



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년07월03일 10-0734500 2007년06월26일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0004339 2005년01월17일 2005년01월17일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0083520 2006년07월21일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(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

박노길
서울 중랑구 묵1동 167번지 신도아파트 102-1903

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 JP2003-252888A JP2001-247859A

심사관 : 손창호

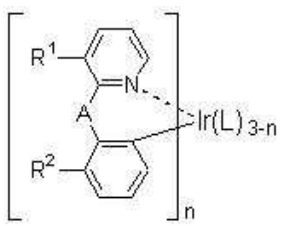
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 고효율 인광 재료 및 이를 함유하고 있는 표시 소자

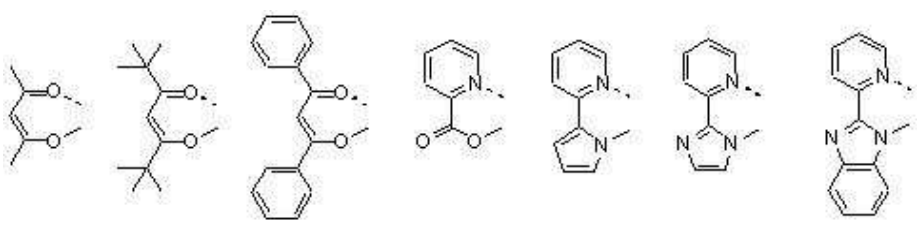
(57) 요약

본 발명은 하기의 화학식 1로 표시되는 신규한 유기 전기 인광 화합물 및 이를 함유하는 표시소자에 관한 것이다.

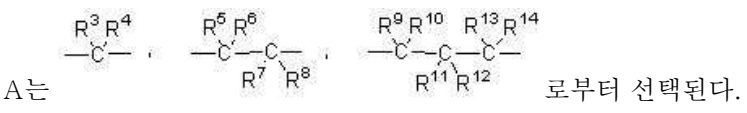
[화학식 1]



상기 식에서 L은 하기의 리간드로부터 선택되고,



n은 2 또는 3 이며,



상기의 전기발광 이리듐 화합물은 청색 인광 재료 중 고효율을 내는 분자 구조의 발광 재료로서 사용될 수 있다.

대표도

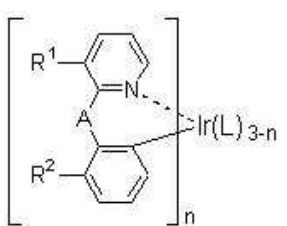
도 1

특허청구의 범위

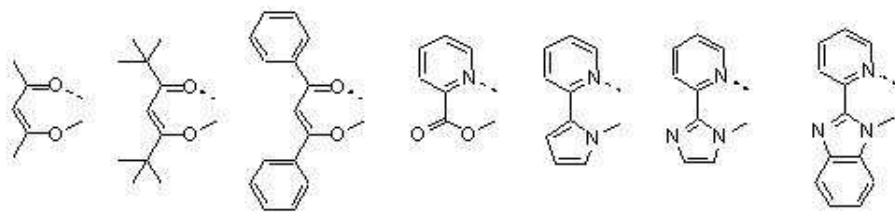
청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 인광 화합물.

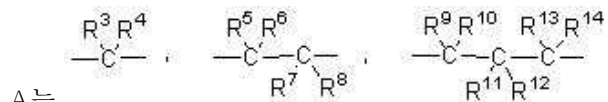
[화학식 1]



상기 식에서 L은 하기의 리간드로부터 선택되고,



n은 2 또는 3 이며,



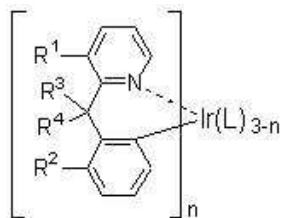
A는 R^1 또는 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C_1-C_{20} 의 알킬기 또는 알콕시기, 할로젠기, 시아노기이고; R^3 내지 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C_1-C_{20} 의 알킬기 또는 알콕시기, 할로젠기, 페닐기, 케톤기, 시아노기, 또는 C_5-C_7 의 사이클로알킬이거나, R^3 내지 R^{14} 가 서로 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5-C_7 의 스피로고리 또는 C_5-C_9 의 융합고리를 형성하거나 R^1 또는 R^2 와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5-C_7 의 융합고리를 형성할 수 있다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 인광 화합물.

[화학식 2]



R^1 또는 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸기, 할로젠이고;

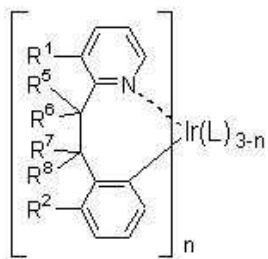
R^3 또는 R^4 는 서로 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_1-C_5 알킬, 할로젠, 또는 R^3 및 R^4 가 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5-C_6 의 스피로고리를 형성하거나, R^1 또는 R^2 와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5-C_6 의 융합고리를 형성할 수 있다.

청구항 3.

제1항에 있어서,

하기 화학식 3로 표시되는 인광 화합물.

[화학식 3]



R^1 또는 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸기, 할로젠이고;

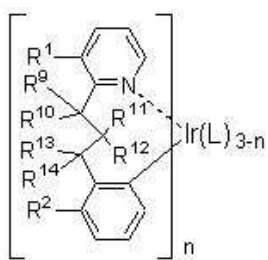
R^5 내지 R^8 은 서로 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_1-C_5 알킬, 할로젠, 또는 서로 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5-C_6 의 스피로고리, 또는 C_5-C_9 의 융합고리를 형성하거나, R^1 또는 R^2 과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5-C_6 의 융합고리를 형성할 수 있다.

청구항 4.

제1항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 인광 화합물.

[화학식 4]



R^1 또는 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸기, 할로젠이고;

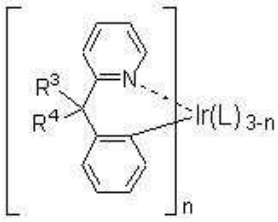
R^9 내지 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_1-C_5 알킬, 할로젠, 또는 서로 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5-C_6 의 스피로고리, 또는 C_5-C_9 의 융합고리를 형성하거나, R^1 또는 R^2 과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5-C_6 의 융합고리를 형성할 수 있다.

청구항 5.

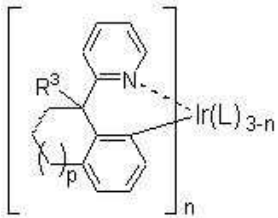
제2항에 있어서,

하기 화학식 5 내지 화학식 9로부터 선택되는 인광 화합물.

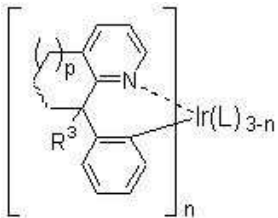
[화학식 5]



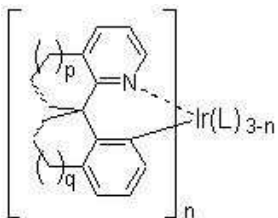
[화학식 6]



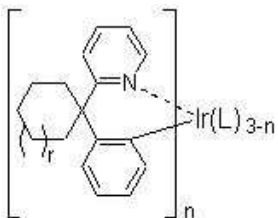
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



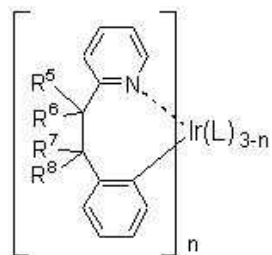
상기 화학식 5 내지 화학식 7에서 R³ 또는 R⁴는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 플루오르이고, p, q 또는 r는 1 내지 2이고, -----는 단일결합 또는 이중결합을 의미한다.

청구항 6.

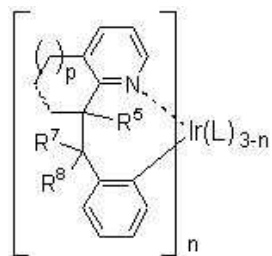
제3항에 있어서,

하기 화학식 10 내지 화학식 15로부터 선택되는 인광 화합물.

