

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0122943
(43) 공개일자 2005년12월29일

(21) 출원번호 10-2004-0048632
(22) 출원일자 2004년06월26일

(71) 출원인 주식회사 코오롱
경기 과천시 별양동 1-23
(주)그라쎄
서울특별시 성동구 성수동2가 284-25

(72) 발명자 채희성
경기도 용인시 구성읍 마북리 정광산호APT 101동 401호
김관희
경기도 용인시 구성읍 중리 817 어정마을 서희삼정아파트 104동 701호
박정호
경기도 용인시 구성읍 마북리 연원마을 삼호벽산APT 113동 1202호
최태근
경기도 수원시 팔달구 영통동 대우APT 304동 1704호
김상호
경기도 용인시 풍덕천동 신정마을 성지APT 504동 1104호
최경훈
서울특별시 노원구 공릉동 708 공릉2단지APT 203동 1504호
김성민
서울특별시 강서구 화곡8동 392-27 살렘하우스 102호
김봉옥
서울특별시 광진구 군자동 99 일성파크APT 101동 801호
곽미영
서울특별시 강남구 청담1동 65 진흥APT 6동 304호
박노길
서울특별시 중랑구 묵1동 167 신도APT 102동 1903호
김영관
서울특별시 서초구 반포동 958 반포주공APT 106동 504호

(74) 대리인 김능균

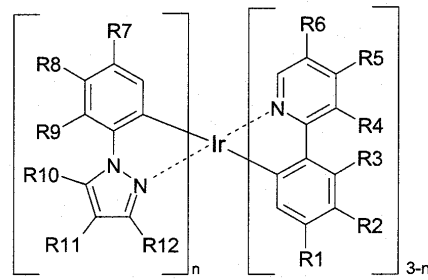
심사청구 : 있음

(54) 전기 발광 이리듬 화합물 및 이를 발광 도판트로서 채용하고 있는 표시 소자

요약

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 전기 발광 이리듬 화합물과 이를 발광 도판트로서 채용하고 있는 표시 소자에 관한 것으로서, 이는 발광 파장 측면에서 순수한 녹색을 내고 있고 발광 효율 또한 매우 개선된 결과를 보이며, 특히 소자 수명이 현저히 개선되어 풀칼라 OLED 패널 전체의 수명을 개선하는데 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

화학식 1



상기 식에서, R1 내지 R12는 서로 같거나 다른 것으로서 수소원자 또는 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 시클로알킬기, 할로알킬기 및 할로젠기이며, n은 1 내지 2이다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 유기 전기 발광 소자의 단면도이고,

도 2는 실시예 1에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 EL 스펙트럼이고,

도 3은 실시예 1에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 전압에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 그래프이고,

도 4는 실시예 1에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 구동전압에 따른 전기발광 스펙트럼이며,

도 5는 실시예 1에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 전류밀도에 따른 발광효율의 변화를 나타낸 그래프이며,

도 6은 실시예 2에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 EL 스펙트럼이고,

도 7은 실시예 2에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 전압에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 그래프이고,

도 8는 실시예 2에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 구동전압에 따른 전기발광 스펙트럼이며,

도 9는 실시예 2에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 전류밀도에 따른 발광효율의 변화를 나타낸 그래프이며,

도 10은 실시예 3에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 EL 스펙트럼이고,

도 11은 실시예 3에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 전압에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 그래프이고,

도 12는 실시예 3에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 구동전압에 따른 전기발광 스펙트럼이며,

도 13은 실시예 3에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 전류밀도에 따른 발광효율의 변화를 나타낸 그래프이며,

도 14는 실시예 4에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 EL 스펙트럼이고,

도 15는 실시예 4에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 전압에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 그래프이고,

도 16은 실시예 4에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 구동전압에 따른 전기발광 스펙트럼이며,

도 17은 실시예 4에 따라 얻어진 이리듐 화합물의 전류밀도에 따른 발광효율의 변화를 나타낸 그래프이며,

도 18은 종래의 발광재료인 Ir(ppy)_3 와 실시예 1 내지 4로부터 얻어진 화합물 1 내지 4의 소자수명 특성을 나타낸 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

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기 발광 이리듐 화합물 및 이를 발광 도판트로서 채용하고 있는 표시소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전기 발광 소자의 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.

EL 소자는 발광층(emitting layer) 형성용 재료 및 발광 메커니즘에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다. 이중, 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 발광 효율, 색순도 및 구동 전압 측면에서 매우 유리한 장점을 갖고 있어 풀칼라 디스플레이의 구현이 용이하다는 장점을 가지고 있다.

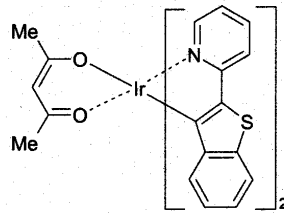
한편, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

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.

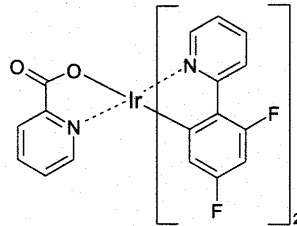
현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 그 중 적색과 청색의 경우, 발광 효율이나 수명 측면에서 많은 개선이 요구되고 있다.

현재까지 보고된 재료 중에서는 다음 화학식 2로 표시되는 UDC의 $(\text{acac})\text{Ir}(\text{btp})_2$ 나, 화학식 2로 표시되는 Firpic이라고 하는 재료가 고성능의 적색 및 청색 인광 재료로 알려져 있다. 하지만, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되어지고 있어, 보다 개선된 인광 재료들이 발표되리라 기대되어진다.

화학식 2

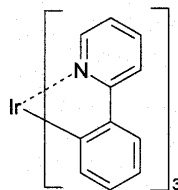


화학식 3

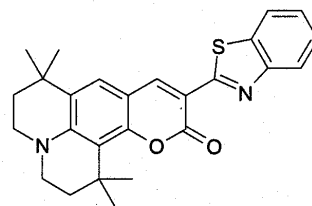


일반적으로, 현재까지 개발된 인광 재료 중 실용화 가능한 녹색 및 적색 발광 재료의 경우, 형광 재료에 비교하여 아주 큰 개선점은 발광 효율 또는, 색순도라고 할 수 있다. 가장 기본적인 녹색 인광 재료인 다음 화학식 4로 표시되는 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 는, 현재 쓰이고 있는 녹색 형광 재료인 다음 화학식 5로 표시되는 10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*,11*H*-[1]benzopyrano-[6,7,8-*ij*]quinolizin-11-one 일명, C545T 등의 재료에 비해 발광 효율 측면에서 2배 이상의 성능을 보이고 있다. 또한, 그 외의 다양한 녹색 인광 재료들이 발표되고 있다.

화학식 4



화학식 5

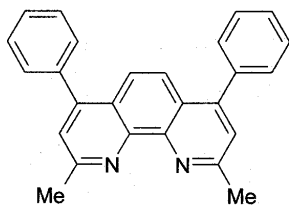


적색 인광 재료의 경우, 발광 효율은 형광 재료에 비해 뛰어나지 않으나, 색순도 측면에서 주황계열 적색의 형광에 비해, 선홍색의 순적색을 보이면서 발광효율을 어느 정도 내고 있다는 것이 장점이라고 할 수 있다.

