



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월18일
(11) 등록번호 10-1219668
(24) 등록일자 2013년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0045577
(22) 출원일자 2010년05월14일
심사청구일자 2010년05월14일
(65) 공개번호 10-2011-0125932
(43) 공개일자 2011년11월22일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040049038 A
JP2007145818 A
JP2007266071 A
JP2003206320 A

(73) 특허권자
주식회사 씨유전자
경기도 용인시 처인구 고림로 177-13 (고림동)
(72) 발명자
윤용호
경기도 부천시 원미구 부일로205번길 54, 대림아
크로텔 1121호 (상동)
임동진
경기도 안산시 상록구 성호로5길 17-1, 401호 (일
동)
(74) 대리인
정상섭

전체 청구항 수 : 총 5 항

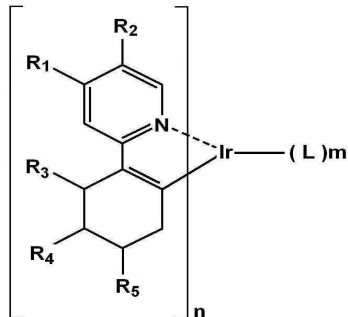
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 청색 인광 이리듐 유기착화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자

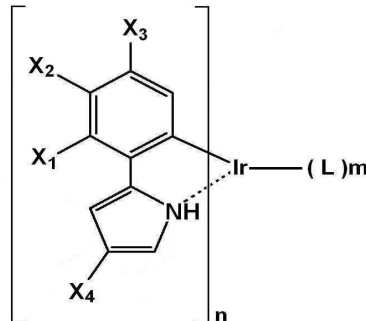
(57) 요약

본 발명은 청색 인광 이리듐 착화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 종래 이리듐 유기착화합물의 발광효율, 색 순도 및 전기적 안정성의 문제를 해결하기 위하여, 하기 화학식 1 및 화학식 2의 부분구조를 갖는 이리듐 착체로부터 도출되는 구조단위를 포함함으로써, 인광재료로 우수한 색순도 구현과 발광효율이 우수하여 유기전기발광소자의 발광물질로 유용하게 활용될 수 있는 중합체에 관한 것이다.

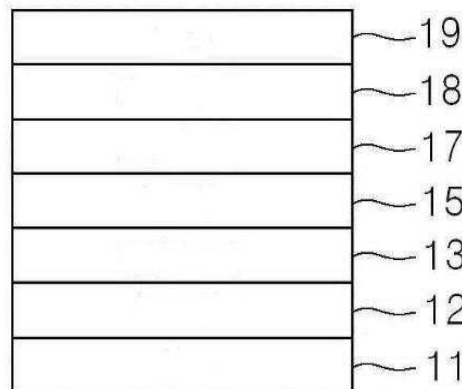
[화학식 1]



[화학식 2]



대표도 - 도1



(72) 발명자

김혜은

서울특별시 영등포구 신길동 2-3 삼두아파트 616호

백승윤

서울특별시 강남구 영동대로142길 16, 두산아파트
101동 312호 (청담동)

김은경

서울특별시 영등포구 선유서로21길 19, 벽산아파트
103동 706호 (양평동2가)

특허청구의 범위

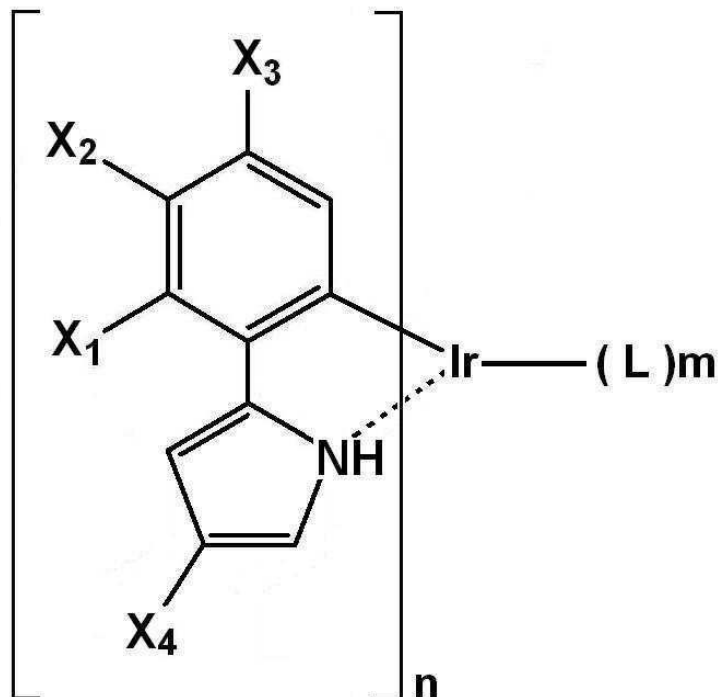
청구항 1

삭제

청구항 2

하기 화학식 2의 청색 인광 이리듐 유기착화합물.

