 트리페닐아민(TPA),
 bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl) methane(MPMP),
 N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(TTB),
 N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)bipheny
 l]-4,4'-diamine(ETPD) 등과 같은 저분자 정공 전달 물질과; 폴리비닐카바졸, 폴

리아닐린, (페닐메닐)폴리실란 등의 고분자 정공 전달 물질이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 정공전달층(2130)으로 NPB를 사용하였으며, 정공주입층(2130)은 약 10~100 nm의 두께로 정공주입층(2120)의 상부로 증착될 수 있다.

한편, 본 발명에 따르면 발광층(2140)과 제 2 전극(2170) 사이로 정공주입층(2120) 및 정공전달층(2130)에 대응될 수 있는 전자주입층(2160) 및 전자전달층(2150)이 형성된다. 전자주입층(2160)은 원활한 전자 주입을 유도하기 위한 것으로, 다른 전하 이동층과 달리 LiF, BaF₂, CsF 등과 같이 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속 이온 형태가 사용되는데, 이들 금속 양이온에 의하여 전자전달층(2150)에 대한 도핑을 유도할 수 있도록 구성될 수 있다.

한편, 전자전달층(2150)은 주로 전자를 끌어당기는 화학 성분이 포함된 재료로 구성되는데, 이를 위해서는 높은 전자 이동도가 요구되며 원활한 전자 수송을 통하여 발광층(2140)으로 전자를 안정적으로 공급한다. 이때, 특히 너무 강한 전자 받개(electron-receiver) 성분은 전자를 소멸(quenching)시킬 수 있으므로 적절한 전자받개 성분을 사용하여 전자 이동도를 향상시키는 것이 좋다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 전자전달층으로는 Alq₃ 및 옥사디아졸(oxadizole) 성분을 포함한다.

구체적으로는 Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(Alq₃);
2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(DDPA);
2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl)-1,3,4-oxadizole(PBD),
3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butyl)-1,2,4-triazole(TAZ)과 같은 아졸 화합

물; phenylquinoxaline 등을 포함한다. 본 발명의 실시예에서는 Alq₃를 전자전달층(2150)으로 사용하였으며, 전자전달층(2150)은 5~150 nm의 두께로 발광층(2140)의 상부에 적층될 수 있다.

한편, 도면으로는 표시하지 않았으나, 정공주입층(2120) 및 정공전달층(2130)을 경유하여 유입된 정공이 발광층(2140)을 지나 제 2 전극(2170)으로 진행하는 경우에 소자의 수명과 효율에 감소를 가져올 수 있으므로, 상기 발광층(2140)과 전자전달층(2150) 사이에는 HOMO 수준이 매우 낮은 정공차단층(hole blocking layer, HBL)을 구성할 수 있다. 본 발명과 관련하여 정공차단층에 사용될 수 있는 물질로는 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)을 포함하며, 대략 5~150 nm의 두께로 발광층(2140)의 상부에 증착될 수 있다.

상술한 것과 같이 본 발명에 따라 합성된 용액공정용 이리듐 착화합물은 순수한 적색 영역에 해당되는 파장을 나타내는데, 이와 같이 개선된 용액공정용 이리듐 착화합물, (Et-CVz-PhQ)₂Ir(EO-pic-N-O)은 도3과 같이 가용성 치환기가 보조리간드에 도입되지 않은 기존의 적색 인광재료인 (Et-CVz-PhQ)₂Ir(pic-N-O)와 UV-visible 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼이 매우 유사함을 알 수 있고 도 4의 PL 스펙트럼 역시 기존의 적색 이리듐 착화합물인 (Et-CVz-PhQ)₂Ir(pic-N-O)와 본 발명에서 개발된 용액공정용 이리듐 착화합물, (Et-CVz-PhQ)₂Ir(EO-pic-N-O)의 PL 스펙트럼이 동일한 적색 영역에서 발광을 나타낸다는 점을 확인하였다. 따라서 본

발명에 따라 합성된 용액공정용 이리듐 착화합물을 발광층의 도판트로 적용할 경우 진공증착에 의하여 제작된 유기전계발광소자와 비교하여도 용해도는 증가하였지만 전기적 특성은 크게 바뀌지 않는다는 점을 확인하였다.

이하, 예시적인 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 의하여 제한되는 것은 결코 아니다.

실시예 1 : 에틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 에틸옥시에톡시피콜리닉산의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

1) 1-(9-에틸카바졸-3-일)-에탄온의 제조

삼구 플라스크에 에틸카바졸(도 1의 (1)) 5.0 g (25.6 mmol)을 투입하고, 알루미늄클로라이드($AlCl_3$) 5.12 g (38.4 mmol)과 이황화탄소(CS_2) 40 mL를 넣고, 질소 분위기에서 교반하였다. 아세틸클로라이드(acetyl chloride) 2.36 mL (33.2 mmol)을 반응 혼합물에 넣고 상온에서 2시간 동안 교반한 후, 반응을 종결하기 위하여 증류수를 첨가하고 에틸아세테이트 30 mL로 2회 생성물을 추출하였다. 생성물이 포함된 유기층을 황산마그네슘을 이용하여 건조시킨 뒤, 헥산과 에틸아세테이트를 이용하여 칼럼크로마토그래피 방법으로 분리하여 1-(9-에틸카바졸-3일)-에탄온(1-(9-ethylcarbazole-3-yl)-ethanone (도 1의 (2)) 3.0 g(수율 49%)를 얻었다. 얻어진 합성물에 대한 NMR 결과가 아래에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (ppm) 1.54-1.59 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 2.84 (s, 3H, CH_3CO), 4.49-4.54 (q, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 7.42-7.66 (m, 4H, aromatic proton), 8.23-8.29 (m, 2H, aromatic proton), 8.66 (s, 1H, aromatic proton).