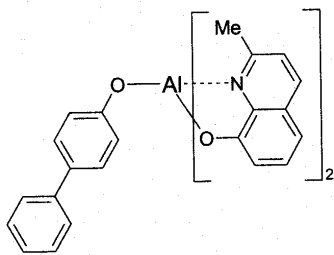
그러나, 종래의 인광 재료 특히, 녹색 인광 재료의 경우, 수명이 짧아 형광 재료의 성능을 따라가지 못하고 있다. 이는 정공 차단재료로 가장 널리 알려진 bathocuproine 일명 BCP(화학식 6) 대신, 코닥社 재료인 bis(2-methyl-8-quinolato)-(p-phenylphenolato)aluminum 일명 BALq(화학식 7)를 사용하는 경우에도 여전히 단점으로 나타나는 특성이라고 하겠다.

따라서, 단순히, 정공차단층으로 인한 특성이라고만 설명할 수 없으며, 발광 재료 자체의 수명이 전체 소자의 수명에 영향을 주는 것이라고 판단되어진다.

화학식 6



화학식 7



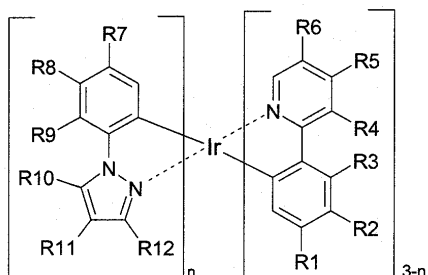
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명의 목적은 현재까지 알려진 녹색 인광 재료에 비하여 수명이 뛰어난 녹색 발광 재료를 제공하는 데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 이같은 녹색 발광 재료를 채용한 표시소자를 제공하는 데도 있다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 녹색 발광 재료는 다음 화학식 1로 표시되는 것임을 그 특징으로 한다.

화학식 1



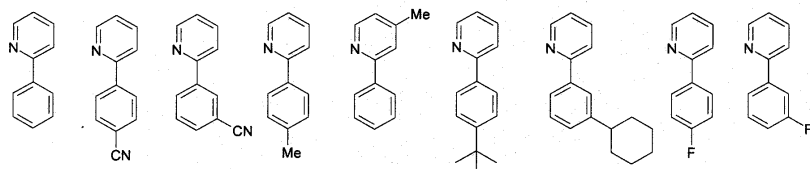
상기 식에서, R1 내지 R12는 서로 같거나 다른 것으로서 수소원자 또는 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 시클로알킬기, 할로알킬기 및 할로젠기이며, n은 1 내지 2이다.

발명의 구성 및 작용

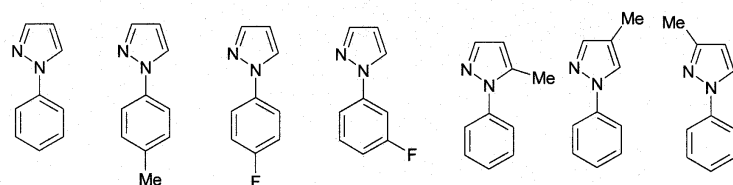
이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 녹색 발광 재료의 분자 구조 디자인은, 페닐피리딘 골격과 단과장의 발광 특성을 보이는 페닐피라졸이 동시에 이리듐 골격을 구성함으로써, 재료의 견고성을 증가시켜 소자 수명을 개선시켜 주며, 발광 파장의 약한 청색 편이 현상을 효과적으로 발생시켜 보다 순수한 녹색의 색순도를 갖는다.

본 발명에서 페닐피라졸과 짝을 이루기에 적당한 리간드로는 다음과 같은 화합물 구조들이 바람직하다.



또한, 페닐피리딘과 짝을 이루기에 적당한 리간드로는 다음과 같은 화합물 구조들이 바람직하다.

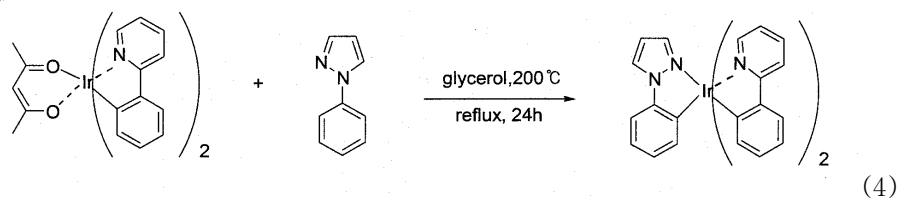
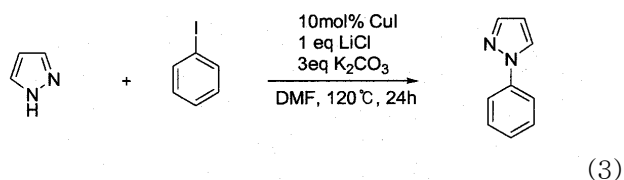
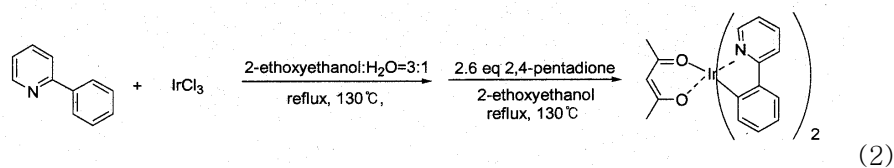
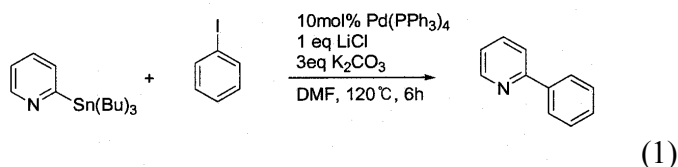


이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기의 실시예들은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 여기에 국한되는 것은 아니다.

실시예 1에서는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로서 n이 1이고, R1 내지 R12가 수소인 화합물을 합성하였으며, 실시예 2에서는 n이 2이고, R1 내지 R12가 수소인 화합물을 합성하였고, 실시예 3에서는 n이 1이고, R1 내지 R6, R9 내지 R12가 각각 수소이고, R7과 R8이 F인 화합물을 합성하였으며, 실시예 4에서는 n이 2이고, R1 내지 R6, R8 내지 R12가 각각 수소이고, R7이 F인 화합물을 합성하였다. 그리고, 실시예 5에서는 각각의 재료들을 OLED 소자에 채택하여, 재료의 EL 특성을 확인하였다.

실시예 1: n=1, R1 내지 R12=H인 화학식 1 화합물의 합성

반응식 1



(1)피리딘을 포함하는 리간드의 합성

2-트리부틸틴피리딘 0.376g(1.0mmol, 1eq), 요오드화벤젠 0.16ml(1.5mmol, 1.5eq), 염화리튬 42mg(1.0mmol, 1eq), 탄산칼륨 0.41g(3.0mmol, 3eq), Pd(PPh₃)₄ 0.02g(0.1mmol, 10mol%)를 쉘 튜브(seal tube)에 넣은 후 DMF 10ml를 넣고, 120℃ 오일 배스에서 6시간 반응시켰다. 반응종결 후 염화암모늄 포화 수용액과 아세트산 에틸을 이용하여 추출하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 농축한 다음 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 분리하여 리간드 0.10g(수율 65%)을 노란색 오일 형태로 얻었다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ 8.67(d, J=4.8Hz, 1H), 7.94-8.01(m, 2H), 7.69-7.74(m, 2H), 7.37-7.48(m, 3H), 7.17-7.24(m, 1H);

MS(m/e): 155(100, M⁺), 77(36), 55(30), 50(51)

(2)피리딘(pyridine)을 포함하는 Ir 착물의 합성

IrCl₃ 0.20g(0.68mmol)과 상기 (1)로부터 얻어진 리간드 0.38g(2.5mmol, 4eq)을 2-에톡시에탄올과 증류수 3:1 혼합용액 10ml에 녹여 질소 기체 하에 24시간 동안 환류시켰다. 생성된 고체를 여과하여, 증류수로 씻어 준 후, 염화메틸렌으로 추출하고 톨루엔과 hexan 3:1 혼합용액으로 재결정하여 노란색 결정의 μ-디클로로 디이리듐 중간체 0.20g (수율 55%)을 얻었다.

