



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년03월15일 10-0695976 2007년03월09일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0007350 2005년01월27일 2005년01월27일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0086541 2006년08월01일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 (주)그라쎄
서울특별시 성동구 성수동2가 284-25

(72) 발명자 정소영
서울특별시 성동구 성수2가 277-37 성원상떼뷰 304호

조규성
경기도 수원시 장안구 율전동 30번지 미주타운 701호

최경훈
서울 노원구 공릉동 708 공릉2단지APT 203-1504

김봉옥
서울특별시 광진구 군자동 99번지 일성파크APT 101-801

김성민
서울특별시 강서구 화곡8동 392-27 살렘하우스 102호

윤승수
서울특별시 강남구 수서동 삼익APT 405-1409

(74) 대리인 권오식
박창희

(56) 선행기술조사문헌
WO 00/70655 A1
JP 2003-301172 A
KR 2004-14346 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 손창호

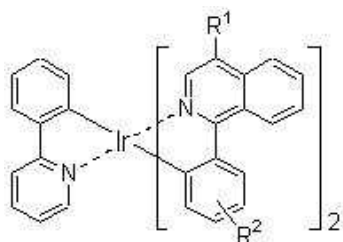
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료, 그 제조방법 및 이를 함유하는 표시소자

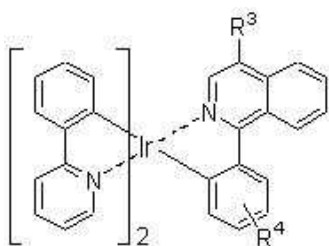
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1 화합물과 화학식 2 화합물의 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료, 이를 제조하는 제조방법 및 이를 함유하는 표시소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



[화학식 2]



[상기 화학식 1과 화학식 2에서 R¹ 내지 R⁴는 동일하거나 상이할 수 있으며, 서로 독립적으로 수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C₁-C₅의 알킬기, 할로겐기이다.]

본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 화합물은 높은 발광특성과 함께 높은 수율로 용이하게 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도

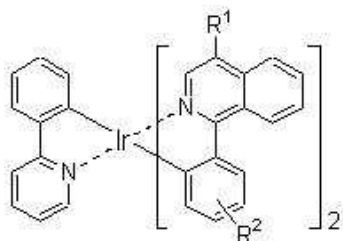
도 1

특허청구의 범위

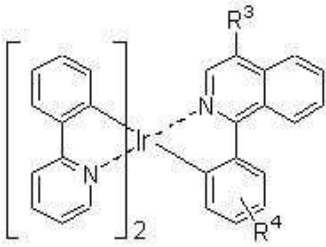
청구항 1.

하기 화학식 1 화합물과 화학식 2 화합물의 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료.

[화학식 1]



[화학식 2]



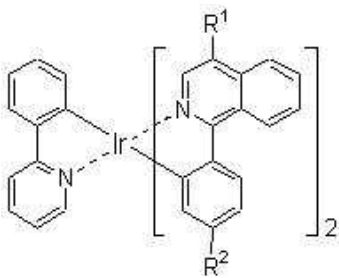
[상기 화학식 1과 화학식 2에서 R^1 내지 R^4 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C_1 - C_5 의 알킬기, 할로겐기이다.]

청구항 2.

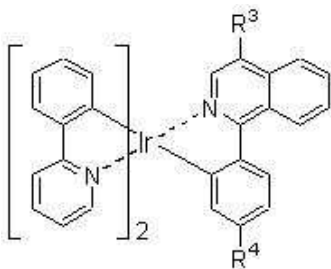
제 1항에 있어서,

하기 화학식 3 화합물 및 화학식 4의 화합물의 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료.

[화학식 3]



[화학식 4]



[$R^1=R^3$, $R^2=R^4$ 이고, R^1 과 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 플루오르이다.]

청구항 3.

제 2항에 있어서,

R^1 내지 R^4 모두 수소인 화학식 3 화합물 및 화학식 4 화합물의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 전기 발광 재료.

청구항 4.

제 2항에 있어서,

화학식 3 화합물 1 내지 9 몰 : 화학식 4 화합물 9 내지 1 몰 비의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 전기 발광 재료.

청구항 5.

제 4항에 있어서,

화학식 3 화합물 3 내지 5 몰 : 화학식 4 화합물 7 내지 5 몰 비의 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료.

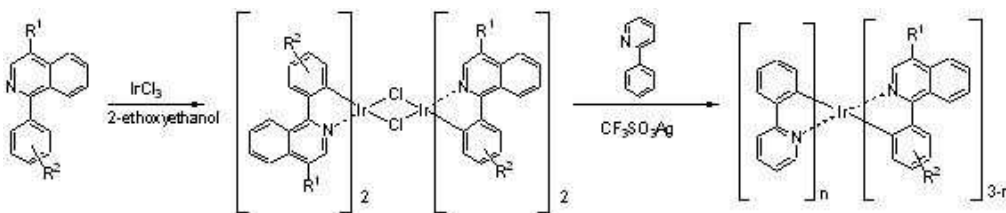
청구항 6.