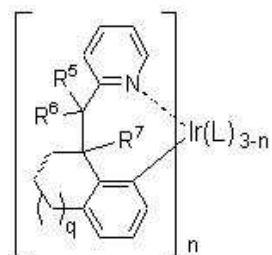
[화학식 10]



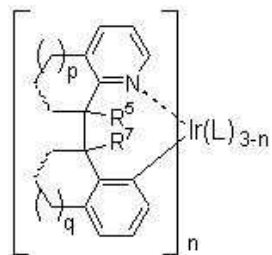
[화학식 11]



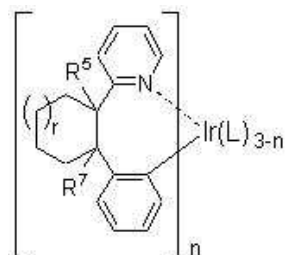
[화학식 12]



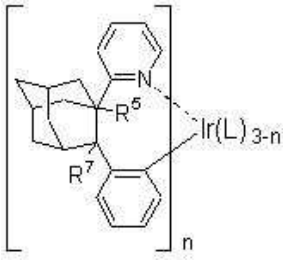
[화학식 13]



[화학식 14]



[화학식 15]



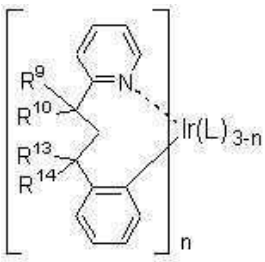
상기 화학식 10 내지 화학식 15에서 R⁵ 내지 R⁸는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 플루오르이고, p, q 또는 r는 1 내지 2이고, -----는 단일결합 또는 이중결합을 의미한다.

청구항 7.

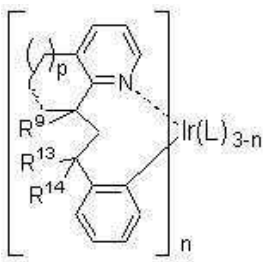
제4항에 있어서,

하기 화학식 16 내지 화학식 21로부터 선택되는 인광 화합물.

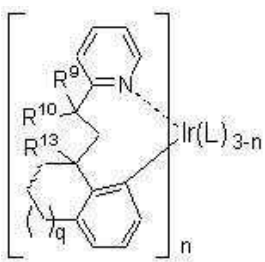
[화학식 16]



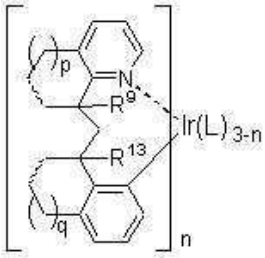
[화학식 17]



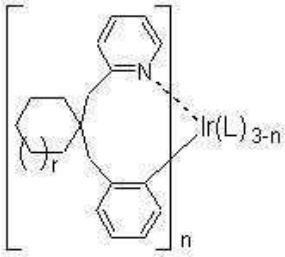
[화학식 18]



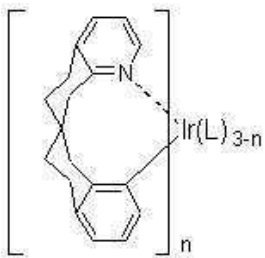
[화학식 19]



[화학식 20]



[화학식 21]

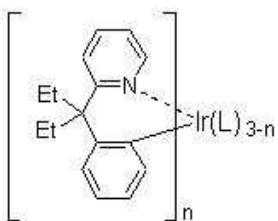
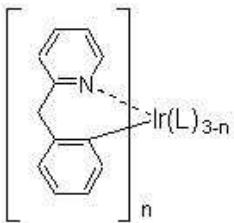


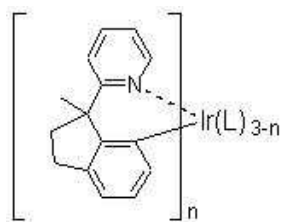
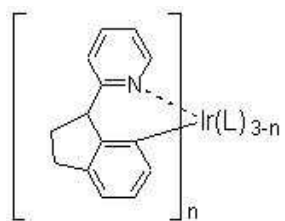
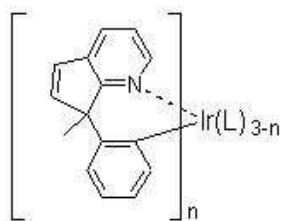
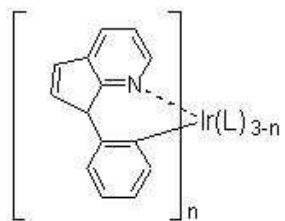
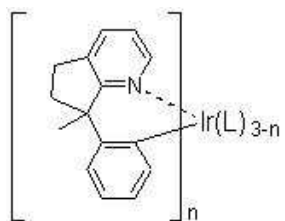
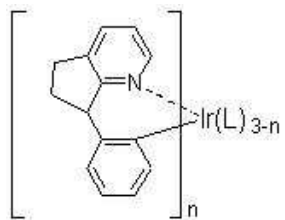
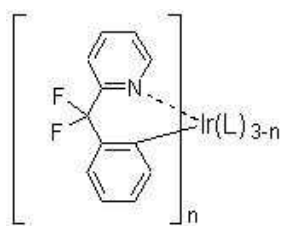
상기 화학식 16 내지 화학식 21에서 R^9 , R^{10} , R^{13} 및 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 플루오르이고, p, q 또는 r는 1 내지 2이고, -----는 단일결합 또는 이중결합을 의미한다.

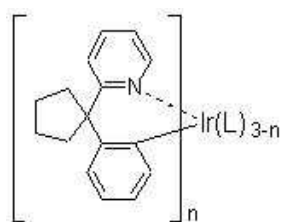
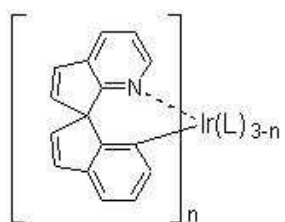
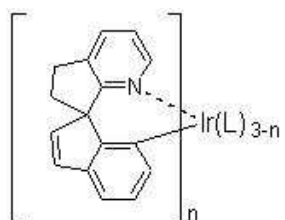
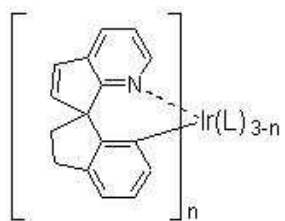
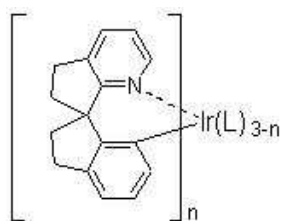
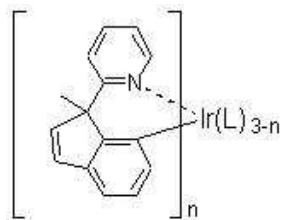
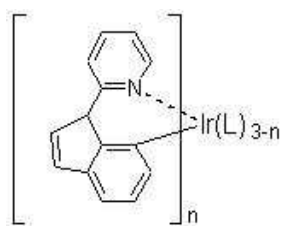
청구항 8.