[화학식 2]



상기 식에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 카복실, 아미노, 시아노, 니트로, C_{1-6} 의 직쇄형 또는 분자형의 알킬 또는 알콕시, C_{6-18} 의 치환되거나 비치환된 아릴 또는 C_{4-6} 의 헤테로 고리이거나, 서로 융화하여 융합고리 또는 다중융합고리이다.

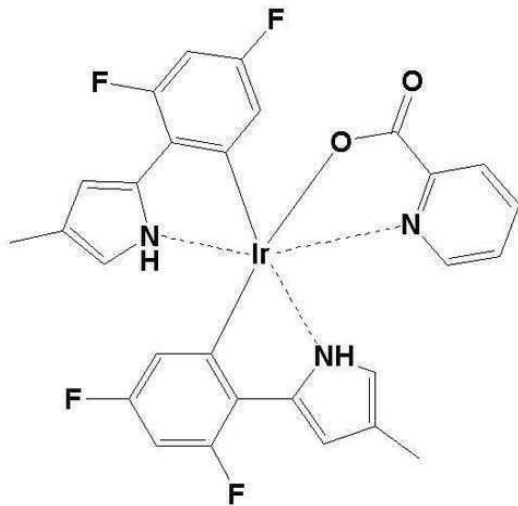
n 은 2이상, m 은 0이상의 정수이며 그 합은 3이다.

L 은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이다.

청구항 3

하기 화학식 2a의 청색 인광 이리듐 착화합물.

[화학식 2a]



청구항 4

양극(11), 음극(19)의 양 전극(11,19) 사이에 발광층(15)을 포함하는 발광소자에 있어서,

상기 발광층(15)은 청구항 2의 청색 인광 이리듐 착화합물을 도펀트로 포함하는 것임을 특징으로 하는 청색 인광 이리듐 착화합물을 포함하는 유기전기발광소자.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

발광소자는 양극(11)의 상부로 정공주입층(12), 정공수송층(13), 발광층(15), 전자수송층(17), 전자주입층(18) 및 음극(19)이 순차적으로 적층되어 다층의 일체 구조를 갖는 것임을 특징으로 하는 청색 인광 이리듐 착화합물을 포함하는 유기전기발광소자.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

정공수송층(13)과 발광층(15) 사이, 또는 발광층(15)과 전자수송층(17) 사이로 전자차단층(14) 또는 정공차단층(16)이 추가로 적층되어 구성되는 것임을 특징으로 하는 청색 인광 이리듐 착화합물을 포함하는 유기전기발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 종래 발광효율, 색 순도 및 전기적 안정성 등에 많은 문제를 갖고 있는 이리듐 유기착화합물의 기능을 개선한 청색 인광 이리듐 유기착화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 정보화 사회로의 움직임이 가속화되면서 평판 디스플레이의 비중이 점차 증가하고 있다. 그 중 LCD(liquid crystal display)가 현재 가장 많이 쓰이고 있지만 액정에 전압을 가해 백라이트로부터의 빛을 컬러필터로 통과

시켜 삼원색을 얻음으로써 화면을 만드는 방식이며, 유기EL(OLED; Organic Light Emitting Diodes)은 자체발광 소자로써 시야각 및 대조비 등이 우수하고, 경량 및 박형이 가능하며 휘는 성질의 기관에도 사용할 수 있어, 투명, 플렉서블 디스플레이가 가능하여 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다.

[0003] 유기EL은 유기물 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공이 재결합을 통해 여기자(exciton)를 형성하고, 형성된 그 여기자로부터 특정한 파장의 빛이 발생하는 현상으로 1963년 Pope 등에 의해 안트라센(anthracene)의 단결정으로부터 처음으로 발견되었고 이후 프린스턴 대학과 남 캘리포니아대학의 그룹이 인광 물질을 개발하였다.

[0004] 화합물 내 전자의 여기 상태는 일중항 대 삼중항의 비율이 1 : 3으로 삼중항 상태가 3배 정도 더 생성된다. 따라서, 일중항 상태에서 기저상태로 떨어지는 형광의 내부양자효율이 25%에 그치는 반면 삼중항 상태에서 기저상태로 떨어지는 인광의 내부양자효율은 75%이다. 또한 일중항 상태에서 삼중항 상태로 계간전이가 일어날 경우 내부양자효율의 이론적 한계치는 100%에 달한다. 이러한 점을 이용해 발광효율을 개선한 발광재료가 인광 발광 재료이다.

