

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0078472
(43) 공개일자 2005년08월05일

(21) 출원번호 10-2004-0006592
(22) 출원일자 2004년02월02일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 이석중
경기도수원시권선구권선동1305번지대우아파트324-104
양승각
경기도수원시팔달구영통동황골마을주공아파트142동103호
김희연
경기도용인시기홍읍공세리428-5
김영국
경기도수원시팔달구영통동1019-23403호
황석환
경기도수원시팔달구매포동693번지현대1차아이파트104-1701
신대엽
경기도수원시팔달구우만1동528-2102호
도영락
서울특별시종로구무악동현대아파트108동501호
정동현
경기도수원시팔달구우만동300번지주공아파트401-906

(74) 대리인 리엔목특허법인
이해영

심사청구 : 있음

(54) 이리듐 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 청색 인광 재료인 이리듐 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 상기 이리듐 화합물을 이용하여 발광층과 같은 유기막을 이용하면 색순도, 소비전력 특성이 우수하고 짙은 청색 발광이 가능한 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이고,

도 2, 도 7, 도 12 및 도 17은 각각 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전계 발광(electroluminescence: EL) 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 3, 도 8, 도 13 및 도 18은 각각 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압에 따른 휘도 변화를 나타낸 도면이고,

도 4, 도 9, 도 14 및 도 19는 각각 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압에 따른 전류밀도 변화를 나타낸 도면이고,

도 5, 도 10, 도 15 및 도 20은 각각 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 휘도에 따른 전류효율 변화를 나타낸 도면이고,

도 6, 도 11, 도 16, 도 21, 도 22, 도 23 및 도 24는 각각 본 발명에 따른 화합물 (19), 화합물 (33), 화합물 (136)의 메리디오날 구조, 화합물 (136)의 페이셜 구조, 화합물 (138)의 메리디오날 구조, 화합물 (138)의 페이셜 구조 및 화합물 (142)의 광발광 (photoluminescence: PL) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 이리듐 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 Ir을 포함하는 유기 금속 화합물 형태의 유기 전계 발광용 청색 인광 화합물 및 그 제조 방법과 그를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

일반적인 유기 EL소자는 기관 상부에 애노드가 형성되어있고, 이 애노드 상부에 홀 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 홀 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기화합물로 이루어진 유기 박막들이다.

상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 EL소자의 구동 원리는 다음과 같다.

상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 홀은 홀 수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자수송층을 경유하여 발광층에 주입되고 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다. 이때 여기상태가 일중항 여기상태 (차후 S1으로 언급)를 통하여 기저상태 (차후 S0으로 언급)로 떨어지면서 발광하는 것을 형광이라고 하며, 삼중항 여기상태 (차후 T1으로 언급)를 통하여 기저상태 (차후 S0으로 언급)로 떨어지면서 발광하는 것을 인광이라고 한다. 형광의 경우 일중항 여기상태의 확률이 25% (삼중항 상태 75%)이며 발광 효율의 한계가 있는 반면에 인광을 사용하면 삼중항 75%와 일중항 여기상태 25%까지 이용할 수 있으므로 이론적으로는 내부 양자 효율 100%까지 가능하다.

삼중항을 이용한 발광 재료로는 프린스턴 대학, 남캘리포니아 대학등에서 Iridium, platinum 금속 화합물을 이용한 여러 인광 재료들이 발표되고 있다 [Sergey Lamansky etc. *Inorg. Chem.*, 40, 1704-1711, 2001 and *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4304-4312, 2001]. 청색 발광 재료는 (4,6-F2ppy)2Irpic [Chihaya Adachi etc. *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2082-2084, 2001] 이나 불소화된 ppy 리간드 구조를 기본으로 하는 Ir 화합물 [Vladimir V. Grushin etc. *Chem. Commun.*, 1494-1495, 2001]이 개발되었으나, (4,6-F2ppy)2Irpic의 경우 발광 색이 sky blue 영역이고 특히 shoulder peak이 매우 커서 색순도 y값이 커지는 단점 등을 보이는 경향이 있다. 또한 청색 재료에 적합한 host 물질의 부재 등으로 인하여 적색, 녹색 인광 재료에 비해 매우 낮은 효율 및 수명이 문제되고 있어 질은 발광의 특성을 갖는 고효율, 장수명 청색 인광 재료의 개발이 매우 시급한 상황이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

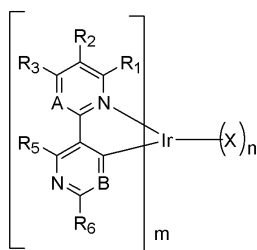
본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 감안하여 기존 청색 발광 물질이 가지고 있는 문제점을 분석하여 고색순도, 저소비 전력이 가능한 질은 청색 인광 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 청색 인광 발광 화합물질로서 발색 재료 또는 도판트 재료로서 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



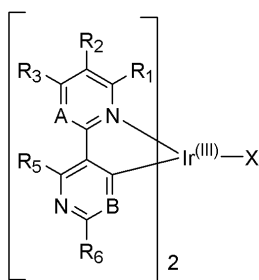
상기식 중, A는 $-C(R_4)-$ 또는 $-N-$ 이며, B는 $-C(R_7)-$ 또는 $-N-$ 이며, $R_1 \sim R_7$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C20 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7-C20 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C20 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C7-C20 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C20 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C6-C20 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C2-C20 헤테로 고리기이며, $R_1 \sim R_4$ 중 선택된 두개 이상의 치환기, R_4 와 R_5 , R_4 와 R_6 은 서로 연결되어 포화된 또는 불포화된 탄소 고리, 포화된 또는 불포화된 헤테로 고리를 형성하며, 상기 X는 일가 음이온성 2자리 리간드이며, m은 2 또는 3이고, n은 0 또는 1이며, m과 n의 합은 3이다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극사이에 형성된 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 이리듐 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

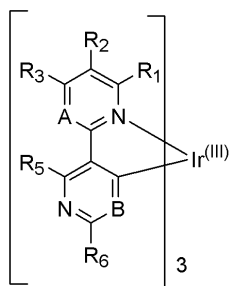
이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 이리듐 화합물을 제공하며, 이 화합물은 m과 n의 조합에 따라 하기 화학식 2 또는 3의 청색 인광 화합물로 구분 가능하다.

[화학식 2]



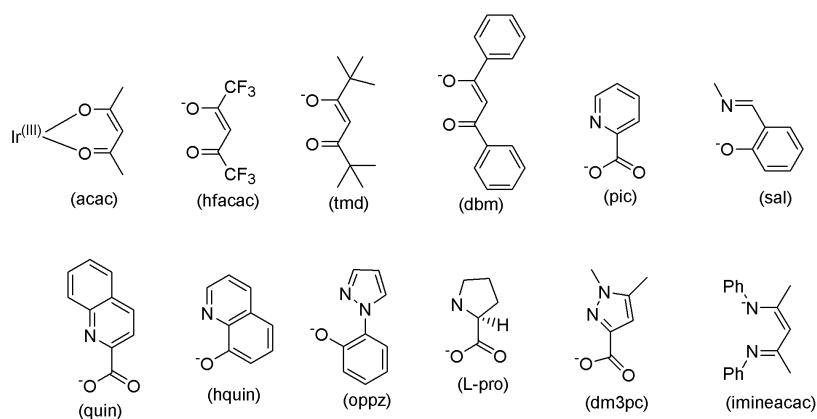
[화학식 3]



상기식중, A, B, R₁-R₇ 및 X는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

상기 화학식 1 내지 3에서 X는 특히 일가 음이온성 2자리 리간드(monoanionic, bidentate) 형태를 가지며, 하기 화학식 4로 표시되는 아세틸아세토네이트(acetylacetonate: acac), 헥사플루오로아세토네이트(hexafluoroacetylacetonate: hfacac), 피콜리네이트(picolinate : pic), 살리실 아닐리드(salicylanilide :sal), 퀴놀린 카르복실레이트(quinolinecarboxylate: quin), 8-하이드록시퀴놀레네이트(8-hydroxyquinolate: hquin), L-프롤린(L-proline: L-pro), 1,5-디메틸-3-피라졸카르복실레이트(1,5-dimethyl-3-pyrazole carboxylate: dm3pc), 이민아세틸아세토네이트(imineacetylacetonate :imineacac), 디벤조일메탄(dibenzoylmethane: dbm), 테트라메틸헵타디오네이트(tetramethyl heptandionate: tmd), 1-(2-하이드록시페닐) 피라졸레이트(1-(2-hydroxyphenyl) pyrazolate: oppz), 페닐피라졸(phenylpyrazole, ppz)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[화학식 4]



특히 상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물은 A가 -C(R₄)- 또는 -N-이고 R₁, R₂, R₄가 모두 수소이고, R₃은 수소, 메틸기, 메톡시기, 이소프로필기, 페닐옥시기, 벤질옥시기, 디메틸아미노기, 디페닐아미노기, 피롤리딘기, 페닐기 중에서 선택된 전자 주개 그룹(Electron donating group)이며, B가 -C(R₇)- 또는 -N-이고, R₅, R₆, R₇은 서로 독립적으로 수소, 불소, 시아노기, 니트로기, 불소 또는 트리플루오로 메틸기가 치환된 벤젠, 트리플루오로 메틸기 중에서 선택된 전자 당김 그룹(Electron withdrawing group)이고,

X가 아세틸 아세토네이트(acetylacetonate: acac), 헥사플루오로 아세토네이트(hexafluoroacetylacetonate: hfacac), 피콜리네이트(picolinate : pic), 살리실아닐리드(salicylanilide :sal), 퀴놀린카르복실레이트(quinoline carboxylate: quin), 8-하이드록시퀴놀레네이트(8-hydroxyquinolate: hquin), L-프롤린(L-proline: L-pro), 1,5-디메틸-3-피라졸카르복실레이트(1,5-dimethyl-3-pyrazolecarboxylate: dm3pc), 이민아세틸아세토네이트(imineacetylacetonate :imineacac), 디벤조일메탄(dibenzoylmethane: dbm), 테트라메틸헵타디오네이트(tetramethyl heptandionate: tmd), 1-(2-하이드록시페닐) 피라졸레이트(1-(2-hydroxyphenyl) pyrazolate: oppz), 페닐피라졸(phenylpyrazole, ppz)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

상기 화학식 1 내지 3에서, A가 $-C(R_4)-$ 또는 $-N-$ 이고 R_1, R_2, R_4 가 수소일 경우 R_3 는 수소, 메틸기, 메톡시기, 이소프로필기, 페닐옥시기, 벤질옥시기, 디메틸아미노기, 디페닐아미노기, 피롤리딘기, 페닐기중에서 선택된 전자주기기 (Electron donating group)이며, B는 $-C(R_7)-$ 또는 $-N-$ 이고, R_5, R_6, R_7 은 수소, 불소, 시아노기, 니트로기, 불소 또는 트리플루오로메틸이 치환된 벤젠, 트리플루오로 메틸이 치환된 벤젠, 트리플루오로 메틸기중에서 선택된 전자 당기기 (Electron withdrawing group)를 형성할 수 있다.

이하에서, 본 발명의 신규한 화합물의 대표 예 화합물 (19), 화합물 (33), 화합물 (136), 화합물 (138), 화합물 (142)에 대한 실시예를 예시하지만, 본 발명이 이들 대표 예로 한정되는 것은 아니다. 하기 표 1 및 2는 각각 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물에 대한 구체적인 화합물 예를 나타낸 것이다.

상기 화학식 2과 화학식 3의 화합물은 색순도와 발광 효율이 우수한 청색 인광 발광 화합 물질로서 발광 재료 또는 도판트 재료로서 매우 유용하다.

표 1.