a) 하기의 반응식 1 또는 반응식 2와 같이 2-페닐이소퀴놀린 유도체 또는 2-페닐피리딘 유도체와 염화이리듐 유기 용매 존재 하에 반응시켜 상응하는 μ -디클로로 다이리듐 화합물을 제조하는 단계;

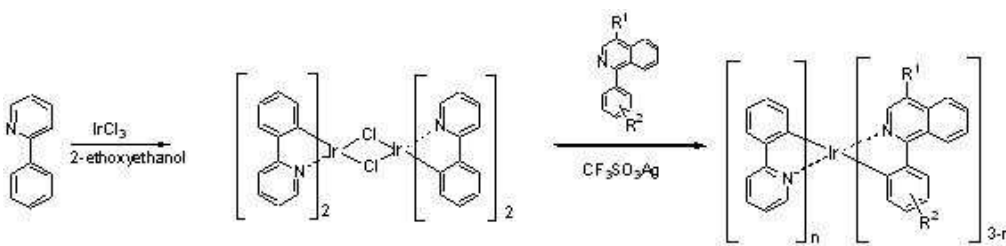
b) 상기 단계에서 제조된 μ -디클로로 다이리듐 화합물과 상기 a) 단계에서 반응에 참여하지 않은 2-페닐피리딘유도체 또는 2-페닐이소퀴놀린 유도체를 유기용매 존재하여 90 내지 130℃ 온도에서 반응시키는 단계;

를 포함하는 제 1항의 화학식 1 화합물과 화학식 2 화합물의 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료의 제조방법.

[반응식 1]



[반응식 2]



청구항 7.

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료를 포함하는 표시소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

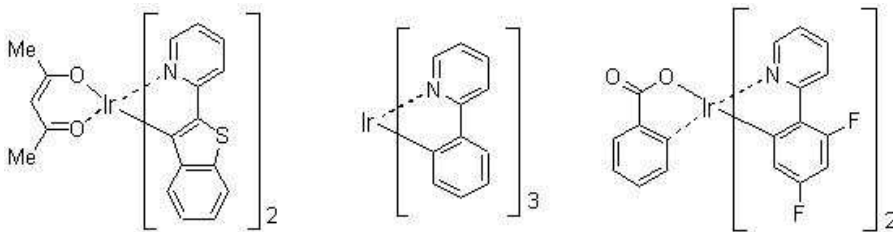
본 발명은 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료, 이를 제조하는 방법 및 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료를 함유하는 표시 소자에 관한 것이다.

표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다.

한편, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

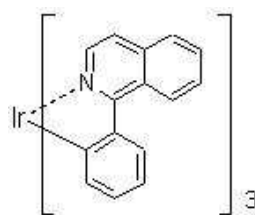
유기 EL 소자에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다.

현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로 (acac)Ir(btp)₂, Ir(ppy)₃ 및 Firpic 등의 재료가 알려져 있으며(Baldo 등, Appl. Phys. Lett., Vol 75, No. 1, 4, 1999; WO 00/70 655; WO 02/7 492; 한국공개특허공보 2004-14346호;), 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되고 있다.



(acac)Ir(btp)₂ Ir(ppy)₃ Firpic

종래의 인광 재료 중 뛰어난 적색 발광 재료로 2-페닐이소퀴놀린(2-phenyl isoquinoline)의 이리듐 착물이 있는데, EL 특성이 매우 우수하여 진적색의 색순도 및 고 발광효율을 보이는 것으로 알려져 있다(참고문헌 : A. Tsuboyama, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(42), 12971-12979).



2-페닐이소퀴놀린 이리듐 착물

더구나, 적색 재료의 경우, 수명 상의 큰 문제가 없어 색순도나 발광 효율이 우수하면 상용화가 용이한 면을 가지고 있다. 따라서, 상기의 이리듐 착물은 뛰어난 색순도 및 발광효율로 인해 상용화 가능성이 매우 높은 재료라고 할 수 있으나, 상기 2-페닐이소퀴놀린 이리듐 착물의 경우 승화 온도가 매우 높아, 널리 알려진 인광 녹색 재료 대비 60℃ 이상의 고온 공정이 요구되는 단점을 가지고 있다. 이러한 고온 공정의 적용은, 실제 디스플레이 제조 공정 시 유기 재료에 지속적인 고온 환경을 제공하게 되고 결국은 유기 재료의 열안정성에 치명적인 영향을 줄 수밖에 없게 된다. 이러한 고온 승화점을 갖는 재료의 승화점 저하는 재료의 공정성을 확보하는데 있어서 매우 중요한 변수이다. 또한 상기의 2-페닐이소퀴놀린 이리듐계 착물은 제조 과정에서의 수율이 낮고 정제하기가 까다로운 문제가 있어 상용화에 있어서 극복해야 할 부분이다.

