



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0021252
(43) 공개일자 2012년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01) C07F 9/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0086913
(22) 출원일자 2011년08월30일
심사청구일자 2011년08월30일
(30) 우선권주장
1020100084533 2010년08월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900
(72) 발명자
권순기
경상남도 진주시 내동로348번길 10, 주공그린빌아파트 101동 1103호 (가좌동)
김윤희
경상남도 진주시 내동로348번길 10, 주공그린빌아파트 101동 1103호 (가좌동)
강소희
부산광역시 해운대구 해운대로295번가길 18-6 (우동)
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

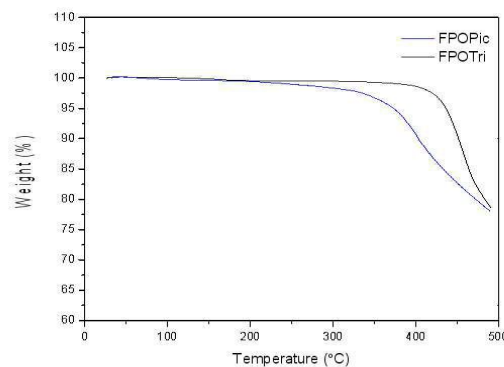
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 포스핀 옥사이드를 포함하고 있는 이리듐 발광 화합물 및 이를 채용한 유기 전자발광 소자

(57) 요약

본 발명은 이리듐 발광 화합물과 이를 채용한 유기 발광소자를 제공하며 본 발명에 따른 이리듐 발광 화합물은 자체 또는 청색 호스트와 함께 사용되어 청색발광재료로서 발광 효율이 우수하며, 표시소자의 발색재료로서 유용하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 03-2009-0078

부처명 지식경제부

연구사업명 전략기술인력양성사업

연구과제명 OLED재료 기술개발 인력양성사업 (2차년도)

주관기관 경상대학교

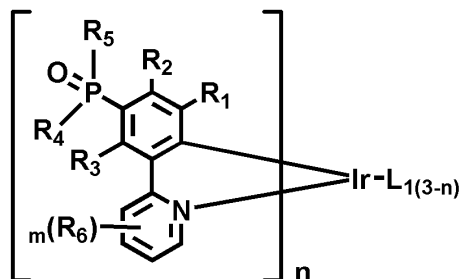
연구기간 2009.01.01 ~ 2010.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_5 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C_1 - C_6 알킬, C_6 - C_{12} 아릴, C_3 - C_{12} 시클로알킬 및 트리플루오로메틸에서 선택되며,

R_6 은 수소, 할로젠, C_1 - C_6 알킬 및 C_6 - C_{12} 아릴에서 선택되며,

m 은 1 내지 4의 정수이며,

L_1 은 유기 리간드이고, n 은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

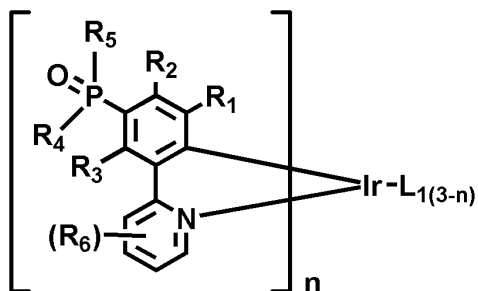
상기 R 및 R_1 내지 R_5 의 알킬 또는 아릴에 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 트리플루오로메틸, C_1 - C_6 알킬, C_6 - C_{12} 아릴로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 이리듐 발광 화합물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 이리듐 발광 화합물.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C_1 - C_6 알킬, C_6 - C_{12} 아릴, C_3 - C_{12} 시클로알킬 및 트리플루오로메틸에서 선택되며,

R₄ 내지 R₅는 C₆-C₁₂ 아릴이며,

R₆은 수소, 할로젠, C₁-C₆ 알킬 및 C₆-C₁₂ 아릴에서 선택되며,

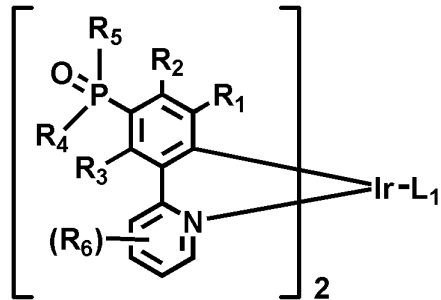
L₁은 유기 리간드이고, n은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 이리듐 발광 화합물.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R₁은 수소이며,

R₂ 내지 R₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴, C₃-C₁₂ 시클로알킬 및 트리플루오로메틸에서 선택되며,

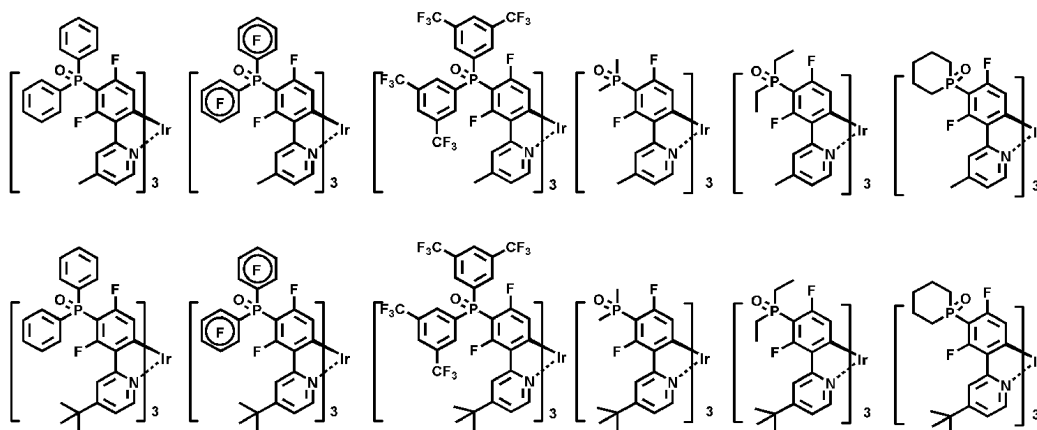
R₄ 내지 R₅는 C₆-C₁₂ 아릴이다.

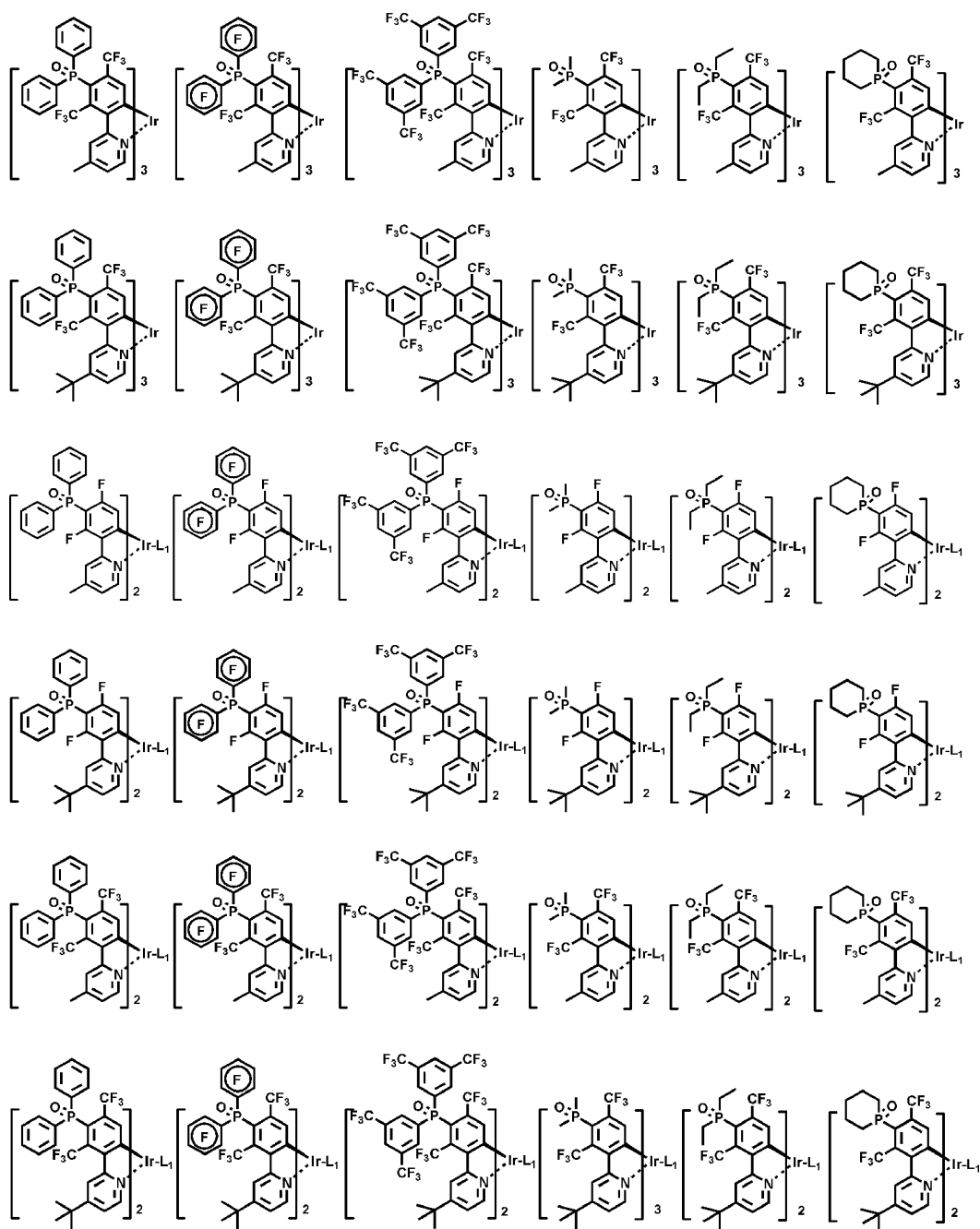
R₆은 수소, 할로젠, C₁-C₆ 알킬 및 C₆-C₁₂ 아릴에서 선택된다.

청구항 5

제 1항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 이리듐 발광 화합물.