2) 9-에틸-3-(4-페닐퀴놀린-2-일)카바졸의 제조

위에서 얻어진 1-(9-에틸카바졸-3-일)에탄온 (도 1의 (2)) 2.7 g (11.3 mmol), 2-아미노벤조페논(2-aminobenzophenone, 도 1의 (3)) 2.46 g (12.5 mmol), 디페닐포스페이트(diphenyl phosphate) 3.41 g (13.6 mmol), 메타크레졸 8.0 mL를 삼구 플라스크에 넣고, 질소 분위기에서 상온에서 20분 동안 교반 한 후 다시 12시간 환류하였다. 삼구 플라스크를 상온으로 냉각시킨 후, 메틸렌클로라이드(methylene chloride) 60 mL와 10% 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 첨가하고 유기층을 분리하였다. 얻어진 유기층은 증류수로 여러 번 세척한 후, 황산마그네슘을 이용하여 건조시킨 뒤 헥산과 에틸아세테이트를 이용하여 칼럼크로마토그래피 방법으로 분리하여 주리간드로 이리듬에 도입될 수 있는 9-에틸-3-(4-페닐퀴놀린-2-일)카바졸(9-ethyl-3-(4-phenylquinoline-2-yl)-carbazole, 도 1의 (4)) 3.5 g (수율 77%)를 얻었다. 얻어진 합성물에 대한 NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (ppm) 1.54-1.59 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 4.49-4.54 (q, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 7.23-7.82 (m, 11H, aromatic proton), 7.91-8.02 (m, 2H, aromatic proton), 8.23-8.42(m, 2H, aromatic proton), 8.97 (s, 1H, aromatic proton).

3) 염소-가교화 이합체(chloride-bridged dimer)의 제조

위에서 얻어진 9-에틸-3-(4-페닐퀴놀린-2-일)카바졸 300 mg (0.75 mmol)과 이리듐클로라이드수화물 264 mg ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (0.75 mol)을 2-에톡시에탄올 3.0 mL와 증류수 1.3 mL에 녹인 용액을 120°C에서 24시간 교반하였다. 이어서 교반된 용액을 상온으로 냉각시킨 후, 생성된 노란색 고체를 여과하고 물-에탄올(3:1)로 잘 세척하여 원하는 생성물인 염소-가교화 이합체(도 1의 (5)) 300 mg (수율 93%)를 얻었다. 얻어진 생성물의 녹는점은 213~215°C이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; δ 1.39 (m, 12H), 4.31 (m, 8H), 7.07-7.18 (m, 4H), 7.26-8.03 (m, 44H), 8.20 (m, 4H), 8.45 (m, 4H), 8.71 (m, 4H), 8.94 (m, 4H).

4) 에틸옥시에톡시피콜리닉산을 보조리간드로 갖는 이리듐 착화합물의 제조

위에서 얻어진 염소-가교화 이합체 100 mg (0.048 mmol), 4-클로로피콜리닉산 20mg (0.12 mmol), Na_2CO_3 15.5 mg (0.15 mmol)에 2-에톡시에탄올 1.5 mL를 가하여 30분간 교반한 후 20시간 환류하였다. 환류시킨 용액을 상온으로 냉각시킨 뒤 생성된 고체를 여과하고 물-에탄올(3:1)로 잘 세척하여 보조리간드로 아세틸아세톤이 도입된 이리듐 착화합물(도 1의 (6))을 얻었다. 이하, 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Et-CVz-PhQ) $_2\text{Ir}(\text{EO-pic})$ "로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 190~220°C이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; δ 0.67 (t, 3H), 0.95 (t, 3H), 1.17 (t, 3H), 3.58-3.93 (m, 8H), 4.23 (d, 2H), 6.33 (s, 1H), 6.78 (m, 1H), 7.01(s,1H), 7.11-7.52 (m, 10H), 7.56-7.81 (m, 14H), 7.91 (d, 1H), 8.04 (t, 2H), 8.15 (d, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.79 (s, 1H), 8.93 (d, 1H),

실시예 2 : 에틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 에틸옥시에톡시피콜리닉산-N-옥사이드의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 보조리간드로 4-클로로피콜리닉산 대신에 4-클로로피콜리닉산 N-옥사이드를 동일한 몰비로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차에 따라 에틸옥시피콜리닉산-N-옥사이드가 보조리간드로 도입된 이리듐 착화합물을 합성하였다. 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Et-CVz-PhQ)₂Ir(EO-pic-N-Oxide)"로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 185~210℃이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; δ 0.68 (t, 3H), 0.94 (t, 3H), 1.17 (t, 3H), 3.57-3.93 (m, 8H), 4.25 (d, 2H), 6.33 (s, 1H), 6.78 (m, 1H), 7.02(s,1H), 7.11-7.52 (m, 10H), 7.56-7.81 (m, 14H), 7.91 (d, 1H), 8.04 (t, 2H), 8.13 (d, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.95 (d, 1H),

실시예 3 : 에틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 디부틸아민피콜리닉산의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 보조리간드로 4-클로로피콜리닉산을 동일한 몰비로 사용하고 디부틸아민 12 ml 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차에 따라 디부틸아민피콜리닉산이 보조리간드로 도입된 이리듐 착화합물을 합성하였다. 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Et-CVz-PhQ)₂Ir(Bu₂N-pic)"로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 198~225 °C이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

¹H-NMR(CDC1₃); δ 0.68 (t, 3H), 0.95-1.01 (m, 9H), 1.17-1.54 (m, 8H), 3.57-3.83 (m, 8H), 6.33 (s, 1H), 6.78 (m, 1H), 7.02(s,1H), 7.11-7.52 (m, 10H), 7.56-7.81 (m, 14H), 7.91 (d, 1H), 8.04 (t, 2H), 8.13 (d, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.95 (d, 1H).

실시예 4 : 에틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 디부틸아민피콜리닉산 - N-옥사이드의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 보조리간드로 본 실시예에서는 보조리간드로 4-클로로피콜리닉산 대신에 4-클로로피콜리닉산 N-옥사이드를 동일한 몰비로 사용하고 디부틸아민 12 ml 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차에 따라 디부틸아민피콜리닉산-N-옥사이드가 보조리간드로 도입된 이리듐 착화합물을 합성하였다. 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Et-CVz-PhQ)₂Ir(Bu₂N-pic-N-oxide)"로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 200~220 °C이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; δ 0.69 (t, 3H), 0.96-1.01 (m, 9H), 1.15-1.54 (m, 8H), 3.57-3.83 (m, 8H), 6.33 (s, 1H), 6.78 (m, 1H), 7.03(s,1H), 7.10-7.52 (m, 10H), 7.56-7.81 (m, 14H), 7.91 (d, 1H), 8.05 (t, 2H), 8.14 (d, 1H), 8.29 (s, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.96 (d, 1H).