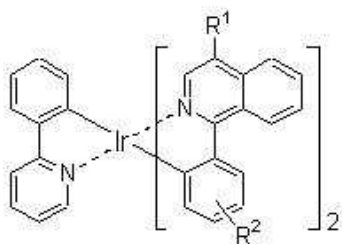
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 이러한 적색 인광 재료의 약점을 보완하고 발광 특성을 보다 개선시킨 발광 재료를 제공하는 것이며, 또 다른 목적으로서 상용화할 수 있는 정도의 수율을 확보할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

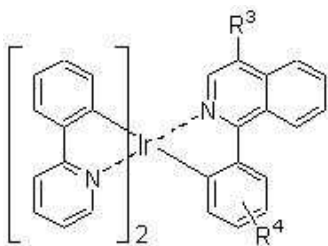
발명의 구성

본 발명은 상기의 종래의 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과 발광 특성이 뛰어나고 수율이 높고 제조에 용이한 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료에 관한 것이다. 상세하게는 본 발명에 따른 전기 발광 재료는 하기 화학식 1 화합물과 화학식 2 화합물의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



[화학식 2]



[상기 화학식 1과 화학식 2에서 R¹ 내지 R⁴는 동일하거나 상이할 수 있으며, 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C₁-C₅의 알킬기, 할로젠기이다.]

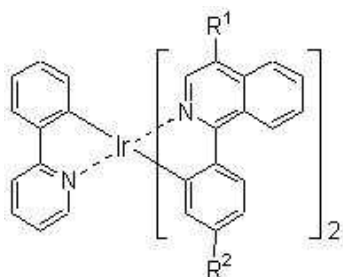
본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료는 높은 발광특성과 함께 높은 수율로 용이하게 제조할 수 있는 장점이 있다.

이하 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

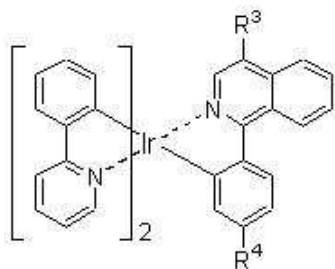
본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료는 화학식 1 및 화학식 2의 각각 1 종으로 구성되는 혼합물이 바람직하며, 특히 R¹ 또는 R⁴는 각각 동일하거나 상이할 수 있지만, 제조 단계에 있어서 단일 단계로서 제조된 혼합물인 것으로서 R¹과 R³이 동일하고, R¹과 R³이 동일한 것이 바람직하다.

특히 적색의 전기 발광 재료로서 특성을 만족하기 위해서는 치환체들이 탄소수가 클 필요는 없으며, 하기의 화학식 3 및 화학식 4에서와 같이 치환체들이 이소퀴놀린기의 7번 탄소와 상기 이소퀴놀린기의 2번 위치에 치환된 페닐기의 para위치에 치환되는 것이 더 바람직하다.

[화학식 3]



[화학식 4]



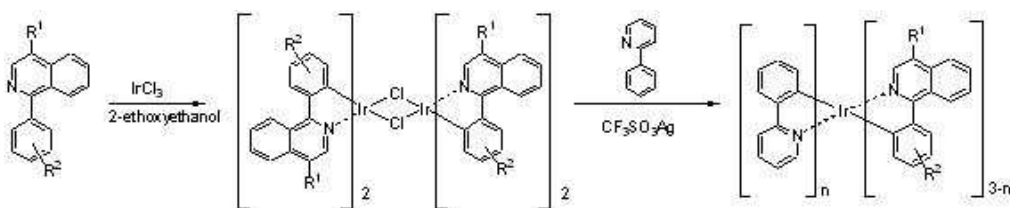
[$R^1=R^3$, $R^2=R^4$ 이고, R^1 과 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 플루오르이다.]

가장 바람직한 재료로는 제조 단계에서의 혼합비의 재현성, 제조의 용이성 및 발광특성 등을 고려하면 R^1 내지 R^4 가 모두 수소인 화학식 3 화합물 및 화학식 4 화합물의 혼합물로 이루어진 것이 가장 바람직하다.

본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료의 조성으로서 바람직하기로는 화학식 3 화합물 1 내지 9 몰 : 화학식 4 화합물 9 내지 1 몰 비의 혼합물이며, 발광특성과 혼합물로서의 제조 시 조성비의 재현성을 고려하면 화학식 3 화합물 3 내지 5 몰 : 화학식 4 화합물 7 내지 5 몰 비의 혼합물이 가장 바람직한 비율이다.

본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 발광 재료로서 $R^1=R^3$, $R^2=R^4$ 인 경우에는 하기에 도시한 반응식 1을 응용하여 제조할 수 있다.

[반응식 1]



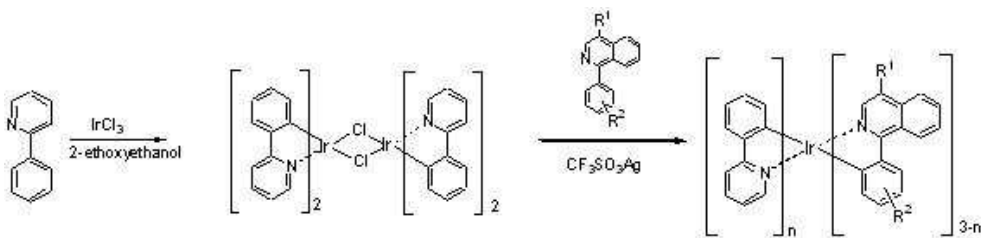
즉, 본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 발광재료는 상기의 반응식 1과 같이

- 2-페닐이소퀴놀린 유도체와 염화이리듐 유기 용매 존재 하에 반응시켜 상응하는 μ -디클로로 디이리듐 화합물을 제조하는 단계;
- 상기 단계에서 제조된 μ -디클로로 디이리듐 화합물과 2-페닐피리딘유도체를 유기용매 존재하에 90 내지 130℃ 온도에서 반응시키는 단계;

를 거쳐 용이하게 제조된다.