화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	X
1	C	C	H	H	H	H	F	H	H	acac
2	C	C	H	H	H	H	F	F	H	acac
3	C	C	H	H	H	H	F	F	CN	acac
4	C	C	H	H	Methyl	H	F	H	H	acac
5	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	H	acac
6	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	CN	acac
7	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	H	H	acac
8	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	F	H	acac
9	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	H	H	acac
10	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	F	H	acac
11	C	C	H	H	Phenyl	H	F	H	H	acac
12	C	C	H	H	Phenyl	H	F	F	H	acac
13	C	C	H	H	CH3O	H	F	H	H	acac
14	C	C	H	H	CH3O	H	F	F	H	acac
15	C	C	H	H	H	H	F	H	H	pic
16	C	C	H	H	H	H	F	F	H	pic
17	C	C	H	H	H	H	F	F	CN	pic
18	C	C	H	H	Methyl	H	F	H	H	pic
19	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	H	pic
20	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	CN	pic
21	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	H	H	pic
22	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	F	H	pic
23	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	H	H	pic
24	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	F	H	Pic
25	C	C	H	H	Phenyl	H	F	H	H	Pic
26	C	C	H	H	Phenyl	H	F	F	H	Pic
27	C	C	H	H	CH3O	H	F	H	H	Pic
28	C	C	H	H	CH3O	H	F	F	H	Pic

화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	X
29	C	C	H	H	H	H	F	H	H	dm3pc
30	C	C	H	H	H	H	F	F	H	dm3pc
31	C	C	H	H	H	H	F	F	CN	dm3pc
32	C	C	H	H	Methyl	H	F	H	H	dm3pc
33	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	H	dm3pc

34	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	CN	dm3pc
35	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	H	H	dm3pc
36	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	F	H	dm3pc
37	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	H	H	dm3pc
38	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	F	H	dm3pc
39	C	C	H	H	Phenyl	H	F	H	H	dm3pc
40	C	C	H	H	Phenyl	H	F	F	H	dm3pc
41	C	C	H	H	CH30	H	F	H	H	dm3pc
42	C	C	H	H	CH30	H	F	F	H	dm2pc
43	C	C	H	H	H	H	F	H	H	ppz
44	C	C	H	H	H	H	F	F	H	ppz
45	C	C	H	H	H	H	F	F	CN	ppz
46	C	C	H	H	Methyl	H	F	H	H	ppz
47	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	H	ppz
48	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	CN	ppz
49	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	H	H	ppz
50	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	F	H	ppz
51	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	H	H	ppz
52	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	F	H	ppz
53	C	C	H	H	Phenyl	H	F	H	H	ppz
54	C	C	H	H	Phenyl	H	F	F	H	ppz
55	C	C	H	H	CH30	H	F	H	H	ppz
56	C	C	H	H	CH30	H	F	F	H	ppz

화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R4	R5	R6	X
57	C	N	H	H	H	H	F	H	acac
58	C	N	H	H	H	H	H	F	acac
59	C	N	H	H	H	H	F	F	acac
60	C	N	H	H	Methyl	H	F	H	acac
61	C	N	H	H	Methyl	H	H	F	acac
62	C	N	H	H	Methyl	H	F	F	acac
63	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	H	acac
64	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	F	acac
65	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	H	acac
66	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	F	acac
67	C	N	H	H	Phenyl	H	F	H	acac
68	C	N	H	H	Phenyl	H	F	F	acac
69	C	N	H	H	CH30	H	F	H	acac
70	C	N	H	H	CH30	H	F	F	acac
71	C	N	H	H	H	H	F	H	pic
72	C	N	H	H	H	H	F	F	pic
73	C	N	H	H	H	H	F	H	pic
74	C	N	H	H	Methyl	H	F	F	pic
75	C	N	H	H	Methyl	H	F	H	pic
76	C	N	H	H	Methyl	H	F	F	pic
77	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	H	pic
78	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	F	pic
79	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	H	pic
80	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	F	pic
81	C	N	H	H	Phenyl	H	F	H	pic
82	C	N	H	H	Phenyl	H	F	F	pic
83	C	N	H	H	CH30	H	F	H	pic
84	C	N	H	H	CH30	H	F	F	pic

화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R4	R5	R6	X
85	C	N	H	H	H	H	F	H	dm3pc
86	C	N	H	H	H	H	H	F	dm3pc
87	C	N	H	H	H	H	F	F	dm3pc
88	C	N	H	H	Methyl	H	F	H	dm3pc
89	C	N	H	H	Methyl	H	H	F	dm3pc
90	C	N	H	H	Methyl	H	F	F	dm3pc
91	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	H	dm3pc
92	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	F	dm3pc
93	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	H	dm3pc
94	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	F	dm3pc
95	C	N	H	H	Phenyl	H	F	H	dm3pc
96	C	N	H	H	Phenyl	H	F	F	dm3pc
97	C	N	H	H	CH3O	H	F	H	dm3pc
98	C	N	H	H	CH3O	H	F	F	dm2pc
99	C	N	H	H	H	H	F	H	ppz
100	C	N	H	H	H	H	F	F	ppz
101	C	N	H	H	H	H	F	H	ppz
102	C	N	H	H	Methyl	H	F	F	ppz
103	C	N	H	H	Methyl	H	F	H	ppz
104	C	N	H	H	Methyl	H	F	F	ppz
105	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	H	ppz
106	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	F	ppz
107	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	H	ppz
108	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	F	ppz
109	C	N	H	H	Phenyl	H	F	H	ppz
110	C	N	H	H	Phenyl	H	F	F	ppz
111	C	N	H	H	CH3O	H	F	H	ppz
112	C	N	H	H	CH3O	H	F	F	ppz

화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R5	R6	R7	X
113	N	C	H	H	H	F	H	H	acac
114	N	C	H	H	H	F	F	H	acac
115	N	C	H	H	H	F	F	CN	acac
116	N	C	H	H	H	F	H	H	pic
117	N	C	H	H	H	F	F	H	pic
118	N	C	H	H	H	F	F	CN	pic
119	N	C	H	H	H	F	H	H	dm3pc
120	N	C	H	H	H	F	F	H	dm3pc
121	N	C	H	H	H	F	F	CN	dm3pc
122	N	C	H	H	H	F	H	H	ppz
123	N	C	H	H	H	F	F	H	ppz
124	N	C	H	H	H	F	F	CN	ppz

화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R4	R5	R6	X
125	C	N	H	H	H	H	H	H	pic
126	C	N	H	H	H	H	F	H	pic
127	C	N	H	H	H	H	H	F	pic
128	C	N	H	H	H	H	F	F	pic

129	C	N	H	H	H	H	F	CN	pic
130	C	N	H	H	H	H	H	H	ppz
131	C	N	H	H	H	H	F	H	ppz
132	C	N	H	H	H	H	H	F	ppz
133	C	N	H	H	H	H	F	F	ppz
134	C	N	H	H	H	H	F	CN	ppz

[표 2]

화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
135	C	C	H	H	H	H	F	H	H
136	C	C	H	H	H	H	F	F	H
137	C	C	H	H	H	H	F	F	CN
138	C	C	H	H	Methyl	H	F	H	H
139	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	H
140	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	CN
141	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	H	H
142	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	F	H
143	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	H	H
144	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	F	H
145	C	C	H	H	Phenyl	H	F	H	H
146	C	C	H	H	Phenyl	H	F	F	H
147	C	C	H	H	CH3O	H	F	H	H
148	C	C	H	H	CH3O	H	F	F	H
149	C	C	H	H	H	H	F	H	H
150	C	C	H	H	H	H	F	F	H
151	C	C	H	H	H	H	F	F	CN
152	C	C	H	H	Methyl	H	F	H	H
153	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	H
154	C	C	H	H	Methyl	H	F	F	CN
155	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	H	H
156	C	C	H	H	Dimethylamino	H	F	F	H
157	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	H	H
158	C	C	H	H	Pyrrolidine	H	F	F	H
159	C	C	H	H	Phenyl	H	F	H	H
160	C	C	H	H	Phenyl	H	F	F	H
161	C	C	H	H	CH3O	H	F	H	H
162	C	C	H	H	CH3O	H	F	F	H

화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R4	R5	R6
163	C	N	H	H	H	H	F	H
164	C	N	H	H	H	H	H	F
165	C	N	H	H	H	H	F	F
166	C	N	H	H	Methyl	H	F	H
167	C	N	H	H	Methyl	H	H	F
168	C	N	H	H	Methyl	H	F	F
169	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	H
170	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	F
171	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	H
172	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	F
173	C	N	H	H	Phenyl	H	F	H
174	C	N	H	H	Phenyl	H	F	F

175	C	N	H	H	CH3O	H	F	H
176	C	N	H	H	CH3O	H	F	F
177	C	N	H	H	H	H	F	H
178	C	N	H	H	H	H	F	F
179	C	N	H	H	H	H	F	H
180	C	N	H	H	Methyl	H	F	F
181	C	N	H	H	Methyl	H	F	H
182	C	N	H	H	Methyl	H	F	F
183	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	H
184	C	N	H	H	Dimethylamino	H	F	F
185	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	H
186	C	N	H	H	Pyrrolidine	H	F	F
187	C	N	H	H	Phenyl	H	F	H
188	C	N	H	H	Phenyl	H	F	F
189	C	N	H	H	CH3O	H	F	H
190	C	N	H	H	CH3O	H	F	F

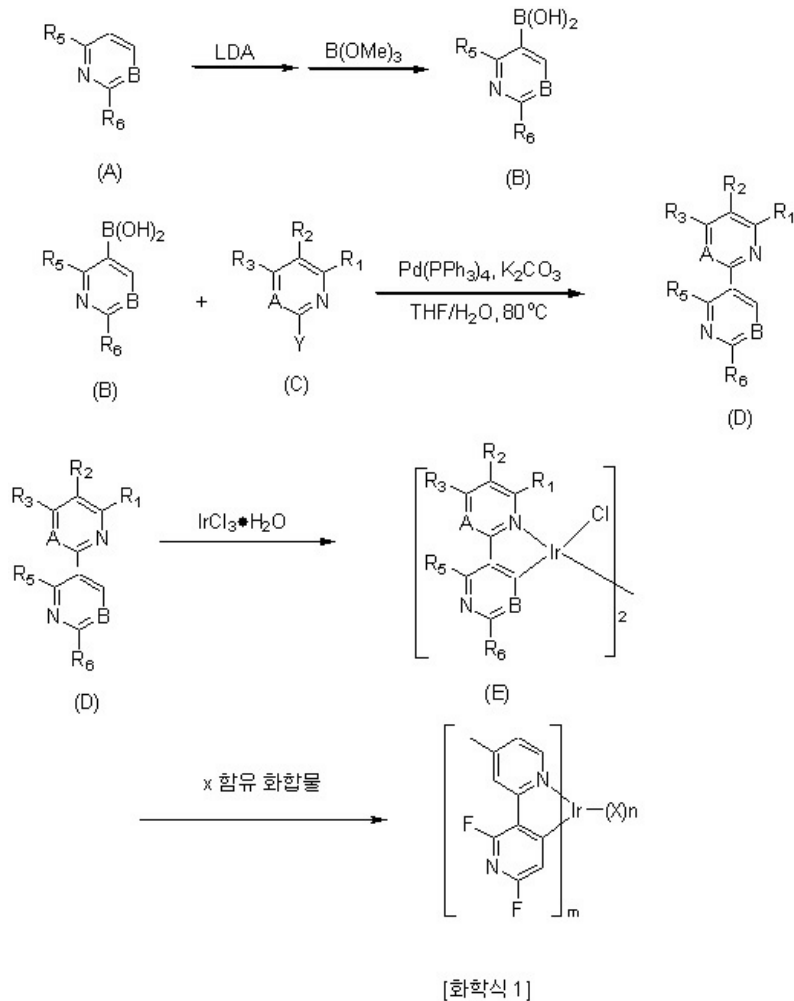
화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R5	R6	R7
191	N	C	H	H	H	F	H	H
192	N	C	H	H	H	F	F	H
193	N	C	H	H	H	F	F	CN

화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R4	R5	R6
194	C	N	H	H	H	H	H	H
195	C	N	H	H	H	H	F	H
196	C	N	H	H	H	H	H	F
197	C	N	H	H	H	H	F	F
198	C	N	H	H	H	H	F	CN

화합물 No	A	B	R1	R2	R3	R5	R6
199	N	N	H	H	H	H	H
120	N	N	H	H	H	F	H
121	N	N	H	H	H	H	F
122	N	N	H	H	H	F	F
123	N	N	H	H	H	F	CN

하기 반응식 1을 참조하여, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 이리듐 화합물의 제조 방법을 살펴보기로 한다.