얻어진 μ-디클로로 디이리듐 중간체 0.20g과 2,4-펜타디온 0.07ml (2.eq), 탄산나트륨 0.050g을 2-에톡시에탄올 20ml에 녹였다. 4 내지 6시간 동안 환류시킨 후, 생성된 고체침전물을 여과하고 염화메틸렌으로 추출하였다. 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 분리한 후, 염화메틸렌과 에탄올 3:1 혼합용액으로 재결정하여, Ir 착물 0.10g(수율 44%)을 얻었다.

mp. > 250℃;

¹H NMR(400MHz, CD₂Cl₂): δ 8.52(d, J=5.6Hz, 2H), 7.90(d, J=8.0Hz, 2H), 7.81(t, J=7.6Hz, 2H), 7.60(d, J=6.8Hz, 2H), 7.20(t, J=7.2Hz, 2H), 6.87(t, J=7.6Hz, 2H), 6.71(t, J=7.2Hz, 2H), 6.25(d, J=7.6Hz, 2H), 5.35(s, 1H), 1.83(s, 6H)

(3)피라졸 리간드의 합성

피라졸 0.068g(1mmol, 1eq), 요오드화벤젠 0.16ml(1.5mmol, 1.5eq), 염화리튬 42mg(1.0mmol, 1eq), 탄산칼륨 0.41g(3.0mmol, 3eq), 요오드화구리 0.019g(0.1mmol, 10mol%)를 쉘 튜브(seal tube)에 넣은 후 DMF 10ml를 넣고, 120℃ 오일 배스에서 24시간 반응시켰다. 반응종결 후 염화암모늄 포화 수용액과 아세트산 에틸을 이용하여 추출하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 농축한 다음 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 분리하여 노란색 오일형태의 피라졸 리간드 0.12g(수율 85%)을 얻었다.

¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ 7.89(d, J=2.4Hz, 1H), 7.63-7.74(m, 3H), 7.27-7.48(m, 2H), 7.24(t, J=7.6Hz, 1H), 6.44(d, J=2.0Hz, 1H);

MS(m/e): 145(50, M⁺ + 1), 144(100, M⁺), 117(74), 90(79), 70(37), 65(46)

(4)화학식 1로 표시되는 Ir 착물의 합성

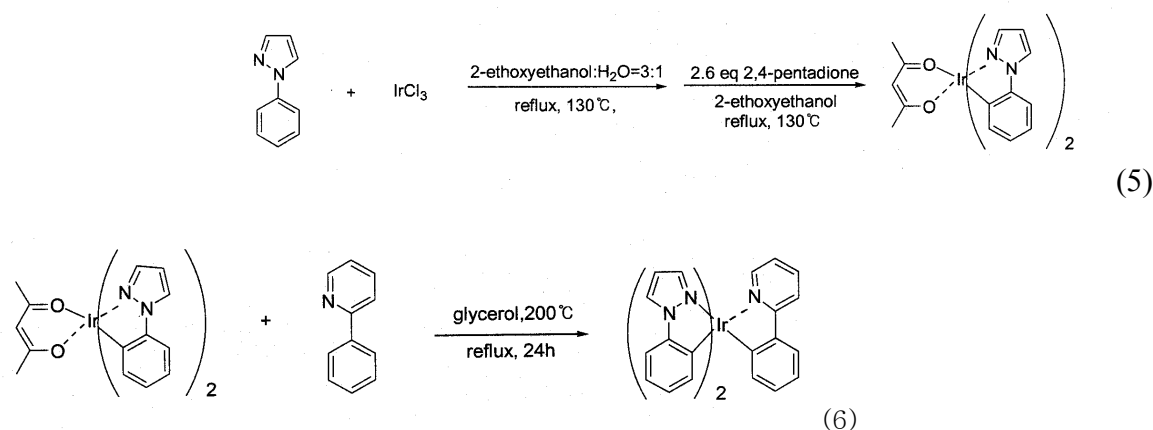
상기 (2)로부터 얻어진 Ir 착물 0.20g(0.3mmol, 1eq)과 피라졸 리간드 0.12g(0.75mmol, 2.5eq)을 글리세롤 20ml에 녹여 질소 기체 하에서 200℃ 이상으로 24시간 환류시켰다. 반응 완료 후, 상온에서 반응 혼합물에 1N 염산 수용액 50ml를 첨가하여, 침전을 생성시켰다. 이렇게 생성된 침전물을 여과 후, 염화메틸렌으로 재결정하여 화학식 1로 표시되는 이리듐 화합물의 연노란색 결정 0.07g(수율 36%)을 얻었다.

mp. > 250°C;

^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2): δ 7.98(d, $J=2.8\text{Hz}$, 1H), 7.81(d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.78(d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.55–7.67(m, 5H), 7.15(d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 6.56(m, 13H), 6.36(t, $J=8.0\text{Hz}$, 1H)

실시예 2 : $n=2$, R1 내지 R12=H인 화학식 1 화합물의 합성

반응식 2



(1)피라졸(pyrazole) 리간드로 부터 Ir 착물의 합성

IrCl_3 0.20g(0.68mmol)과 상기 실시예 1의 (3)으로부터 얻어진 피라졸 리간드 0.36g(2.5mmol, 4eq)을 2-에톡시에탄올과 증류수 3:1 혼합용액 10ml에 녹여 질소 기체 하에 24시간 동안 환류시켰다. 생성된 고체를 여과하여, 증류수로 씻어 준 후, 염화메틸렌으로 추출하고 톨루엔과 헥산 3:1 혼합용액으로 재결정하여 노란색 결정의 μ -디클로로 디이리듐 중간체 0.15g(수율 44%)을 얻었다. 얻은 μ -디클로로 디이리듐 중간체 0.15g과 2,4-pentadione 0.06ml(2.6eq), 탄산나트륨 0.045g을 2-에톡시에탄올 20ml에 녹였다. 4 내지 6시간 동안 환류시킨 후, 생성된 고체침전물을 여과하고 염화메틸렌으로 추출하였다. 생성물을 컬럼크로마토그래피로 분리한 후, 염화메틸렌과 메탄올 3:1 혼합용액으로 재결정하여 Ir 착물 0.70g(수율 40%)을 얻었다.

mp. > 250°C;

^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2): δ 8.13(d, $J=2.8\text{Hz}$, 2H), 7.64(d, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 7.23(d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 6.89(t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 6.68–6.72(m, 4H), 6.26(d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 5.35(s, 1H), 1.83(s, 6H)