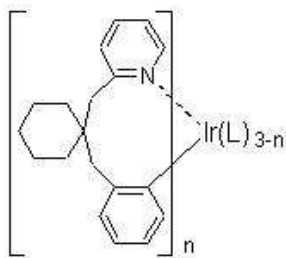
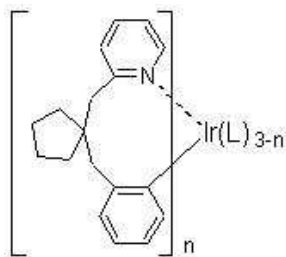
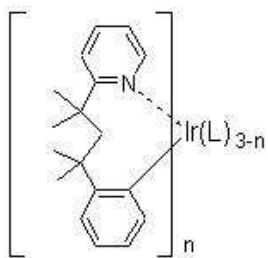
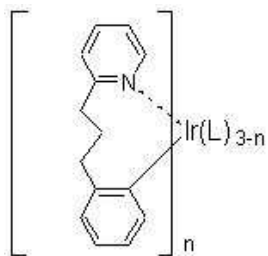
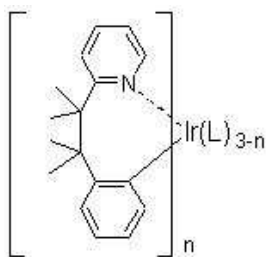
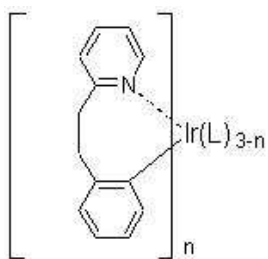
제1항에 있어서,

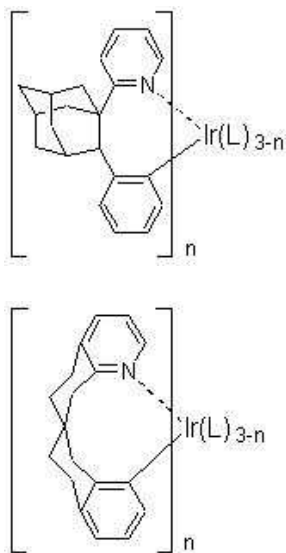
하기 구조의 화합물로부터 선택되는 인광 화합물.











청구항 9.

제1항 내지 제8항의 어느 한 항으로 선택되는 인광 화합물을 포함하는 표시소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

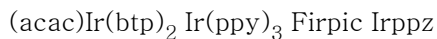
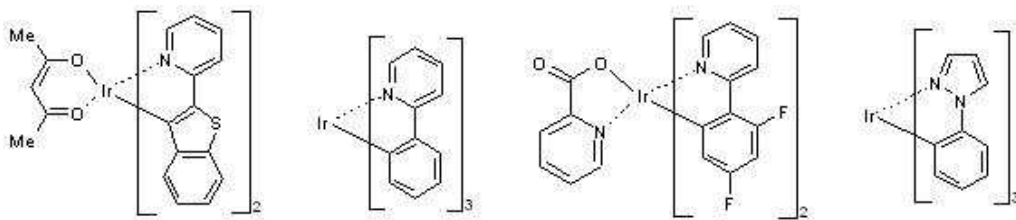
본 발명은 전기 발광 이리듐 화합물 및 이를 발광 도판트로서 채용하고 있는 표시 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고효율의 청색 전기 발광 특성을 가지며 발광소자의 발광층 형성 재료로 사용될 수 있는 신규한 이리듐 화합물과 이를 발광 도판트로서 채용하고 있는 표시 소자에 관한 것이다.

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.



종래의 이리듐 착물은, 적색발광 재료 및 녹색 발광 재료의 경우 현재까지 몇몇 우수한 재료가 보고되고 있으나, 청색 발광 재료의 경우는 상기 화학식의 Firpic이나 Irppz 등이 그나마 가능성 있는 재료로 보고되고 있는 수준이며, 아직은 수명 측면에서 다른 발광색 재료에 비해 현저히 떨어지기 때문에 양산성을 갖기에는 아직은 초기 수준이라고 할 수 있다. 특히, 청색 인광 재료의 성능을 최대로 끌어 낼 수 있는 호스트의 개발이 없이는 양산화 가능성은 매우 희박하다는 한계가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

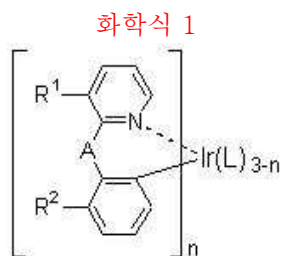
본 발명은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 본 발명의 목적은 종래의 청색 인광 재료의 개념과는 전혀 다른 청색 인광 화합물을 제공하는데 있으며, 또 다른 목적은 종래의 청색 인광 화합물에 비하여 수명 특성이 우수하여 상용화에 있어 유리하고, 저 도핑 농도에서도 고효율의 발광 특성을 갖는 인광 화합물을 제공하는 것과 신규한 청색 인광 화합물을 발광 도판트로서 채용하고 있는 표시 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

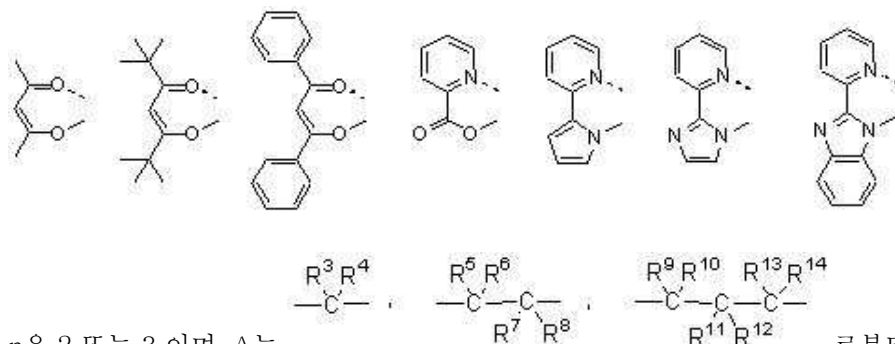
본 발명은 상기의 종래의 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과 수명 특성이 우수하여 상용화에 있어 유리하고, 저 도핑 농도에서도 고효율의 발광 특성을 갖는

청색 전기 발광 화합물 및 이를 발광 도판트로서 채용하고 있는 표시소자를 발명하기에 이르렀다.

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 인광 화합물에 관한 것이다.



상기 식에서 L은 하기의 리간드로부터 선택되고,



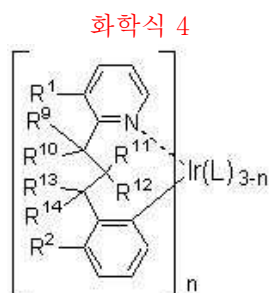
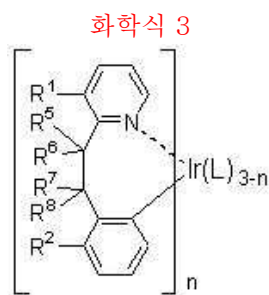
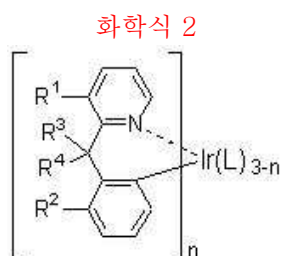
n은 2 또는 3 이며, A는 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C₁-C₂₀의 알킬기 또는 알콕시기, 할로젠기, 시아노기이고;

R^3 내지 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C_1 - C_{20} 의 알킬기 또는 알콕시기, 할로젠기, 페닐기, 케톤기, 시아노기 또는 C_5 - C_7 의 사이클로알킬이거나, R^3 내지 R^{14} 가 서로 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5 - C_7 의 스피로고리 또는 C_5 - C_9 의 융합고리를 형성하거나 R^1 또는 R^2 와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5 - C_7 의 융합고리를 형성할 수 있다.

본 발명에 따른 신규한 이리듐 착물은 재료의 수명특성이 우수하고 저 도핑 농도에서도 고효율의 발광 특성을 갖는 청색 전기 발광 화합물이다.

이하 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

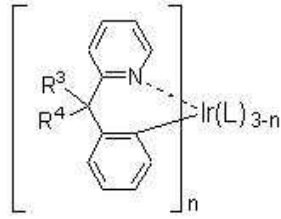
본 발명에 따른 신규한 인광 화합물인 화학식 1 화합물은 하기의 화학식 2 내지 화학식 4 구조의 화합물을 포함한다.



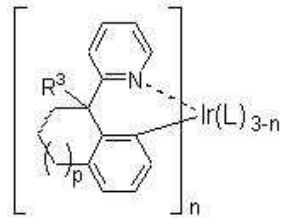
상기 화학식 2 내지 화학식 4의 화합물에 있어 R^1 또는 R^2 는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸기, 할로젠이고; R^3 내지 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_1 - C_5 알킬, 할로젠, 또는 서로 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5 - C_6 의 스피로고리, 또는 C_5 - C_9 의 융합고리를 형성하거나, R^1 또는 R^2 와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 C_5 - C_6 의 융합고리를 형성할 수 있다.