[반응식 1]



상기 반응식 1에서 Y는 Br, Cl 등과 같은 할로젠 원자를 나타낸다.

먼저, 피리딘 화합물 (A)을 리튬 디이소프로필아미드와 같은 유기 리튬 화합물 및 트리메틸보레이트와 같은 보론 화합물과 반응하여 화합물 (B)을 얻는다.

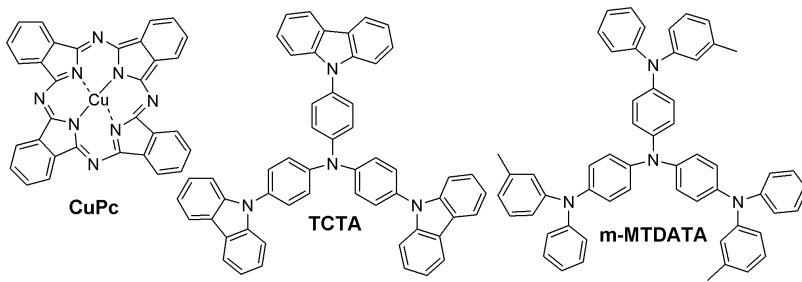
상기 화합물 (B)을 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 및 염기의 존재하에서 화합물 (C)와 반응하여 화합물 (D)를 얻는다. 이렇게 얻은 화합물 (D)을 이리듐 클로라이드와 반응하여 대응되는 다이머 (E)를 얻는다.

상기 다이머 (E)를 화학식 1에서 X를 도입할 수 있는 X 함유 화합물과 반응함으로써 화학식 1로 표시되는 이리듐 화합물이 얻어진다.

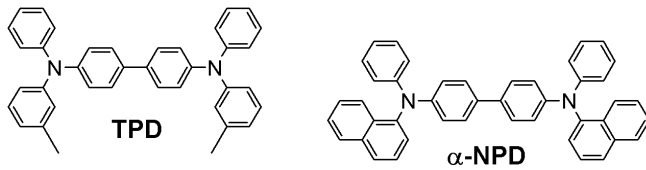
상술한 본 발명의 청색 인광 화합물을 이용한 유기막을 갖는 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

도 1은 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 먼저 기관 상부에 애노드 (양극) 전극용 물질을 코팅하여 애노드를 형성한다. 여기에서 기관으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기관을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

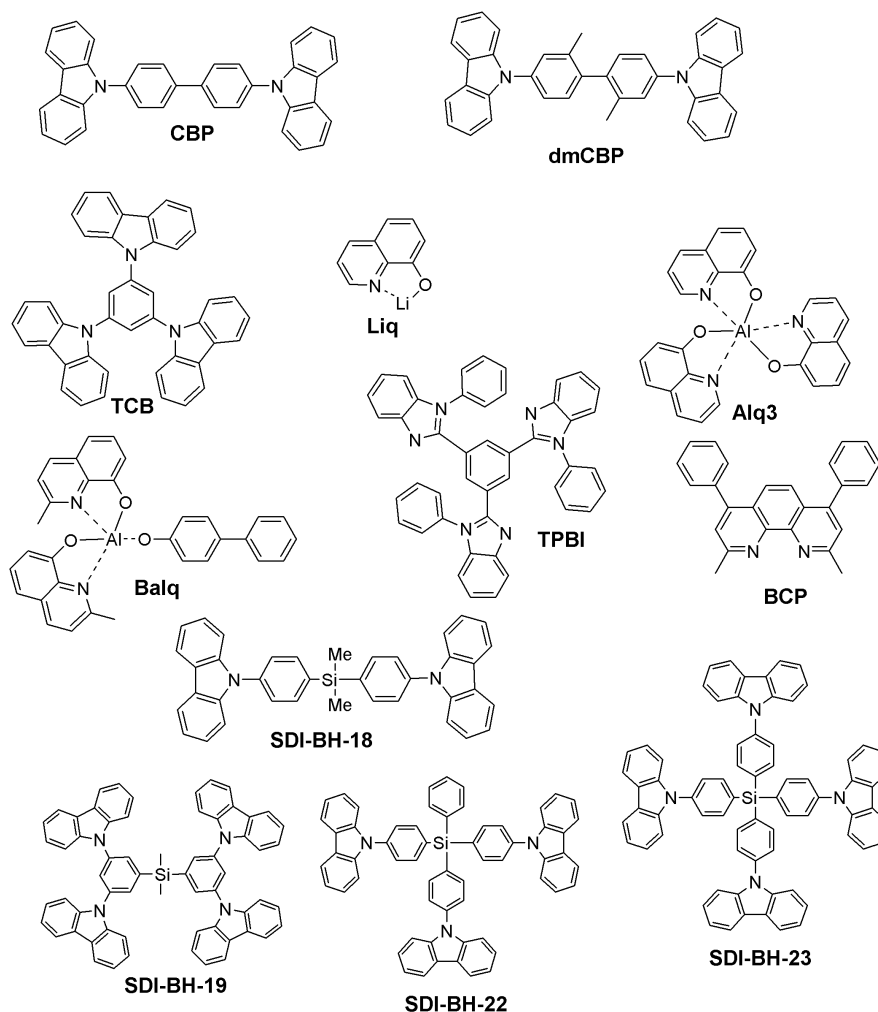
상기 애노드 전극 상부에 홀 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅한다. 상기 홀 주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 하기 구조식으로 표시되는 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 하기 구조식으로 표시되는 TCTA, m-MTDATA, IDE406 (이데미쯔사 재료) 등을 홀 주입층으로 사용할 수 있다.



홀 주입층 상부에 홀 수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 홀 수송층을 형성한다. 상기 홀 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 하기 구조식으로 표시되는 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, 하기 구조식으로 표시되는 N,N'-디(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine: α -NPD), IDE320 (이데미쯔사 재료) 등이 사용된다.



이어서 홀 수송층 상부에 발광층이 도입되며 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 상기 화학식 1의 화합물을 단독 또는 도판트로 사용할 수 있다. 상기 화합물을 도판트로 사용할 때 같이 사용되는 호스트로서는 하기 구조식으로 표시되는 CBP, TCB, TCTA, SDI-BH-18, SDI-BH-19, SDI-BH-22, SDI-BH-23, dmCBP, Liq, TPBI, Balq, BCP 등이 공동 진공열 증착될 수 있다.



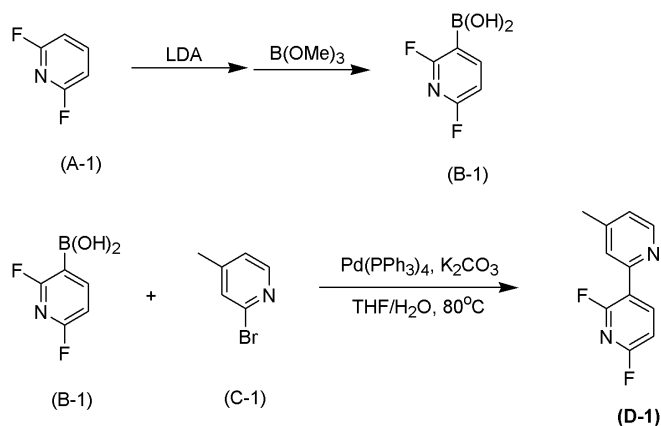
상기 화학식 1의 화합물이 도판트로 사용되는 경우, 이의 도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 호스트와 도판트의 총중량 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부로 사용한다. 발광층 위에 홀 블로킹층이 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성한다. 이때 사용되는 홀 블로킹 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자 수송 능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 Balq, BCP, TPBI 등이 사용된다. 홀 블로킹층 위에 전자 수송층이 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성한다. 전자 수송층 재료로서는 특별히 제한되지는 않으며 Alq3를 이용할 수 있다. 또한 전자 수송층 위에 전자 주입층이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다. 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, Liq 등의 물질을 이용할 수 있다.

그리고, 전자 주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 캐소드 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 이용된다. 또한 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 전계발광 소자는 애노드 전극, 홀주입층, 홀수송층, 발광층, 홀 블로킹층, 전자수송층, 전자주입층, 캐소드 전극에 필요에 따라 한 층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다. 위에서 언급한 층 외에도 전자 블로킹층을 형성하기도 한다.

이하, 본 발명을 하기 실시 예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시 예로만 한정되는 것은 아니다.

합성예 1. 중간체 (B-1) 및 (E-1)의 합성

[반응식 2]



1) 중간체 (D-1)의 합성

디에틸에테르 (50mL)에 LDA (Lithium diisopropylamide) 6.0mL (12.0mmol)를 첨가하고 -78°C 에서 디플로로피리딘 0.91mL (10.0mmol)을 한 방울씩 첨가한 후 1시간 동안 교반하였다. 이 혼합물에 트리메틸보레이트 1.4mL (12.5mmol)를 첨가하고 온도를 상온으로 올린 후 1시간 동안 교반하였다.

상기 반응이 완결된 후, 5% 수산화나트륨 수용액 (20mL)을 첨가하고 수용액층을 3N 염산 수용액으로 중화시켰다. 이렇게 얻어진 수용액층은 에틸아세테이트 20mL로 3번 추출한 다음, 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물은 진공하에서 건조하여 중간체 (B-1)를 흰색 고체로 1.03g (수율 65%) 얻었다.

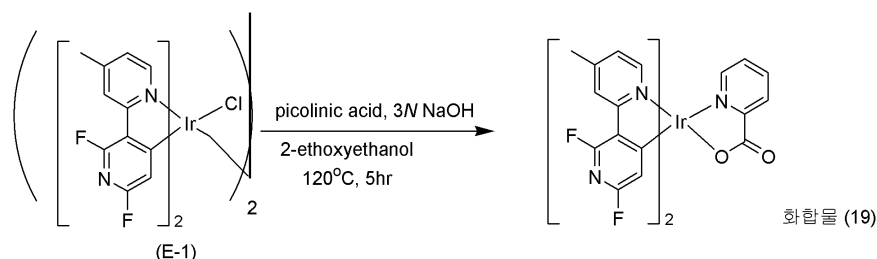
상기 과정에 따라 얻은 중간체 (B-1) 570mg (3.587mmol), 2-브로모-4-메틸피리딘 (C-1) 0.4mL (3.0mmol)을 THF 18mL에 녹인 후 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (200mg, 0.18mmol)을 부가하고 K_2CO_3 (2.48g, 17.9mmol)를 10mL의 증류수에 녹인 수용액을 부가하고 75°C 에서 12시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트 10mL 씩 3번 추출한 다음, 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 (D-1)를 544mg (수율 88%) 얻었다. 화합물 (D-1)의 구조는 ^1H NMR로 확인하였다.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.68-8.62 (m, 1H), 8.57 (d, $J=5.12\text{Hz}$, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.13 (d, $J=4.96\text{Hz}$, 1H), 6.98-6.95 (m, 1H), 2.44 (s, 3H)

2) 중간체 (E-1)의 합성

중간체 (D-1) 2.0g (9.70mmol)을 2-에톡시에탄올 45mL에 녹이고 이리듐클로라이드하이드레이트 1.45g과 증류수 15mL를 첨가한 후 120°C 에서 24시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 상온으로 식히고 침전물을 메탄올로 씻어주고 진공하에서 건조하여 중간체 (E-1) 1.30g을 얻었다.