[0005] 인광 발광이 용이한 분자구조로는 계간전이가 용이한 분자 구조로 원자번호가 큰 전이금속이 중심원자로 있는 유기금속화합물이 바람직하며 그 중에서도 이리듐 유기착화합물이 각광받고 있으며, 이와 관련하여, 대한민국등록특허 10-0851519(등록일자 2008년08월05일)의 '발광 특성이 개선된 이리듐계 착화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자', 대한민국등록특허 10-0522784(등록일자 2005년10월12일)의 '고효율 적색 발광 재료 및 이를 도판트로서 채용하고 있는 표시 소자', 대한민국등록특허 10-0705982(등록일자 2007년04월04일)의 '청색 발광 화합물 및 이를 발광재료로서 채용하고 있는 표시소자'를 개신한 바 있으나, 상기 제시한 등록특허를 포함한 종래 기술에서는 이리듐 유기착화합물의 발광효율, 색 순도 및 전기적 안정성 등에 많은 문제점이 있어 이에 대한 개선이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 10-0851519(등록일자 2008년08월05일)
(특허문헌 0002) 대한민국등록특허 10-0522784(등록일자 2005년10월12일)
(특허문헌 0003) 대한민국등록특허 10-0705982(등록일자 2007년04월04일)

발명의 내용

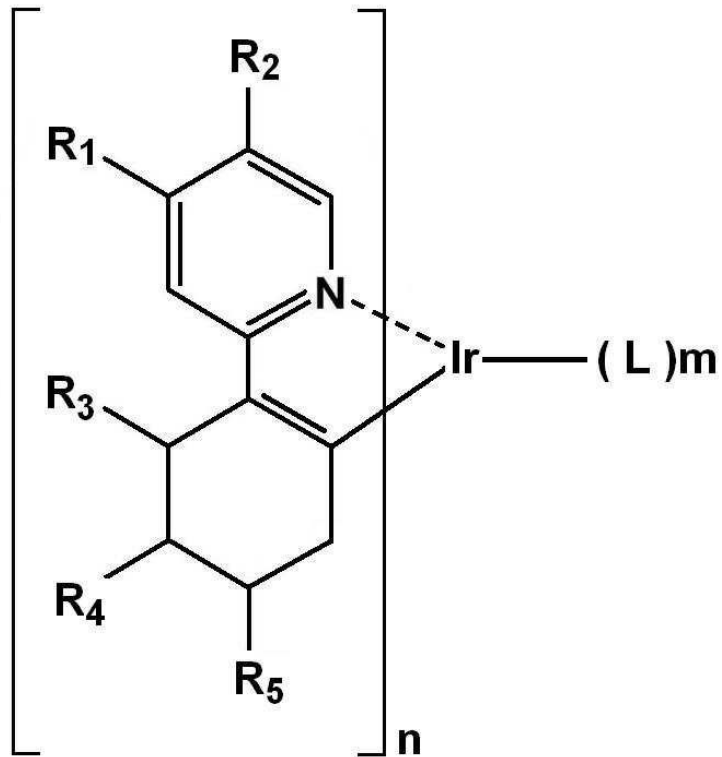
해결하려는 과제

[0007] 상기 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 전기적 안정성 및 발광효율이 우수하며, 고휘도 발광 및 높은 색 순도 구현이 가능한 청색 인광 이리듐 유기착화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자를 제공하고자 하는 것을 발명의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 화학식 1의 청색 인광 이리듐 유기착화합물과 화학식 2의 청색 인광 이리듐 유기착화합물을 발명의 주요 기술적 구성으로 한다.

화학식 1



[0009]

[0010]

상기 화학식 1에서,

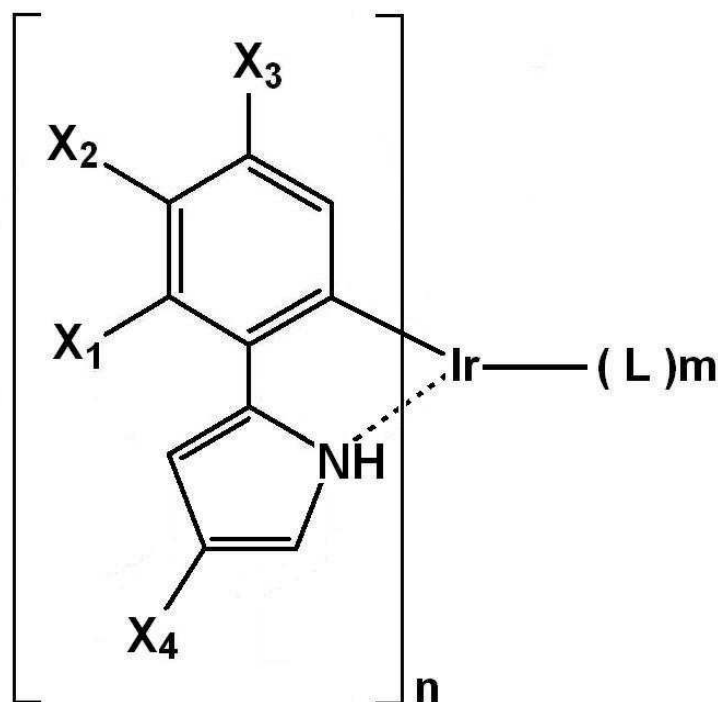
[0011]

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 카복실, 아미노, 시아노, 니트로, C₁₋₆의 직쇄형 또는 분지형의 알킬 또는 알콕시, C₆₋₁₈의 치환되거나 비치환된 아릴이며, n은 2이상 m은 0이상의 정수이며 그 합은 3이다.