실시예 5 : 에틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 아미노프로필아민피콜리닉산의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 보조리간드는 4-클로로피콜리닉산을 동일한 몰비로 사용하고 1,3-디아미노프로판 12 ml 를 첨가 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차에 따라 아미노프로필아민피콜리닉산이 보조리간드로 도입된 이리듐 착화합물을 합성하였다. 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Et-CVz-PhQ)₂Ir(H₂N(CH₂)₃N-pic-N-oxide)"로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 193~235 °C이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; δ 0.68 (t, 3H), 0.95 (t, 3H), 1.76 (m, 2H), 2.0 (s, 2H), 2.64 (m, 2H), 3.25-3.87 (m, 6H), 6.33 (s, 1H), 6.78 (m, 1H), 7.02(s,1H), 7.11-7.52 (m, 10H), 7.56-7.81 (m, 14H), 7.91 (d, 1H), 8.04 (t, 2H), 8.07 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.95 (d, 1H)

실시예 6 : 에틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 아미노프로필아민피콜리닉

산-N-옥사이드의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 보조리간드로 4-클로로피콜리닉산 대신에 4-클로로피콜리닉산 N-옥사이드를 동일한 몰비로 사용하고 1,3-디아미노프로판 12 ml 를 첨가 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차에 따라 아미노프로필아민피콜리닉산-N-옥사이드가 보조리간드로 도입된 이리듐 착화합물을 합성하였다. 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Et-CVz-PhQ)₂Ir(H₂N(CH₂)₃N-pic-N-oxide)"로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 190~210 °C이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

¹H-NMR(CDCl₃); δ 0.68 (t, 3H), 0.94 (t, 3H), 1.76 (m, 2H), 2.0 (s, 2H), 2.64 (m, 2H), 3.30~3.87 (m, 6H), 6.33 (s, 1H), 6.78 (m, 1H), 7.02(s,1H), 7.11~7.52 (m, 10H), 7.56~7.81 (m, 14H), 7.92 (d, 1H), 8.03 (t, 2H), 8.07 (s, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.29 (s, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.94 (d, 1H)

실시예 7 : 옥틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 에틸옥시에톡시피콜리닉산의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 주리간드로 도입되는 카바졸을 갖는 출발 물질로서 에틸카바졸 대신에 옥틸카바졸을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차를 반복하여 이리듐 착화합물을 합성하였다.

1) 1-(9-옥틸카바졸-3-일)에탄온의 합성

출발 물질로서 옥틸카바졸 7.14 g(25.6 mmol)를 사용하여 실시예 1과 동일한 조건하에서 동일한 절차를 반복하여 1-(9-옥틸카바졸-3-일)에탄온 (1-(9-octylcarbazole-3-yl)ethanone(도 1의 (2)) 4.03 g (수율 49%)를 얻었으며, 얻어진 합성물에 대한 NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (ppm) 0.96 (t, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}$), 1.33-1.77 (m, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{N}$) 2.55 (s, 3H, CH_3CO), 3.85 (q, 2H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{N}$), 7.42-7.66 (m, 4H, aromatic proton), 8.23-8.29 (m, 2H, aromatic proton), 8.66 (s, 1H, aromatic proton).

2) 9-옥틸-3-(4-페닐퀴놀린-2-일)-카바졸의 합성

위에서 얻어진 1-(9-옥틸카바졸-3-일)-에탄온 3.6 g(11.3 mmol)을 사용하여 실시예 1과 동일한 조건하에서 동일한 절차를 반복하여 9-옥틸-3-(4-페닐퀴놀린-2-일)-카바졸(9-octyl-3-(4-phenylquinoline-2-yl)carbazole, 도 1의 (4)) 4.2 g (수율 77%)를 얻었으며, 얻어진 합성물에 대한 NMR 결과는 하기에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (ppm) 0.96 (t, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}$), 1.33-1.77 (m, 12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{N}$) 2.55 (s, 3H, CH_3CO), 3.85 (q, 2H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{N}$), 7.25-8.41 (m, 16H, aromatic proton), 8.95 (s, 1H, aromatic proton).

3) 염소-가교화 이합체의 합성

위에서 얻어진 9-옥틸-3-(4-페닐퀴놀린-2-일)-카바졸 300 mg (0.62 mmol)과

이리듐클로라이드수화물 ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 91.7 mg (0.26 mmol)을 2-에톡시에탄올 2.2 mL-증류수 0.8 mL에 용해시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차를 반복하여 염소 가교화 이합체(도 1의 (5)) 300 mg (수율 97%)를 얻었다. 생성된 염소-가교화 이합체의 녹는점은 151~153°C 이었으며, NMR 측정 결과가 하기에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; δ 0.70-1.21 (m, 52H), 1.82-2.02 (m, 8H), 4.21-4.22 (m, 8H), 5.39 (s, 8H), 6.86-7.99 (m, 32H), 8.13-8.19 (m, 8H), 8.51 (m, 8H), 8.79 (m, 4H), 9.08 (m, 4H).

4) 에틸옥시에톡시피콜리닉산을 보조리간드로 갖는 이리듐 착화합물의 합성

위에서 얻어진 염소-가교화 이합체 60 mg (0.025 mmol), 4-클로로피콜리닉산 10mg (0.06 mmol), Na_2CO_3 8 mg (0.08 mmol)에 2-에톡시에탄올 1 mL를 가하여 실시예 1과 동일한 절차를 반복하여 아세틸아세톤이 보조리간드로 도입된 이리듐 착화합물을 합성하였다. 이하, 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Octyl-CVz-PhQ) $_2\text{Ir}(\text{EO-pic})$ "로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 83~85°C 이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

$^1\text{H-NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$; δ 0.80-0.86 (m, 6H), 1.09-1.59(m, 23H), 1.90 (t, 4H, $J=6.81$), 3.42-4.34 (m, 10H), 6.54 (s, 1H), 7.10(d, 2H, $J=8.11$), 7.69-7.98 (m, 22H), 8.21-8.22 (m, 3H), 8.28 (d, 2H, $J=8.38$), 8.38 (d, 2H, $J=8.42$), 8.60 (s, 1H), 8.68 (d, 1H, $J=8.36$), 8.94 (s, 1H).