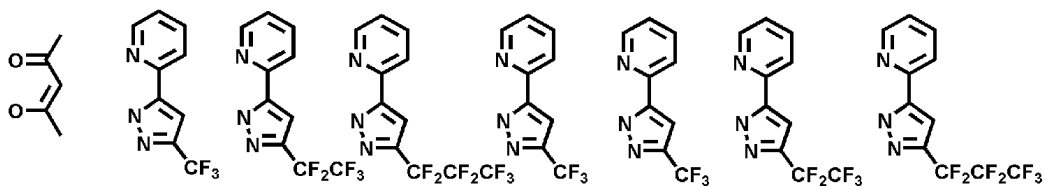


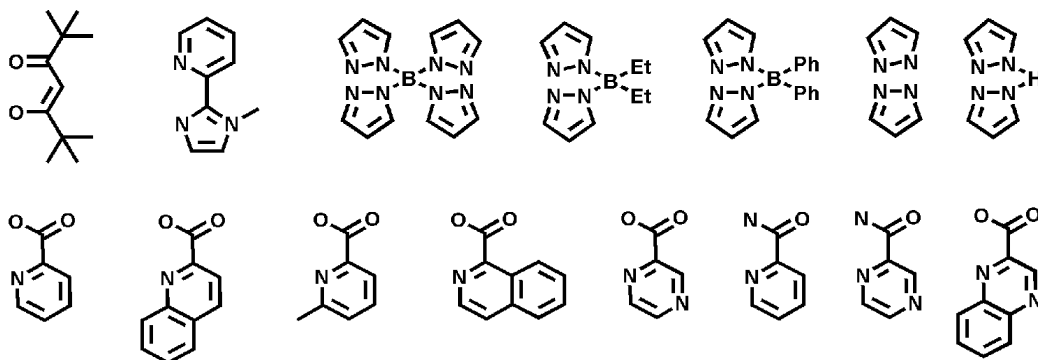


청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 L₁은 하기 구조식에서 선택되는 이리듐 발광 화합물.





청구항 7

한 쌍의 전극사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전자발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 상기 제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항의 발광 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 소자.

청구항 8

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 따른 이리듐 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 청색 발광 화합물 및 이를 발색 재료로서 채용하고 있는 유기 전자발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 색순도와 발광효율 특성이 개선된 청색 발광 화합물과 이를 발색 재료로서 채용하고 있는 유기 전자발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전기발광소자(electroluminescence device: EL device)는 자발 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다.

[0003] EL 소자는 발광층(emitter layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다. 여기에서 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0004] 일반적인 유기 EL 소자는, 기판 상부에 애노드(anode)가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 홀 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 홀 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기 화합물로 이루어진 유기박막들이다.

[0005] 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 EL 소자의 구동원리는 다음과 같다.

[0006] 상기 애노드 및 캐소드간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 홀은 홀 수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고, 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.

[0007] 한편, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착체를 이용하고 있는 유기 전자발광소자를 개발하였으며(Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987), 발광층 형성용 재료로서 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV), 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌) 등과 같은 고분자를 사용하고 있는 유기 전자발광소자가 발표되었다(Nature, 347, 539, 1990 & Appl. Phys. Lett. 58, 1982, 1991). 2000년 프린스턴 대학은 발광층 형성용 재료로서 Ir을 포함하는 전기인광소자를 개발하였다(Nature, 403, 750, 2000)

[0008] 그러나 이리듐계 발광 화합물의 경우 청색발광은 색순도와 효율 측면에서 많은 문제점을 가지고 있다. 일반적으로 페닐 피리딘 배위자를 갖는 이리듐 복합체의 발광색은 페닐기에 전자밀도가 적을수록 피리딘기에 전자밀도가 많을수록 청색으로 이동한다. 그러나 전자밀도를 적게 하는 전자당김체는 F, CF₃, CN 등을 제외하고는 대부분이 공액을 확장시켜 청색으로 이동하지 못하고 오히려 적색이동을 나타낸다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) Tang, C. W. & VanSlyke, S, Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987
 (비특허문헌 0002) J Burroughes et al, Nature, 347, 539, 1990
 (비특허문헌 0003) D. Braun and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 58, 1982, 1991
 (비특허문헌 0004) M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Nature, 403, 750, 2000

발명의 내용

해결하려는 과제

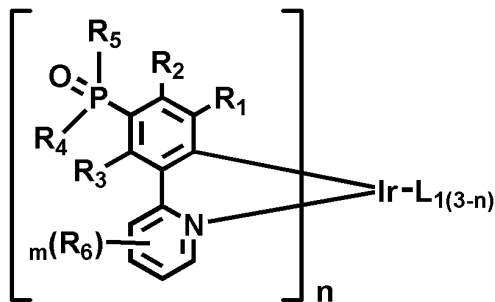
[0010] 따라서 본 발명은 상기 문제점을 해결하여 색순도와 발광효율 특성이 현저히 개선된 이리듐 발광 화합물을 제공하는 것이다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 유기 전자발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 첫번째 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 이리듐 발광 화합물을 제공한다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] R₁ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴, C₃-C₁₂ 시클로알킬 및 트리플루오로메틸에서 선택되며,

[0017] R₆은 수소, 할로젠, C₁-C₆ 알킬 및 C₆-C₁₂ 아릴에서 선택되며,

[0018] m은 1 내지 4의 정수이며,

[0019] L₁은 유기 리간드이고, n은 1 내지 3의 정수이다.

[0020] 또한 상기 화학식 1에서 상기 R 및 R₁ 내지 R₅의 알킬과 아릴에 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 트리플루오로메틸, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴로부터 선택되어 치환될 수 있다.

[0021] 또한 본 발명에 따른 이리듐 발광 화합물은 하기 화학식 2로 표시 되는 화합물을 포함한다.

[0022] [화학식 2]

[0023]

[0024] 상기 화학식 2에서,

[0025] R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C_1-C_6 알킬, C_6-C_{12} 아릴, C_3-C_{12} 시클로알킬 및 트리플루오로메틸에서 선택되며,

[0026] R_4 내지 R_5 는 C_6-C_{12} 아릴이며,

[0027] R_6 은 수소, 할로젠, C_1-C_6 알킬 및 C_6-C_{12} 아릴에서 선택되며,

[0028] L_1 은 유기 리간드이고, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[0029] 바람직하게 본 발명의 이리듐 발광 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0030] [화학식 3]

[0031]

[0032] 상기 화학식 3에서,

[0033] R_1 은 수소이며,

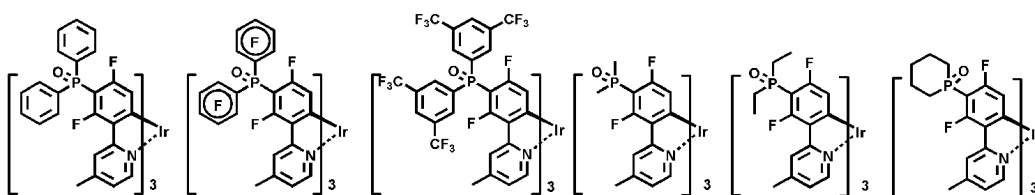
[0034] R_2 내지 R_3 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C_1-C_6 알킬, C_6-C_{12} 아릴, C_3-C_{12} 시클로알킬 및 트리플루오로메틸에서 선택되며,

[0035] R_4 내지 R_5 는 C_6-C_{12} 아릴이다.

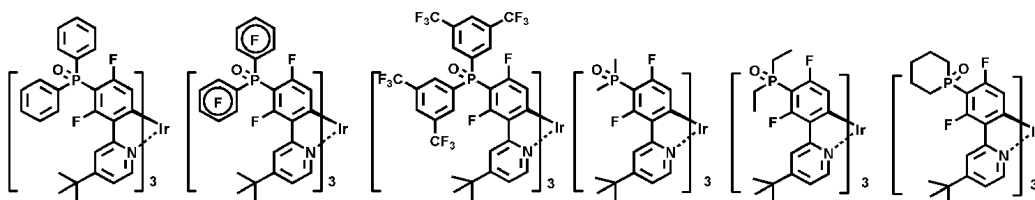
[0036] R_6 은 수소, 할로젠, C_1-C_6 알킬 및 C_6-C_{12} 아릴에서 선택된다.

[0037] 구체적으로 본 발명에 따른 화학식 1의 이리듐 발광 화합물은 다음 화합물로 나타낼 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

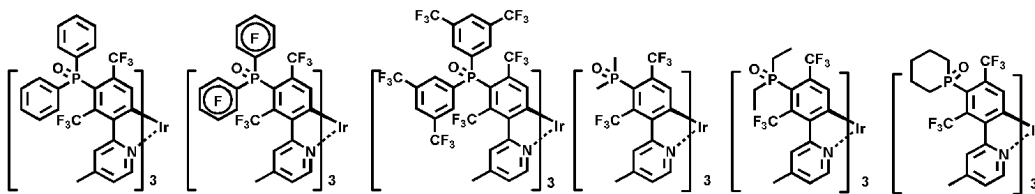
[0038]



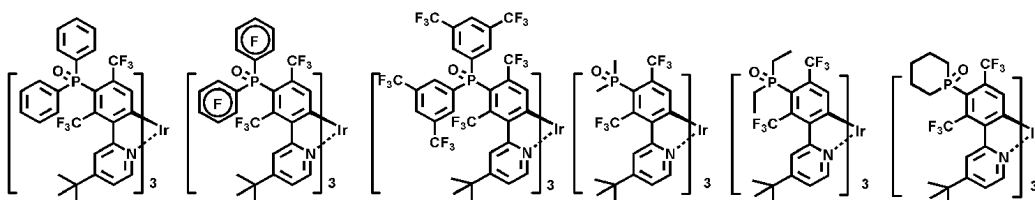
[0039]



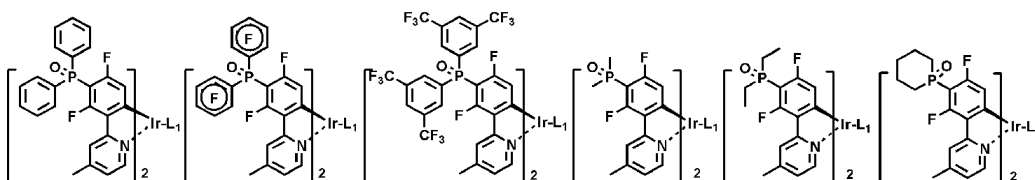
[0040]