상기 화학식 2의 화합물은 하기의 화학식 5 내지 화학식 9 화합물을 포함한다.

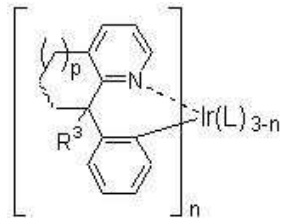
화학식 5



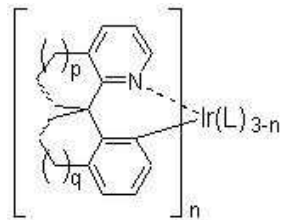
화학식 6



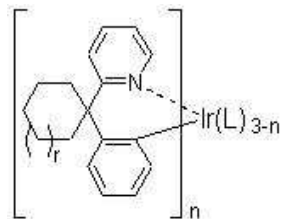
화학식 7



화학식 8



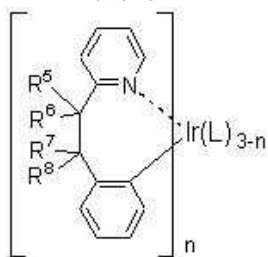
화학식 9



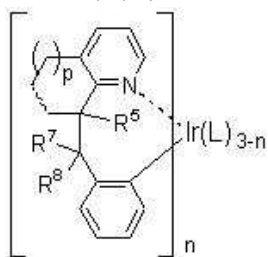
상기 화학식 5 내지 화학식 7에서 R³ 또는 R⁴는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 플루오르이고, p, q 또는 r는 1 내지 2이고, -----는 단일결합 또는 이중결합을 의미한다.

상기 화학식 3의 화합물은 하기의 화학식 10 내지 화학식 15 화합물을 포함한다.

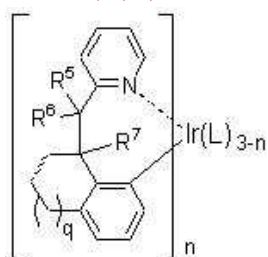
화학식 10



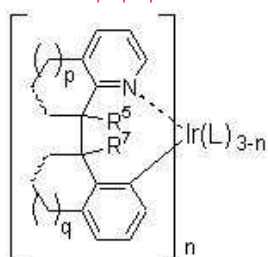
화학식 11



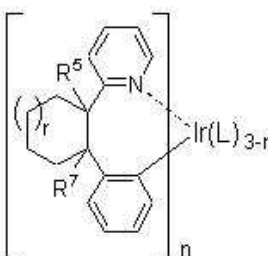
화학식 12



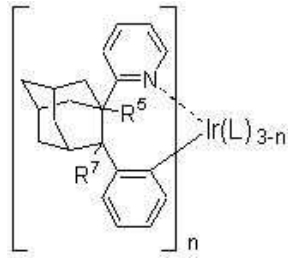
화학식 13



화학식 14



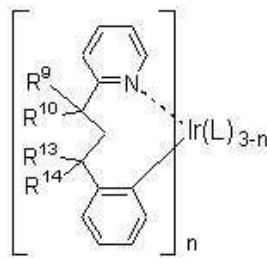
화학식 15



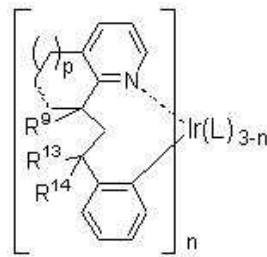
상기 화학식 10 내지 화학식 15에서 R^5 내지 R^8 는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 플루오르이고, p, q 또는 r는 1 내지 2이고, -----는 단일결합 또는 이중결합을 의미한다.

상기 화학식 4의 화합물은 하기의 화학식 16 내지 화학식 21 화합물을 포함한다.