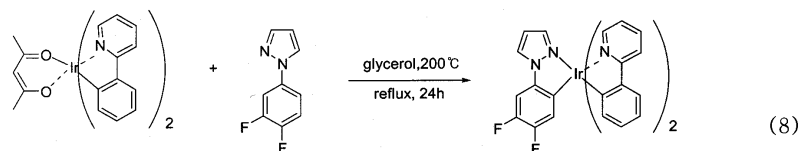
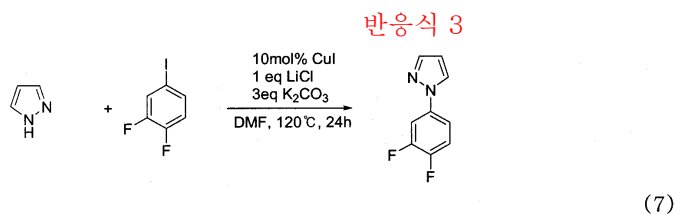
(2)화학식 1로 표시되는 Ir 착물의 합성

상기 (1)로부터 얻어진 Ir 착물 0.20g(0.36mmol, 1eq)과 상기 실시예 1의 (1)로부터 얻어진 리간드 0.14g(0.9mmol, 2.5eq)을 글리세롤 20ml에 녹여 질소 기체 하에서 200°C 이상으로 24시간 환류시켰다. 반응 완료 후, 상온에서 반응 혼합물에 1N 염산 수용액 50ml를 첨가하여, 침전을 생성시켰다. 이렇게 생성된 침전물을 여과 후, 염화메틸렌으로 재결정하여 연노란색 결정의 Ir 착물 0.06g(수율 26%)을 얻었다.

mp. > 250°C;

^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2): δ 8.05(m, 2H), 7.96(m, 2H), 7.23(m, 3H), 7.01(m, 2H), 6.68–6.96(m, 8H), 6.45(m, 2H), 6.33(m, 2H), 6.3(m, 1H)

실시예 3 : $n=1$, R1 내지 R6=H, R9 내지 R12=H, R7=R8=F 인 화합물(화합물 3)의 합성



(1) 피라졸 리간드의 합성

피라졸 0.068g(1mmol, 1eq), 3,4-디플루오르화요오드화벤젠 (1.5eq), 염화리튬 (1eq), 탄산칼륨 (3eq), 요오드화구리 (0.1mmol, 10mol%)를 쉘 튜브(seal tube)에 넣은 후 DMF 10ml를 넣고, 120°C 오일 배쓰에서 24시간 반응시켰다. 반응 종결 후 염화암모늄 포화 수용액과 아세트산 에틸을 이용하여 추출하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 농축한 다음 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 분리하여 노란색 오일형태의 피라졸 리간드 0.15g(수율 85%)을 얻었다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ 7.88(d, 1H), 7.74(d, 1H), 7.07-6.92(m, 2H), 6.85(s, 1H), 6.44(t, 1H)

(2) 화학식 1로 표시되는 Ir 착물의 합성

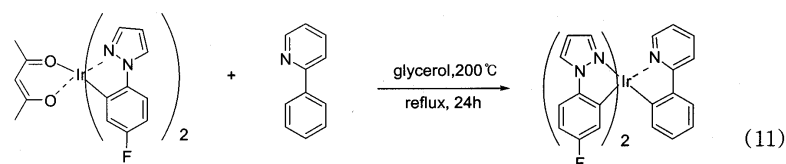
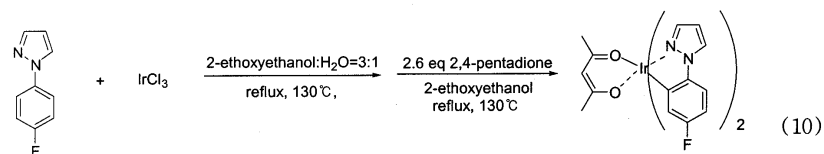
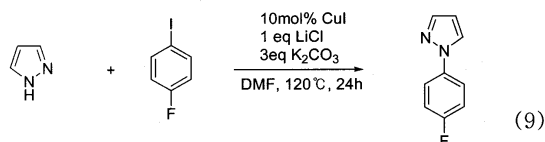
상기 실시예 1의 (2)로부터 얻어진 Ir 착물 0.15g(0.85mmol, 1eq)과 상기 반응식 3의 (7)로부터 얻어진 피라졸 리간드 (2.5eq)을 글리세롤 20ml에 녹여 질소 기체 하에서 200°C 이상으로 24시간 환류시켰다. 반응 완료 후, 상온에서 반응 혼합물에 1N 염산 수용액 50ml를 첨가하여, 침전을 생성시켰다. 이렇게 생성된 침전물을 여과 후, 염화메틸렌으로 재결정하여 이리듐 화합물의 연노란색 결정 0.21g(수율 36%)을 얻었다.

mp. > 250°C;

^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2): δ 7.97(d, 1H), 7.82(d, 1H), 7.70(d, 1H), 7.55-7.67(m, 4H), 6.56(m, 13H), 6.36(t, 1H)

실시예 4 : n=2, R1 내지 R6=H, R8 내지 R12=H, R7=F인 화합물(화합물 4)의 합성

반응식 4



(1) 피라졸 리간드의 합성

피라졸 0.68g(10mmol, 1eq), 4-플루오르화요오드화벤젠 3.6g(15mmol, 1.5eq), 염화리튬 420mg(10mmol, 1eq), 탄산칼륨 4.1g(30mmol, 3eq), 요오드화구리 0.19g(1mmol, 10mol%)를 쉘 튜브(seal tube)에 넣은 후 DMF 30ml를 넣고, 120°C 오일 배스에서 24시간 반응시켰다. 반응종결 후 염화암모늄 포화 수용액과 아세트산 에틸을 이용하여 추출하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 농축한 다음 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 분리하여 노란색 오일형태의 피라졸 리간드 0.96g(수율 60%)을 얻었다.

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ 7.87(d, 1H), 7.72(d, 1H), 7.27(d, 2H), 7.04(d, 2H), 6.46(t, 1H)

(2) 피라졸(pyrazole) 리간드로 부터 Ir 착물의 합성

IrCl_3 0.30g(1.02mmol)과 상기 반응식 4의 (9)로부터 얻어진 피라졸 리간드 (4eq)을 2-에톡시에탄올과 증류수 3:1 혼합용액 30ml에 녹여 질소 기체 하에 24시간 동안 환류시켰다. 생성된 고체를 여과하여, 증류수로 씻어 준 후, 염화메틸렌으로 추출하고 톨루엔과 헥산 3:1 혼합용액으로 재결정하여 노란색 결정의 μ -디클로로 디이리듐 중간체 0.3g(수율 54%)을 얻었다. 얻은 μ -디클로로 디이리듐 중간체 0.15g과 2,4-펜타디온 (2.5eq), 탄산나트륨 (2.5eq)을 2-에톡시에탄올 30ml에 녹였다. 4 내지 12시간 동안 환류시킨 후, 생성된 고체침전물을 여과하고 염화메틸렌으로 추출하였다. 생성물을 컬럼크로마토그래피로 분리한 후, 염화메틸렌과 메탄올 3:1 혼합용액으로 재결정하여 Ir 착물 0.24g(수율 70%)을 얻었다.