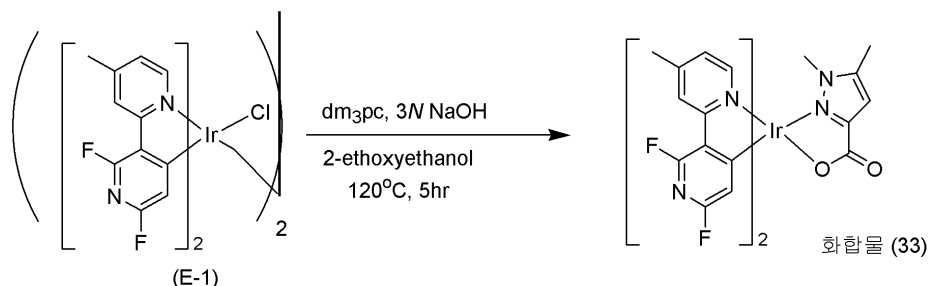
합성예 2. 화합물 (19)의 합성



중간체 (E-1) 300mg (0.47mmol), 피콜린산(picolinic acid) 174mg (1.41mmol) 및 3*N* NaOH 수용액 0.24mL (0.71mmol)을 2-에톡시에탄올에 녹이고 120°C에서 5시간 교반하였다. 상기 반응 혼합물로부터 2-에톡시에탄올을 증발시키고 디클로로 메탄으로 묶힌 후 증류수로 씻어주고 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 재결정으로 정제하여 화합물 (19)을 230mg (수율 68%) 얻었다. 화합물 (19)의 구조는 ¹H-NMR로 확인하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ(ppm) 8.58 (d, J=6.04Hz, 1H), 8.36(d, J=7.72Hz, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.08 (s,1H), 8.01 (dd, J=7.68,7.72Hz, 1H), 7.77 (d, J=5.52Hz, 1H), 7.49 (dd, J=6.80,6.20Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.129 (d,J=5.84Hz, 1H), 6.91 (d, J=5.32Hz, 1H), 5.84 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 2.61 (s,3H), 2.60 (s,3H)

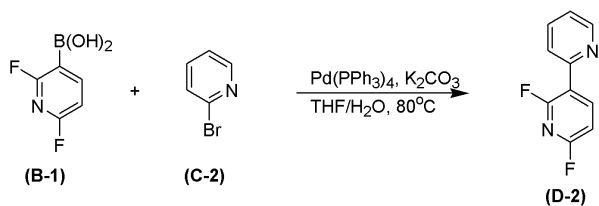
합성예 3. 화합물 (33)의 합성



중간체 (E-1) 700mg (0.911mmol), dm3pc (1,5-디메틸-1*H*-피라졸-3-카르복실산: 1,5-dimethyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid) 383mg (2.73mmol) 및 3*N* NaOH 수용액 0.46mL (1.37mmol)를 2-에톡시에탄올에 녹이고 120°C에서 5시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 반응 혼합물로부터 2-에톡시에탄올을 증발시키고 디클로로메탄으로 묶힌 후 증류수로 씻어주고 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 재결정하여 화합물 (33)을 620mg (수율 92%) 얻었다. 화합물 (33)의 구조는 ¹H-NMR로 확인하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 8.63 (d, J=5.84Hz, 1H), 8.11 (s, 2H), 7.41 (d, J=5.88Hz, 1H), 7.17 (d, J=5.52Hz, 1H), 6.98 (d, J=5.12Hz, 1H), 6.60 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.45 (s, 1H), 3.14 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 2.32 (s, 3H)

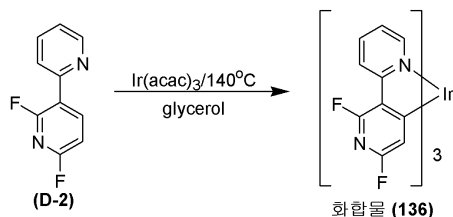
합성예 4. 중간체 (D-2)의 합성



상기 과정에 따라 얻은 중간체 (B-1) 570mg (3.587mmol), 2-브로모피리딘 (C-2) 0.4mL (3.0mmol)을 THF 18mL에 녹인 후 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (200mg, 0.18mmol)을 부가하고 K₂CO₃ (2.48g, 17.9mmol)를 10mL의 증류수에 녹인 수용액을 부가하고 75°C에서 12시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트 10mL 씩 3번 추출한 다음, 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 (D-2)를 520mg (수율 90%) 얻었다. 화합물 (D-2)의 구조는 ¹H NMR로 확인하였다.

¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ(ppm) 7.30-7.10(m, 2H), 7.86-7.85(m, 1H), 7.82-7.80(m, 1H), 7.35-7.26(m, 1H), 7.00-6.97(m, 1H)

합성예 5. 화합물 (136) 메리디온알(meridional) 구조의 합성



실온에서 글리세롤(glycerol, 10mL)에 질소를 주입하며 30분간 교반한뒤, 100mg의 이리듐 아세틸아세토네이트(Ir(acac)_3 , 0.2mmol)와 상기 합성한 화합물 D-2(940mg, 0.6mmol)을 넣고 140°C 에서 24시간 정도 가열하며 교반한다. 반응 종료 후 물을 첨가하여 여과하여 결과물을 건진 후 노르말헥산(n-Hexane)으로 씻는다. 염화메틸렌(Methylene chloride)으로 녹인 후 칼람크로마토그래피를 통해 다시 한번 정제한 후 진공 펌프하에 3시간 정도 건조하여 얻는다. 화합물 (136)의 메리디오날(meridional) 구조의 수율은 30%이다.

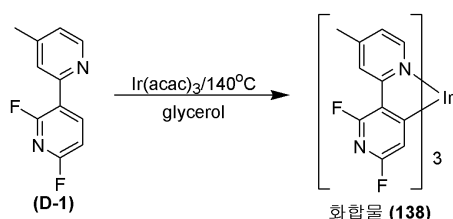
^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.0(d, $J=8.24\text{Hz}$, 1H), 8.31-8.27(m, 2H), 7.97(d, $J=5.68\text{Hz}$, 1H), 7.92(d, $J=5.32\text{Hz}$, 1H), 7.87(m, 1H), 7.80-7.78(m, 2H), 7.47(d, $J=5.16\text{Hz}$, 1H), 7.13(m, 1H), 7.02-6.97(m, 2H), 6.33(m, 1H), 5.92(m, 1H), 5.70(s, 1H)

합성예 6. 화합물 (136) 페이스(facial) 구조의 합성

실온에서 글리세롤(glycerol, 10mL)에 질소를 주입하며 30분간 교반한뒤, 100mg의 이리듐 아세틸아세토네이트(Ir(acac)_3 , 0.2mmol)와 상기 합성한 화합물 D-2(940mg, 0.6mmol)을 넣고 $180-200^\circ\text{C}$ 에서 24시간 정도 가열하며 교반한다. 반응 종료 후 물을 첨가하여 여과하여 결과물을 건진 후 노르말헥산(n-Hexane)으로 씻는다. 염화메틸렌(Methylene chloride)으로 녹인 후 칼람크로마토그래피를 통해 다시 한번 정제한 후 진공 펌프하에 3시간 정도 건조하여 얻는다. 화합물 (136)의 메리디오날(meridional) 구조의 수율은 20%이다.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.37(d, $J=8.24\text{Hz}$, 1H), 7.86(m, 1H), 7.46-7.45(m, 1H), 7.13-7.09(m, 1H), 6.21(m, 1H)

합성예 7. 화합물 (138) 메리디오날(meridional) 구조의 합성



상기의 화합물 (136)의 메리디오날 구조 합성과 동일한 방법으로 합성하였다. 수율은 30%이다.

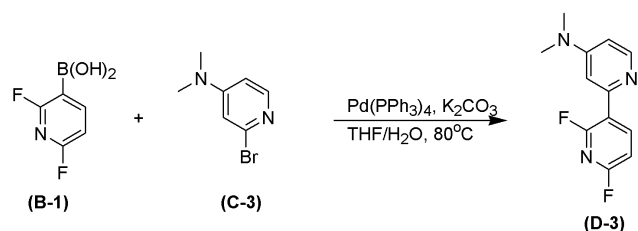
^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.17(s, 1H), 8.08(s, 1H), 8.06(s, 1H), 7.76(d, $J=5.88\text{Hz}$, 1H), 7.72(d, $J=5.64\text{Hz}$, 1H), 7.30(d, $J=6.04$, 1H), 6.91(d, $J=5.52$, 1H), 6.79-6.76(m, 2H), 6.31(m, 1H), 5.93(m, 1H), 5.73(s, 1H), 2.51(m, 9H)

합성예 8. 화합물 (138) 페이스(facial) 구조의 합성

상기의 화합물 (136)의 페이스 구조 합성과 동일한 방법으로 합성하였다. 수율은 20%이다.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.14(s, 1H), 7.30(d, $J=5.68\text{Hz}$, 1H), 6.90(d, $J=4.76\text{Hz}$, 1H), 2.50(s, 3H)

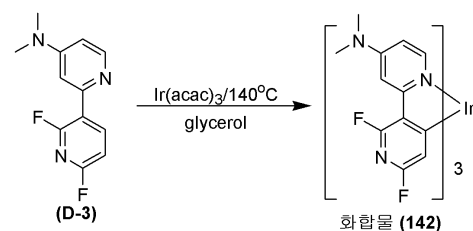
합성예 9. 중간체 (D-3)의 합성



상기 과정에 따라 얻은 중간체 (B-1) 570mg (3.587mmol), 2-브로모피리딘 (C-3) 0.4mL (3.0mmol)을 THF 18mL에 녹인 후 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (200mg, 0.18mmol)을 부가하고 K_2CO_3 (2.48g, 17.9mmol)를 10mL의 증류수에 녹인 수용액을 부가하고 75°C에서 12시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트 10mL 씩 3번 추출한 다음, 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 (D-3)를 635mg (수율 90%) 얻었다. 화합물 (D-3)의 구조는 ^1H NMR로 확인하였다.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.64–8.58(m, 1H), 8.31(d, $J=6.04\text{Hz}$, 1H), 7.04(s, 1H), 6.94(m, 1H), 6.50(m, 1H), 3.06(s, 6H)

합성예 10. 화합물 (142) 메리디온알(meridional) 구조의 합성



상기의 화합물 (136)의 메리디온알 구조 합성과 동일한 방법으로 합성하였다. 수율은 30%이다.

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 7.50(m, 1H), 7.44–7.41(m, 4H), 7.11(d, $J=6.6\text{Hz}$, 1H), 6.33(m, 1H), 6.22(m, 1H), 6.17(m, 1H), 6.13(m, 1H), 6.06(m, 1H), 5.89(s, 1H), 3.10(m, 18H)

실시예 1. 유기 전계 발광 소자의 제작

코닝(corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ ($1200\text{\AA}$) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수 물속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 ITO 유리 기판 상부에 IDE406(이데미쓰코산사)을 진공 증착하여 홀주입층을 600 $\text{\AA}$ 두께로 형성하였다. 이어서 상기 홀 주입층 상부에 IDE320(이데미쓰코산사)을 300 $\text{\AA}$ 의 두께로 진공 증착하여 홀 수송층을 형성하였다. 이와 같이 홀 수송층을 형성한 후, 상기 홀 수송층 상부에 발광층 호스트로 SDI-BH-23 95 중량부와 도판트로 화합물(19) 5 중량부를 진공 공증착 (co-deposition)하여 300 $\text{\AA}$ 의 두께로 발광층을 형성하였다.