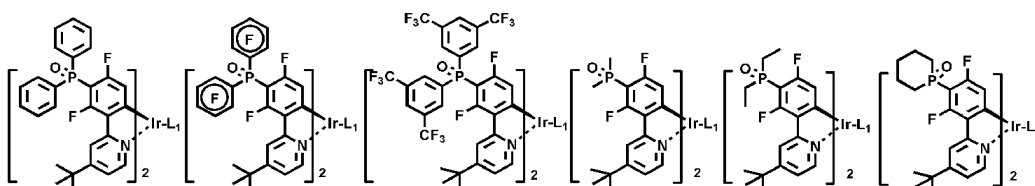
[0041]



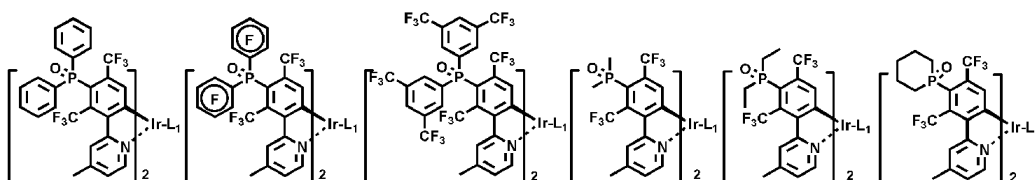
[0042]



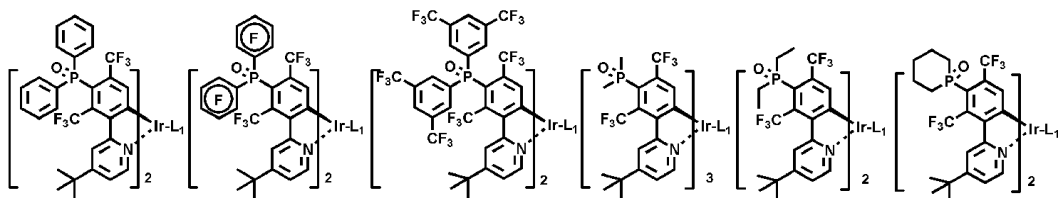
[0043]



[0044]



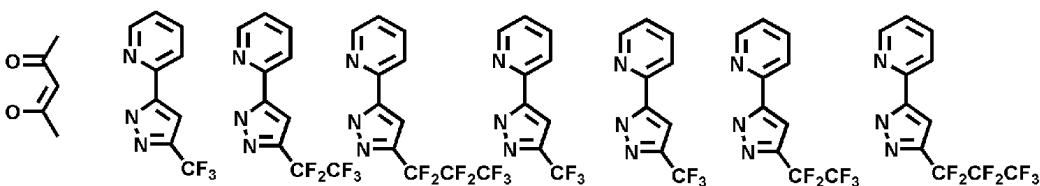
[0045]

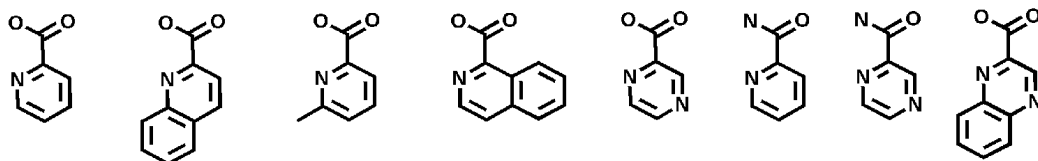
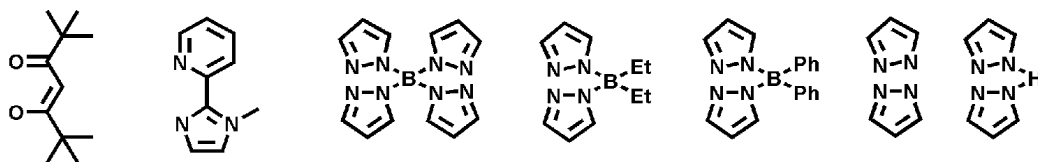


[0046]

상기 화학식 1에서 상기 L₁은 특별히 한정된 것은 아니나 하기 구조식에서 선택될 수 있다.

[0047]

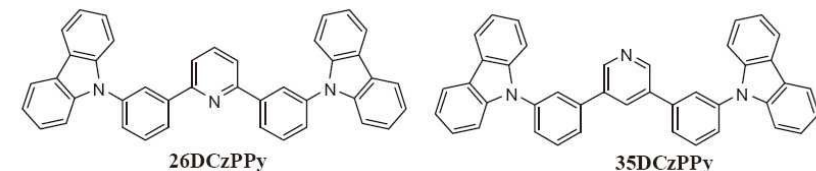
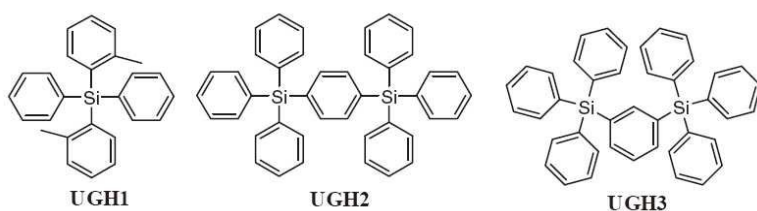
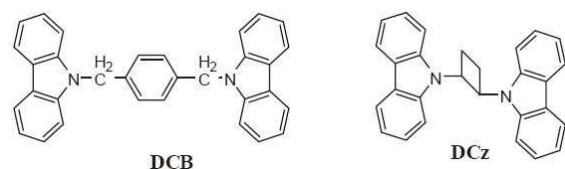
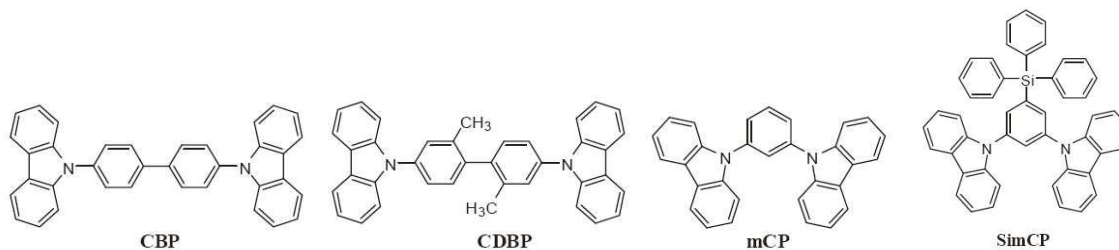




[0050] 본 발명에 따른 화학식 1 내지 화학식 3의 이리듐 발광 화합물은 자체 또는 청색 호스트와 함께 사용되면 청색 발광재료로서 발광 효율이 우수하며, 표시소자의 발색재료로서 유용하다.

[0051] 또한, 본 발명에 따른 유기 전자발광 소자는 화학식 1 내지 화학식 3의 이리듐 발광 화합물을 이용하여 발광층 등과 같은 유기막을 형성하며, 통상적인 불소, 삼불소메틸, 시안기를 포함하는 청색 발광 페닐 피리딜계 이리듐 화합물을 사용한 경우와 비교하여 발광 효율과 휘도 특성이 개선된다.

[0052] 상기 발광 화합물은 청색 호스트와 함께 사용되어 청색 발광 재료로 이용가능하다. 여기에서 청색 호스트로는 특별히 제한되지는 않으며, 구체적인 예로는 하기 구조식에서 선택될 수 있으나 이에 국한하지는 않는다.



[0055] 상기 화학식 1 내지 화학식 3의 이리듐 발광 화합물과 상기 구조식의 청색 호스트의 혼합중량비는 1(dopant):99(host) ~ 40:60 인 것이 바람직하다. 여기에서 화학식 1 내지 화학식 3의 발광 화합물에 대한 청색 호스트의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우와 청색 호스트의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 발광효율이 감소하여 바람직하지 못하다.

[0056] 또한 본 발명은 상기 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자를 제공한다. 이러한 본 발명의 바람직한 일면으로서, 상기 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 유기 전자발광 소자를

들 수 있다.

- [0057] 즉, 한 쌍의 전극사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전자발광 소자에 있어서,
- [0058] 상기 유기막이 화학식 1 내지 화학식 3의 발광 화합물 하나 혹은 둘이상의 혼합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 소자를 제공한다.
- [0059] 또한 본 발명은 상기 화학식 1 내지 화학식 3에서 선택되는 어느 한 화학식에 따른 화합물 중 어느 하나 혹은 둘이상의 혼합물인 이리듐 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자를 제공한다.
- [0060] 이하, 본 발명에 따른 유기 전자발광소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.
- [0061] 먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질 으로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO), 산화인듐아연 (IZO), 산화안티몬주석 (ATO)등을 사용한다.
- [0062] 상기 애노드 전극 상부에 홀수송층 형성용 물질을 진공증착 또는 스핀 코팅하여 홀수송층을 형성한다. 이 홀수송층 상부에 화학식 1의 이리듐 발광 화합물을 진공증착 하여 발광층을 형성한다.
- [0063] 상기 홀수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 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(α -NPD), 9,9-비스[4-(N,N-비스-바이페닐-4-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌(BPAPF), N, N'-비스(페난스렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(PAPB), 디-[4-(N,N-디톨일-아미노)-페닐]사이클로헥산(TAPC), N,N,N',N'-테트라-나프탈렌일-벤지딘(α -TNB) 등이 사용된다.
- [0064] 상기 발광층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 증착하여 캐소드를 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘-알루미늄(Ca-Al), 리튬플루라이드-알루미늄(LiF-Al), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag), 바륨-알루미늄(Ba-Al), 골드(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 등이 이용된다.
- [0065] 상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 정공 장벽층 및 또는 전자 수송층을 형성하기도 한다. 이 정공 장벽층 및 전자수송층은 통상적인 정공 장벽층 전자수송층 형성용 물질을 사용한다.
- [0066] 본 발명의 유기 전자발광 소자는 애노드, 홀수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드 중에서 선택된 2개의 층사이에 특성 향상을 위한 중간층을 더 형성하는 것이 가능하다. 예를 들어, 애노드와 홀수송층 사이에 홀주입층(hole injection layer: HIL)을 더 형성할 수 있는데, 이와 같이 홀주입층을 형성하면 홀수송층(예: α -NPD)과 애노드(ITO)간의 접촉력을 향상시키는 동시에 애노드로부터 홀수송층으로 홀이 주입되는 것을 도와주게 된다.
- [0067] 상기 홀주입층 형성물질은 특별히 제한되지 않으나, CuPc, m-MTDATA, 1I-TNATA, 2T-NATA, NATA, NTNPB, NPNPB, MeO-TPD 등이 사용된다.
- [0068] 유기 전자발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉, 애노드/홀수송층/발광층/정공 장벽층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/정공 장벽층/발광층/홀수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.