또한 하기의 반응식 2에서와 같이 출발물질로서 2-페닐이소퀴놀린 유도체 대신에 2-페닐피리딘 유도체로부터 μ -디클로로 디이리듐을 제조하고 이어서 2-페닐이소퀴놀린을 반응시켜 제조하는 방법도 가능하다.

[반응식 2]



또한 R¹과 R³ 및 R²와 R⁴가 상이한 경우의 혼합물은 반응식 2의 단계에서 2-페닐이소퀴놀린 유도체를 적정 비율의 혼합물로서 가하여 제조할 수 있다.

μ-디클로로 디이리듐 화합물은 삼염화이리듐(IrCl₃)과 2-페닐피리딘 또는 2-페닐이소퀴놀린의 반응은 1 : 2-3몰의 비율로, 바람직하게는 1:2.2몰 정도의 비율로 용매에 혼합하여 환류시킨 후 디이리듐 다이머를 분리하여 높은 수율로 제조할 수 있다. 상기의 반응단계에서의 용매는 극성용매로서 알콜 또는 알콜/물 혼합용매가 바람직하며, 그 예로 2-에톡시에탄올, 2-에톡시에탄올/물 혼합용매가 사용된다.

분리된 μ-디클로로 디이리듐 다이머는 디이리듐 다이머의 제조에 사용하지 않은 화합물로서 2-페닐이소퀴놀린 또는 2-페닐피리딘을 AgCF₃SO₃, Na₂CO₃, NaOH 등과 함께 용매로서 2-에톡시에탄올, 다이그라임을 사용하여 90 내지 130℃의 온도에서 반응시키고, 유기용매로 추출하여 적절한 용매로 재결정하여 최종 생성물인 혼합물로서 높은 수율로 제조한다. 이때 소망하는 혼합물의 조성비에 따라 반응하는 물비를 적절히 결정하여 사용한다.

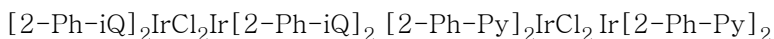
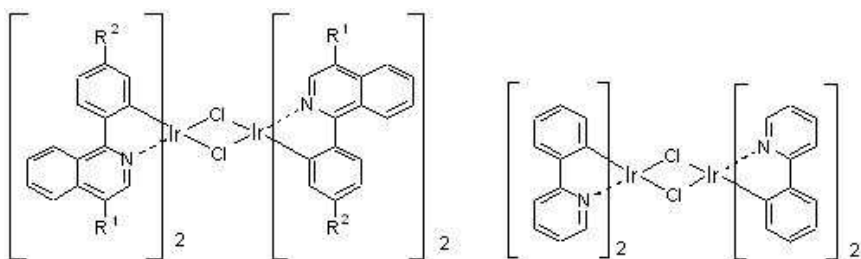
최종 생성물인 화학식 1 및 화학식 2 화합물의 생성비율은 μ-디클로로 디이리듐 다이머와 디이리듐 다이머의 제조에 사용하지 않은 화합물로서 2-페닐이소퀴놀린 또는 2-페닐피리딘의 투입비율과 온도에 따라 달리 나타나지만 반응물의 투입비율이 동일할 때 반응온도를 90 내지 130℃의 범위에 어느 한 온도를 반응온도로 고정시켰을 때 생성되는 혼합물의 조성은 상당한 재현성이 있다.

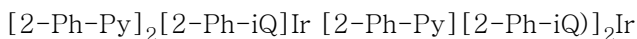
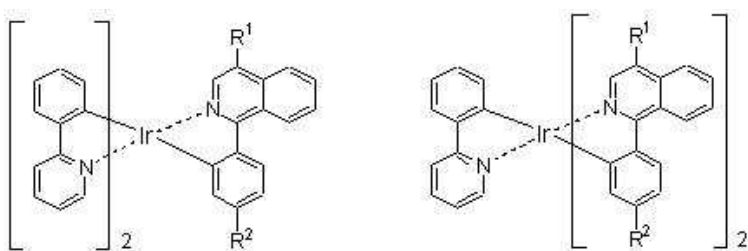
본 발명에 따른 2-페닐피리딘과 2-페닐이소퀴놀린 유도체들은 공지의 물질로서 당 분야의 선행기술들에 공지되어 있으며, 본 발명 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료의 제조방법은 상기의 반응식 1 및 반응식 2에 도시된 제조방법만을 한정하는 것이 아니며, 이외에도 상기 반응식 1 및 반응식 2의 제조방법을 응용하거나 다른 경로의 제조방법이 모두 가능하며, 이는 당 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 종래의 유기합성 방법을 이용하여 용이하게 제조할 수 있는 것이므로 상세한 기재는 생략한다.