그 후 상기 발광층 상부에 Balq를 진공 증착하여 50 $\text{\AA}$ 두께의 홀 블로킹층 (Hole Blocking Layer)을 형성하였다. 이어서 상기 홀 블로킹층 상부에 Alq_3 를 진공 증착하여 200 $\text{\AA}$ 두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자 수송층 상부에 LiF를 진공 증착하여 10 $\text{\AA}$ 두께로 전자 주입층을 형성하고, 이 전자 주입층 상부에 Al을 3000 $\text{\AA}$ 두께로 진공 증착하여 캐소드를 형성함으로써 도 1에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조 하였다.

상기 유기 전계 발광 소자의 발광 특성 및 색순도 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 2 내지 5에 나타난 바와 같다.

도 2 내지 5를 참조하면, 유기 전계 발광 소자는 직류 전압 7V (이때 전류밀도 $4.9\text{mA}/\text{cm}^2$)에서 발광 휘도 $101\text{cd}/\text{m}^2$, 발광 효율 $2.0\text{cd}/\text{A}$, 색좌표 (0.171, 0.203)로 색순도 특성이 양호한 청색 발광이 얻어졌다.

또한, 상기 화합물 (19)를 CH_2Cl_2 에 0.02mM 농도로 묽혀서 370nm의 UV를 조사하여 PL 스펙트럼을 관찰하였고, 그 결과는 도 6에 나타난 바와 같다.

도 6을 참조하면, 화합물 (19)는 약 441nm에서 최대 발광을 관찰하였다 (도면 6). 이때 PL 스펙트럼의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 $\text{CIE}(x,y) : (0.144, 0.127)$ 를 얻었다.

실시예 2. 유기 전계 발광 소자의 제조

발광층 형성시 화합물 (19) 대신 화합물 (33)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

상기 실시예 2에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광 특성 및 색순도 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 7 내지 10에 나타난 바와 같다.

도 7 내지 10을 참조하면, 실시예 2의 유기 전계 발광 소자는 직류 전압 7.5V (이때 전류밀도 $6.9\text{mA}/\text{cm}^2$)에서 발광 휘도 $131\text{cd}/\text{m}^2$, 발광 효율 $1.9\text{cd}/\text{A}$, 색좌표 (0.169, 0.208)로 순도 특성이 양호한 청색 발광이 얻어졌다.

또한, 상기 화합물 (33)을 CH_2Cl_2 에 0.02mM 농도로 묽혀서 370nm의 UV를 조사하여 PL 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과는 도 11에 나타난 바와 같다.

도 11을 참조해볼 때, 화합물 (33)은 443nm에서 최대 발광을 관찰하였다. 이 때 PL 스펙트럼의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 $\text{CIE}(x,y) : 0.144, 0.135$ 를 얻었다.

실시예 3. 유기 전계 발광 소자의 제조

발광층 형성시 화합물 (19) 대신 화합물 (136)의 메리디오날(meridional) 구조를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

상기 실시예 3에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광 특성 및 색순도 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 7 내지 10에 나타난 바와 같다.

도 12 내지 15를 참조하면, 실시예 3의 유기 전계 발광 소자는 직류 전압 9.5V (이때 전류밀도 $12.2\text{mA}/\text{cm}^2$)에서 발광 휘도 $140\text{cd}/\text{m}^2$, 발광 효율 $1.1\text{cd}/\text{A}$, 색좌표 (0.214, 0.301)로 순도 특성이 양호한 청색 발광이 얻어졌다.

또한, 상기 화합물 (136)의 메리디오날 구조를 CH_2Cl_2 에 0.02mM 농도로 묽혀서 370nm의 UV를 조사하여 PL 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과는 도 16에 나타난 바와 같다.

도 16을 참조해볼 때, 화합물 (136)의 메리디오날 구조는 441nm에서 최대 발광을 관찰하였다. 이 때 PL 스펙트럼의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 $\text{CIE}(x,y) : 0.145, 0.124$ 를 얻었다.

실시예 4. 유기 전계 발광 소자의 제조

발광층 형성시 화합물 (19) 대신 화합물 (136)의 페이셜 구조를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

상기 실시예 4에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광 특성 및 색순도 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 7 내지 10에 나타난 바와 같다.

도 17 내지 20을 참조하면, 실시예 4의 유기 전계 발광 소자는 직류 전압 7.5V (이때 전류밀도 $7.3\text{mA}/\text{cm}^2$)에서 발광 휘도 $104\text{cd}/\text{m}^2$, 발광 효율 $1.4\text{cd}/\text{A}$, 색좌표 (0.193, 0.216)로 순도 특성이 양호한 청색 발광이 얻어졌다.

도 21을 참조해볼 때, 화합물 (136)의 페이셜 구조는 438nm에서 최대 발광을 관찰하였다. 이 때 PL 스펙트럼의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 $\text{CIE}(x,y) : 0.146, 0.115$ 를 얻었다.

실시예 5. PL 스펙트럼의 측정

상기 화합물 (138)의 메리디오날 구조를 CH_2Cl_2 에 0.02mM 농도로 묽혀서 370nm의 UV를 조사하여 PL 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과는 도 22에 나타난 바와 같다.

도 22을 참조해볼 때, 화합물 (138)의 메리디오날 구조는 440nm에서 최대 발광을 관찰하였다. 이 때 PL 스펙트럼의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 $\text{CIE}(x,y) : 0.147, 0.125$ 를 얻었다.

실시예 6. PL 스펙트럼의 측정

상기 화합물 (138)의 페이셜 구조를 CH_2Cl_2 에 0.02mM 농도로 묽혀서 370nm의 UV를 조사하여 PL 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과는 도 23에 나타난 바와 같다.

도 23을 참조해볼 때, 화합물 (138)의 페이셜 구조는 440nm에서 최대 발광을 관찰하였다. 이 때 PL 스펙트럼의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 $\text{CIE}(x,y) : 0.146, 0.122$ 를 얻었다.

실시예 7. PL 스펙트럼의 측정

상기 화합물 (142)의 메리디오날 구조를 CH_2Cl_2 에 0.02mM 농도로 묽혀서 370nm의 UV를 조사하여 PL 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과는 도 24에 나타난 바와 같다.

도 24을 참조해볼 때, 화합물 (142)의 메리디오날 구조는 448nm에서 최대 발광을 관찰하였다. 이 때 PL 스펙트럼의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 $\text{CIE}(x,y) : 0.148, 0.138$ 를 얻었다.

발명의 효과

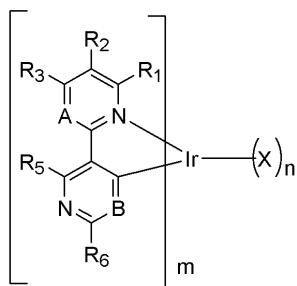
이상 설명한 바와 같이, 화학식 1로 표시되는 이리듐 화합물은 청색 인광 재료로서 색순도 및 발광 특성이 우수하다. 이를 도판트로 하고 일반적인 인광 호스트와 함께 발광층으로 형성한다면 고휘도, 고효율, 저구동전압, 고색순도, 장수명 특성을 가지는 우수한 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 화합물:

[화학식 1]



상기식중, A는 $-C(R_4)-$ 또는 $-N-$ 이며,

B는 $-C(R_7)-$ 또는 $-N-$ 이며,

$R_1 \sim R_7$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C20 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7-C20 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C20 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C7-C20 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C20 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C6-C20 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C2-C20 헤테로 고리이며, $R_1 \sim R_4$ 중 선택된 두개 이상의 치환기, R_4 와 R_5 , R_4 와 R_6 은 서로 연결되어 포화된 또는 불포화된 탄소 고리, 포화된 또는 불포화된 헤테로 고리를 형성하며,

X는 일가 음이온성 2자리 리간드이며,

m은 2 또는 3이고, n은 0 또는 1이며, m과 n의 합은 3이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 X가 아세틸아세토네이트(acetylacetonate: acac), 헥사플루오로아세토네이트(hexafluoroacetylacetonate: hfacac), 피콜리네이트(picolinate: pic), 살리실아닐리드(salicylanilide: sal), 퀴놀린카르복실레이트(quinolinecarboxylate: quin), 8-하이드록시퀴놀레네이트(8-hydroxyquinolate: hquin), L-프롤린(L-proline: L-pro), 1,5-디메틸-3-피라졸카르복실레이트(1,5-dimethyl-3-pyrazolecarboxylate: dm3pc), 이민아세틸아세토네이트(imineacetylacetonate: imineacac), 디벤조일메탄(dibenzoylmethane: dbm), 테트라메틸헵타디오네이트(tetramethyl heptandionate: tmd), 1-(2-하이드록시페닐) 피라졸레이트(1-(2-hydroxyphenyl) pyrazolate: oppz), 페닐 피라졸(phenylpyrazole, ppz)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이리듐 화합물.

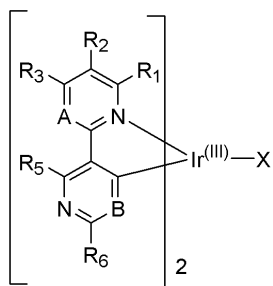
청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 A가 $-C(R_4)-$ 또는 $-N-$ 이고 R_1, R_2, R_4 가 수소이고, R_3 은 수소, 메틸기, 메톡시기, 이소프로필기, 페닐옥시기, 벤질옥시기, 디메틸아미노기, 디페닐아미노기, 피롤리딘기, 페닐기중에서 선택된 전자주개그룹(Electron donating group)이며, B가 $-C(R_7)-$ 또는 $-N-$ 이고, R_5, R_6, R_7 은 수소, 불소, 시아노기, 니트로기, 불소 또는 트리플루오로메틸기가 치환된 벤젠, 트리플루오로메틸기중에서 선택된 전자당김그룹(Electron withdrawing group)인 것을 특징으로 하는 이리듐 화합물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 이리듐 화합물.

[화학식 2]



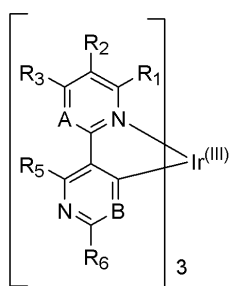
상기식중, A가 $-C(R_4)-$ 또는 $-N-$ 이고 R_1, R_2, R_4 가 모두 수소이고, R_3 은 수소, 메틸기, 메톡시기, 이소프로필기, 페닐옥시기, 벤질옥시기, 디메틸아미노기, 디페닐아미노기, 피롤리딘기, 페닐기중에서 선택된 전자주개그룹 (Electron donating group)이며, B가 $-C(R_7)-$ 또는 $-N-$ 이고, R_5, R_6, R_7 은 서로 독립적으로 수소, 불소, 시아노기, 니트로기, 불소 또는 트리플루오로메틸기가 치환된 벤젠, 트리플루오로메틸기중에서 선택된 전자당김그룹(Electron withdrawing group)이고,

X가 아세틸아세토네이트(acetylacetonate: acac), 헥사플루오로아세토네이트(hexafluoroacetylacetonate: hfacac), 피콜리네이트(picolinate : pic), 살리실아닐리드(salicylanilide :sal), 퀴놀린카르복실레이트(quinolinecarboxylate: quin), 8-하이드록시퀴놀레네이트(8-hydroxyquinolate: hquin), L-프롤린(L-proline: L-pro), 1,5-디메틸-3-피라졸카르복실레이트(1,5-dimethyl-3-pyrazolecarboxylate: dm3pc), 이민아세틸아세토네이트(imineacetylacetonate :imineacac), 디벤조일메탄(dibenzoylmethane: dbm), 테트라메틸헵타디오네이트 (tetramethyl heptandionate: tmd), 1-(2-하이드록시페닐) 피라졸레이트 (1-(2-hydroxyphenyl) pyrazolate: oppz), 페닐피라졸(phenylpyrazole, ppz)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 이리듐 화합물.