실시예 8 : 옥틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 에틸옥시에톡시피콜리닉산-N-옥사이드의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 보조리간드로서 4-클로로피콜리닉산-N-옥사이드를 도입한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 조건과 절차를 반복하여 이리듐 착화합물을 합성하였다. 상기 실시예 3의 과정을 통하여 중간에 생성된 염소-가교화 이합체(도 1의 (5)) 80 mg (0.034 mmol), 4-클로로피콜리닉산-N-옥사이드 15.6 mg (0.09 mmol)에 2-에톡시에탄올 1 mL를 가한 후 20시간 환류하였다. 환류시킨 용액을 상온으로 냉각시킨 후 생성된 고체를 여과하고 물-에탄올(3:1)로 잘 세척하여 보조리간드로 피콜리닉산이 도입된 이리듐 착화합물 35 mg (수율 75%)을 얻었다. 이하, 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Octyl-CVz-PhQ)₂Ir(EO-pic-N-Oxide)"로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 145~147℃이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃); δ 0.80-0.86 (m, 6H), 1.09-1.59(m, 23H), 1.90 (t, 4H, J=6.81), 3.42-4.34 (m, 10H), 6.35 (s, 1H), 6.79 (m, 1H), 7.02(s,1H), 7.11-7.52 (m, 10H), 7.56-7.81 (m, 14H), 7.91 (d, 1H), 8.07 (t, 2H), 8.13 (d, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.92 (d, 1H).

실시예 9 : 옥틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 디부틸아민피콜리닉산의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 보조리간드로 4-클로로피콜리닉산을 동일한 몰비로 사용하

고 디부틸아민 12 ml 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차에 따라 디부틸아미노피콜리닉산이 보조리간드로 도입된 이리듐 착화합물을 합성하였다. 이하, 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Octyl-CVz-PhQ)₂Ir(Bu₂N-pic)"로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 145~147°C이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃); δ 0.80-0.86 (m, 6H), 0.96 (t, 6H), 1.09-1.59(m, 32H), 3.49-4.44 (m, 8H), 6.35 (s, 1H), 6.79 (m, 1H), 7.02(s,1H), 7.11-7.52 (m, 10H), 7.56-7.81 (m, 14H), 7.91 (d, 1H), 8.08 (t, 2H), 8.13 (d, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.93 (d, 1H).

실시예 10 : 옥틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 디부틸아민피콜리닉산-N-옥사이드의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 보조리간드로 4-클로로피콜리닉산-N-옥사이드를 동일한 물비로 사용하고 디부틸아민 12 ml 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차에 따라 디부틸아민피콜리닉산-N-옥사이드가 보조리간드로 도입된 이리듐 착화합물을 합성하였다. 이하, 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Octyl-CVz-PhQ)₂Ir(Bu₂N-pic)"로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 145~147°C이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃); δ 0.80-0.85 (m, 6H), 0.94 (t, 6H), 1.09-1.59(m, 32H), 3.49-4.44 (m, 8H), 6.35 (s, 1H), 6.77 (m, 1H), 7.01(s,1H), 7.11-7.52

(m, 10H), 7.56-7.81 (m, 14H), 7.91 (d, 1H), 8.09 (t, 2H), 8.12 (d, 1H), 8.29 (s, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 8.92 (d, 1H).

실시예 11 : 옥틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 아미노프로필아민피콜리닉산의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 보조리간드는 4-클로로피콜리닉산을 동일한 몰비로 사용하고 1,3-디아미노프로판 12 ml 를 첨가 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차에 따라 아미노프로필아민피콜리닉산이 보조리간드로 도입된 이리듐 착화합물을 합성하였다. 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Octyl-CVz-PhQ)₂Ir(H₂N(CH₂)₃N-pic)"로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 153~160 °C이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃); δ 0.80-0.86 (m, 6H), 1.15-1.79(m, 26H), 2.0 (s, 2H), 2.62 (m, 2H), 3.25-4.12 (m, 6H), 6.35 (s, 1H), 6.79 (m, 1H), 7.02(s,1H), 7.11-7.52 (m, 10H), 7.56-7.81 (m, 14H), 7.91 (d, 1H), 8.08 (m, 3H), 8.13 (d, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.93 (d, 1H).

실시예 12 : 옥틸카바졸-페닐퀴놀린의 주리간드와 아미노프로필아민피콜리닉산-N-옥사이드의 보조리간드를 갖는 이리듐 착화합물의 합성

본 실시예에서는 보조리간드는 4-클로로피콜리닉산-N-옥사이드를 동일한 몰비로 사용하고 1,3-디아미노프로판 12 ml 를 첨가 한 것을 제외하고는 실시예 1과

동일한 절차에 따라 아미노프로필아민피콜리닉산-N-옥사이드가 보조리간드로 도입된 이리듐 착화합물을 합성하였다. 본 실시예를 통하여 얻어진 이리듐 착화합물은 "(Octyl-CVz-PhQ)₂Ir(H₂N(CH₂)₃N-pic)"로 약칭한다. 본 실시예에 따라 얻어진 이리듐 착화합물의 녹는점은 153~160 °C이었으며, NMR 결과가 하기에 표시되어 있다.

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃); δ 0.80-0.86 (m, 6H), 1.15-1.79(m, 26H), 2.0 (s, 2H), 2.63 (m, 2H), 3.25-4.10 (m, 6H), 6.34 (s, 1H), 6.79 (m, 1H), 7.02(s,1H), 7.11-7.55 (m, 10H), 7.56-7.84 (m, 14H), 7.92 (d, 1H), 8.05 (m, 3H), 8.13 (d, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.67 (s, 1H), 8.79 (s, 1H), 8.92 (d, 1H).

실시예 13 : 이리듐 착화합물의 흡수 스펙트럼 측정

본 실시예에서는 상기 실시예 2의 과정을 통하여 합성된 가용성 치환기가 보조리간드에 도입된 용액공정용 이리듐 착화합물인 (Et-CVz-PhQ)₂Ir(EO-pic-N-Oxide)와 가용성 치환기가 보조리간드에 도입되지 않은 (Et-CVz-PhQ)₂Ir(pic-N-Oxide) 발광재료를 클로로포름에 용해시킨 상태에서 Shimadzu UV-3100 spectrometer를 사용하여 UV-visible 흡수스펙트럼을 측정하였다.