이하에서, 본 발명을 실시예에 의거하여 본 발명에 따른 신규한 전기 발광 화합물의 제조방법을 예시한다. 그러나, 하기의 실시예들은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 여기에 국한되는 것은 아니다.

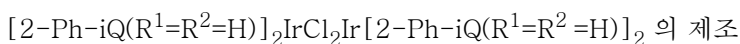
[실시예]

이하 실시예에서 사용되는 화합물은 하기의 약자로 사용된다.



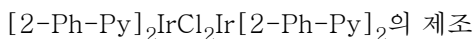


[실시예 1]



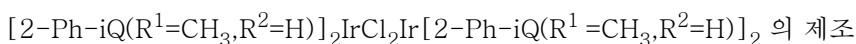
염화이리듐(III) 1.0 g(3.43 mmol)과 2-페닐이소퀴놀린(2-phenyl isoquinoline) 1.6 g(7.80 mmol)을 2-에톡시에탄올 20 mL에 넣고 질소 하에서 16 시간 동안 환류 시켰다. 상온에서 반응혼합물에 물 50 mL를 가하고 생성된 고체를 여과하여, 차가운 메탄올로 씻어 주어 붉은색 결정의 μ -디클로로 디이리듐 중간체인 표제 화합물 1.42 g(1.12 mmol, 수득률 65 %)을 수득하였다.

[실시예 2]



염화이리듐(III) 1.0 g(3.43 mmol)과 2-페닐피리딘(2-phenyl pyridine) 1.17 g(7.55 mmol)을 2-에톡시에탄올 20 mL에 넣고 질소 하에서 16 시간 동안 환류 시켰다. 상온에서 반응혼합물에 물 50 mL를 부어 생성된 고체를 여과하여, 차가운 메탄올로 씻어 주어 노란색 결정의 μ -디클로로 디이리듐 중간체인 표제 화합물 1.57 g(1.46 mmol, 수득률 85 %)을 수득하였다.

[실시예 3]



파라톨릴보론산(*p*-tolyl boronic acid) 1.50 g(11.0 mmol), 1-클로로이소퀴놀린(1-chloroisoquinoline) 1.63 g(10.0 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 0.64 g(0.55 mmol)을 톨루엔-에탄올 혼합용매(5:3) 80 mL에 녹인 후, 2 M 탄산나트륨 수용액 30 mL와 피리딘 1 mL를 첨가하고 하루 동안 환류시켰다. 반응을 정지시킨 후, 상온까지 냉각시키고 에틸아세테이트로 추출하여 클로로포름으로 재결정하여 흰색 고체의 리간드 2-(*p*-톨릴)-isoquinone(2-Ph-iQ($R^1=CH_3, R^2=H$)) 1.75 g(8.0 mmol)를 얻을 수 있었다.

$^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 2.3(s, 3H), 7.05–7.20(q, 3H), 7.45–7.60(m, 2H), 7.7–7.9(q, 4H), 8.4(d, 1H)

염화이리듐(III) 1.06 g(3.64 mmol)과 합성된 리간드 1.75 g(8.0 mmol)을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 μ -디클로로 디이리듐 중간체인 표제 화합물 1.30 g(0.99 mmol, 수득률 54 %)을 수득하였다.

[실시예 4]

실시예 1과 실시예 3에서 제조된 μ -디클로로 디이리듐 착화합물 $[2\text{-Ph-iQ}]_2\text{IrCl}_2\text{Ir}[2\text{-Ph-iQ}]_2$ 1.12 mmol과 2-페닐피리딘 0.38 g(2.45 mmol), AgCF_3SO_3 0.60 g을 다이그래임 10 mL에 넣은 후, 질소 하에서 12 내지 48 시간 동안 90 내지 130 $^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 상온에서 물 50 mL를 부어 생성된 고체를 여과한 후, 염화메틸렌으로 추출하고, 염화메틸렌-메탄

을 혼합 용매를 이용하여 재결정하여, $[2\text{-Ph-Py}]_2[2\text{-Ph-iQ}]\text{Ir}$ 와 $[2\text{-Ph-Py}][2\text{-Ph-iQ}]_2\text{Ir}$ 를 1:9 내지 9:1의 몰비로 수율 10 내지 40 %의 범위에서 수득하였다. 제조된 혼합물의 비율은 HPLC를 이용하여 정하였다. 컬럼은 ODS 컬럼 (Waters사)을 채택하였으며, 용매는 메탄올:물(9:1) 혼합 용매를 사용하였다.