[화학식 3]



상기식중, A가 $-C(R_4)-$ 또는 $-N-$ 이고 R_1, R_2, R_4 가 모두 수소이고, R_3 은 수소, 메틸기, 메톡시기, 이소프로필기, 페닐옥시기, 벤질옥시기, 디메틸아미노기, 디페닐아미노기, 피롤리딘기, 페닐기 중에서 선택된 전자주개그룹 (Electron donating group)이며, B가 $-C(R_7)-$ 또는 $-N-$ 이고, R_5, R_6, R_7 은 서로 독립적으로 수소, 불소, 시아노기, 니트로기, 불소 또는 트리플루오로메틸기가 치환된 벤젠, 트리플루오로메틸기중에서 선택된 전자당김그룹(Electron withdrawing group)이고,

X가 아세틸아세토네이트(acetylacetonate: acac), 헥사플루오로아세토네이트(hexafluoroacetylacetonate: hfacac), 피콜리네이트(picolinate : pic), 살리실아닐리드(salicylanilide :sal), 퀴놀린카르복실레이트(quinolinecarboxylate: quin), 8-하이드록시퀴놀레네이트(8-hydroxyquinolate: hquin), L-프롤린(L-proline: L-pro), 1,5-디메틸-3-피라졸카르복

실레이트(1,5-dimethyl-3-pyrazolecarboxylate: dm3pc), 이민아세틸아세토네이트(imineacac), 디벤질메탄(dibenzoylmethane: dbm), 테트라메틸헵타디오네이트(tetramethylheptandionate: tmd), 1-(2-하이드록시페닐)피라졸레이트(1-(2-hydroxyphenyl)pyrazolate: oppz), 페닐피라졸(phenylpyrazole, ppz)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 6.

한 쌍의 전극사이에 형성된 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 따른 이리듐 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8.

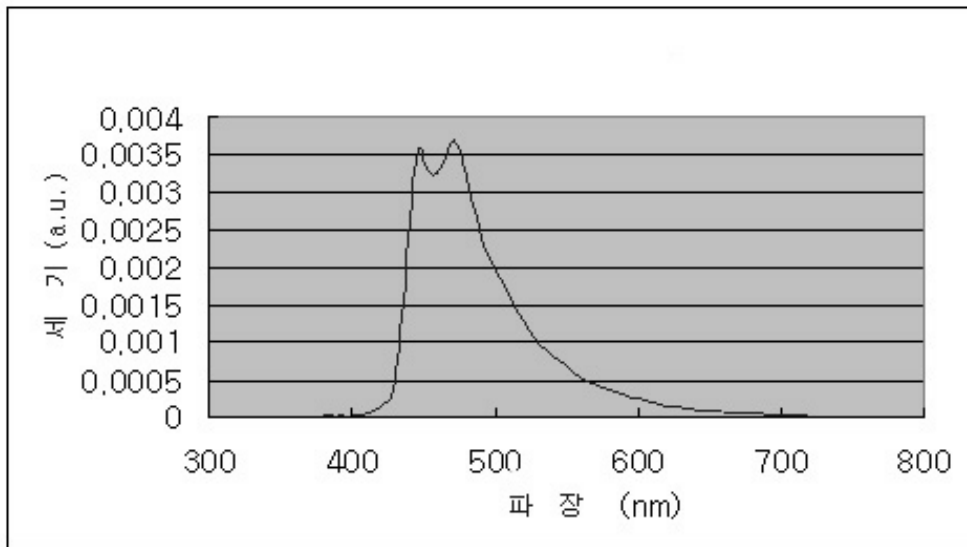
제6항에 있어서, 상기 발광층이 호스트와 도펀트의 총중량 100 중량부에 대하여 도펀트인 이리듐 화합물 1 내지 20 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