도 3은 실시예 2에서 합성된 이리듐 착화합물인 (Et-CVz-PhQ)₂Ir(EO-pic-N-Oxide)와 (Et-CVz-PhQ)₂Ir(pic-N-Oxide) 발광재료에 대한 UV-visible 흡수 스펙트럼 측정 결과를 도시한 그래프이다. 본 발명에 따라 합성된 이리듐 착화합물의 UV 흡수 피크를 살펴보면, 약 247, 298 nm의 파장에서는 페닐퀴놀린과 카바졸 유도체의 전이현상이 일어나며, 파장 약 371-571 nm에서는 단일항과

삼중항의 중심금속-리간드간의 전하전달 상태가 일어남을 알 수 있다. 즉 용액공정 용으로 합성되어진 적색의 이리듐 착화합물인 $(\text{Et-CVz-PhQ})_2\text{Ir}(\text{EO-pic-N-Oxide})$ 은 기존의 적색의 이리듐 착화합물인 $(\text{Et-CVz-PhQ})_2\text{Ir}(\text{pic-N-Oxide})$ 와 동일한 흡수스펙트럼을 나타내고 있다.

실시에 14 : 이리듐 착화합물의 용액 상태에서의 photoluminescence (PL)

측정

본 실시예에서는 상기 실시예 2의 과정을 통하여 합성된 가용성 치환기가 보조리간드에 도입된 용액공정용 이리듐 착화합물인 $(\text{Et-CVz-PhQ})_2\text{Ir}(\text{EO-pic-N-Oxide})$ 와 가용성 치환기가 보조리간드에 도입되지 않은 $(\text{Et-CVz-PhQ})_2\text{Ir}(\text{pic-N-Oxide})$ 발광재료를 클로로포름에 용해시킨 상태에서 Hitachi F-4500으로 PL을 측정하였다. 각각의 이리듐계 발광재료에서 측정된 UV 최대 흡수파장을 여기파장으로 하여 PL을 측정하였다. 도 4는 실시예 2에서 합성된 이리듐 착화합물인 $(\text{Et-CVz-PhQ})_2\text{Ir}(\text{EO-pic-N-Oxide})$ 와 $(\text{Et-CVz-PhQ})_2\text{Ir}(\text{pic-N-Oxide})$ 발광재료에 대한 PL 측정 결과를 그래프로 도시하고 있다. 도시된 것과 같이, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이리듐 착화합물은 대략 595nm에서 최대의 발광 피크가 형성되어 순수한 적색의 발광색을 나타냄을 알 수 있다. 즉 용액공정용으로 합성되어진 적색의 이리듐 착화합물인 $(\text{Et-CVz-PhQ})_2\text{Ir}(\text{EO-pic-N-Oxide})$ 은 기존의 적색의 이리듐 착화합물인 $(\text{Et-CVz-PhQ})_2\text{Ir}(\text{pic-N-Oxide})$ 와 동일한 광발광 스펙트럼을 나타내고 있다.

비교실시예 : Ir(btp)₂(acac)을 도판트로 사용하여 제조된 적색 발광의 인광
계 유기전기 발광소자의 물리적 성질 측정

본 실시예에서는 미합중국 특허 제 7,250,512호에 개시되어 있는 Ir(btp)₂(acac) (Iridium (III) bis(2-(2'-benzothienyl)pyridinato-N,C2)(acetylacetonate)을 발광층의 도판트로 사용한 유기전계발광소자를 대상으로 EL 강도를 측정하였고, 그 측정 결과는 도 5에 도시되어 있다. 도시된 것과 같이 종래 적색 발광의 인광계 화합물로 보고된 Ir(btp)₂(acac)은 약 620nm에서 최대 발광 피크를 나타내고 있으며 675 nm에서 발광 피크를 나타냄으로 인해서 적색 발광 특성 및 색순도에 있어서 본 발명에 따라 합성된 이리듐 착화합물에 비하여 미진하다는 점을 확인하였다.

상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 기초하여 본 발명을 기술하였으나, 이는 어디까지나 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 결코 아니다. 오히려, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상술한 실시예를 참고하여 다양한 변형과 변경을 용이하게 추고할 수 있을 것이다. 그러나 그와 같은 변형과 변경은 본 발명의 기본 정신을 훼손하지 아니하는 범위 내에서 본 발명의 권리범위에 속한다는 사실은 후술하는 청구의 범위를 통하여 분명해질 것이다.

【청구의 범위】

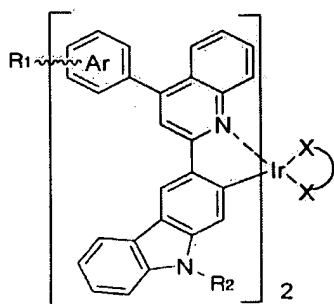
【청구항 1】

카바졸 유도체 및 방향족 퀴놀론 유도체가 주리간드로 도입된 용액공정용 이리듐 착화합물.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 이리듐 착화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 용액공정용 이리듐 착화합물.

화학식 1

화학식 1에서, Ar은 방향족 고리; R₁은 수소, 알킬기(탄소수 1~20), 알콕시기(탄소수 1~20), 시아나이드기, 니트로기, 할로젠, 또는 카바졸기; R₂는 수소 또는

탄소수 1~20의 알킬기; 는 4-알콕시피콜리닉산, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉

산, 4-알킬아민피콜리닉산, 4-아릴아민피콜리닉산, 4-아미노알킬아민피콜리닉산, 4-알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬옥시알콕시피콜리닉산-N-옥사이드, 4-알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아릴아민피콜리닉산-N-옥사이드, 4-아미노알킬아민피콜리닉산-N-옥사이드이다.

【청구항 3】

제 2항에 있어서,

상기 Ar은 페닐기, 나프탈렌기, 카바졸기, 플루오레닐기에서 선택되는 방향족 고리인 것을 특징으로 하는 용액공정용 이리듬 착화합물.

【청구항 4】

제 2항에 있어서,

상기 R₁은 탄소수 1~20의 메틸기, 탄소수 1~20의 메톡시기인 것을 특징으로 하는 용액공정용 이리듬 착화합물.