발명의 효과

- [0069] 본 발명은 이리듐 발광 화합물 및 이를 발색 재료로서 채용하고 있는 유기 전자발광 소자를 제공하며 본 발명에 따른 유기 전자발광 소자는 색순도와 발광효율 특성이 현저히 개선되며, 이를 발색 재료로서 채용하는 표시소자에 유용하게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0070] 도 1은 실시예 1, 2 에 따른 청색발광재료를 이용하여 열 안정성을 측정한 그래프이다.
- 도 2는 실시예 1, 2 에 따른 청색발광재료를 이용하여 열중량분석(TGA)을 측정한 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1에 따른 청색발광재료를 이용하여 전기적 특성을 분석한 그래프이다.
- 도 4는 실시예 2에 따른 청색발광재료를 이용하여 전기적 특성을 분석한 그래프이다.

도 5는 실시예 1, 2에 따른 청색발광재료를 이용하여 용액상태에서 광학발광을 비교한 그래프이다.
 도 6은 실시예 1에 따른 청색발광재료를 이용하여 용액상태에서 광학흡수와 광학발광을 나타낸 그래프이다.
 도 7은 실시예 2에 따른 청색발광재료를 이용하여 용액상태에서 광학흡수와 광학발광을 나타낸 그래프이다.
 도 8은 실시예 1에서 합성된 청색발광재료를 이용하여 제작된 OLED 디바이스 소자 구조를 나타내었다.
 도 9는 실시예 1에서 합성된 청색발광재료 소자의 I-V-L 특성을 나타내는 그래프이다.
 도 10은 실시예 1에서 합성된 청색발광재료 소자의 휘도 효율-전류밀도 특성을 나타내는 그래프이다.

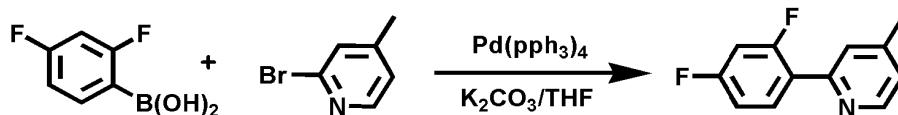
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

제조예 1.

이리튬 2-(3-(diphenylphosphoryl)-2,4-difluorophenyl)-4-methylpyridine Dimer 합성

2-(2,4-difluorophenyl)-4-methylpyridine

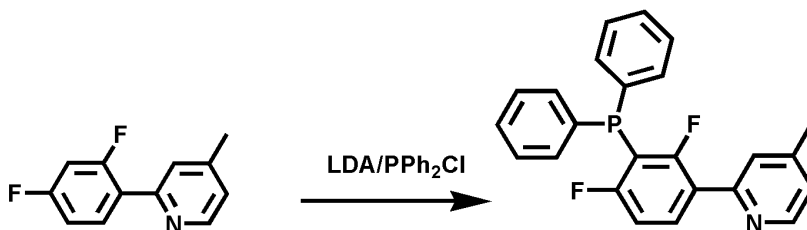


토치를 이용하여 잘 말린 100 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 화합물 $C_6H_5BF_2O_2$ (1 g, 6.33 mmol), C_6H_5BrN (1.30 g, 7.60 mmol) 및 2M K_2CO_3 (4mL)수용액과 THF (40 mL)를 가하였다. 반응 혼합물을 30분간 탈기체화 시킨 다음 $60^\circ C$ 까지 온도를 올린 후 $Pd(pph_3)_4$ (0.26g, 3mol/%)를 첨가 한 후 $90^\circ C$ 에서 질소 기류 하에서 24시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 다음 과량의 물과 brine으로 씻고 CH_2Cl_2 으로 추출하였다. $MgSO_4$ 를 이용하여 수분을 제거한다. 감압여과장치로 거른 후, n-Hexane/Ethyl acetate (5:1, v/v)용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 2-(2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘을 얻었다.

수율 : 83% 1H -NMR (300MHz, $CDCl_3$, ppm): 8.59-8.57(d, 1H), 8.02-7.94(m, 1H),

7.58(s, 1H), 7.12-7.10(d, 1H), 7.02-6.89(m, 2H), 2.43(s, 3H)

2-(3-(diphenylphosphino)-2,4-difluorophenyl)-4-methylpyridine

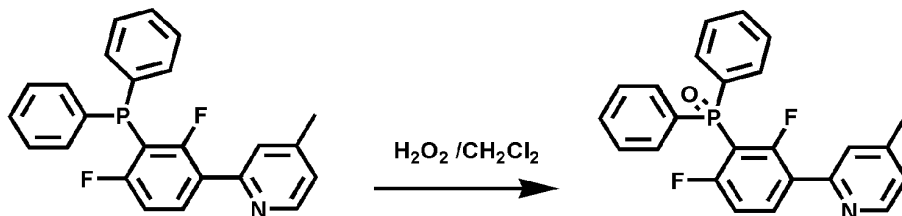


100 mL 3-구 플라스크 2개를 준비한다. 한 플라스크에는 $C_{12}H_9F_2N$ (1 g, 4.87 mmol)를 넣고 THF를 넣고 $-78^\circ C$ 로 낮추고 30분간 교반시킨다. 다른 플라스크에는 LDA(Lithium diisopropylamine)를 만든다. diisopropylamine (0.59g 5.84 mmol)과 THF 를 넣고 온도를 $0^\circ C$ 까지 낮춘 후 n-BuLi(2.33 mL, 5.84 mmol)을 주입하고 20분간 교반시킨다. 이 때 n-BuLi의 반응성 때문에 질소기류에서 진행시킨다. 액체질소를 이용하여 $C_{12}H_9F_2N$ 을 넣은 플라스크- $78^\circ C$ 로 낮추고, 다른 플라스크에서 만든 LDA를 천천히 주입한다. 그 후에 $-78^\circ C$ 에서 1 시간 동안 교반시킨 후, $-78^\circ C$ 에서 다이페닐포스핀 클로라이드(7.66g, 34.75 mmol)을 천천히 주입하고 실온으로 온도를 올린다. 하룻밤동안 교반한 후, 물로 워-업(work-up)한다. CH_2Cl_2 와 분별 깔때기로 추출해 내고 $MgSO_4$ 를 이용하여 수분을 제거한다. 감압여과장치로 거른 후, n-Hexane/Ethyl acetate (5:1, v/v)용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로

분리하여 목적화합물인 2-(3-(다이페닐포스포노)-2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘을 얻었다.

[0083] 수율 : 56% $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): 8.56-8.53(d, 1H), 8.21-8.19(m, 1H), 7.84-7.77(m, 4H), 7.58-7.49(m, 7H), 7.07-7(m, 2H), 2.36(s, 3H)

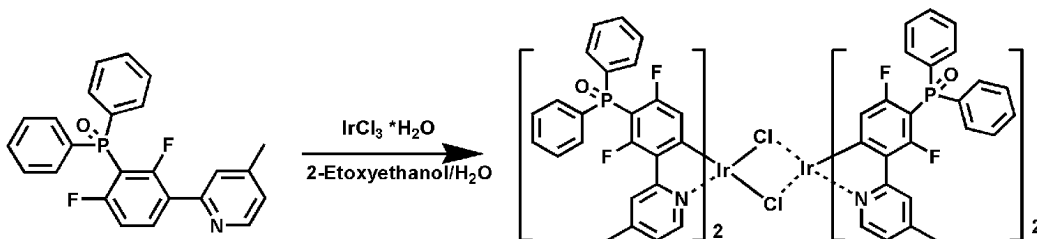
[0085] 2-(3-(diphenylphosphoryl)-2,4-difluorophenyl)-4-methylpyridine



[0087] 토치를 이용하여 잘 말린 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 화합물 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{NP}$ (1 g, 2.57 mmol)과 Methylenechloride (10 mL), 30% H_2O_2 수용액 (2mL)을 넣고 상온에서 하룻밤동안 교반한다. 반응 혼합물을 물과 brine 으로 씻고 CH_2Cl_2 으로 추출하였다. MgSO_4 를 이용하여 수분을 제거한다. 감압여과장치로 거른 후, Ethyl acetate 용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 목적화합물인 2-(3-(다이페닐포스포틸)-2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘을 얻었다.

[0088] 수율 : 90% $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): 8.57-8.56(d, 1H), 8.20-8.18(m, 1H), 7.84-7.77(m, 4H), 7.59-7.50(m, 7H), 7.12-7.02(m, 2H), 2.37(s, 3H)

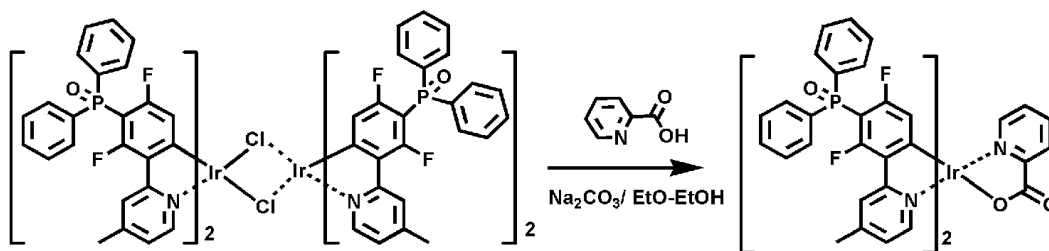
[0089] Dimer의 합성



[0091] 질소 기류 하에서 이리듐(III) 클로라이드하이드레이트(Iridium chloride hydrate) 1 당량과 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{NOP}$ 2.5 당량을 2-에톡시에탄올/증류수(3:1, v/v)에 넣은 후, 6시간 동안 100°C 에서 환류 시킨다. 온도를 실온으로 내린 다음 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 세척 후 건조시킨 뒤 정제 과정 없이 다음 단계를 진행한다.