mp. > 250°C

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CD_2Cl_2): δ 8.11(d, 2H), 7.68(d, 2H), 7.20(d, 2H), 6.87(d, 2H), 6.68-6.72(m, 4H), 5.35(s, 1H), 1.83(s, 6H)

(3) 화학식 1로 표시되는 Ir 착물의 합성

상기 반응식 4의 (10)으로부터 얻어진 Ir 착물 0.20g(0.33mmol, 1eq)과 실시예 1의 (1)로부터 얻어진 리간드 0.13g(0.83mmol, 2.5eq)을 글리세롤 20ml에 녹여 질소 기체 하에서 200°C 이상으로 24시간 환류시켰다. 반응 완료 후, 상온에서 반응 혼합물에 1N 염산 수용액 50ml를 첨가하여, 침전을 생성시켰다. 이렇게 생성된 침전물을 여과 후, 염화메틸렌으로 재결정하여 연노란색 결정의 Ir 착물 0.05g(수율 22%)을 얻었다.

mp. > 250°C;

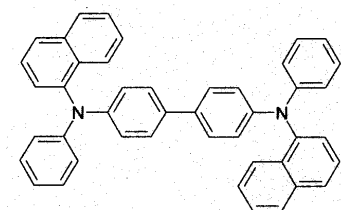
^1H NMR(400MHz, CD_2Cl_2): δ 8.05(m, 2H), 7.91(m, 2H), 7.20(m, 3H), 6.68–6.96(m, 8H), 6.45(m, 2H), 6.33–6.25(m, 3H)

실시예 5 : OLED 소자 특성 평가

상기 실시예 1 내지 4로부터 얻어진 유기 발광 화합물을 발광 도판트로 사용하여 OLED 소자를 제작하였다.

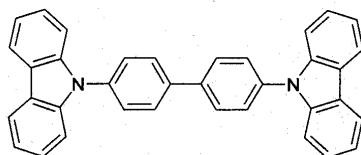
도 1에 도시된 바와 같이, OLED용 글래스(1)(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(2)(15 Ω /cm)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 다음 화학식 8의 *N,N'*-비스(α -나프틸)-*N,N'*-디페닐-4,4'-디아민 (*N,N'*-bis(α -naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-4,4'-diamine, NPB)를 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 ITO 기판 상에 40nm 두께의 정공전달층(3)을 증착하였다.

화학식 8



또한, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 다음 화학식 9의 4,4'-*N,N'*-디카르바졸-비페닐(4,4'-*N,N'*-dicarbazole-biphenyl, CBP)을 넣고, 또 다른 셀에는 실시예 1 내지 4에서 제조한 유기 발광 화합물을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 20 nm 두께의 발광층(4)을 증착하였다. 이 때의 도핑 농도는 CBP 기준 4 내지 10 mol%로 하였다.

화학식 9



이어서 NPB와 동일한 방법으로, 상기 발광층 위에 정공블로킹층(5)으로써 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (BCP) 또는 BAlq를 10nm의 두께로 증착시키고, 이어서 전자전달층(6)으로써 알루미늄 퀴놀레이트(aluminum quinolate, Alq)를 40nm 두께로 증착하였다. 다음으로 전자주입층(7)으로써 리튬 퀴놀레이트(lithium quinolate, Liq)를 1nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극(8)을 150nm의 두께로 증착하여 유기전기 발광소자를 제조하였다.

이와같이 제조된 각각의 유기전기 발광소자(OLED)에 대하여 전압에 따른 전류밀도 변화, 전압 변화에 따른 휘도변화 및 전류밀도 변화에 따른 발광효율을 측정하였다.

구체 측정방법은 다음과 같다.

1) 전압 변화에 따른 전류밀도 변화의 측정

제조된 유기전기 발광소자에 대하여 전압 변화에 따른 전류밀도의 변화를 측정하였다. 이는 전압을 0V로부터 15V의 범위로 0.5V 씩 상승시키면서, 전류-전압계(Kethley SMU 236)를 이용하여 단위 소자에 흐르는 전류값을 측정하고, 측정된 전류값을 면적으로 나누어 결과를 얻었다.

2)전압 변화에 따른 휘도변화의 측정

제조된 유기전기 발광소자에 대해, 전압을 0V로부터 15V까지 0.5V 씩 상승시키면서 휘도계(Minolta CS-100)를 이용하여 그때의 휘도를 측정하여 결과를 얻었다.

3)전류밀도 변화에 따른 발광효율의 측정

상기 1)과 2)로부터 측정한 휘도와 전류밀도를 이용하여 발광효율을 계산하였다.

4)소자 수명 측정

제조된 유기전기 발광소자에 대해, 전류밀도를 50mA/cm²로 고정하여 DC 구동시키면서, 초기 휘도 대비 50%일 때의 시간을 측정하였다.

5)EL 특성

본 발명의 재료의 경우, 전제적으로 기존 녹색 인광 재료인 Ir(ppy)₃ 대비 특성이 50% 이상 개선됨을 확인할 수 있었다. 특히 수명의 경우, 반감기 기준으로 2-3배 이상 좋아짐을 도 18의 결과로부터 알 수 있었다.

다음 표 1에 각 재료별 성능을 비교정리하였다.

[표 1]

화합물	EL peak (nm)	발광효율 (@ 1,000cd/m ²)	CIE 색좌표 (@ 1,000cd/m ²)	소자수명 (hr)
Ir(ppy) ₃	514	16.1	(0.299, 0.607)	123
실시예 1	504	20.5	(0.249, 0.605)	650
실시예 2	510	21.6	(0.279, 0.625)	450
실시예 3	501	20.7	(0.252, 0.601)	220
실시예 4	503	17.8	(0.268, 0.611)	245

평가결과:

도 2에는 실시예 1로부터 얻어진 화합물(화합물 1)의 EL 스펙트럼을 나타내었고, 도 2에는 전류밀도-전압 특성을 나타내었으며, 도 3에는 휘도-전압 특성을 나타내었고, 도 5에는 발광효율-전류밀도 특성을 측정한 그래프를 나타내었다.

도 6에는 실시예 2로부터 얻어진 화합물(화합물 2)의 EL 스펙트럼을, 도 7에는 전류밀도-전압 특성을, 도 8에는 휘도-전압 특성을, 도 9에는 발광효율-전류밀도 특성을 나타내었다.

도 10에는 실시예 3으로부터 얻어진 화합물(화합물 3)의 EL 스펙트럼을, 도 11에는 전류밀도-전압 특성을, 도 12에는 휘도-전압 특성을, 도 13에는 발광효율-전류밀도 특성을 나타내었다.

도 14에는 실시예 4로부터 얻어진 화합물(화합물 4)의 EL 스펙트럼을, 도 15에는 전류밀도-전압 특성을, 도 16에는 휘도-전압 특성을, 도 17에는 발광효율-전류밀도 특성을 나타내었다.

도 18에는 종래의 Ir(ppy)₃와 실시예 1 내지 4로부터 얻어진 화합물(화합물 1 내지 화합물 4)의 소자 수명 특성을 나타내었다.

이 결과들로부터, 실시예 1 내지 4로부터 얻어진 화합물은 발광 파장 측면에서 순수한 녹색을 내고 있음을 알 수 있으며, 발광 효율 또한 매우 개선된 결과를 보임을 알 수 있다. 특히 종래의 인광 재료인 Ir(ppy)₃에 비하여 EL 특성이 50% 이상 개선됨을 알 수 있으며, 도 18에 나타낸 바와 같이 반감기를 기준으로 볼 때 2 내지 3배 이상 그 수명이 개선됨을 알 수 있다.