【청구항 5】

제 2항에 있어서,

상기 R₁에 치환된 할로젠은 불소 또는 염소를 포함하는 용액공정용 이리듬 착화합물.

【청구항 6】

제 1항 내지 제 5항 중 어느 하나의 항에 기재되어 있는 용액공정용 이리듐 착화합물이 발광층에 포함되어 있는 유기전계발광소자.

【청구항 7】

제 6항에 있어서,

상기 유기전계발광소자는 제 1 전극과, 상기 제 1 전극과 대향적으로 형성된 제 2 전극을 포함하며, 상기 발광층은 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

【청구항 8】

제 7항에 있어서,

상기 제 1 전극과 발광층 사이로 정공주입층 및 정공전달층을, 상기 발광층과 제 2 전극 사이로 전자전달층 및 전자전달층을 더욱 포함하는 유기전계발광소자.

【청구항 9】

제 6항에 있어서,

상기 용액공정용 이리듐 착화합물은 상기 발광층의 도판트로 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

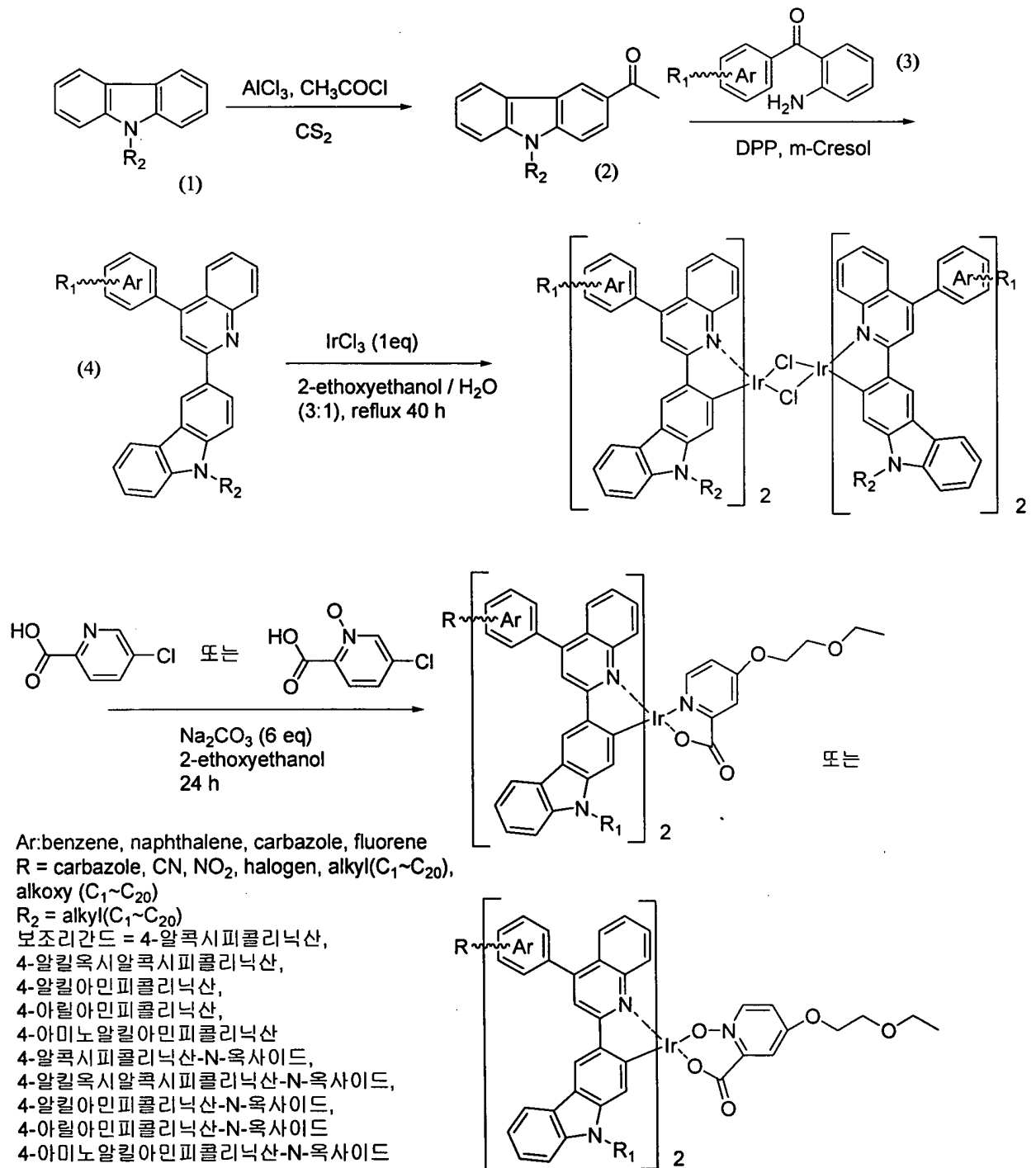
【청구항 10】

제 6항에 있어서,

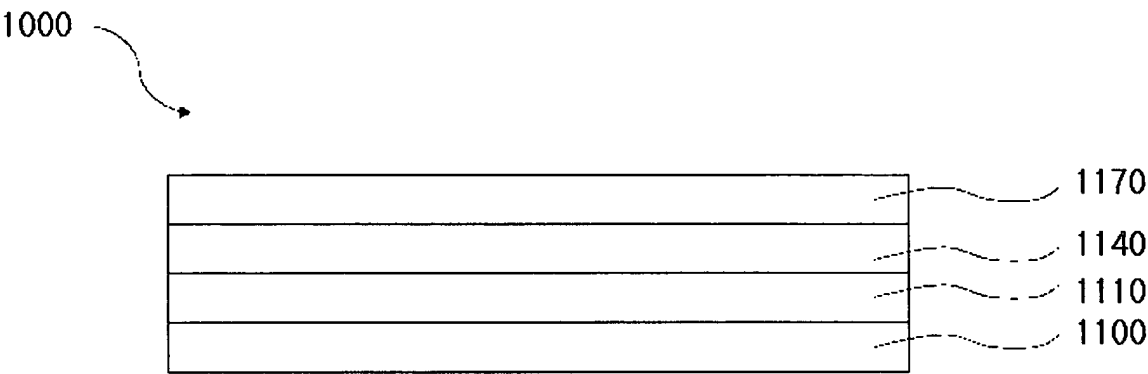
상기 용액공정용 이리듐 착화합물은 상기 발광층 총량을 기준으로 3~20 중량%의 농도로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