[0092] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): 8.85-8.82(d, 1H), 8.09-8.1(s, 1H), 7.7-7.66(m, 5H), 7.56-7.4(m, 5H), 6.62-6.58(d, 1H), 5.33-5.28(m, 1H), 2.55(s, 3H)

[0093] 실시예 1: 청색발광재료의 합성



[0094]

[0095]

잘 말린 2구 플라스크에 소듐카보네이트(0.5g)를 넣고 토치를 이용해 수분을 제거한 뒤, 앞서 합성된 다이머 (1g, 0.48 mmol) 와 피콜리닉에시드 (0.14g 1.15 mmol), 2-에톡시에탄올(10mL) 를 넣은 후 100℃ 에서 6시간 환류 시킨다. 온도를 실온으로 내린 다음, 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 여러 번 세척 후 건조시킨다. Methylene chloride/ Methyl ethanol (10:1, v/v)용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 이리듐화합물을 얻었다.

[0096]

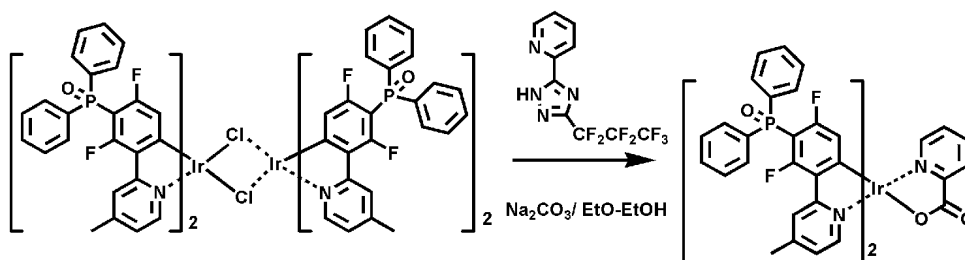
수율 : 56%

[0097]

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): 8.53-8.51(d, 1H), 8.38-8.32(d, 1H), 7.99-7.75(m, 12H), 7.57-7.43(m, 13H), 7.26-7.21(1H), 7.02-6.99(d, 1H), 6.82-6.79(d, 1H), 5.79-5.76(m, 1H), 5.67-5.62(m, 1H), 2.45-2.40(d, 6H)

[0098]

실시예 2: 청색발광재료의 합성



[0099]

[0100]

잘 말린 2구 플라스크에 소듐카보네이트(0.5g)를 넣고 토치를 이용해 수분을 제거한 뒤, 앞서 합성된 다이머 (1g, 0.48 mmol) 와 2-(3-(perfluoropropyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine(0.36g 1.15 mmol), 2-에톡시에탄올(10mL) 를 넣은 후 100℃ 에서 6시간 환류 시킨다. 온도를 실온으로 내린 다음, 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 여러 번 세척 후 건조시킨다. Methylene chloride/Methyl ethanol (10:1, v/v)용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 이리듐화합물을 얻었다.

[0101]

수율 : 56%

[0102]

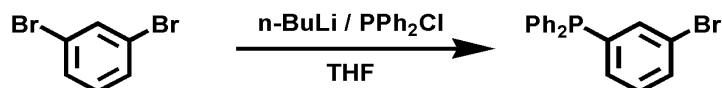
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): 8.18-8.15(d, 1H), 7.99-7.78(m, 13H), 7.6-7.39(m, 12H), 7.28-7.23(d, 1H), 7.2-7.18(d, 1H), 6.82-6.79(d, 1H), 6.70-6.60(d, 1H), 5.80-5.72(m, 2H), 2.45-2.38(d, 6H)

[0103]

제조예 2. PO Dimer의 합성

[0104]

(3-bromophenyl)diphenylphosphine의 합성



[0105]

[0106]

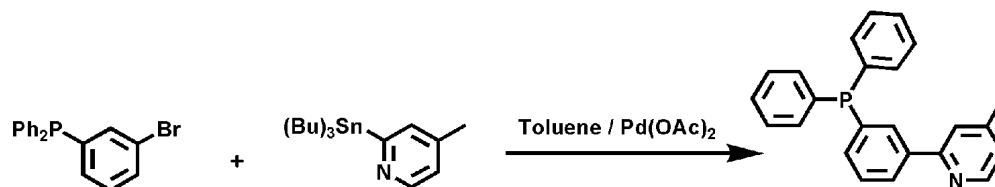
1,3-다이브로모벤젠(8.19 g, 34.75 mmol)을 THF (100 mL) 에 녹이고 -78 ℃로 냉각시킨 후, 엔-부틸리튬 (22.8 mL, 2.5 M 헥산용액)을 천천히 넣었다. 그 후에 -78℃에서 1 시간 동안 교반시킨 후, -78℃에서 다이페닐포스핀 클로라이드(7.66g, 34.75 mmol)을 천천히 주입하고 실온으로 온도를 올려 12시간 동안 교반시켰다. 그 후에 물에 반응을 종결시키고 다이에틸이서로 추출한 후 MgSO_4 로 수분을 제거하였다. 그 후 용매를 제거하고 헥산을 이

용하여 칼럼크로마토그래피를 통해 투명 끈적이는 액체를 얻었다. (9.25 g, 27.10 mmol)

[0107] 수율 : 78% $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): 7.91-7.83(m, 1H), 7.56(s, 1H), 7.39-7.23(m, 10H), 7.20-7.10(m, 2H)

[0108] 2-(3-(diphenylphosphino)phenyl)-4-methylpyridine

[0109]

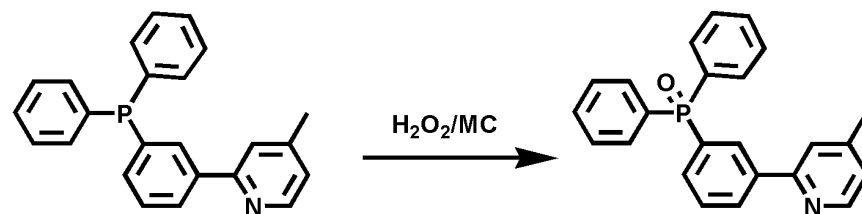


[0110]

토치를 이용하여 잘 말린 100 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 화합물 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrP}$ (4.5 g, 13.19 mmol)와 $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NSn}$ (5.54 g, 14.51 mmol)을 THF (50 mL)를 가하였다. 반응 혼합물을 30분간 탈기체화 시킨 다음 60°C 까지 온도를 올린 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.15g, 3mol/%)를 첨가 한 후 90°C 에서 질소 기류 하에서 24시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 다음 과량의 물과 brine으로 씻고 CH_2Cl_2 으로 추출하였다. MgSO_4 를 이용하여 수분을 제거한다. 감압여과장치로 거른 후, 용매를 제거하고, 정제과정 없이 다음 단계로 진행하였다.

[0111] 2-(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)-4-methylpyridine

[0112]



[0113]

토치를 이용하여 잘 말린 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 화합물 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NP}$ (1 g, 2.83 mmol)과 Methylenechloride (10 mL), 30% H_2O_2 수용액 (2mL)을 넣고 상온에서 하룻밤동안 교반한다. 반응 혼합물을 물과 brine 으로 씻고 CH_2Cl_2 으로 추출하였다. MgSO_4 를 이용하여 수분을 제거한다. 감압여과장치로 거른 후, Ethyl acetate 용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 목적화합물인 2-(3-(다이페닐포스포릴)페닐)-4-메틸 피리딘을 얻었다.

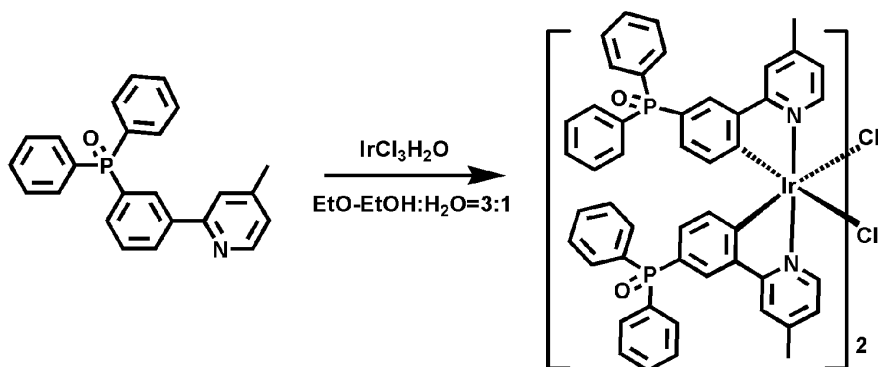
[0114]

수율 : 90%

[0115]

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): 8.6-8.55(d, 1H), 8.55(d, 1H), 8.50-8.40(d, 1H), 7.75-7.68(m, 4H), 7.60-7.49(m, 9H), 7.11-7.10(d, 1H), 2.41(s, 3H)

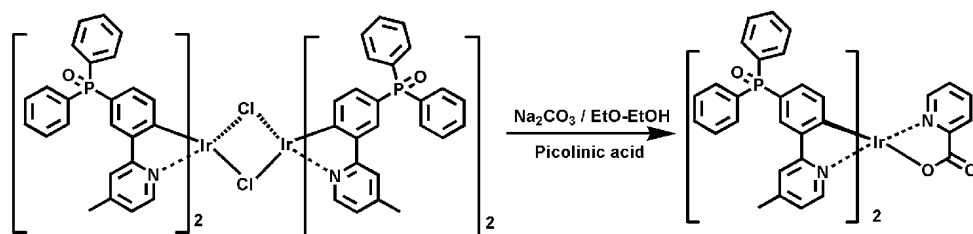
[0116] PO Dimer의 합성



[0117]

[0118] 질소 기류 하에서 이리듐(III) 클로라이드하이드레이트(Iridium chloride hydrate) 1 당량 (0.11g, 0.38 mmol)과 C₂₄H₂₀NOP 2.5 당량 (0.35g, 0.94 mmol) 을 2-에톡시에탄올/증류수(3:1, v/v)에 넣은 후, 6시간 동안 100℃에서 환류 시킨다. 온도를 실온으로 내린 다음 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 세척 후 건조시킨 뒤 정제과정 없이 다음 단계를 진행한다.