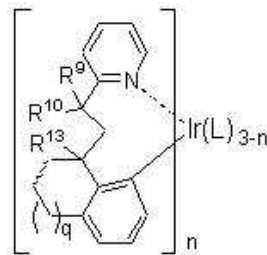
화학식 16



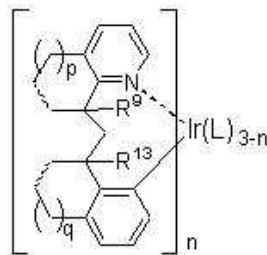
화학식 17



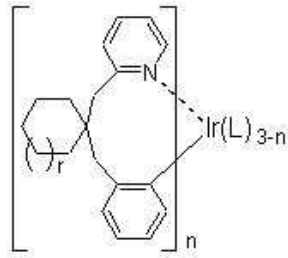
화학식 18



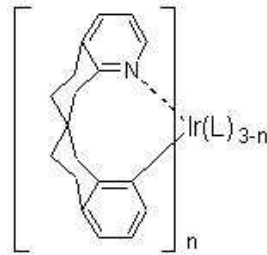
화학식 19



화학식 20

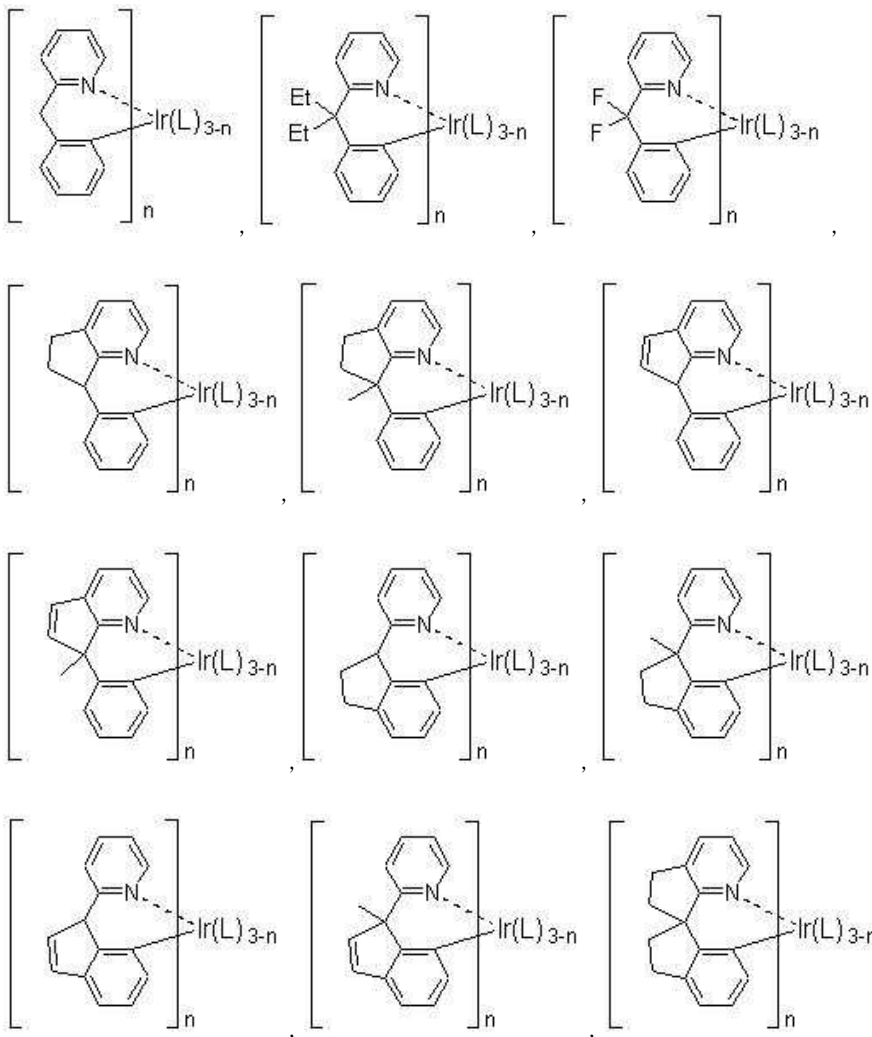


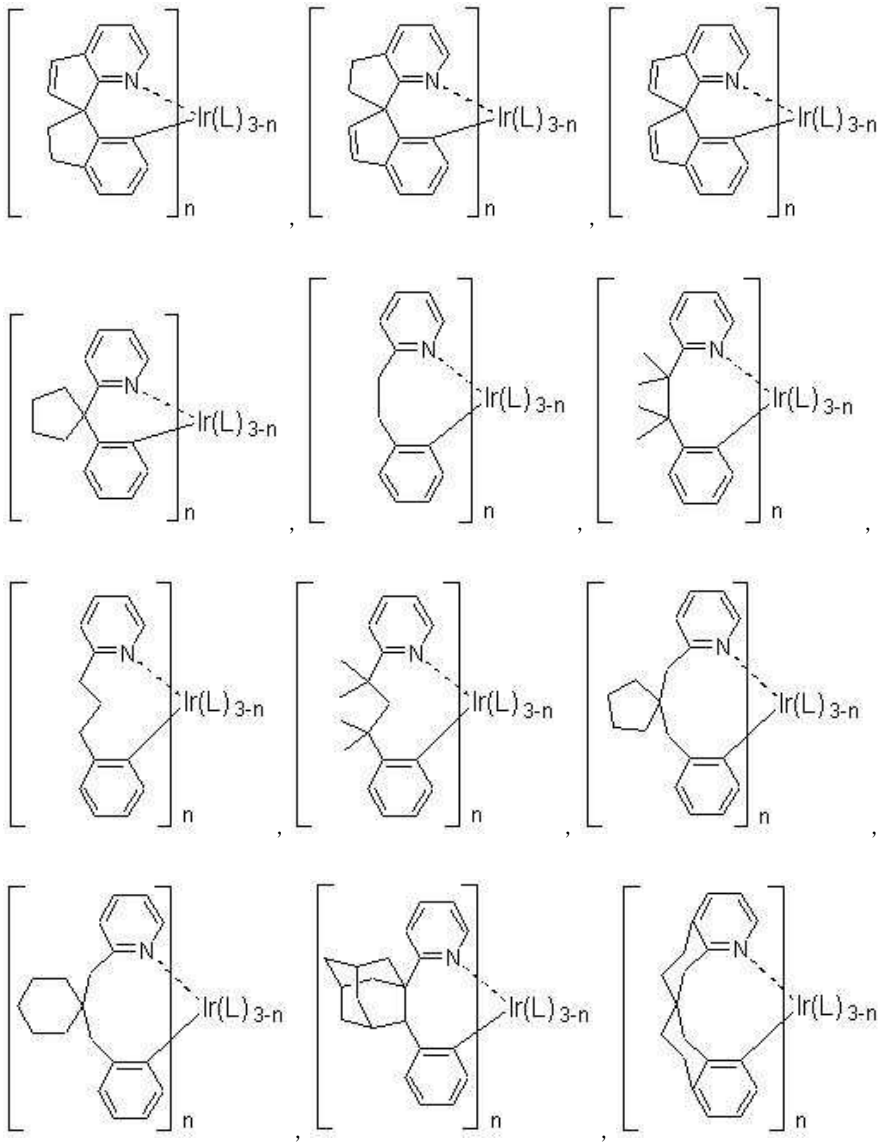
화학식 21



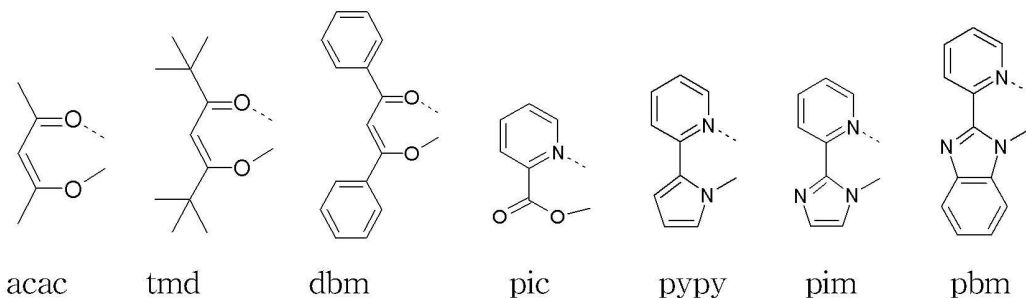
상기 화학식 16 내지 화학식 21에서 R^9 내지 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 플루오르이고, p, q 또는 r는 1 내지 2이고, -----는 단일결합 또는 이중결합을 의미한다.

본 발명에 따른 신규한 전기 발광 화합물은 구체적으로는 하기 구조의 화합물로부터 선택된다.



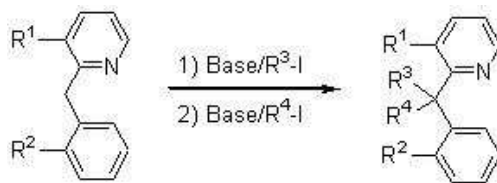


일반적으로 인광 재료는 수명 측면에서 매우 취약한 특성이 있으며, 따라서, 본 발명에서는 n 이 3인 트리스-킬레이트 착체 (tris-chelated complex)를 선호하나, 보조 리간드가 1 개 이상 포함된 경우($n=1$ 또는 2)도 가능한 구조일 수 있으며, 보조 리간드는 다음과 같은 것들이 바람직하다.



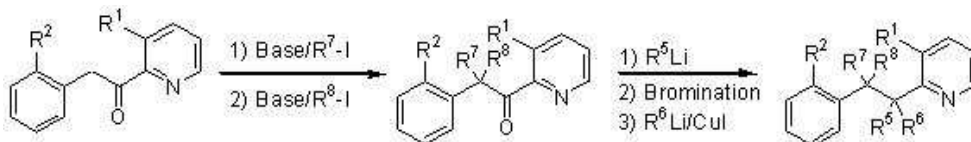
본 발명에 따른 전기 발광 화합물을 구성하는 피리디닐 유도체 리간드는 하기의 반응식 1 내지 반응식 4에 도시된 제조방법을 응용하여 제조할 수 있다.

반응식 1



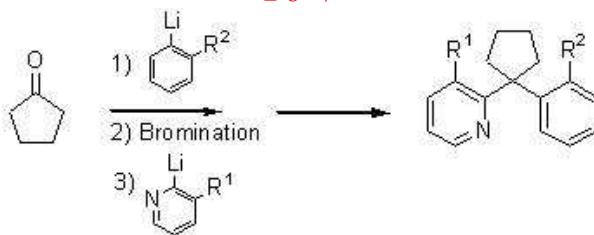
상기 반응식 1에서 알 수 있는 바와 같이 용이하게 수득할 수 있는 출발물질인 벤질피리딘 유도체로부터 벤질위치의 활성화된 수소를 염기로 제거하고 할로젠화 알킬 등으로 치환시킴으로 제조할 수 있다.

반응식 2



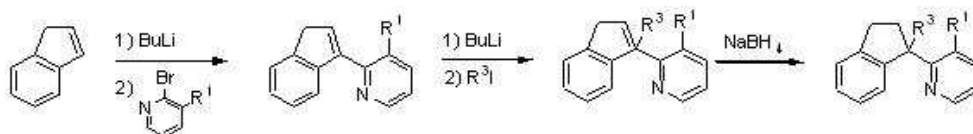
또한 반응식 2에 도시된 바와 같이 2-페닐-1-피리딘-2-일-에탄논(2-phenyl-1-pyridin-2-yl-ethanone) 또는 2-페닐-1-피리딘-2-일-프로파논(2-phenyl-1-pyridin-2-yl-propanone)을 출발물질로 하여 활성화된 벤질위치에 치환체를 치환시킨 후 알킬리튬 등으로 친핵반응시킨 후 생성된 화합물의 히드록시기를 이탈기로 전환시킨 후 커플링 반응에 의하여 제조할 수 있으며, 또한 상기 에탄논 유도체의 카르보닐기를 리튬알루미늄하이드라이드 등의 환원제를 이용하여 직접 제거하여 상응하는 피리디닐 유도체 리간드를 제조할 수 있다.

반응식 3



또한 상기 반응식 3에서 알 수 있는 바와 같이 사이클로프로파논(cyclopropanone)으로부터 페닐리튬과 2-리튬화 피리딘 유도체를 친핵반응 또는 치환반응에 의하여 상응하는 스피로 고리를 포함하는 피리디닐 유도체화합물을 제조할 수 있다.