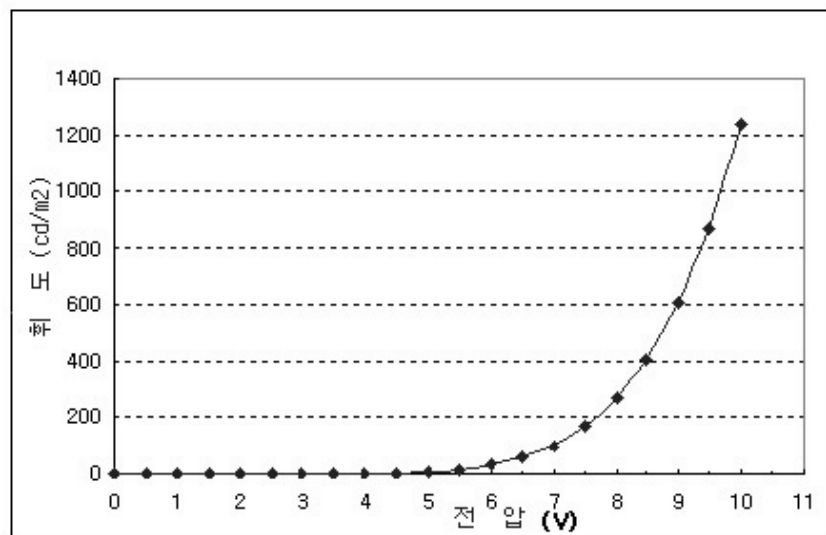
도면1

캐소드
EIL
ETL
HBL
EML 호스트 + 도펀트
HTL
HIL
애노드
기판

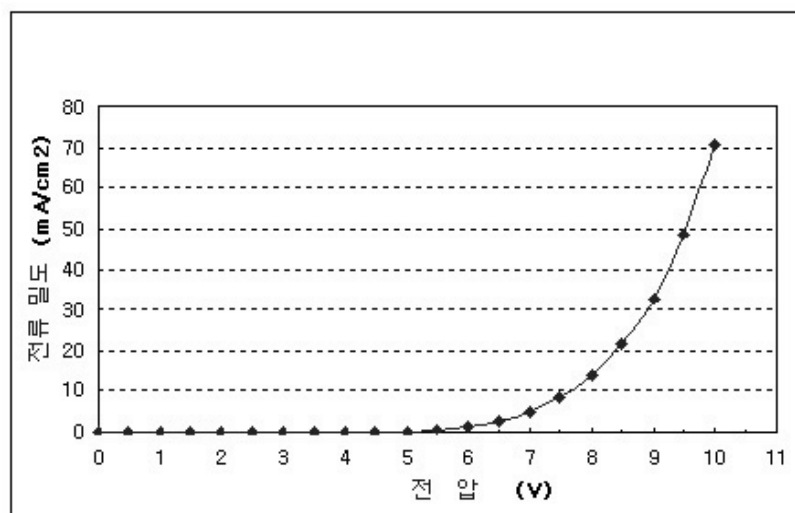
도면2



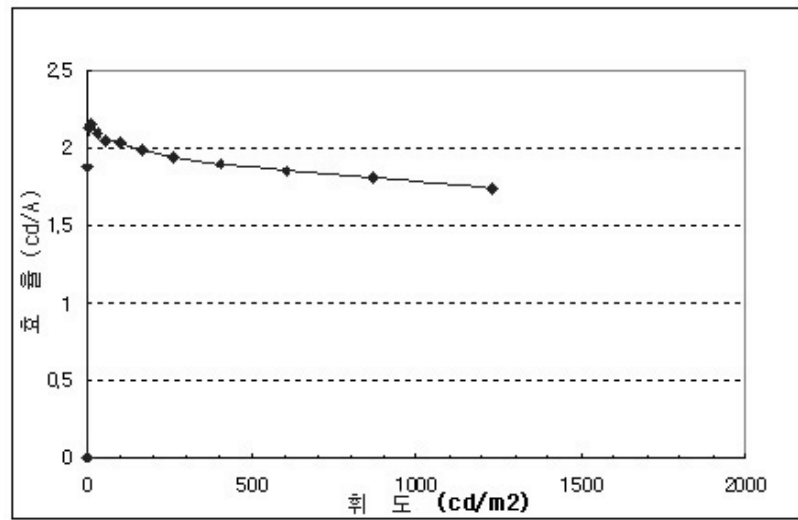
도면3



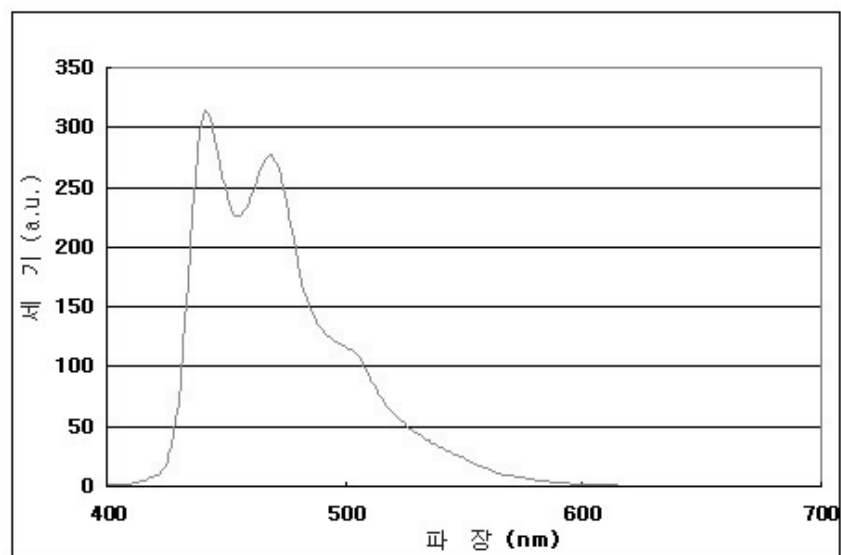
도면4



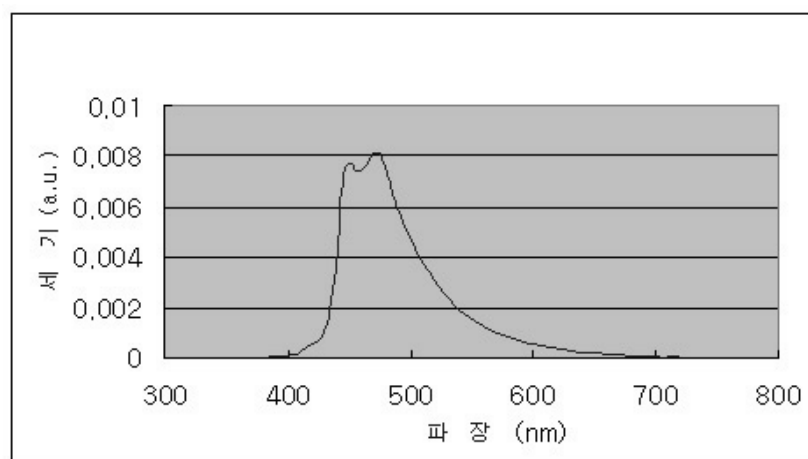
도면5



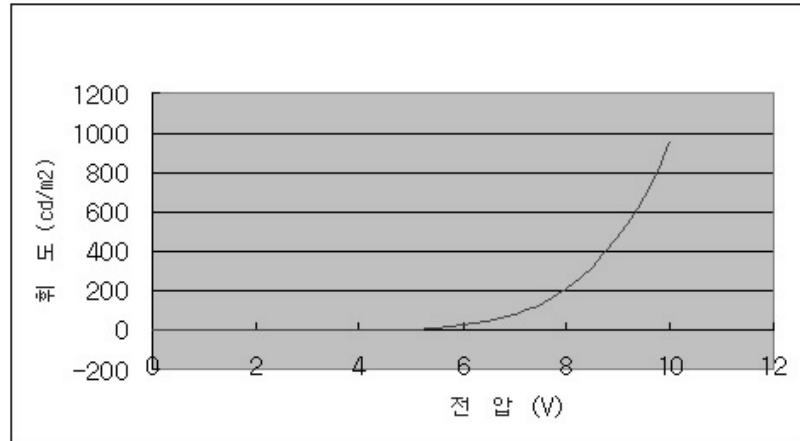
도면6



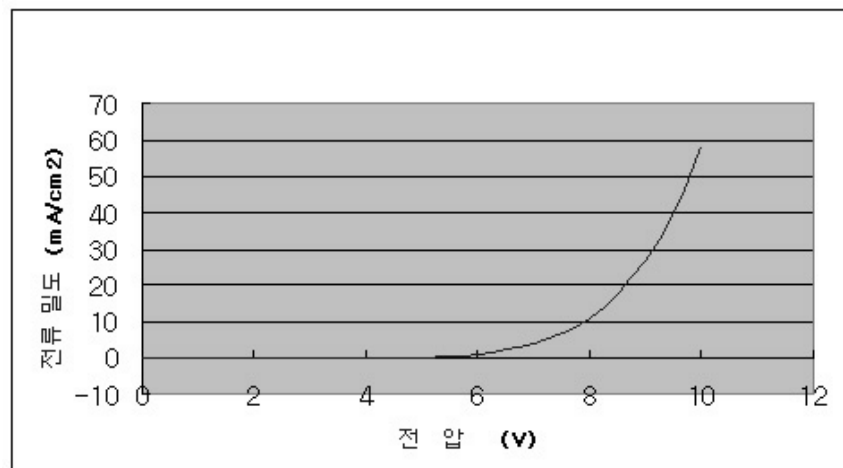
도면7



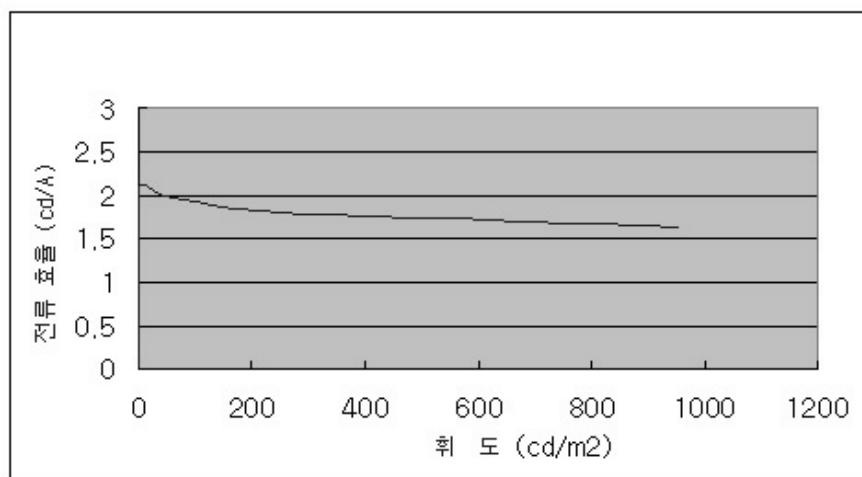
도면8



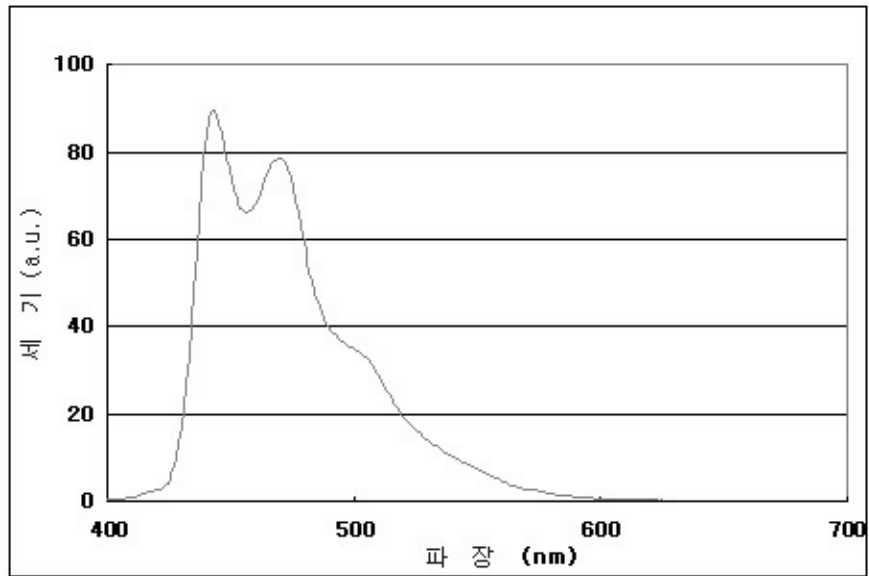
도면9



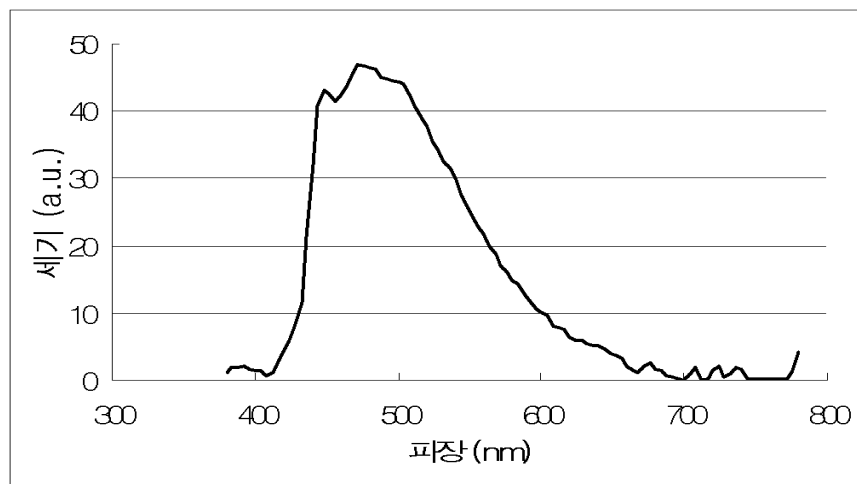
도면10



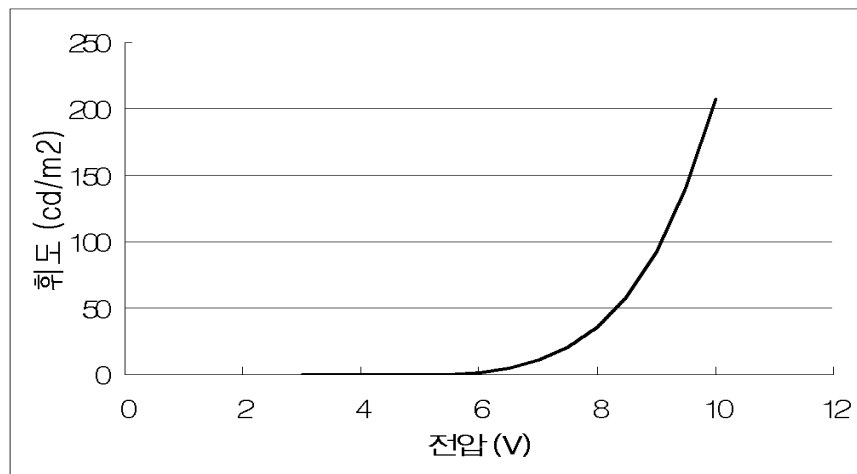
도면11



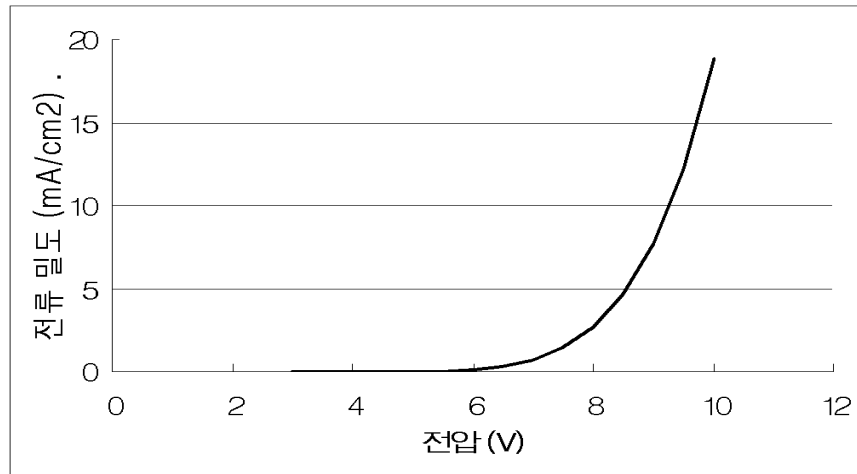
도면12



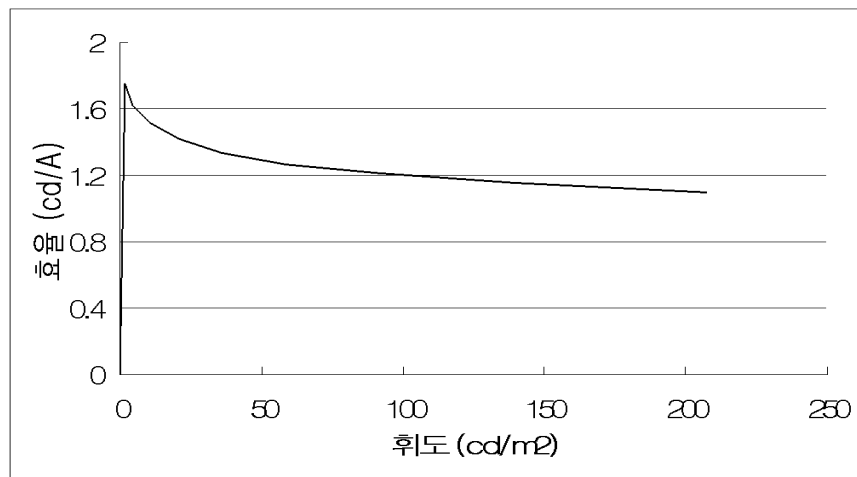
도면13



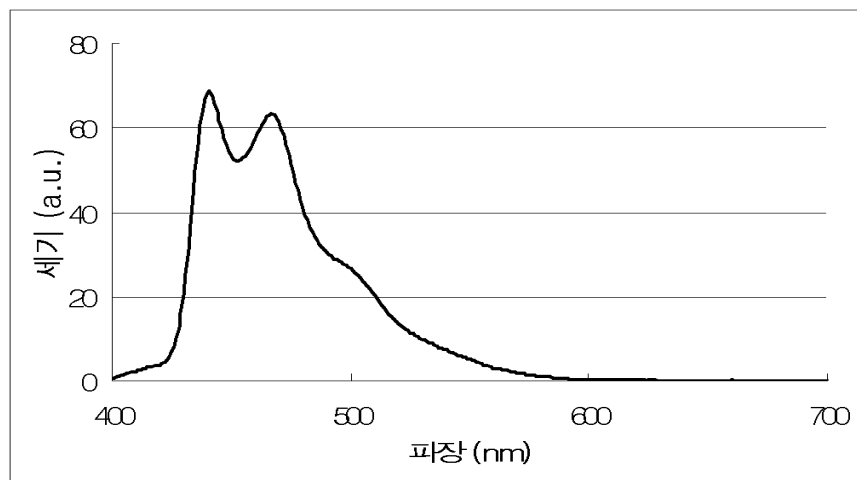
도면14



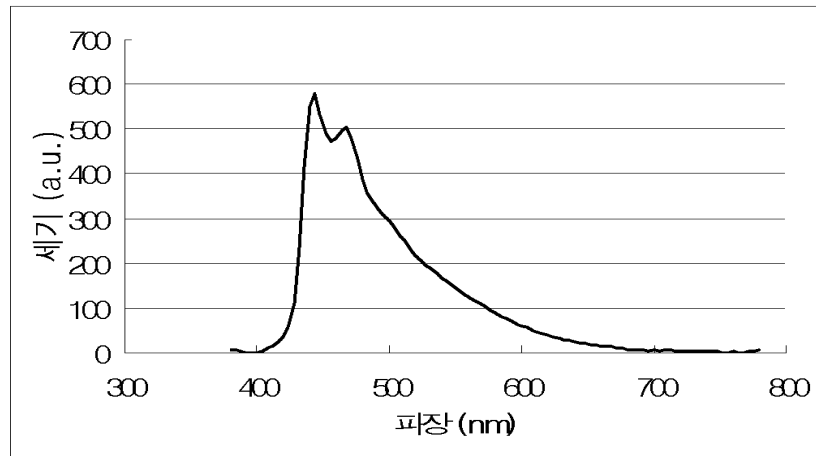
도면15



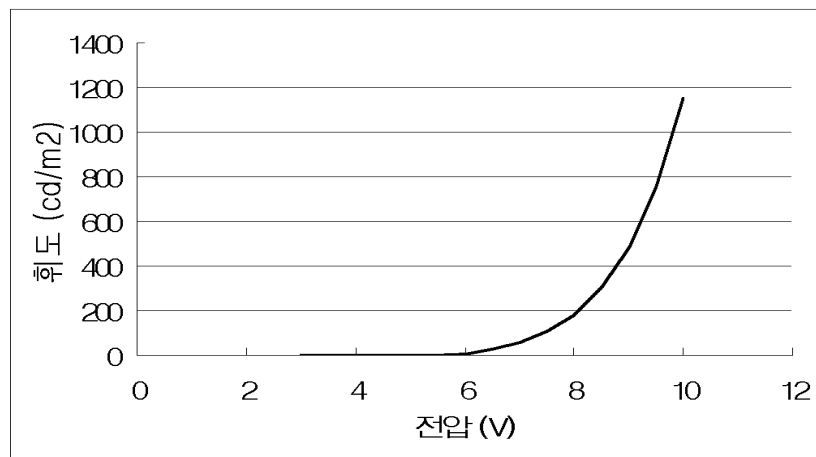
도면16



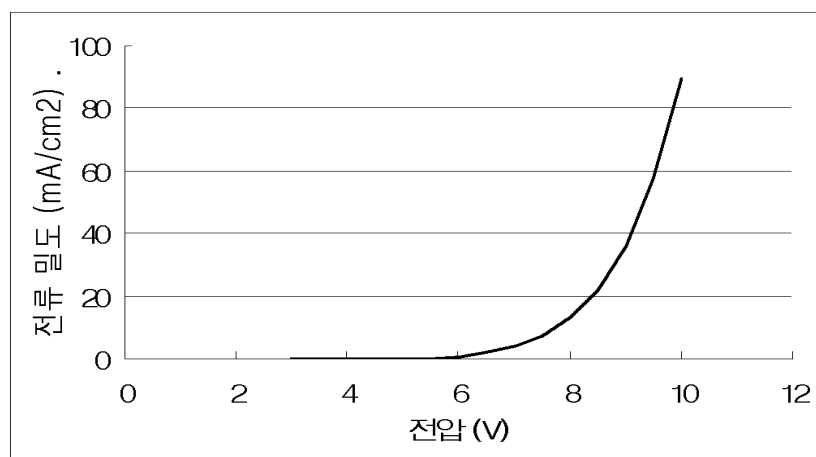
도면17



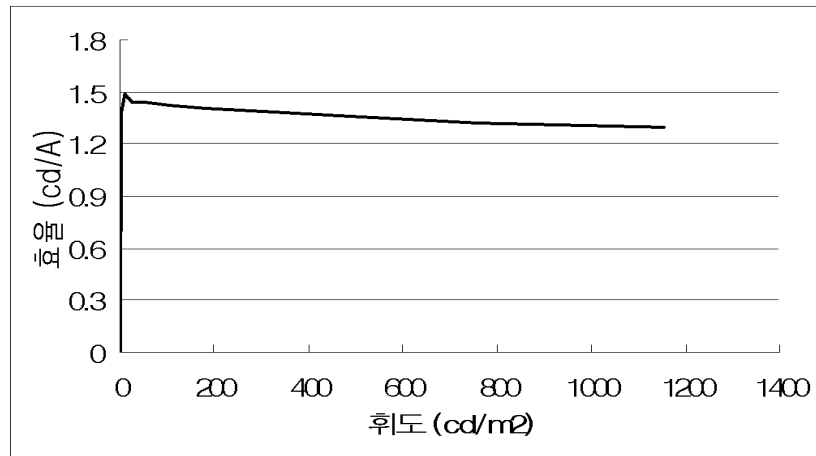
도면18