1/4
【도면】

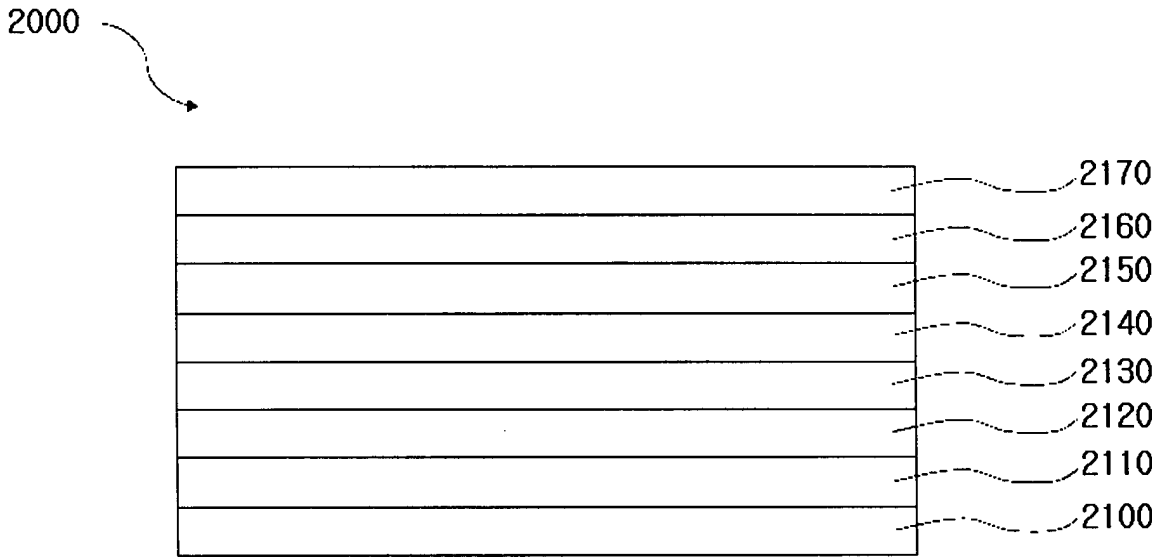
【도 1】



【도 2】

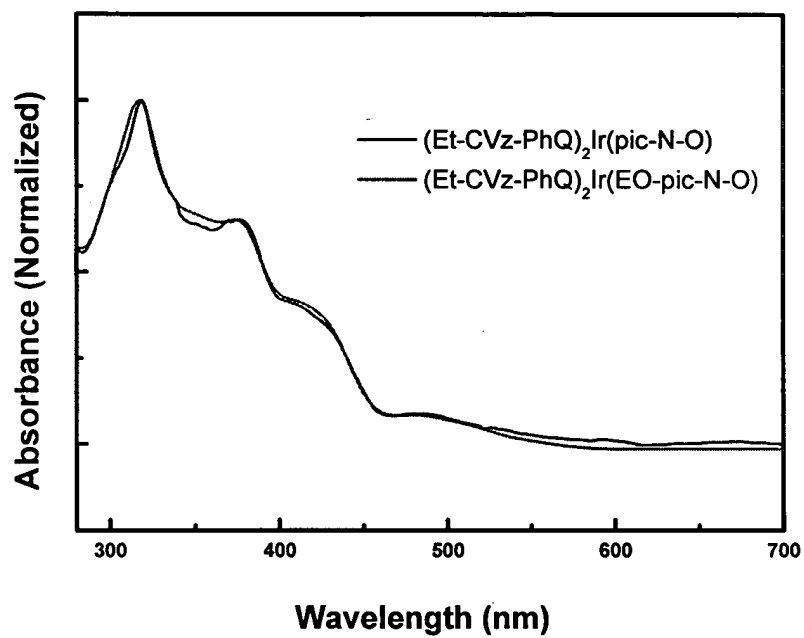


【도 3】

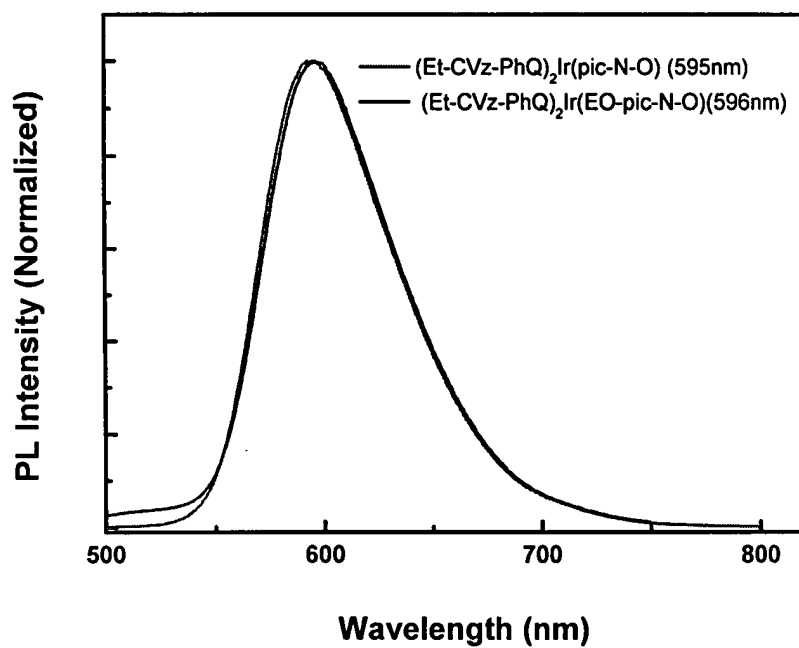


3/4

【도 4】

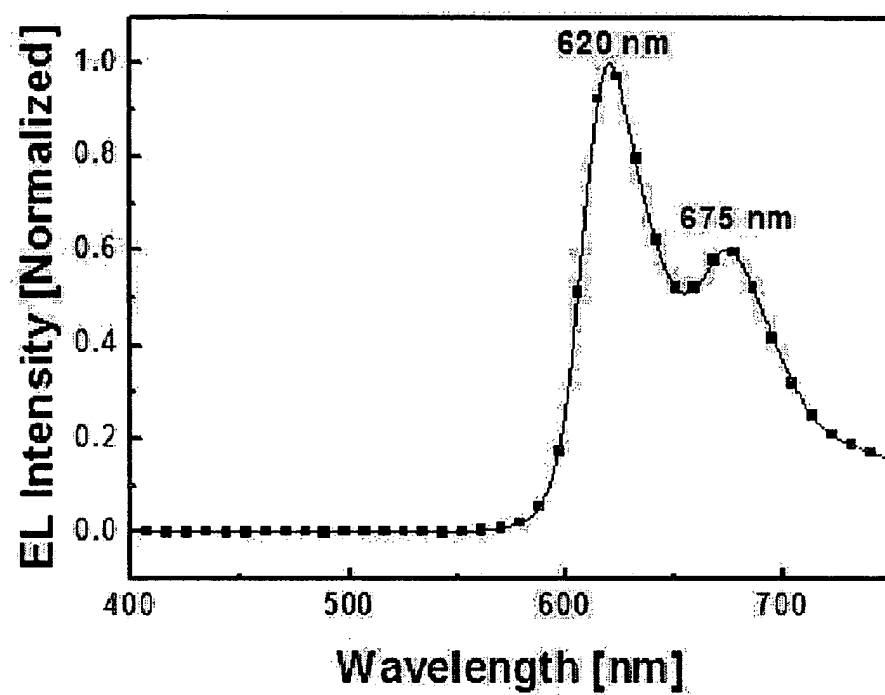


【도 5】



4/4

【도 6】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/004660**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09K 11/06(2006.01)i, C07F 15/00(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)

C09K 11/06; C07F 17/02; C07F 15/00; C07D 213/89

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: iridium complex, picolinic acid, carbazole, quinolin, organic electroluminescence device, OLED

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2008-0044154 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 20 May 2008 See claims 1-10, abstract, figure 1.	1-10
A	WO 2007-042474 A2 (SOLVAY) 19 April 2007 See the claims and abstract.	1-10
A	KR 10-2009-0111042 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 26 October 2009 See the claims and abstract.	1-10
A	KR 10-2008-0057377 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 25 June 2008 See the claims and abstract.	1-10
E	KR 10-2010-0110959 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY TECHNOLOGY HOLDINGS CO., LTD.) 14 October 2010 See the claims and abstract.	1-10



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

27 APRIL 2011 (27.04.2011)

Date of mailing of the international search report

27 APRIL 2011 (27.04.2011)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 139 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/KR2010/004660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0044154 A	20.05.2008	KR 10-0936140 B1	12.01.2010
WO 2007-042474 A2	19.04.2007	CA 2624927 A1	19.04.2007
		CN 101287810 A	15.10.2008
		EP 1772507 A1	11.04.2007
		EP 1934302 A2	25.06.2008
		JP 2009-511655 A	19.03.2009
		KR 10-2008-0066672 A	16.07.2008
		US 2009-0200920 A1	13.08.2009
		WO 2007-042474 A3	10.01.2008
KR 10-2009-0111042 A	26.10.2009	WO 2009-131299 A1	29.10.2009
KR 10-2008-0057377 A	25.06.2008	NONE	