[0012]

L은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이다.

화학식 2



[0013]

[0014]

상기 화학식 2에서 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 카복실, 아미노, 시아노, 니트로 C_{1-6} 의 직쇄형 또는 분자형의 알킬 또는 알콕시, C_{6-18} 의 치환되거나 비치환된 아릴 또는 C_{4-6} 의 헤테로 고리이거나, 서로 융화하여 융합고리 또는 다중융합고리이다. n 은 2이상, m 은 0이상의 정수이며 그 합은 3이다.

[0015]

L 은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이다.

[0016]

상기 청색 인광 이리듐 유기착화합물의 제조는 다음의 과정을 거쳐 이루어진다.

[0017]

이리듐에 2개의 리간드를 붙이는 합성으로 $IrCl_3 \cdot nH_2O$ 에 리간드를 2.5 ~ 3당량과, 물과 2-ethoxyethanol을 3:1 부피비로 혼합하여 조성된 용매를 $IrCl_3 \cdot nH_2O$ g당 50 ~ 60ml를 넣고 4시간 이상 질소하에서 환류한다.

[0018]

반응 혼합물을 냉각시킨 후 물을 반응용매량 만큼 첨가하여 침전물을 수득하고, 침전물은 물(반응용매량과 동일한 양으로 3 ~ 5회)과 메탄올(반응 용매량과 동일한 양으로 2 ~ 3회)로 충분히 세척한 후 건조하여 다이머를 수득한다.

[0019]

그리고 최종 종결 반응으로서, 상기 합성한 다이머에 결합하고자 하는 리간드 2 ~ 3당량과, 다이머 g당 15 ~ 20 ml의 2-ethoxyethanol 및 베이스(Na_2CO_3) 10당량을 넣고 질소 분위기 하에서 12시간 이상 환류시킨다.

[0020]

다음으로, 합성혼합물을 냉각시킨 후 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 침전물을 여과하고, 반응 용매량 만큼의 물로 여러 번 교반 세척한 다음, 다시 헥산과 에테르로 세척해 준 후 dichloromethane에 완전히 녹인 후 silica chromatography을 수행한 여과액을 재결정 정제하여 화합물을 얻는다.

[0021]

상기 화학식 1에서 나타낸 바와 같이 이리듐(3가) 유기착화합물의 리간드 두 개는 주요부가 1사이클로헥센 피리딘과 수소 및 그 치환체 구조로 구성되며, 나머지 하나의 주요 보조 리간드는 주요 리간드와 같거나 치환 또는

비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기로 구성된다.

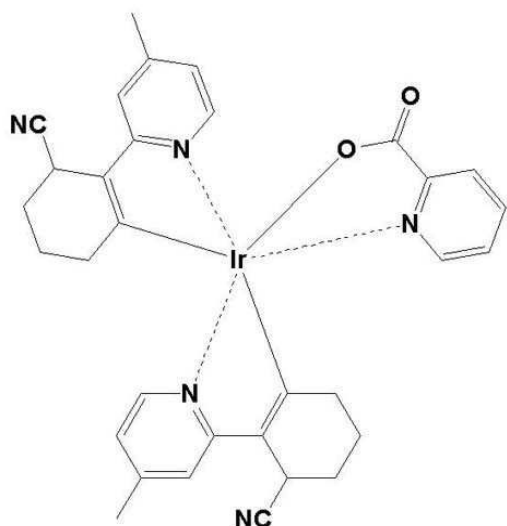
[0022] 상기 화학식 2는 주요 구성부가 피롤페닐과 수소 및 그 치환체로 구성되며 보조 리간드는 주요 리간드와 같거나 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기로 구성된다.

[0023] 일반적으로 이리듐 유기착화합물의 발광특성은 리간드에 의해 결정되고 그 특성을 발휘하기 위해서는 호스트 물질로부터 전하의 공급이 원활하여야 한다.

[0024] 본 발명에서는 주요 리간드로 1사이클로헥센피리딘과 수소 및 치환체(화학식1)와 피롤페닐과 수소 및 그 치환체로 하며 보조 리간드는 주요 리간드와 같거나 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기로 도입함으로써 색 순도 및 발광효율을 향상시킨다.