발명의 효과

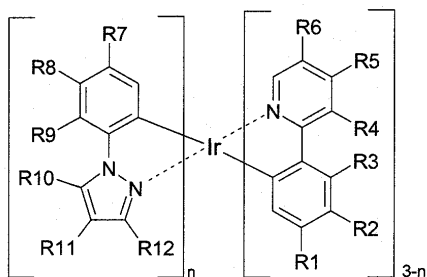
이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 얻어진 페닐피리딘 골격과 페닐피라졸이 동시에 이리듐 골격을 구성한 구조를 갖는 이리듐 화합물은 발광 파장 측면에서 순수한 녹색을 내고 있고 발광 효율 또한 매우 개선된 결과를 보이며, 특히 소자 수명이 현저히 개선되어 풀칼라 OLED 패널 전체의 수명을 개선하는데 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음 화학식 1로 표시되는 전기 발광 이리듐 화합물.

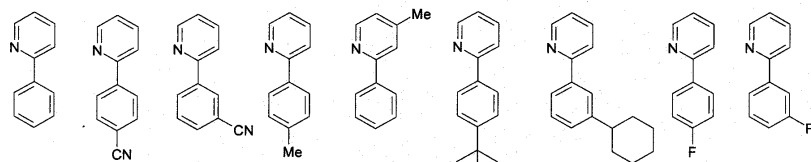
화학식 1



상기 식에서, R1 내지 R12는 서로 같거나 다른 것으로서 수소원자 또는 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 시클로알킬기, 할로알킬기 및 할로젠기이며, n은 1 내지 2이다.

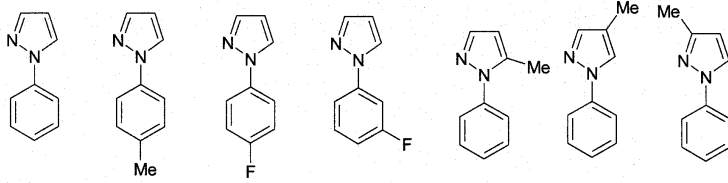
청구항 2.

제 1 항에 있어서, 페닐피라졸과 짝을 이루는 리간드는 다음으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 전기 발광 이리듐 화합물.



청구항 3.

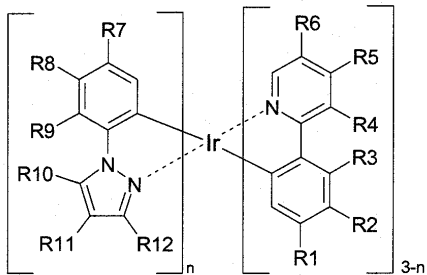
제 1 항에 있어서, 페닐피리딘과 짝을 이루는 리간드는 다음으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 전기 발광 이리듐 화합물.



청구항 4.

다음 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 재료로서 포함하는 표시소자.

화학식 1



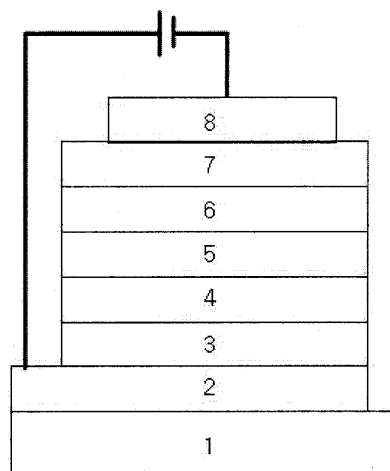
상기 식에서, R1 내지 R12는 서로 같거나 다른 것으로서 수소원자 또는 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 시클로알킬기, 할로알킬기, 시안기 및 할로젠기이며, n은 1 내지 2이다.

청구항 5.

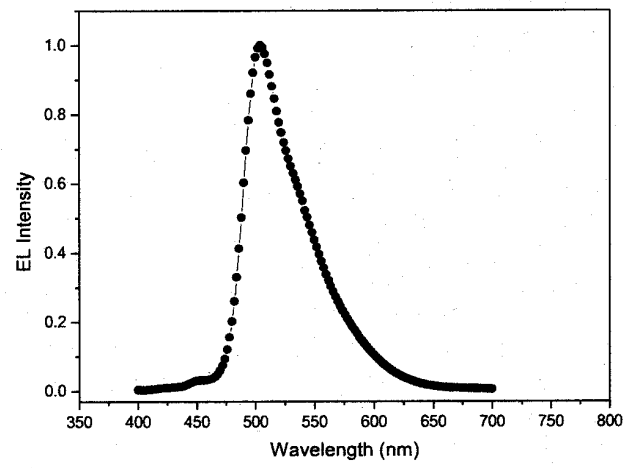
제 4 항에 있어서, 표시소자는 유기 전기 발광소자인 것임을 특징으로 하는 표시소자.