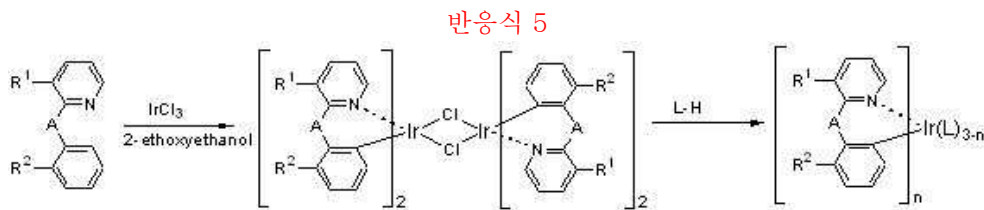
반응식 4



페닐기 또는 피리딘기와 융합고리를 형성하는 화합물은 반응식 4에 도시된 바와 1H-인덴(1H-indene) 등을 출발물질의 벤질위치에 활성화된 수소를 제거하고 브로모벤젠 등과 커플링 반응을 함으로서 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 신규한 피리디닐 유도체 리간드들의 제조방법은 상기의 반응식 1 내지 반응식 4에 도시된 제조방법 만을 한정하는 것이 아니며, 이외에도 상기 반응식 1 내지 반응식 4의 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.

제조된 신규한 피리디닐 유도체 리간드들로부터 하기의 반응식 5의 방법에 의하여 이리듐 착체를 제조할 수 있다.



삼염화이리튬(IrCl_3)과 제조된 피리디닐 유도체 리간드들을 1 : 2-3몰의 비율로, 바람직하게는 1:2.2몰 정도의 비율로 용매에 혼합하여 환류시킨 후 디이리듐 다이머를 분리한다. 상기의 반응단계에서의 용매는 알콜 또는 알콜/물 혼합용매가 바람직하며, 그 예로 2-에톡시에탄올, 2-에톡시에탄올/물 혼합용매가 사용된다.

분리된 디이리듐 다이머는 보조 리간드 L과 유기용매에 함께 혼합하여 가열하여 최종 생성물인 전기 발광 이리듐 화합물을 제조한다. 최종 생성물의 피리디닐 유도체 리간드와 또 다른 리간드 L은 그 조성비에 따라 반응하는 몰비를 적절히 결정하여 사용하며 이때 AgCF_3SO_3 , Na_2CO_3 , NaOH 등을 유기용매 2-에톡시에탄올, 다이그라임에 함께 혼합하여 반응시킨다.

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 리간드는 하기의 표 1의 약자로 사용된다.

[표 1]

약자	B01	B02	B03	B04
리간드				
약자	B05	B06	B07	B08
리간드				
약자	B09	B10	B11	B12
리간드				
약자	B13	B14		
리간드				

[실시예 1]

[B01(R=H)]₃Ir의 제조

염화아리듐(III) 0.40 g(1.37 mmol)과 벤질피리딘(benzyl pyridine, Aldrich사로부터 구매)인 리간드 B01(R=H) 0.90 g (5.33 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 디아리듐 중간체 0.52 g(수득률 45 %)을 수득하였다.

제도된 μ -디클로로 디아리듐 중간체 0.52 g(0.31 mmol)와 리간드 B01(R=H) 0.12 g(0.73 mmol), AgCF₃SO₃ 0.19 g을 diglyme 5 mL에 넣은 후, 질소 하에서 24 시간 동안 110 °C로 가열하였다. 상온에서 물 50 mL를 부어 생성된 고체를 여과한 후, 염화메틸렌으로 추출하고, 염화메틸렌-메탄올 혼합용액으로 재결정하여, 표제 화합물을 0.11 g(수득률 20 %)을 얻었다.

¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 4.2(s, 6H), 7.05-7.3(m, 18H), 7.6-7.9(m, 6H)

MS/FAB: 700(found), 699.88(calculated)

[실시예 2]

[B01(R=methyl)]₃Ir의 제조

질소 하에서 벤질피리딘 1.0 g(5.9 mmol)을 THF 20 mL에 녹이고, -78°C 에서 페닐리튬 용액(6.5 mmol)을 첨가하여 20 분간 방치하였다. 반응 혼합물에 메틸아오다이드(methyl iodide, 0.92 g, 6.5 mmol)를 THF 5 mL와 함께 천천히 첨가하고 1 시간 동안 교반시켰다. 반응 온도를 상온까지 상승시키고 2 시간 동안 교반시켰다. 반응을 정지시키고, 생성물을 추출하여 오일 형태의 메틸기가 치환된 생성물 0.86 g을 얻을 수득하였다. 수득된 메틸 치환된 생성물 0.86 g(4.7 mmol)을 -78°C , 질소 하에서 다시 THF 20mL에 녹이고, 동일한 방법으로 페닐리튬과 메틸아오다이드를 반응시킨 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피를 이용하여 순수한 벤질위치에 2개의 메틸기가 치환된 벤질피리딘(B01(R=methyl))을 0.61 g(3.1 mmol, 수율 53 %)을 수득하였다.

이렇게 얻어진 디메틸 리간드 B01(R=methyl) 0.61 g(3.1 mmol)을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 트리-킬레이트 이리듐 착체인 표제 화합물 0.31 g(0.40 mmol, 수율 39 %)을 얻었다.

B01(R=methyl)

$^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.65(s, 6H), 7.05–7.23(m, 7H), 7.62–7.7(q, 1H), 8.62(d, 1H)

$[\text{B01(R=methyl)}]_3\text{Ir}$

$^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.7(s, 18H), 7.05–7.3(m, 18H), 7.6–7.9(m, 6H)

MS/FAB: 785(found), 784.05(calculated)

[실시예 3]

$[\text{B01(R=ethyl)}]_3\text{Ir}$ 의 제조

ethyl iodide를 이용하여 실시예 2와 동일한 방법으로 표제 화합물인 디에틸 리간드 B01(R=ethyl)(수율 46 %)을 수득하였다.

이렇게 얻어진 디에틸 리간드 B01(R=ethyl) 0.8 g(3.55 mmol)을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 tris-chelated 이리듐 착물 0.37 g(0.43 mmol, 수율 36 %)을 얻었다.

B01(R=ethyl)

$^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.0(t, 6H), 1.9(q, 4H), 7.05–7.23(m, 7H), 7.62–7.7(q, 1H), 8.62(d, 1H)

$[\text{B01(R=ethyl)}]_3\text{Ir}$

$^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 0.95(t, 18H), 1.9(q, 12H), 7.05–7.3(m, 18H), 7.6–7.9(m, 6H)

MS/FAB: 869(found), 868.21(calculated)

[실시예 4]

$[\text{B03}]_3\text{Ir}$ 의 제조

2-페닐-1-피리딘-2-일-에타논(2-phenyl-1-pyridin-2-yl-ethanone) 1.0 g(5.07 mmol)을 에테르 20 mL에 녹인 후, -78°C 에서 리튬 알루미늄 하이드라이드(lithium aluminum hydride, 1.0 M solution in ether 10 mL)를 천천히 첨가하였다. 1 시간 이상 반응 혼합물을 교반한 후, 상온까지 온도를 상승시켜 2 시간 이상 반응을 지속시켰다. 에탄올을 이용하여 반응을 정지시키고, 산-염기 처리를 한 후, 추출하여 리간드 B03 0.79 g(4.31 mmol, 수율 85 %)을 얻었다.

이렇게 얻어진 리간드 B03 0.79 g(4.31 mmol)을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 tris-chelated 이리듐 착물 0.35 g(0.47mmol, 수율 33 %)을 얻었다.