[0119] 실시예 3: POPic인광재료의 합성



[0120]

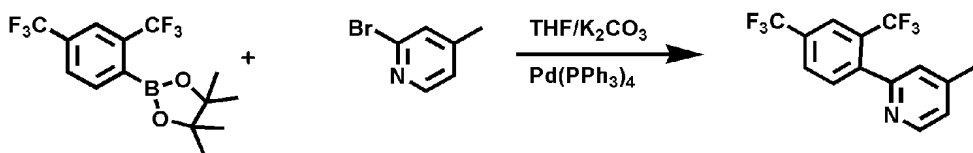
[0121] 잘 말린 2구 플라스크에 소듐카보네이트(0.18g)를 넣고 토치를 이용해 수분을 제거한 뒤, 앞서 합성된 다이머 (0.32g, 0.16 mmol) 와 피콜리닉에시드 (0.05g 0.414 mmol), 2-에톡시에탄올(10mL) 를 넣은 후 100℃ 에서 6시간 환류 시킨다. 온도를 실온으로 내린 다음, 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 여러 번 세척 후 건조시킨다. Methylene chloride/ Methyl ethanol (10:1, v/v)용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 이리듐화합물 0.22g(0.25mmol)을 얻었다.

[0122] 수율 : 62%

[0123] ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, ppm): 8.61-8.60(d, 1H), 8.59-8.57(d, 1H), 8.18-8.10(d, 1H), 8.00-7.97(t, 1H), 7.72-7.64(m, 12H), 7.60-7.45(m, 14H), 7.02-6.97(d, 1H), 6.82-6.61(m, 3H), 6.42-6.25(m, 2H), 2.48-2.47(d, 6H)

[0124] 제조예 3. CF₃PO Dimer의 합성

[0125] 2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine



[0126]

[0127] 토치를 이용하여 잘 말린 100 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 화합물 C₁₄H₁₅BF₆O₂(1 g, 4.66 mmol), C₆H₅BrN (0.80 g, 4.66 mmol) 및 2M K₂CO₃(4mL)수용액과 THF (40 mL)를 가하였다. 반응 혼합물을 30분간 탈기체화 시킨 다음 60℃까지 온도를 올린 후 Pd(pph₃)₄ (0.16g, 3mol/%)를 첨가 한 후 90℃에서 질소 기류 하에서 24시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 다음 과량의 물과 brine으로 씻고 CH₂Cl₂으로 추출하였다. MgSO₄를 이용하여 수분을 제거한다. 감압여과장치로 거른 후, n-Hexane/Ethyl acetate (5:1, v/v)용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 2-(2,4-비스(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘을 얻었다.

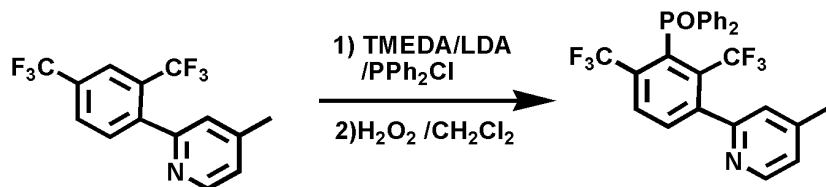
[0128] 수율 : 83%

[0129] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): 8.58-8.56(d, 1H), 8.03(s, 1H),

[0130] 7.90-7.87(d, 1H), 7.67-7.65(d, 1H), 7.21-7.21(s, 1H), 7.20-7.19(d, 1H) 2.45(s, 3H)

[0131] 2-(3-(diphenylphosphoryl)-2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-

[0132] methylpyridine



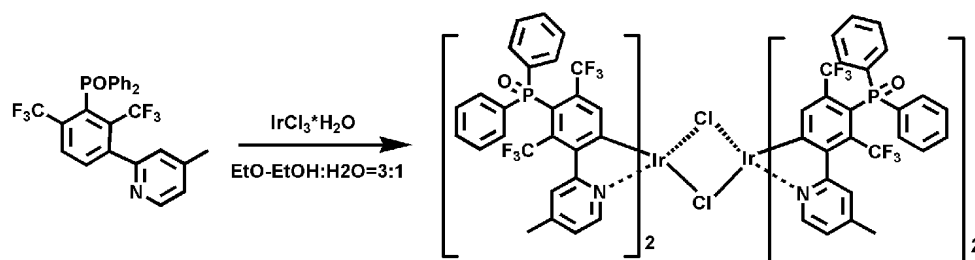
[0133]

[0134] 토치를 이용하여 잘말린 3구 100mL 플라스크에 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{N}$ (2 g, 6.55 mmol), 엔,엔,엔',엔'-테트라메틸에틸렌다이아민(0.76g 6.55mmol)을 Ether (100 mL) 에 녹이고 -78°C 로 냉각시킨 후, 엔-부틸리튬 (4.5 mL, 1.6 M 헥산용액)을 천천히 넣었다. 그 후에 -78°C 에서 1 시간 동안 교반시킨 후, -78°C 에서 다이페닐포스핀 클로라이드 (7.66g, 34.75 mmol)을 천천히 주입하고 실온으로 온도를 올려 12시간 동안 교반시켰다. 그 후에 물에 반응을 종결시키고 다이에틸이서로 추출한 후 MgSO_4 로 수분을 제거하였다. 그 후 용매를 제거하고 건조시킨다. 다시 잘 말린 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 건조시킨 화합물(1 g, 3.27 mmol)과 Methylenechloride (10 mL), 30% H_2O_2 수용액 (2mL)을 넣고 상온에서 하룻밤동안 교반한다. 반응 혼합물을 물과 brine 으로 씻고 CH_2Cl_2 으로 추출하였다. MgSO_4 를 이용하여 수분을 제거한다. 감압여과장치로 거른 후, Ethyl acetate 용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 목적화합물인 2-(3-(다이페닐포스포릴)-2,4-비스(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘 0.75 g(1.48 mmol)을 얻었다.

[0135] 수율 : 23%

[0136] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): 8.19-8.13(m, 2H), 8.03-8.01(d, 1H), 7.55-7.40(m, 10H), 6.99(s, 1H), 6.85-6.84(d, 1H), 2.19(s, 3H).

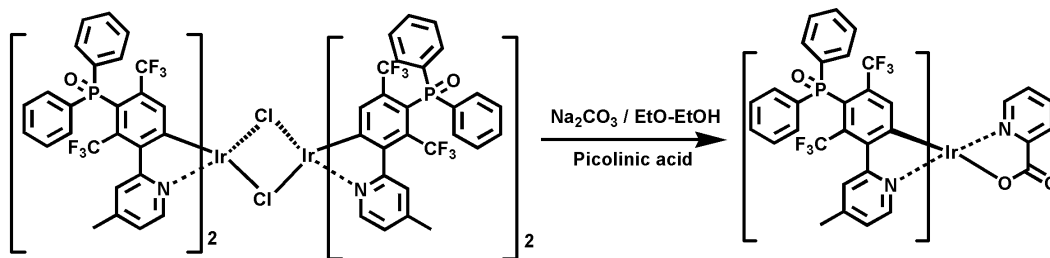
[0137] CF3PO Dimer의 합성



[0138]

[0139] 질소 기류 하에서 이리듐(III) 클로라이드하이드레이트(Iridium chloride hydrate) 1 당량과 $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{NOP}$ 2.5 당량을 2-에톡시에탄올/증류수(3:1, v/v)에 넣은 후, 6시간 동안 100°C 에서 환류 시킨다. 온도를 실온으로 내린 다음 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 세척 후 건조시킨 뒤 정제 과정 없이 다음 단계를 진행한다.

[0140] 실시예 4: POPic인광재료의 합성



[0141]

[0142]

잘 말린 2구 플라스크에 소듐카보네이트(0.43g, 4.10 mmol)를 넣고 토치를 이용해 수분을 제거한 뒤, 앞서 합성된 다이머(0.6g, 0.41 mmol)와 피콜리닉에시드 (0.12g 1.02 mmol), 2-에톡시에탄올(6mL)를 넣은 후 100℃에서 24시간 환류 시킨다. 온도를 실온으로 내린 다음, 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 여러 번 세척 후 건조시킨다. Methylene chloride/ Methyl ethanol (10:1, v/v)용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 이리듐화합물을 얻었다.

[0143]

실시예 5 유기 전자발광 소자

[0144]

본 발명의 발광재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다.

[0145]

우선, OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 이 ITO 박막 위에 40nm의 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate))를 스핀코팅하여 정공전달층을 형성하였으며, 이어서, 본 발명의 실시예 1에서 합성한 청색 발광 재료 화합물(FPOPic) 10중량%를 host 물질인 TCTA (4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine))와 2000RPM에서 스핀코팅 하여 발광층을 형성하였다. 이어서 상기 발광층 위에 정공차단층으로 트리스[3-(3-피리딜)메시틸]보레인을 40 nm의 두께로 증착시킨 다음, 전자주입층으로 리튬 플루오라이드(LiF)를 1 nm 두께로 증착하고, 상기 전자주입층 위에 Al을 증착하여 100nm의 음극을 형성함으로써 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자를 제조하였다.

[0146]

제조된 유기 전기 발광 소자는 [ITO / PEDOT:PSS (40 nm) / 10% FPOPic : TCTA(or TCTA+SPP001) / 3TPYMB (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가진다.

[0147]

상기 실시예 1, 2에서 합성된 청색발광재료들의 열적성질을 질소 분위기 하에서 50 ℃부터 500 ℃까지 분(min)당 10 ℃로 가열하여 열중량분석(TGA)에 의해 조사하였으며, 상기 실시예 1, 2에서 합성된 청색발광재료의 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0148]

도 2에서는 열분석기(DSC)를 통하여 열 안정성을 측정하였으며, 하기에는 도 1, 2의 그래프에 대한 결과값을 표 1로 정리하였다.

[0149]

표 1에서 보이는 바와 같이 실시예 1, 2 에서 합성된 청색발광재료는 300 ℃이상의 고온에서 분해가 관찰되지 않아 매우 우수한 열안정성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

표 1

[0150]

	T _d (℃)	T _g (℃)
FPOPic(실시예1)	373	228
FPOTri(실시예2)	436	205

[0151]

도 3은 상기 실시예 1에서 합성된 청색발광재료의 전기화학적 특성을 CV를 통하여 측정하였다. Bu₄NClO₄(0.1 몰 농도)의 용매 하에서 100mV/s의 조건으로 측정하였다. 측정 시 Pt 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0152]

도 4는 상기 실시예 2에 따른 청색발광재료를 전기화학적 특성을 CV를 통하여 측정하였으며, 조건은 상위 도 3과 같다. 하기에는 도 3, 4의 그래프에 대한 결과값을 표 2로 정리하였다. 하기 표 2에서 보이는 바와 같이 실시예 1, 2 에서 합성된 청색발광재료는 -5.82, -5.88 의 HOMO 값과, -2.91, -2.75 의 LUMO 값을 보였으며, 이는 각각 2.91, 3.13의 밴드갭을 가지고 있다.