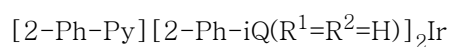
반응조건에 따른 $[2\text{-Ph-Py}]_2[2\text{-Ph-iQ}]\text{Ir}$ 와 $[2\text{-Ph-Py}][2\text{-Ph-iQ}]_2\text{Ir}$ 의 생성비율과 수율을 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	반응 온도 (°C)	반응 시간 (시간)	$[2\text{-Ph-Py}]_2[2\text{-Ph-iQ}]\text{Ir}$ 와 $[2\text{-Ph-Py}][2\text{-Ph-iQ}]_2\text{Ir}$ 의 생성비율(몰비)	치환체	합성 수 율 (%)
1	90	12	50 : 50	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$	10
2	110	12	60 : 40		28
3	130	12	10 : 90		20
4	90	24	40 : 60		13
5	110	24	65 : 35		37
6	130	24	25 : 75		40
7	90	36	45 : 55		15
8	110	36	55 : 45		30
9	130	36	30 : 70		34
10	90	48	35 : 65		16
11	110	48	40 : 60		23
12	130	48	35 : 65		25
13	110	24	20 : 80	$\text{R}^1=\text{CH}_3$ $\text{R}^2=\text{H}$	25

표 1에서 보는 바와 같이 $[2\text{-Ph-Py}]_2[2\text{-Ph-iQ}]\text{Ir}$ 와 $[2\text{-Ph-Py}][2\text{-Ph-iQ}]_2\text{Ir}$ 의 생성 비율은 반응 온도 및 반응 시간에 따라 차이를 보였으나, 이러한 비율은 동일 반응조건에서는 상당한 재현성을 보였으며, 성능이 가장 뛰어난 비율과 합성 수율을 선택함으로써, 고성능 재료의 양산성을 확보할 수 있게 되었다.

[비교예 1]

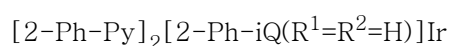


실시예 1에서 제조한 μ -디클로로 디이리듐 착화합물 $[2\text{-Ph-iQ}(\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H})]_2\text{IrCl}_2\text{Ir}[2\text{-Ph-iQ}(\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H})]_2$ 1.42 g(1.12 mmol)과 2-페닐피리딘 0.38 g(2.45 mmol), AgCF_3SO_3 0.60 g을 다이그라임 10 mL에 넣은 후, 질소 하에서 24 시간 동안 110 °C로 가열하였다. 상온에서 물 50 mL를 가하고 생성된 고체를 여과한 후, 염화메틸렌으로 추출하고, 컬럼크로마토 그래피를 이용하여 정제하여, 표제 화합물을 0.15 g(0.20 mmol, 9%)의 낮은 수득률로 얻었다.

$^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 6.9–7.1(m, 3H), 7.2–7.35(m, 9H), 7.45–7.75(m, 8H), 7.8–8.05(m, 5H), 8.4(m, 2H), 8.5–8.6(d, 1H)

MS/FAB: 755(found), 754.90(calculated)

[비교예 2]



실시에 2로부터 제조된 μ -디클로로 디이리듐 착물 1.57 g(1.46 mmol)과 2-페닐이소퀴놀린 0.66 g(3.21 mmol), AgCF_3SO_3 1.04 g을 다이그라임 15 mL에 넣은 후, 질소 하에서 24 시간 동안 110 °C로 가열하였다. 상온에서 물 50 mL를 가하고 생성된 고체를 여과한 후, 염화메틸렌으로 추출하고, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제하여, 표제 화합물 0.15 g(0.21 mmol, 수득률 7 %)을 얻었다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.9–7.1(m, 3H), 7.25–7.35(m, 9H), 7.45–7.7(m, 7H), 7.9–8.05(m, 4H), 8.4(d, 1H), 8.5–8.6(m, 2H)

MS/FAB: 705(found), 704.84(calculated)

상기 실시예 3과 비교예 1 및 비교예 2에서 알 수 있는 바와 같이 단일화합물로 이루어진 전기 발광 재료의 경우 상용화가 어려울 정도로 수율이 매우 낮고 정제 단계가 매우 까다로운 반면 본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료는 상용화가 가능할 정도로 수율이 높음을 알 수 있고, 정제 단계 역시 간편함을 알 수 있다.

[실시예 5]

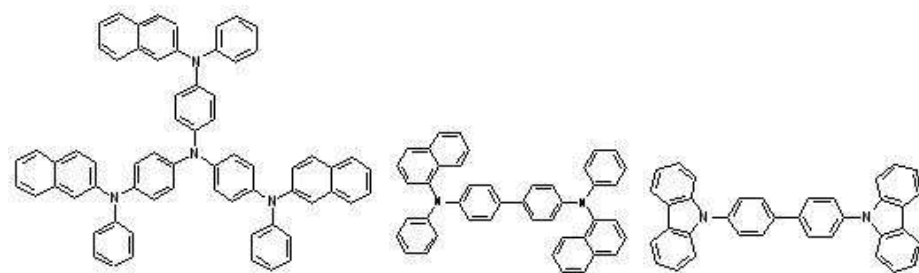
OLED의 제작

상기 실시예 4에서 제조한 발광 재료를 발광 도판트로 사용하여 OLED 소자를 제작하였다.

우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막($15 \Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine (2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.

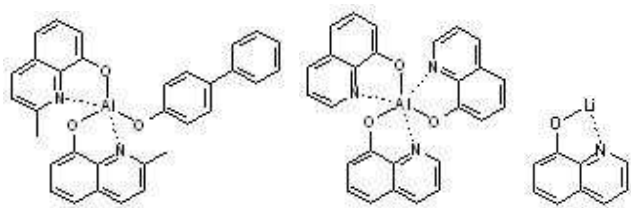
이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기 N,N'-bis(α -naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.