도면

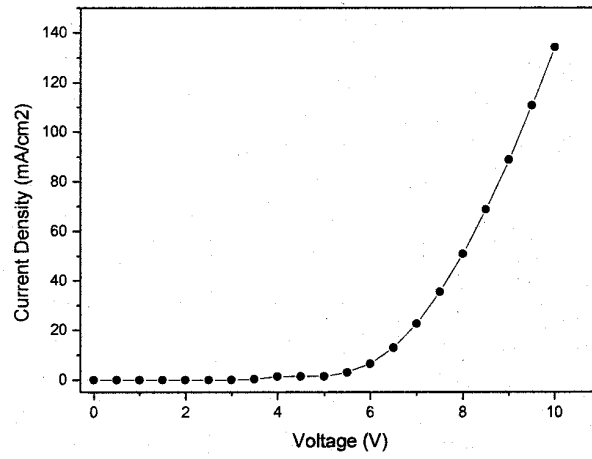
도면1



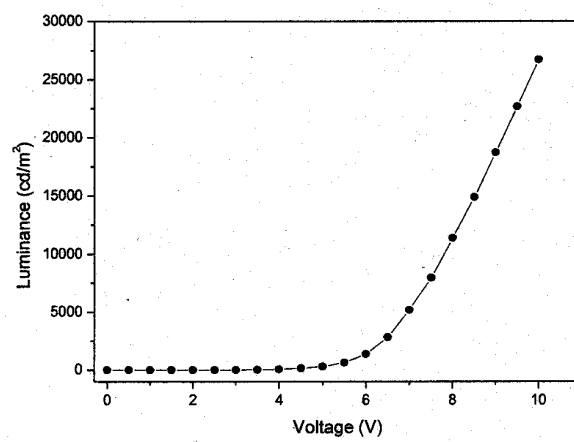
도면2



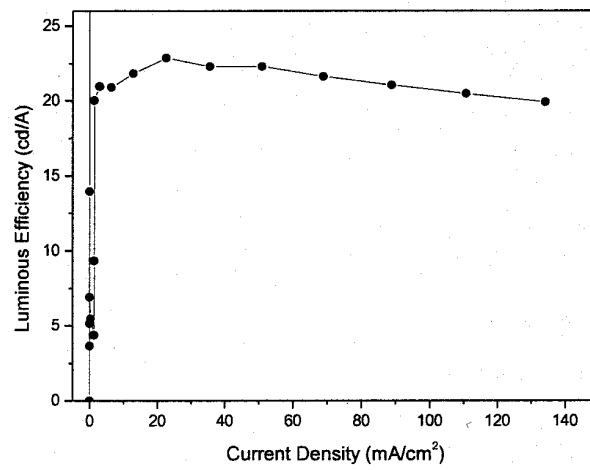
도면3



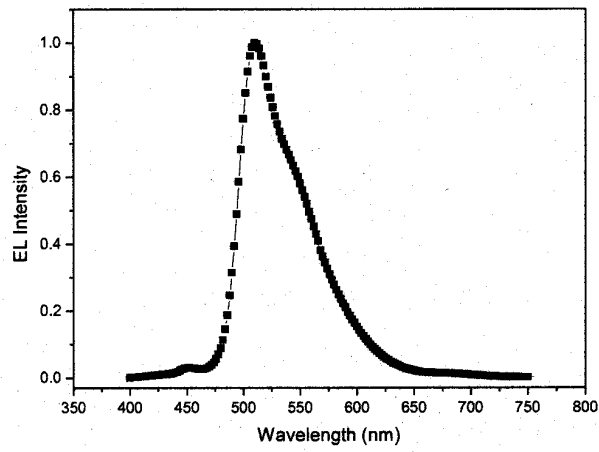
도면4



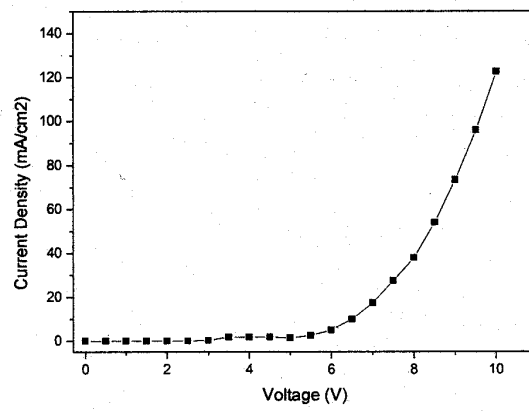
도면5



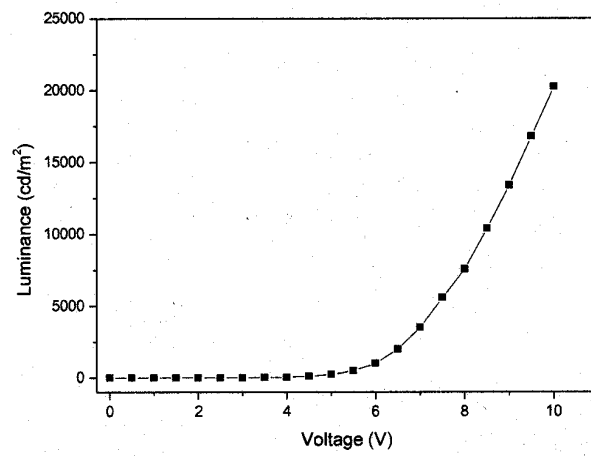
도면6



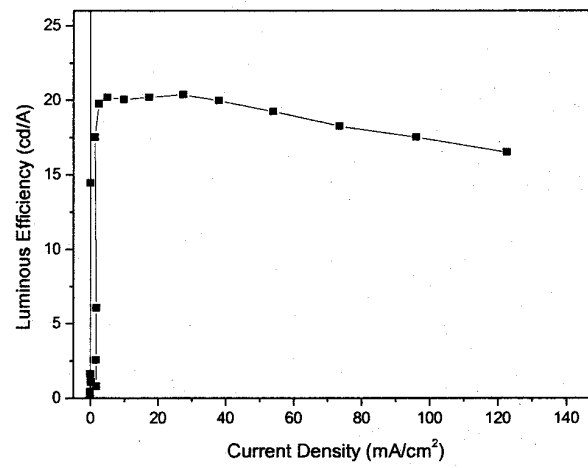
도면7



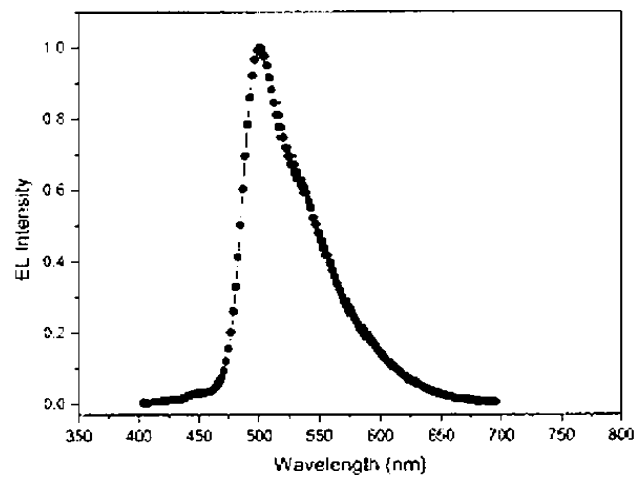
도면8



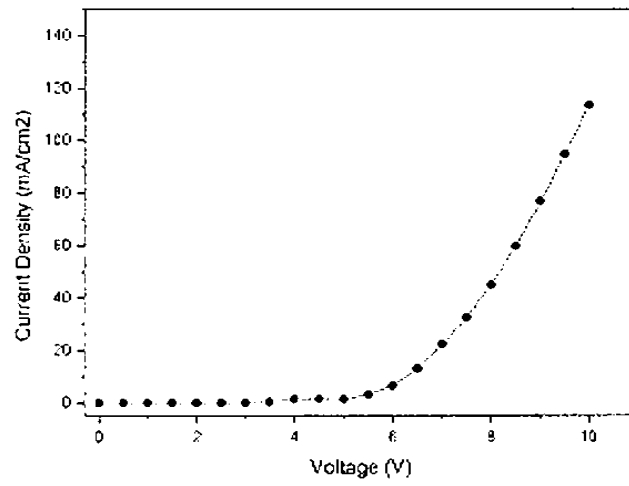
도면9



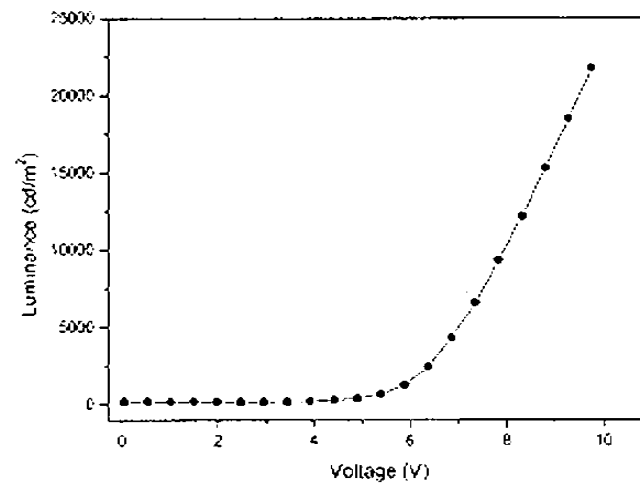
도면10



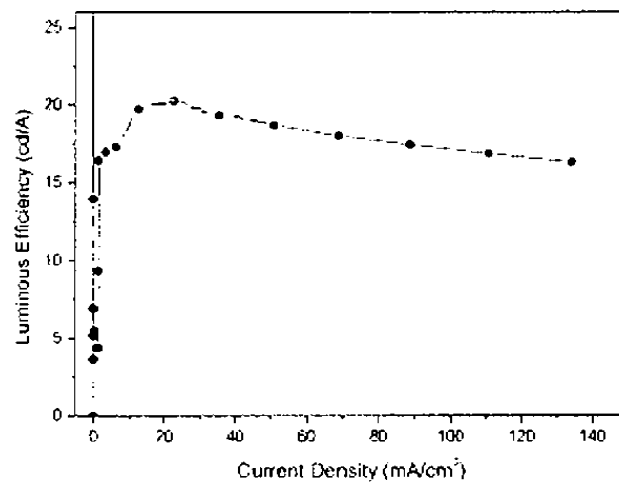
도면11



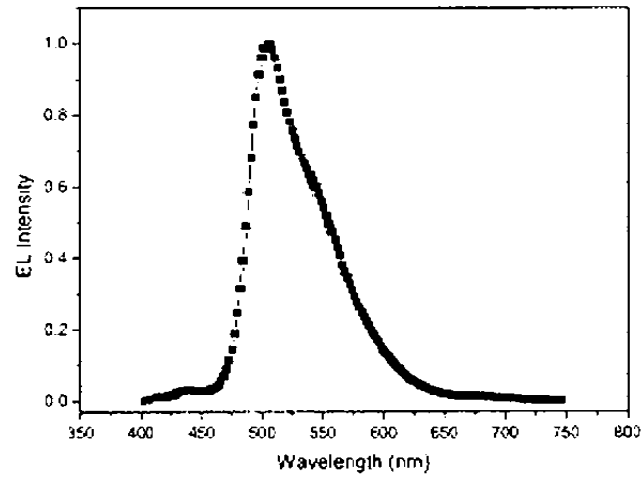
도면12



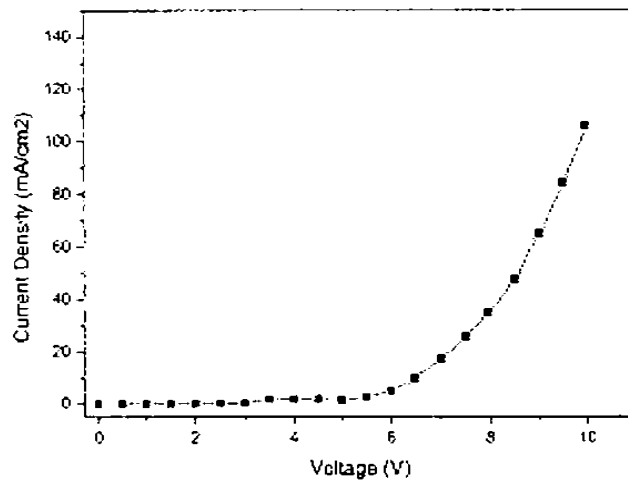
도면13



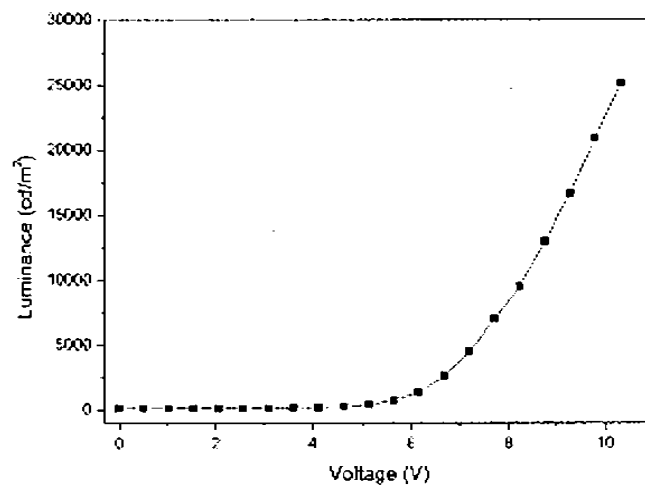
도면14



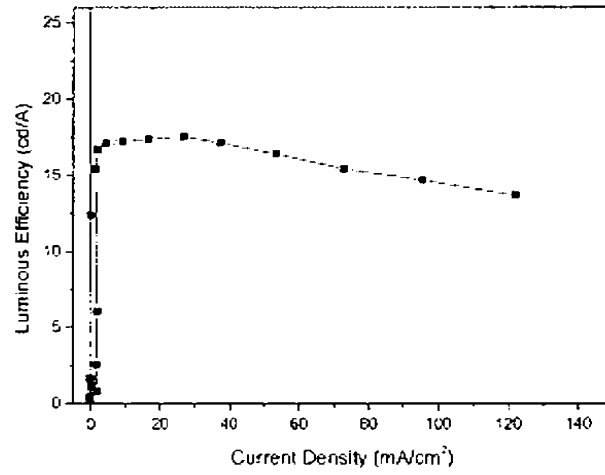
도면15



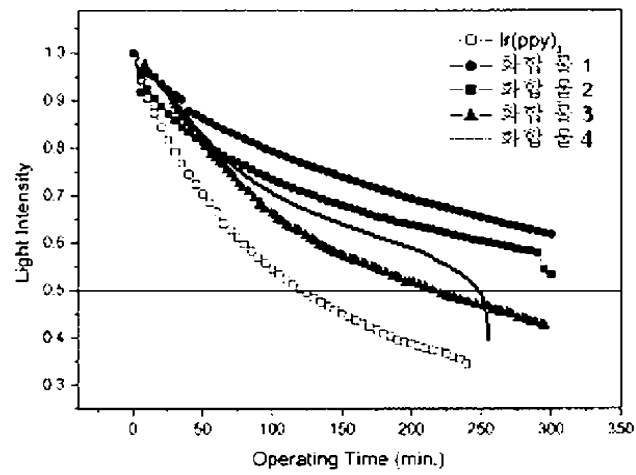
도면16