표 2

	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Band gap(eV)
FPOPic(실시예1)	-5.82	-2.91	2.91
FPOTri(실시예2)	-5.88	-2.75	3.13

[0153]

[0154]

도 5에서는 실시예 1, 2에서 합성한 청색발광재료를 이용하여 용액상태에서 광발광을 측정한 것으로 대표적인 청색인광재료인 FIrpic과 비교하였다.

[0155]

도 6에서는 실시예 1에서 합성한 청색발광재료인 FPOPic(실시예1)의 용액상태에서 UV-vis 흡수 스펙트라 및 PL 스펙트라를 나타낸 것이다.

[0156]

도 7에서는 실시예 2에서 합성한 청색발광재료인 FPOTri(실시예2)의 용액상태에서 UV-vis 흡수 스펙트라 및 PL 스펙트라를 나타내었다. 하기에는 도 6, 7의 그래프에 대한 결과값을 표 3으로 정리하였다. 하기 표 3에는 1, 2에서 합성된 청색발광재료가 각각 445, 447 nm 에서 PL λ_{max} 를 나타내고 있으며, 이는 기존의 인광 청색발광재료보다 더 순청색을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

표 3

	UV λ (nm)	PL λ (nm)
FPOPic(실시예1)	258, 264, 372	455, 480
FPOTri(실시예2)	262, 274, 362	447, 476

[0157]

[0158]

도 8은 실시예 1에서 합성된 청색발광재료를 이용하여 제작된 OLED 디바이스 소자 구조를 나타내었다.

[0159]

도 9는 실시예 1에서 합성된 청색발광재료 소자의 I-V-L 특성 커브이다.

[0160]

도 10은 실시예 1에서 합성된 청색발광재료 소자의 휘도 효율-전류밀도 특성을 나타내는 그래프이다.

[0161]

도 11은 실시예 1에서 합성된 청색발광재료 소자의 양자효율-전류밀도 특성을 나타내는 그래프이다. 하기에는 도 9, 10, 11의 그래프에 대한 결과값을 표 4로 정리하였다. 표 4에서 보이는 바와 같이 실시예 1, 2에서 합성된 청색발광재료는 최대 11.04% 높은 EQE(외부양자효율)와 20.09 cd/A의 높은 효율을 가진다는 것을 알 수 있으며, 색좌표 역시 (0.16, 0.25)로 순도 높은 청색영역에서 발광하는 것을 알 수 있다.

표 4

HOST	Turn on V	EQE	최대효율(cd/A)	색좌표
TCTA 1wt%	4.5	11.04	20.09	(0.16, 0.25)
TCTA+SPP001 1wt%	4.2	10.47	19.10	(0.16, 0.26)

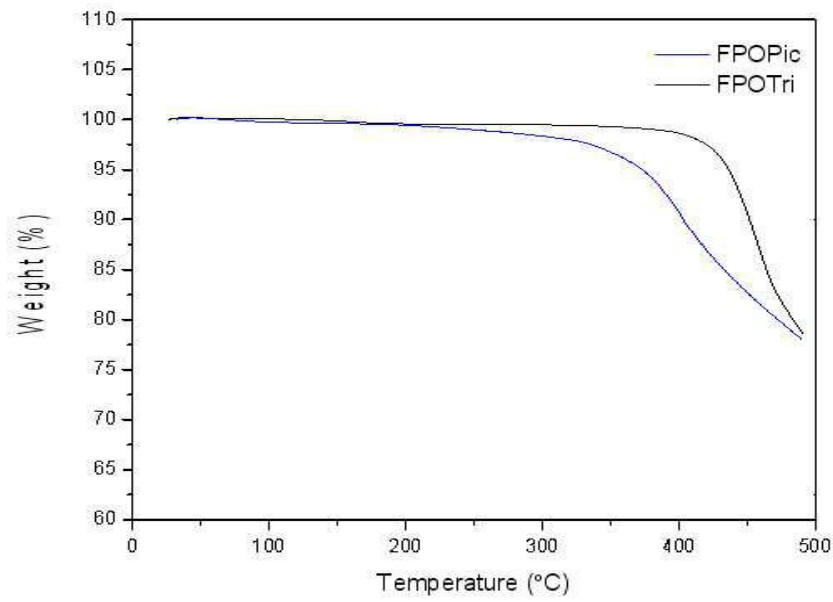
[0162]

[0163]

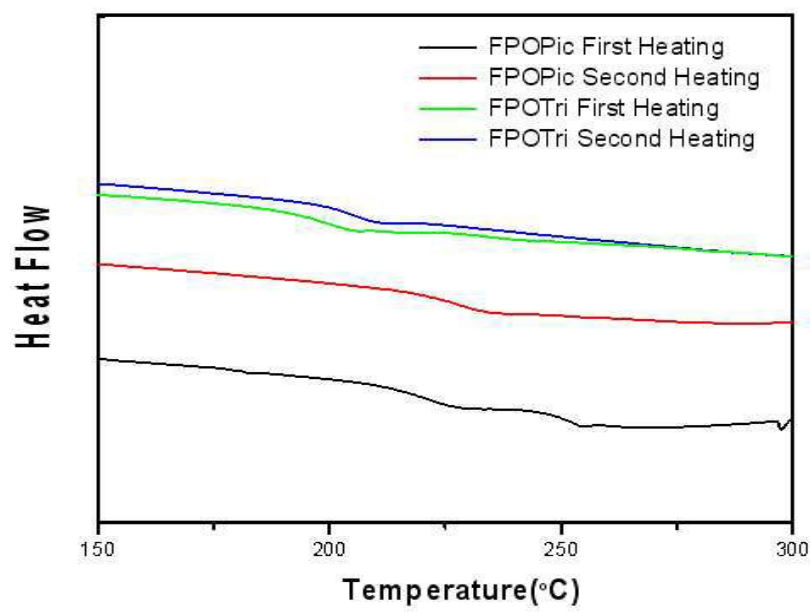
본 발명의 화합물은 기본적으로 인광 이리듐 착물을 구성하는 페닐-피리딘(Ir(ppy)_3) 리간드의 페닐기에 강한 전자 당김체인 포스핀 옥사이드 유도체를 도입하여, 종래의 청색 인광 이리듐 착물 보다 HOMO 값을 낮추어 발광 파장을 좀 더 청색영역으로 이동하는 것을 유도하였다.