2-TNATA NPB CBP

또한, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)을 넣고, 또 다른 셀에는 실시예 1 내지 2에서 제조한 발광 재료를 각각 넣은 후, 두 재료를 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이 때의 도핑 농도는 CBP 기준으로 4 내지 10 mol%가 적당하다.

이어서 NPB와 동일한 방법으로, 상기 발광층 위에 정공차단층으로 Bis(2-methyl-8-quinolinato)(*p*-phenylphenolato) aluminum(III)(BALq)을 10 nm의 두께로 증착시키고, 이어서 전자전달층으로써 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum (III) (Alq)을 20 nm 두께로 증착하였다. 다음으로 전자주입층으로 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.



BAlq Alq Liq

[실시예 6]

전기 발광 재료의 광학적 특성 확인

재료 별로 합성 수율이 높은 착물을 10-6 torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광층의 도판트로 사용하였으며, OLED의 발광 효율은 10 mA/cm²에서 측정하였다.

실시에 4에서 제조한 혼합 발광 재료인 [2-Ph-Py]₂[2-Ph-iQ(R¹=R²=H)]Ir와 [2-Ph-Py][2-Ph-iQ(R¹=R²=H)]₂Ir의 혼합 조성에 따른 발광 특성을 비교하여 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	[2-Ph-Py] ₂ [2-Ph-iQ(R ¹ =R ² =H)]Ir와 [2-Ph-Py][2-Ph-iQ(R ¹ =R ² =H)] ₂ Ir의 혼합비율	발광효율(cd/A)	CIE 좌표
1	0 : 100	5.71	(0.665, 0.332)
2	10 : 90	6.25	(0.667, 0.330)
3	30 : 70	6.55	(0.667, 0.331)
4	40 : 60	6.50	(0.663, 0.335)
5	50 : 50	6.32	(0.664, 0.334)
6	60 : 40	5.77	(0.670, 0.327)
7	100 : 0	5.50	(0.669, 0.328)

표 2에서 보는 바와 같이, 조성비에 따라 CIE 좌표에는 그리 큰 영향을 주지 않고 발광 효율에만 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 이는 [2-Ph-Py]₂[2-Ph-iQ(R¹=R²=H)]Ir와 [2-Ph-Py][2-Ph-iQ(R¹=R²=H)]₂Ir 모두 순적색의 우수한 적색 발광 재료이기 때문인 것으로 예상할 수 있는 결과로 혼합이 되면서 보다 뛰어난 발광 특성을 보이는 것은 적절한 에너지 전달 메커니즘을 구성할 수 있는 박막시스템을 형성하기 때문일 것이라고 분석할 수 있다.

이들 혼합물들을 발광 도판트로 채택한 소자는 모두 10,000 시간 이상의 우수한 수명을 가지고 있어, 본 발명의 적절한 혼합 조성을 이용하면, 최상의 발광 특성을 갖는 OLED 패널을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

도 2는 본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료의 혼합 조성에 따른 발광 효율 특성 그래프를 도시하였으며, 도 2는 본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료의 혼합 조성에 따른 전류밀도-전압 특성 그래프를 도시하였고, 도 3은 본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료의 혼합 조성에 따른 휘도-전압 특성 그래프를 도시하였다.

도 2에서 보는 바와 같이 [2-Ph-Py]₂[2-Ph-iQ(R¹=R²=H)]Ir와 [2-Ph-Py][2-Ph-iQ(R¹=R²=H)]₂Ir의 비율이 50:50 내지 30:70 정도를 유지하면, 종래의 재료에 비해 현저히 성능이 개선된 새로운 2-페닐이소퀴놀린을 리간드로 하는 이리듐 착물 혼합물을 발광 재료로 상용화할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 본 발명에 따른 이리듐 착물의 OLED 증착장치에서의 증착온도는 270℃이었으며, 이는 2-페닐이소퀴놀린 이리듐 착물(tris form)이 330℃인 것에 비하여 현저히 낮은 온도이고, 이러한 재료의 승화점 저하는 재료의 공정성과 안정성 확보에 중요한 요소로 작용할 수 있는 것이다.

발명의 효과

이상에서 상세히 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 소재는 재료의 수명특성이 우수하고 발광 특성을 갖는 적색의 발광 특성을 갖는 물질로서, 제조 수율이 높고, 정제가 간편하며 혼합물로의 제조에 있어서 재현성이 뛰어나 상용화할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 유기 EL 소자의 단면도이고,

도 2는 본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료의 혼합 조성에 따른 발광 효율 특성 그래프이며,

도 3은 본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료의 혼합 조성에 따른 전류밀도-전압 특성 그래프이고,

도 4는 본 발명에 따른 혼합물로 이루어진 전기 발광 재료의 혼합 조성에 따른 휘도-전압 특성 그래프이다.