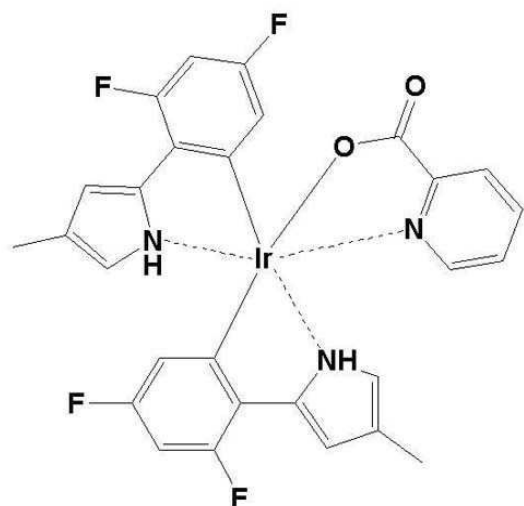
[0025] 상기 청색 인광 이리듐 유기착화합물의 대표적 예는 하기의 화학식 1a, 2a에 나타내었다.

[0026] [화학식 1a]



[0027]

[0028] [화학식 2a]



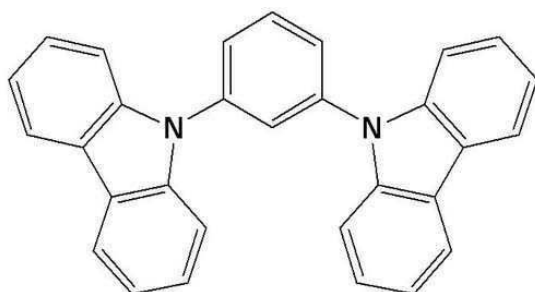
[0029]

[0030] 그리고 본 발명은 상기 청색 인광 이리듐 유기착화합물을 발광물질로 하는 발광층을 포함하여 유기전기발광소자를 이루게 되는 것으로, 상기 유기전기발광소자는 상기 화학식 1, 2의 청색 인광 이리듐 유기착화합물을 발광물질로 포함하는 발광층, 전하(전자, 정공) 주입, 전하(전자, 정공) 수송층과 함께 음극, 양극을 포함하여 도 1에 도시된 바와 같은 다층형 구조를 갖는다.

[0031] 상기 유기전기발광소자의 양극(투명전극) 또는 음극(금속전극) 성분은, 양극의 경우 인듐주석화합물 또는 주석 산화물이고, 음극의 경우 알루미늄, 리튬, 마그네슘, 칼슘 중 선택되는 어느 1종 또는 2종 이상의 금속 또는 이들의 합금으로 각각 이루어진다.

[0032] 또한, 상기 발광층은 공지의 화합물인 하기 화학식 3의 1,3-다이-9-카바졸릴벤젠(MCP)를 호스트로 하여 여기에 화학식 1, 2의 화합물을 도핑시켜 포함할 수도 있다.

화학식 3



[0033]

발명의 효과

[0034] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 청색 인광 이리듐 유기착화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자는 상기 화학식 1 및 화학식 2를 발광소자에 적용시킴으로써 우수한 색순도 구현과 발광효율이 우수하여 유기 전기발광소자의 발광물질로 유용하게 활용할 수 있다는 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명에 따른 청색 인광 이리듐 유기착화합물을 포함하는 유기전기발광소자의 구조를 보인 단면도.

도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 유기전기발광소자의 구조를 보인 단면도.

도 3은 본 발명의 다른 실시 예에 따른 유기전기발광소자의 구조를 보인 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

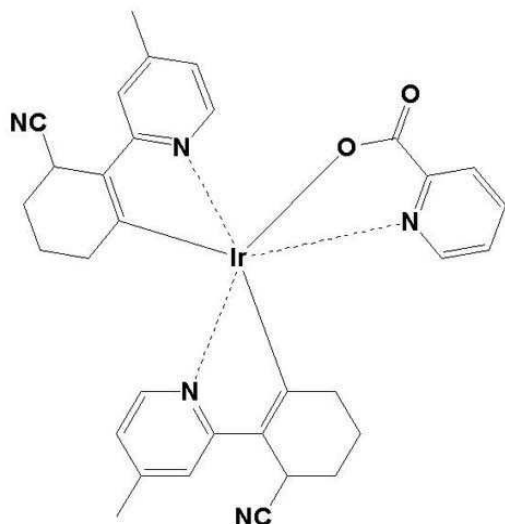
[0036] 실시 예 1: 화학식 1a $[\text{Ir}(\text{chmpy})_2(\text{pic})]$ 의 합성

[0037] $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 35g(99.263mmol)과 2-(1cyclohexene-1en)4-methylpyridine 39.325g(228.304mmol)을 2-ethoxyethanol과 물 3:1의 혼합용매 200mL에 혼합하여 질소하에서 78℃에서 5시간 동안 환류하였다. 반응 혼합물을 냉각 후에 물 200mL을 첨가한 후 침전물을 여과하여 150mL 물에 3회, 150mL methanol에 2회 세척하여 이리듐 다이머 60.883g(수율 98.3%)을 수득하였다.