KR 10-2010-0110959 A	14.10.2010	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 11/06(2006.01)i, C07F 15/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 11/06; C07F 17/02; C07F 15/00; C07D 213/89 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: 이리듐 착화합물, 피콜리닉산, 카바졸, 퀴놀린, 유기전계발광소자, OLED																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2008-0044154 A (부산대학교 산학협력단) 2008.05.20 청구항 1-10, 요약, 도1 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2007-042474 A2 (SOLVAY) 2007.04.19 청구항 및 요약 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2009-0111042 A (부산대학교 산학협력단) 2009.10.26 청구항 및 요약 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2008-0057377 A (부산대학교 산학협력단) 2008.06.25 청구항 및 요약 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>KR 10-2010-0110959 A (부산대학교기술지주주식회사) 2010.10.14 청구항 및 요약 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2008-0044154 A (부산대학교 산학협력단) 2008.05.20 청구항 1-10, 요약, 도1 참조.	1-10	A	WO 2007-042474 A2 (SOLVAY) 2007.04.19 청구항 및 요약 참조.	1-10	A	KR 10-2009-0111042 A (부산대학교 산학협력단) 2009.10.26 청구항 및 요약 참조.	1-10	A	KR 10-2008-0057377 A (부산대학교 산학협력단) 2008.06.25 청구항 및 요약 참조.	1-10	E	KR 10-2010-0110959 A (부산대학교기술지주주식회사) 2010.10.14 청구항 및 요약 참조.	1-10
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
X	KR 10-2008-0044154 A (부산대학교 산학협력단) 2008.05.20 청구항 1-10, 요약, 도1 참조.	1-10																		
A	WO 2007-042474 A2 (SOLVAY) 2007.04.19 청구항 및 요약 참조.	1-10																		
A	KR 10-2009-0111042 A (부산대학교 산학협력단) 2009.10.26 청구항 및 요약 참조.	1-10																		
A	KR 10-2008-0057377 A (부산대학교 산학협력단) 2008.06.25 청구항 및 요약 참조.	1-10																		
E	KR 10-2010-0110959 A (부산대학교기술지주주식회사) 2010.10.14 청구항 및 요약 참조.	1-10																		
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2011년 04월 27일 (27.04.2011)		국제조사보고서 발송일 2011년 04월 27일 (27.04.2011)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 오세주 전화번호 82-42-481-5596 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0044154 A	2008.05.20	KR 10-0936140 B1	2010.01.12
WO 2007-042474 A2	2007.04.19	CA 2624927 A1	2007.04.19
		CN 101287810 A	2008.10.15
		EP 1772507 A1	2007.04.11
		EP 1934302 A2	2008.06.25
		JP 2009-511655 A	2009.03.19
		KR 10-2008-0066672 A	2008.07.16
		US 2009-0200920 A1	2009.08.13
		WO 2007-042474 A3	2008.01.10
KR 10-2009-0111042 A	2009.10.26	WO 2009-131299 A1	2009.10.29
KR 10-2008-0057377 A	2008.06.25	없음	
KR 10-2010-0110959 A	2010.10.14	없음	