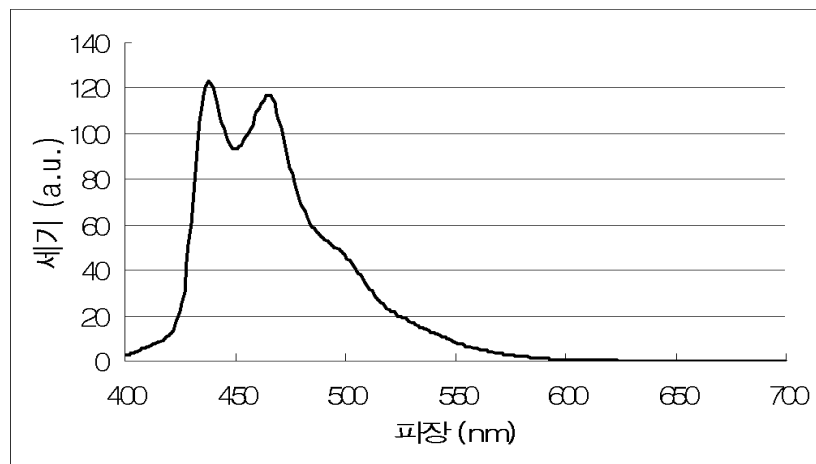
도면19



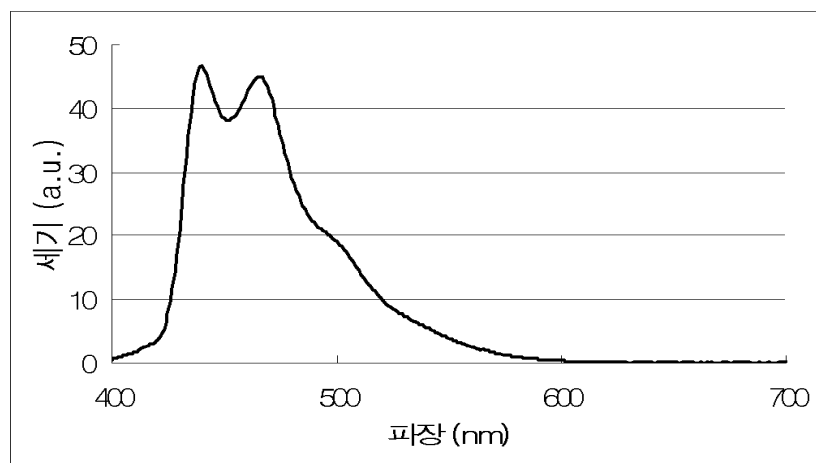
도면20



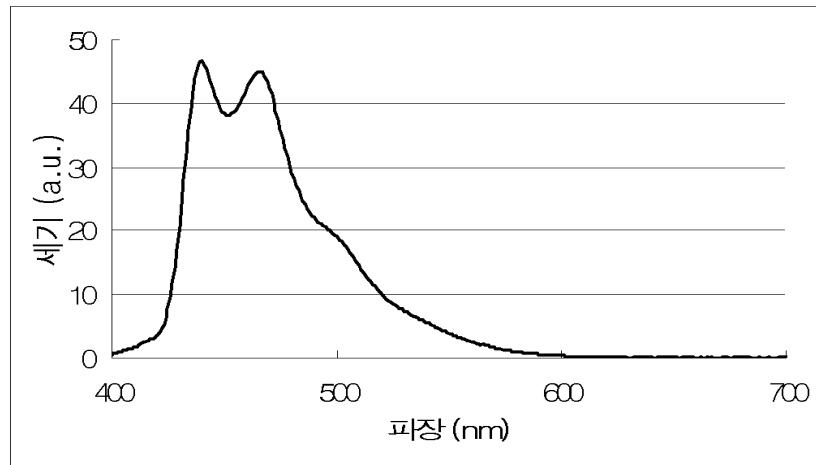
도면21



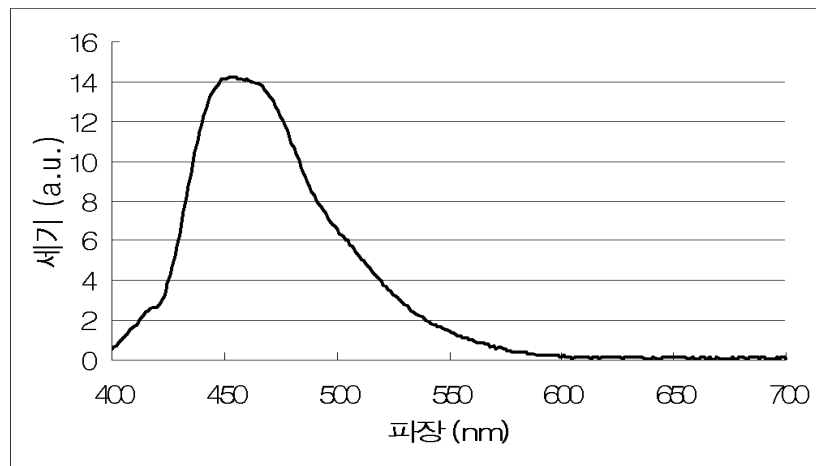
도면22



도면23



도면24



专利名称(译)	铱化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020050078472A	公开(公告)日	2005-08-05
申请号	KR1020040006592	申请日	2004-02-02
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	LEE SEOKJONG 이석종 YANG SEUNGGA 양승각 KIM HEEYEON 김희연 KIM YOUNGKOOK 김영국 HWANG SEOKHWAN 황석환 SHIN DAEYUP 신대엽 DO YOUNGRAG 도영락 JUNG DONGHYUN 정동현		
发明人	이석종 양승각 김희연 김영국 황석환 신대엽 도영락 정동현		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F15/00 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C09K2211/1029 H05B33/14 H01L51/0081 C09K2211/185 C09K11/06 H01L51/5016 Y10S428/917		
代理人(译)	李海 - 杨		
其他公开文献	KR100537621B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供了一种为蓝色磷光材料的铱化合物以及使用其的有机电致发光器件。当使用铱化合物使用诸如发光层的有机膜时，可以制造具有优异的色纯度和功耗特性并且能够发射深蓝色光的有机电致发光器件。 图2