도면 주요부호의 상세한 설명

1 - 유기 EL용 글래스 2 - 투명전극 ITO 박막

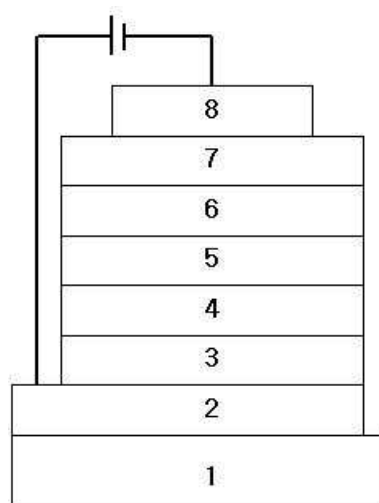
3 - 정공전달층 4 - 발광층

5 - 정공블로킹층 6 - 전자전달층

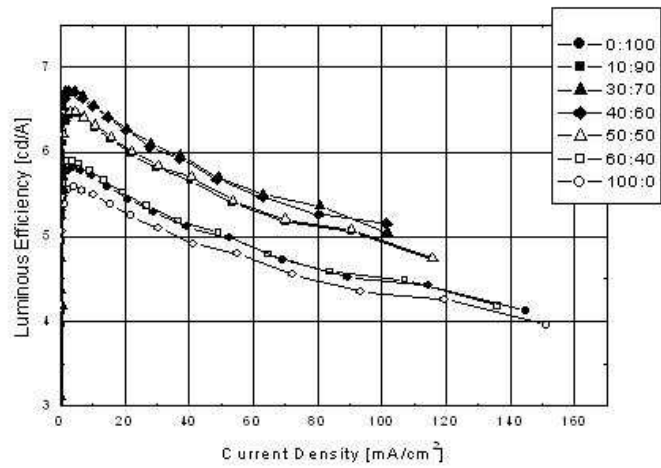
7 - 전자주입층 8 - 음극

도면

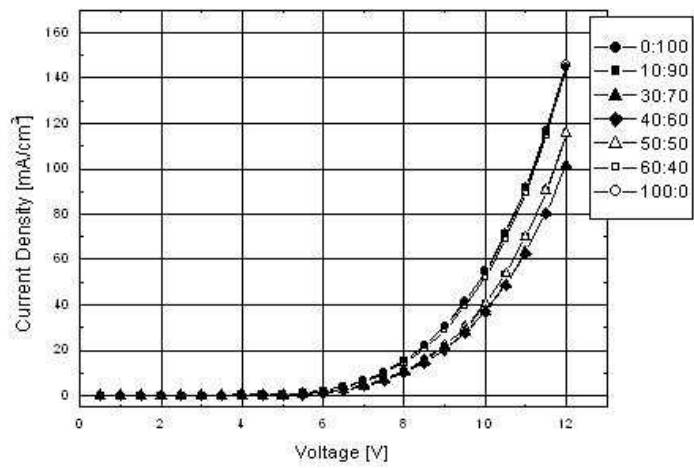
도면1



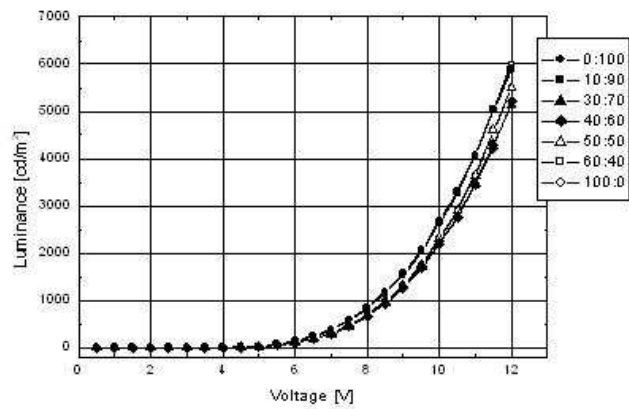
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	包含混合物的电致发光材料，其制备方法和包含该混合物的显示元件		
公开(公告)号	KR100695976B1	公开(公告)日	2007-03-15
申请号	KR1020050007350	申请日	2005-01-27
申请(专利权)人(译)	宇预支給显示器材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	宇预支給显示器材料有限公司		
[标]发明人	JUNG SO YOUNG 정소영 CHO KYU SUNG 조규성 CHOI KYUNG HOON 최경훈 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민 YOON SEUNG SOO 윤승수		
发明人	정소영 조규성 최경훈 김봉옥 김성민 윤승수		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 H01L51/5012 C09K2211/1029 H05B33/14 H01L51/006 H01L51/0077 H01L51/0081 C09K2211/185 C09K11/06		
代理人(译)	昌熙园		
其他公开文献	KR1020060086541A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由化学式2化合物或化学式1化合物的混合物组成的电致发光材料，其制造方法以及含有该化合物的显示装置。[化学式1][化学式2]
[化学式1]中的R₁至R₄和化学式2可以彼此独立地，氢，卤素是C₁-C₅的烷基被取代的或未取代的直链或支链，和卤素基团相同。由根据本发明的混合物组成的电致发光化合物具有的优点是它可以容易地制造，具有高产率的高发光度和盒子。电致发光，发光材料和显示装置。