[0038] 제조된 이리듐 다이머 20g(15.427mmol)과 piclinic acid 11.39g(92.561mmol)과 Na_2CO_3 16.351g(154.269mmol)을

2-ethoxyethanol 300mL에 혼합하여 질소하에서 135℃에서 18시간 동안 환류하였다. 반응 혼합물을 냉각 후에 물 300mL를 첨가한 후 침전물을 여과하여 물(300mL, 교반세척 5회)과 Hexane(300mL, 1회)과 diethylether(100mL, 3회)로 세척하고 2L의 dichloromethane에 녹여 silica chromatography를 수행한 여과액을 재결정으로 정제하여 13.428g(수율 61.2%)을 수득하였다.(화학식 1a)

[0039] [화학식 1a]



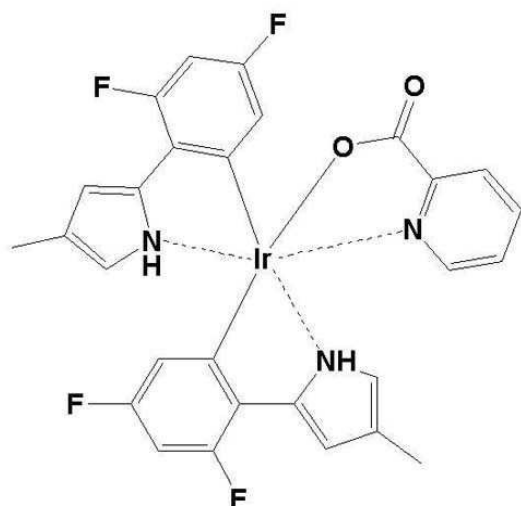
[0040]

[0041] 실시 예 2: 화학식 2a $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pic})]$ 의 합성

[0042] $\text{IrCl}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 35g(99.263mmol)과 2-(2,4fluorophenyl)3methylpyrrole 44.106g(228.304mmol)을 2-ethoxyethanol과 물 3:1의 혼합용매 200mL에 혼합하여 질소하에서 78℃에서 5시간 동안 환류하였다. 반응 혼합물을 냉각 후에 물 200mL를 첨가한 후 침전물을 여과하여 150mL 물에 3회, 150mL methanol에 2회 세척하여 이리듐 다이머 62.72g(수율 98.3%)을 수득하였다.

[0043] 제조된 이리듐 다이머 20g(15.427mmol)과 picolinic acid 11.39g(92.561mmol)과 Na_2CO_3 16.351g(154.269mmol)을 2-ethoxyethanol 300mL에 혼합하여 질소하에서 135℃에서 18시간 동안 환류하였다. 반응 혼합물을 냉각 후에 물 300mL를 첨가한 후 침전물을 여과하여 물(300mL, 교반세척 5회)과 Hexane(300mL, 1회)과 diethylether(100mL, 3회)로 세척하고 2L의 dichloromethane에 녹여 silica chromatography를 수행한 여과액을 재결정으로 정제하여 14.568g (수율 59.2%)을 수득하였다. (화학식 2a)

[0044] [화학식 2a]



[0045]

[0046] 실시 예 3: 화학식 1a와 화학식 2a의 화합물을 이용한 유기전기발광소자의 제조

[0047] 상기 실시 예1로부터 얻어진 유기발광화합물을 발광물질로 사용하여 유기전기발광소자를 제조하였다.

[0048] 도 2 또는 도 3의 유기전기발광소자의 구조를 참고하여 살펴보면,

[0049] ITO로 코팅된 유리기판 위에 2-TNATA를 증착하여 40nm의 정공주입층(12)을 형성한 후, 그 위에 NPB를 증착하여 40nm의 정공수송층(13)을 형성하였으며, 이어서 MCP를 호스트로 하여 실시 예 1에서 얻은 화학식 1a의 화합물을 MCP의 9% 속도(rate)로 도핑하여 정공수송층(13) 위에 발광층(15)을 30nm 형성하였다. 그 위에 Balq를 10nm 증착하여 정공이 발광층(15)을 지나 전자수송층(17)으로 이동하는 것을 방지하는 정공차단층(16)을 형성하고, Alq₃를 증착하여 40nm의 전자수송층(17)을 형성하였고 LiF를 증착하여 1nm의 전자주입층(18)을 형성하였다. 그 전자주입층(18) 위에 Al을 증착하여 120nm의 음극(19)을 형성하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