도면

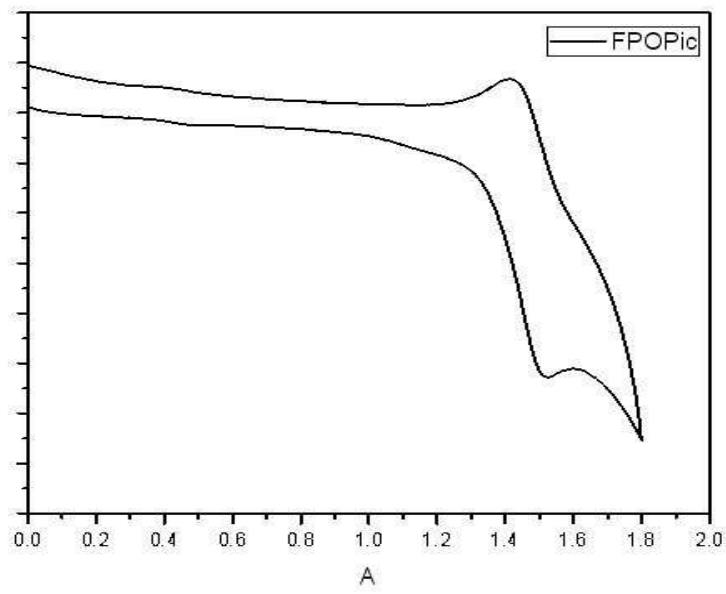
도면1



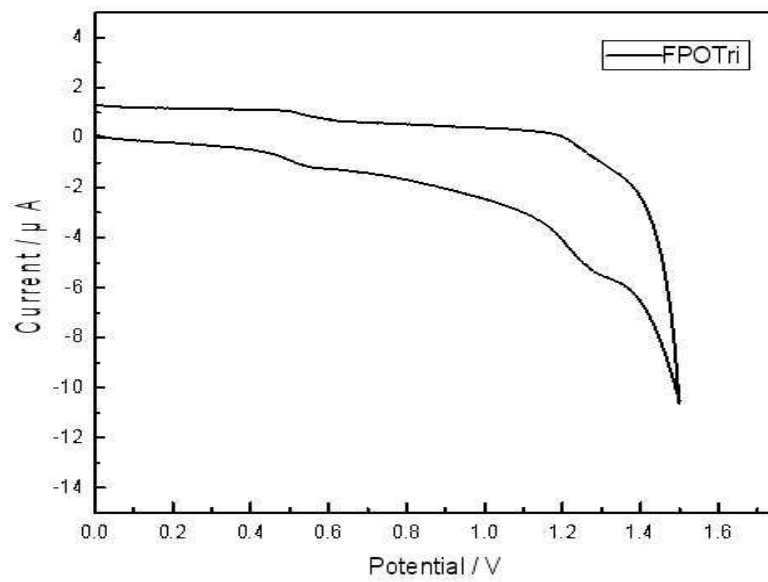
도면2



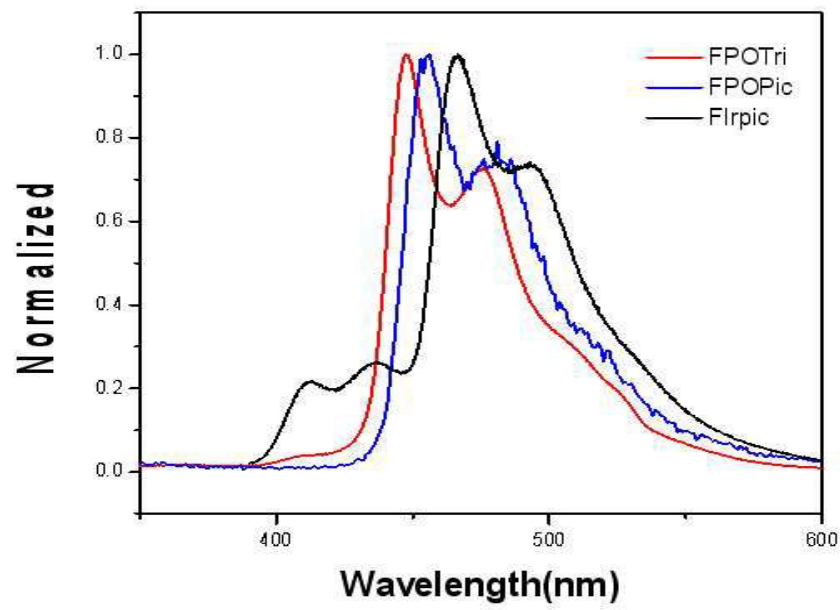
도면3



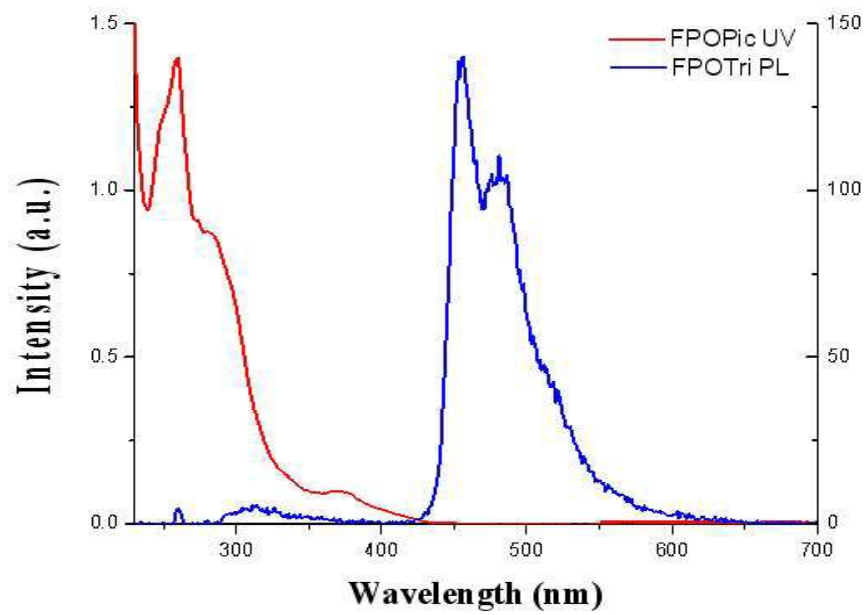
도면4



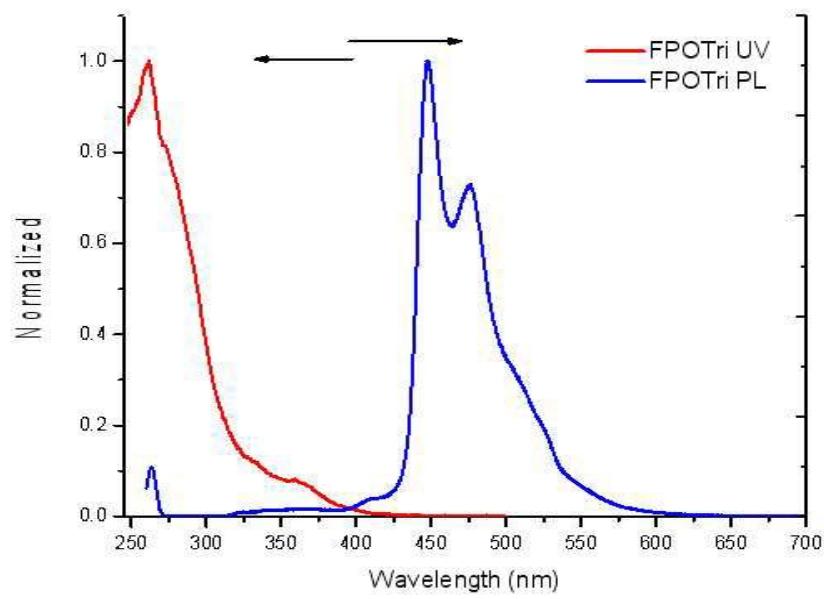
도면5



도면6



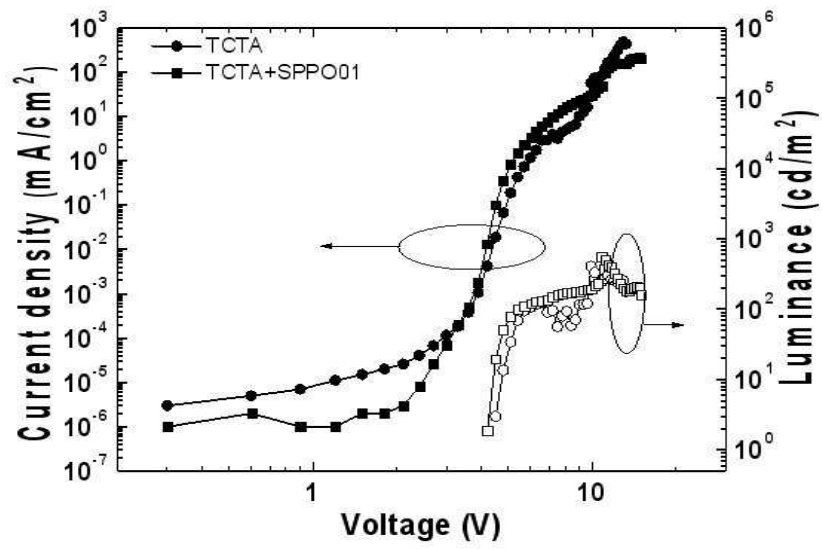
도면7



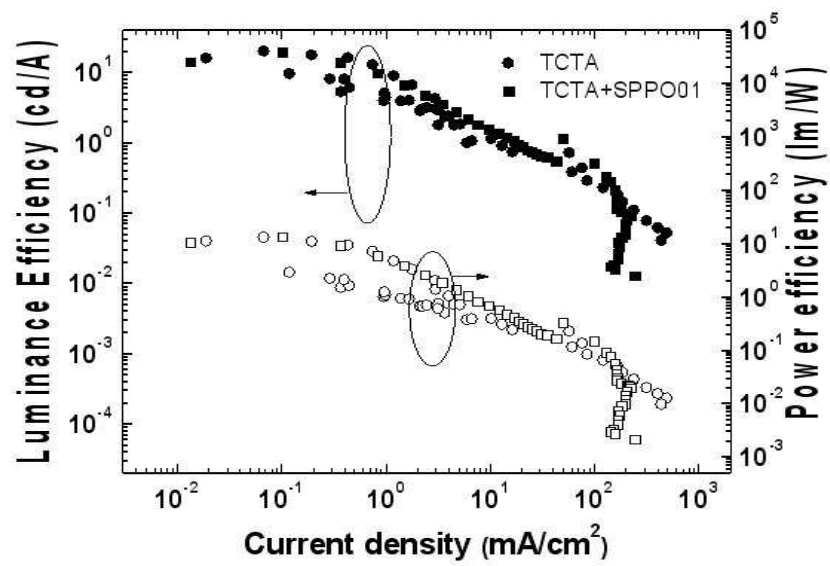
도면8

Al(100nm)
LiF(1nm)
3TPYMB(40nm)
EML
PEDOT:PSS(40nm)
ITO

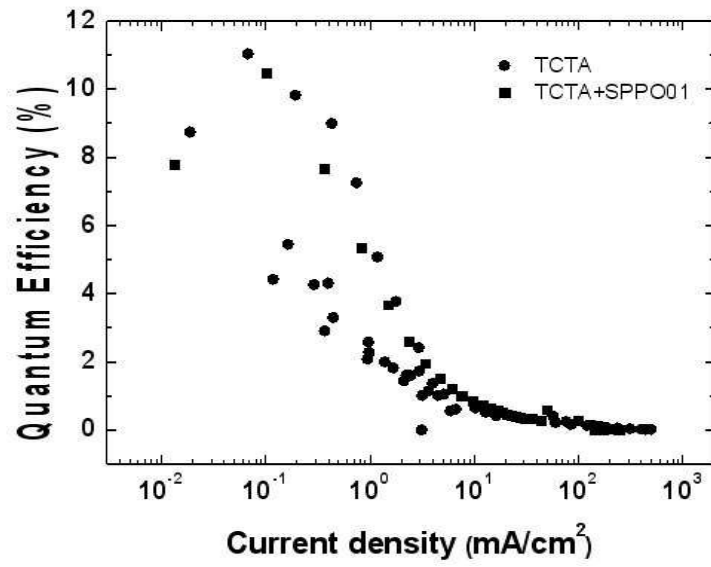
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	含有氧化磷的铽发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020120021252A	公开(公告)日	2012-03-08
申请号	KR1020110086913	申请日	2011-08-30
申请(专利权)人(译)	学术合作司		
当前申请(专利权)人(译)	学术合作司		
[标]发明人	KWON SOON KI 권순기 KIM YUN HI 김윤희 KANG SO HEE 강소희		
发明人	권순기 김윤희 강소희		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54 C07F15/00 C07F9/02 C07D401/00 C07D401/08 C07D401/14 H01L51/00		
CPC分类号	C07D401/08 C07D401/14 C09K11/06 H01L51/0067 C09K2211/1029 C09K2211/1044		
代理人(译)	Gwonohsik 三重黄柏 박창희		
优先权	1020100084533 2010-08-31 KR		
其他公开文献	KR101318199B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供铽发光化合物和使用该铽发光化合物的有机发光装置，本发明的铽发光化合物与蓝色发光材料本身一起使用或作为蓝色发光材料使用，可用作显示装置的着色材料。。支持本发明的国家研发项目 作业编号03-2009-0078知识经济部知识经济部知识经济研究项目战略人力资源培训项目项目名称OLED材料技术开发人才培养计划 (第2年) 主办机构庆尚国立大学研究期2009.01.01~2010.08.31