B03

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 2.88(t, 2H), 3.21(t, 2H), 7.05-7.23(m, 7H), 7.62-7.7(q, 1H), 8.62(d, 1H)

$[\text{B03}]_3\text{Ir}$

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 2.9(t, 6H), 3.22(t, 6H), 7.05-7.3(m, 18H), 7.6-7.9(m, 6H)

MS/FAB: 742(found), 741.97(calculated)

[실시예 5]

[B07]₂Ir의 제조

사이클로펜타논(cyclopentanone) 2.1 g(25.0 mmol) 페닐리튬 1.1 당량(2.75 mmol)을 THF 용매, -78°C 조건에서 가한 후 상온까지 승온하여 2 내지 4시간 반응시킨 후, 다시 -78°C 에서 2-리튬화 피리딘(lithiated pyridine)27.5 mmol(1.1 당량)을 가하고 상온까지 승온하면서 2 내지 4시간 반응시켜 리간드 B07 1.2 g(수율 21 %)을 수득하였다.

이렇게 얻어진 리간드 B07 1.0 g(4.48 mmol)을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 tris-chelated 이리듐 착물 0.54 g(0.63 mmol, 수율 42 %)을 얻었다.

B07

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 1.5(t, 4H), 2.1(t, 4H), 7.05-7.3(m, 5H), 7.5-7.7(m, 2H), 8.6(d, 1H)

$[\text{B07}]_3\text{Ir}$

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 1.5(t, 12H), 2.1(t, 12H), 7.05-7.3(m, 18H), 7.6-7.9(m, 6H)

MS/FAB: 863(found), 862.16(calculated)

[실시예 6]

[B09]₂[acac]Ir의 제조

질소 하에서 1H-인덴(1H-indene) 1.0 g(8.6 mmol)을 THF 20 mL에 녹이고, -78°C 에서 n-부틸리튬(2.0 M solution in hexane 5 mL)를 첨가하여 20분간 방치하였다. 반응 혼합물에 2-브로모피리딘 1.4 g(8.86 mmol)을 THF 5 mL와 함께 천천히 첨가하고 1 시간 동안 교반시켰다. 반응 온도를 상온까지 상승시키고 2 시간 동안 교반시켰다. 반응을 정지시키고, 생성물을 추출하여 오일 형태의 피리딘이 치환된 인덴을 제조하였다. 제조된 피리디닐 인덴을 다시 THF에 녹이고, -78°C , 질소 하에서 동일한 방법으로 n-부틸리튬(10 mmol) 및 메틸아이오다이드 1.3 g(9.2 mmol)과 반응시킨 후, 제조된 메틸기가 치환된 피리디닐 인덴 B12를 제조하였다. 제조된 리간드 B12를 에탄올 하에서, 과량의 소듐보로하이드라이드(sodium borohydride)로 반응시켜 B09를 얻었으며, 실리카겔 컬럼크로마토그래피를 이용하여 순수한 리간드 B09 0.63 g(3.0 mmol, 수율 35 %)를 수득하였다.

이렇게 얻어진 리간드 B09 0.63 g(3.0 mmol)를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 μ -디클로로 디이리듐 중간체를 얻은 후, 이를 2-에톡시에탄올 10 mL에 녹이고 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione)과 130℃에서 12 시간 동안 반응시켜 표제 화합물 0.03 g(0.035 mmol, 수율 5 % 미만)을 수득하였다.

B09

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 1.5(t, 4H), 2.1(t, 4H), 7.05–7.3(m, 5H), 7.5–7.7(m, 2H), 8.6(d, 1H)

$[\text{B09}]_2[\text{acac}]_{\text{Ir}}$

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 1.5(t, 12H), 2.1(t, 12H), 7.05–7.3(m, 18H), 7.6–7.9(m, 6H)

MS/FAB: 863(found), 862.16(calculated)

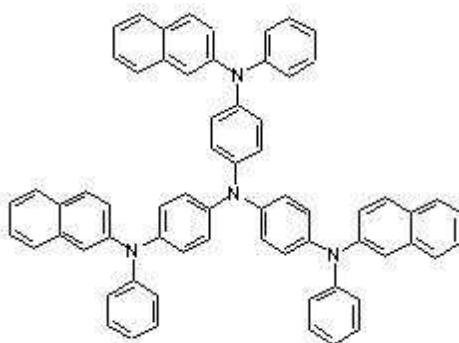
[실시예 7]

OLED의 제작

상기 실시예 1 내지 실시예 6에서 제조한 발광 재료를 발광 도판트로 사용하여 OLED 소자를 제작하였다.

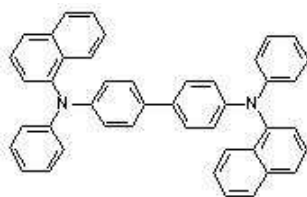
먼저 OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 $\Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

다음으로, 진공 증착 장비의 기관 폴더에 ITO 기관을 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 기관 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.



2-TNATA

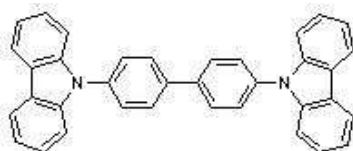
이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 *N,N*-bis(α -naphthyl)-*N,N*-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.



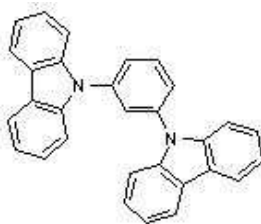
NPB

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 6에서 제조한 발광 재료를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층(4)을 증착하였다.

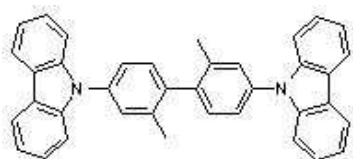
이때의 도핑 농도는 CBP 기준으로 4 내지 10 mol%가 적당하다. 발광 호스트 재료로는 EL 발광 파장에 따라, CBP 외에 1,3-Bis(*N*-carbazolyl)benzene(mCP)이나, 4,4'-N,N'-dicarbazole-3,3'-dimethyl-biphenyl (CDBP) 등을 사용하였다. 이 때에도, 도핑 농도는 4 내지 10 %가 적당하였다.



CBP

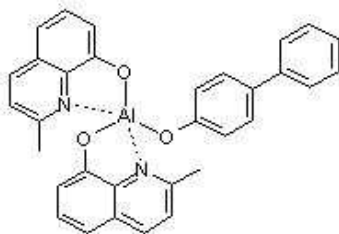


mCP

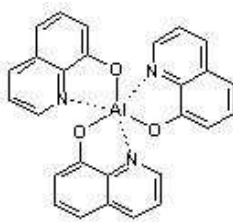


CDBP

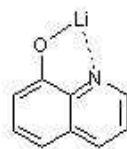
이어서 NPB와 동일한 방법으로, 상기 발광층 위에 정공차단층으로 Bis(2-methyl-8-quinolinato)(*p*-phenylphenolato) aluminum(III) (BALq)을 10 nm의 두께로 증착시키고, 이어서 전자전달층으로써 tris(8-hydroxyquinoline)- aluminum (III) (Alq)을 20 nm 두께로 증착하였다. 다음으로 전자주입층으로 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여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



BALq



Alq



Liq

[실시예 8]

발광 재료의 광학적 특성 평가

재료 별로 합성 수율이 높은 착물은, 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광층의 도판트로 사용하였으며, 합성 수율이 낮은 재료의 경우는 광발광 피크만 확인하였다. 이 때, 광발광 피크는 10^{-4} M 이하 농도의 염화메틸렌 용액을 제조하여 측정하였다. 모든 재료의 광발광 측정 시 여기(excitation) 파장은 250 nm로 하였다.

OLED의 발광 효율은 10 mA/cm^2 에서 측정된 값들이며, 표 2에 본 발명에 따른 다양한 전지 발광 화합물에 대한 특성을 나타내었다.