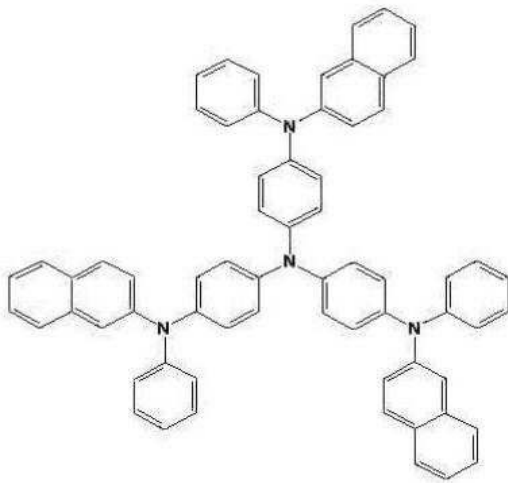
[0050] 각 물질의 증착속도는 유기물질인 2-TNATA(화학식 4), NPB(화학식 5), CBP, Alq₃(화학식 6), Balq(화학식 7)는 0.1 nm/초의 속도로 증착하였고 LiF는 0.01 nm/초, 알루미늄은 0.5 nm/초의 속도로 증착하였다

[0051] 이를 대상으로 소자의 특성을 측정한 결과,

[0052] 화학식 1a는 초기 구동 전압이 5.7V에서 휘도가 100cd/m²이고 발광효율은 8.9 cd/A임을 확인하였으며, 구동전압 11V에서 휘도가 1,000cd/m², 발광효율이 7.46 cd/A 이고, 이때 색 좌표는 (x,y) = (0.20, 0.21)이었다.

[0053] 화학식 2a는 초기 구동 전압이 6.1V에서 휘도가 100cd/m² 이고 발광효율은 10.9 cd/A임을 확인하였으며, 구동전압 12.5에서 휘도가 1,000cd/m², 발광효율이 8.46 cd/A 이고, 이때 색 좌표는 (x,y) = (0.16, 0.19)이었다.

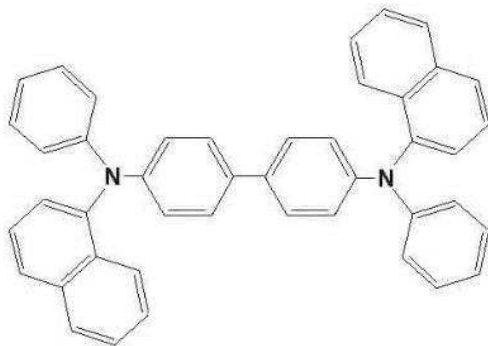
화학식 4



2-TNATA

[0054]

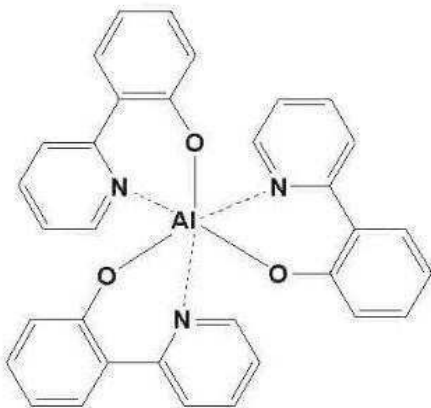
화학식 5



NPB

[0055]

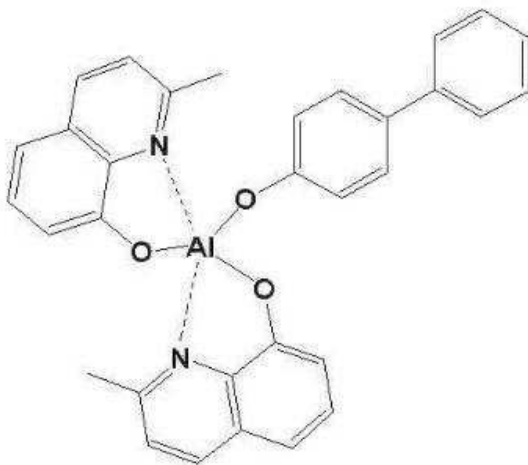
화학식 6



Alq3

[0056]

화학식 7



Balq

[0057]

산업상 이용가능성

[0058]

본 발명에 따른 청색 인광 이리듐 유기착화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자는 전기적 안정성 및 발광효율이 우수하며, 고휘도 발광 및 높은 색 순도 구현이 가능하여 높은 산업상 이용가능성을 갖는다.

부호의 설명

[0059]