도면17



도면18



专利名称(译)	电致发光铱化合物和使用它们作为发光掺杂剂的显示元件		
公开(公告)号	KR1020050122943A	公开(公告)日	2005-12-29
申请号	KR1020040048632	申请日	2004-06-26
[标]申请(专利权)人(译)	可隆股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	주식회사코오롱 宇预支給显示器材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	주식회사코오롱 宇预支給显示器材料有限公司		
[标]发明人	CHAE HEESUNG 채희성 KIM KWANHEE 김관희 PARK JUNGHO 박정호 CHOI TAEGUN 최태근 KIM SANGHO 김상호 CHOI KYUNGHO 최경훈 KIM SUNGMIN 김성민 KIM BONGOK 김봉옥 KWAK MIYOUNG 광미영 PARK NOGIL 박노길 KIM YOUNGKWAN 김영관		
发明人	채희성 김관희 박정호 최태근 김상호 최경훈 김성민 김봉옥 광미영 박노길 김영관		
IPC分类号	C09K11/06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下列通式(1)表示的电致发光铱化合物和使用该电致发光铱化合物作为发光掺杂剂的显示元件,其在发光波长侧显示纯绿色并显示出显著改善的发光效率,预计寿命将显著改善,这将极大地有助于改善全色OLED面板的寿命。一级方程式 其中

R1-R12彼此相同或不同，各自为氢原子或烷基，环烷基，卤代烷基和具有2-20个碳原子的卤素基团，n为1-2。 2