[표 2]

화합물 번호	Main Ligand	광발광 파장 (nm)	전기발광 파장(nm)	발광효율 (cd/A)
1	[B01(R=H)] ₃ Ir	432	—	—
2	[B01(R=H)] ₂ [acac]Ir	460	485	1.2
3	[B01(R=methyl)] ₃ Ir	440	456	3.0
4	[B01(R=methyl)] ₂ [acac]Ir	473	490	2.2
5	[B01(R=methyl)] ₂ [tmd]Ir	477	495	3.1
6	[B01(R=methyl)] ₂ [dbm]Ir	484	504	2.1
7	[B01(R=methyl)] ₂ [pic]Ir	466	474	1.9
8	[B01(R=methyl)] ₂ [pyppy]Ir	436	—	—
9	[B01(R=methyl)] ₂ [pim]Ir	434	—	—
10	[B01(R=methyl)] ₂ [pbm]Ir	430	459	1.5
11	[B01(R=ethyl)] ₃ Ir	442	469	1.1
12	[B02] ₂ [acac]Ir	442	—	—
13	[B03] ₃ Ir	440	470	1.2
14	[B05] ₃ Ir	438	465	1.4
15	[B07] ₃ Ir	435	474	1.5
16	[B09] ₃₂ [pic]Ir	460	492	—
17	[B09] ₂ [acac]Ir	472	505	—
18	[B12] ₂ [acac]Ir	501	518	3.8

발명의 효과

이상에서 상세히 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 신규한 전기 발광 이리듐 착물은 재료의 수명특성이 우수하고 저 도핑 농도에서도 고효율의 발광 특성을 갖는 청색의 발광 특성을 갖는 물질로서, 본 발명에 따른 인광 화합물은 유기 EL 소자의 EL 성능을 개선하는데 크게 기여할 수 있으며, 특히, 인광 재료를 채택함에 있어서 장애가 되었던 청색 재료의 부재를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 유기 EL 소자의 단면도이고,

도 2는 mCP:[B01(M)-0] 착물의 전기발광 스펙트럼이며,

도 3은 mCP:[B01(M)-0] 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성 그래프이고,

도 4는 mCP:[B01(M)-0] 소자의 휘도-전압-휘도 특성 그래프이며,

도 5는 mCP:[B01(M)-0] 소자의 발광 효율 특성 그래프이다.

도면 주요부호의 상세한 설명

1 : 유기 EL용 글래스 2 : 투명전극 ITO 박막

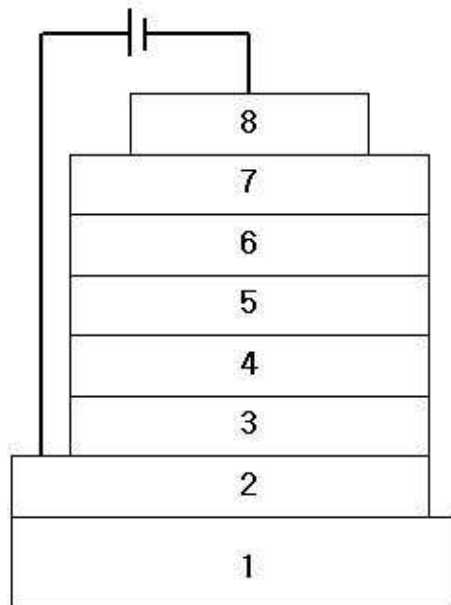
3 : 정공전달층 4 : 발광층

5 : 정공블로킹층 6 : 전자전달층

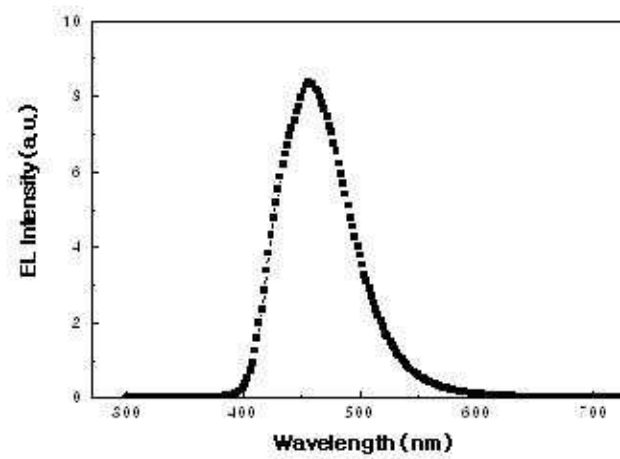
7 : 전자주입층 8 : 음극

도면

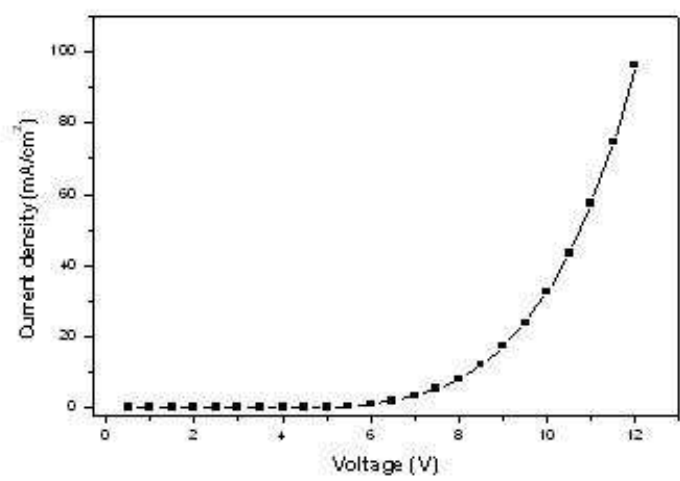
도면1



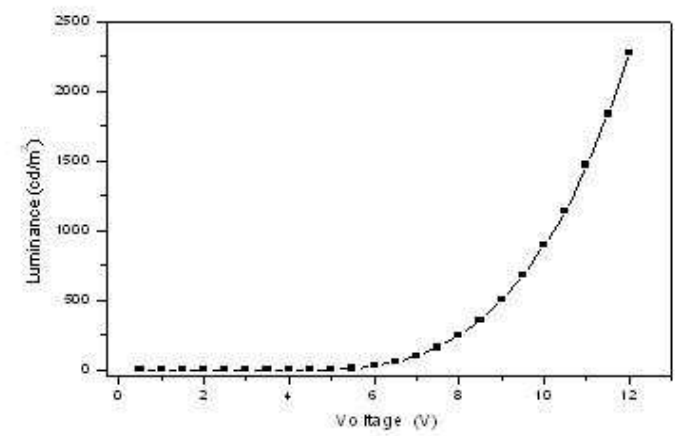
도면2



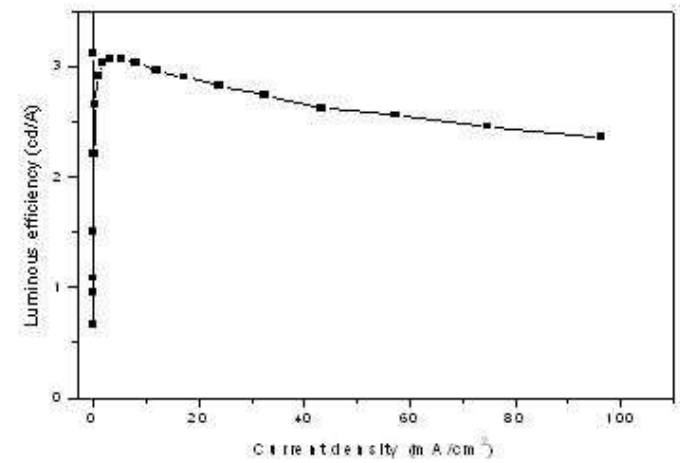
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	高效磷光材料和含有它们的显示元件		
公开(公告)号	KR100734500B1	公开(公告)日	2007-07-03
申请号	KR1020050004339	申请日	2005-01-17
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 PARK NO GILL 박노길 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민 YOON SEUNG SOO 윤승수		
发明人	정소영 조규성 최경훈 박노길 김봉옥 김성민 윤승수		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0085 C09K2211/1029 C09K2211/1007 H01L51/006 C09K2211/1044 H01L51/0081 C09K2211/185 C09K11/06		
代理人(译)	昌熙园		
其他公开文献	KR1020060083520A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由以下化学式1表示的新型诱导电磷化合物及含有该化合物的显示装置。 [化学式1]在上式中，L选自下面的配体。 n 2或3，A选自。上述的电致发光铱可以在蓝色荧光体材料中用作高效率的分子结构的发光材料。铱，电致发光，辐射，磷光，磷化合物，显示装置。