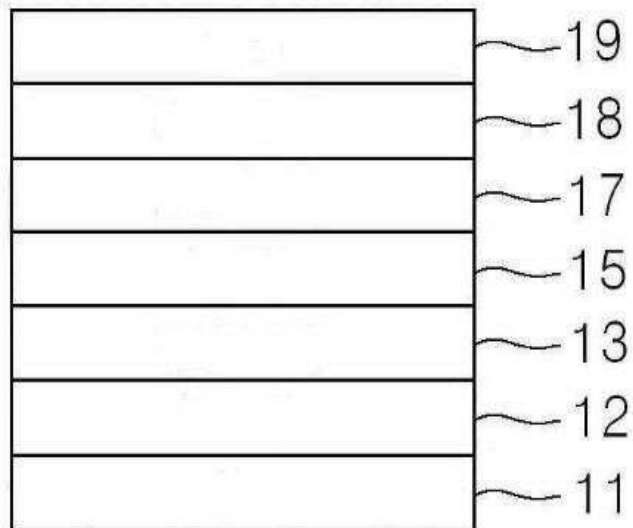
1 : 유기전기발광소자

11: 양극

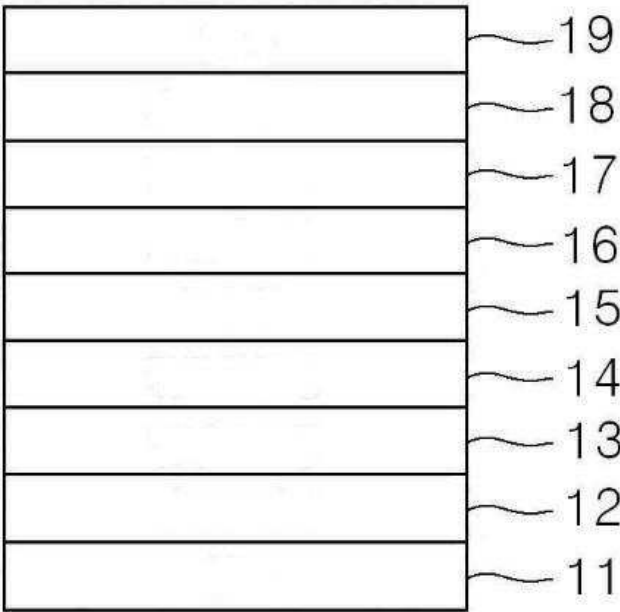
- 12: 정공주입층
- 13: 정공수송층
- 14: 전자차단층
- 15: 발광층
- 16: 정공차단층
- 17: 전자수송층
- 18: 전자주입층
- 19: 음극

도면

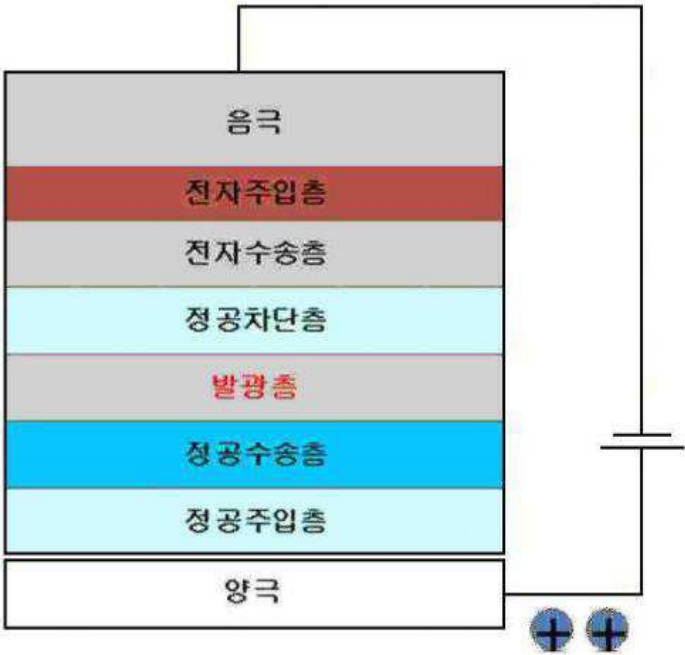
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	标题：蓝色磷光铱有机络合物化合物和包含其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101219668B1	公开(公告)日	2013-01-18
申请号	KR1020100045577	申请日	2010-05-14
[标]申请(专利权)人(译)	随着电子		
申请(专利权)人(译)	你的基因股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	你的基因股份有限公司		
[标]发明人	YOUNG HO YOON 윤용호 DONG JIN LIM 임동진 HYE EUN KIM 김혜은 SEUNG YOON PECK 백승윤 UN KYUNG KIM 김은경		
发明人	윤용호 임동진 김혜은 백승윤 김은경		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F15/00		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 H01L51/5012 H05B33/14 Y02B20/36		
代理人(译)	Jeongsangseop		
其他公开文献	KR1020110125932A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：发蓝光的磷光铱配合物具有优异的电子稳定性和发光效率，用于实现高亮度和高纯度的颜色。组成：发蓝光的磷光铱配合物包括化学式1和化学式2.化学式1包括R1，R2，R3，R4，R5，n和L. R1，R2，R3，R4，R5是氢，卤素，羧基，氨基，氰基，硝基，C1-6直链或支链烷基或烷氧基，和C6-18取代或未取代的杂芳基独立地，n是20或更大的整数，m是0或更大的整数，并且n和m的总和是3.L是取代或未取代的C6-30芳基，或取代或未取代的C2-30杂芳基.COPYRIGHT KIPO 2012

