



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월30일

(11) 등록번호 10-1532228

(24) 등록일자 2015년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C01G 55/00 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0090309

(22) 출원일자 2013년07월30일

심사청구일자 2013년07월30일

(65) 공개번호 10-2015-0014721

(43) 공개일자 2015년02월09일

(56) 선행기술조사문헌

JP2003109758 A*

KR1020050057518 A*

KR1020070091355 A*

Dyes and Pigments 95 (2012) 695-705*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 네패스

충청북도 음성군 삼성면 금일로965번길 105

(72) 발명자

허현수

경기 안양시 동안구 달안로 153, 207동 1411호 (관양동, 공작성일아파트)

이용우

충북 청주시 상당구 용정로 35, 202동 1304호 (용정동, 용정한라비발디2단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 7 항

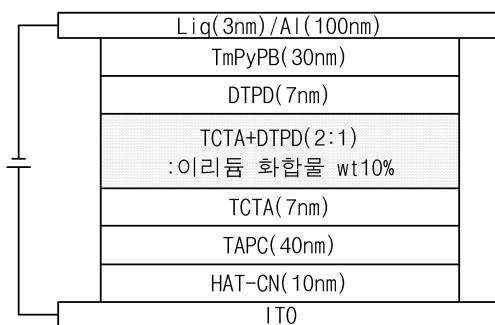
심사관 : 반응병

(54) 발명의 명칭 비스 트리폴로오로메틸 치환기를 포함하는 이리듐 인광 발광 화합물 및 이를 채용한 유기발광 소자

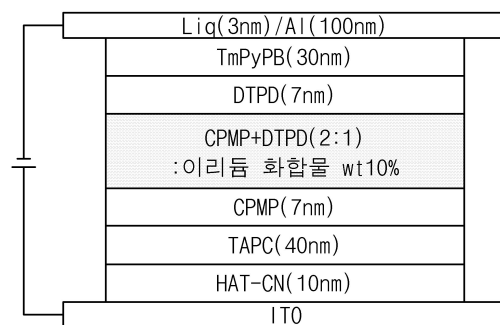
(57) 요약

본 발명의 일 측면에 의하면 발광 효율이 우수하고 용매에 대한 용해도가 높은 이리듐 발광 화합물과 이를 녹색 발광용 호스트와 함께 사용하여 제작한 유기발광 소자를 제공하고자 한다.

대표도 - 도5



실시예2



실시예3

(72) 발명자

이다해

서울 서초구 서초대로1길 2, 102동 102호 (방배동,
방배한진로즈힐아파트)

김명석

대구 북구 대학로25길 50-4, (산격동)

이지홍

전남 여수시 둔덕1길 14, 102동 102호 (둔덕동, 신
원아르시스아파트)

강성철

경기 용인시 수지구 신봉1로172번길 8, 101동 704
호 (신봉동, 신봉마을센트레빌1차)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10042682

부처명 산업통산자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 투자연계형 기술개발사업

연구과제명 고효율 디스플레이를 위한 AMOLED 청색인광용 전자수송층 유기소재 개발 및 양산화 기술

확보

기 여 율 1/1

주관기관 (주)네패스

연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

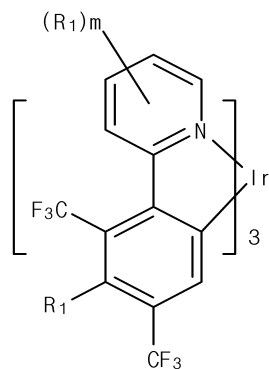
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 발광 화합물:

화학식 1



상기 화학식 1에서,

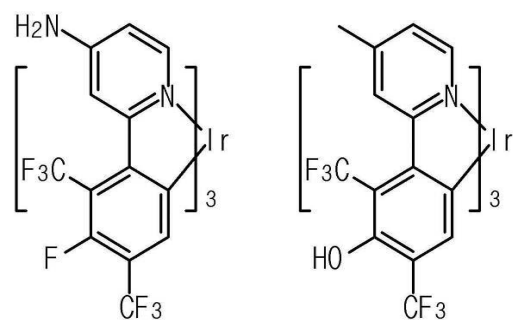
R_1 은 각각 독립적으로 F, Cl, Br, I, 트리플로오로메틸(CF_3), 아미노기(NH_2), 또는 히드록시기(OH)에서 선택되며,

m 은 1 내지 4의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

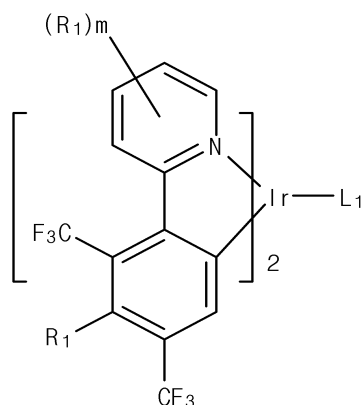
하기 화합물로부터 선택되는 이리듐 발광 화합물.



청구항 3

하기 화학식 2로 표시되는 이리듐 발광 화합물:

화학식 2



상기 화학식 2에서,

R₁은 각각 독립적으로 F, Cl, Br, I, 트리플로오로메틸(CF₃), 아미노기(NH₂) 또는 히드록시기(OH)에서 선택되며,

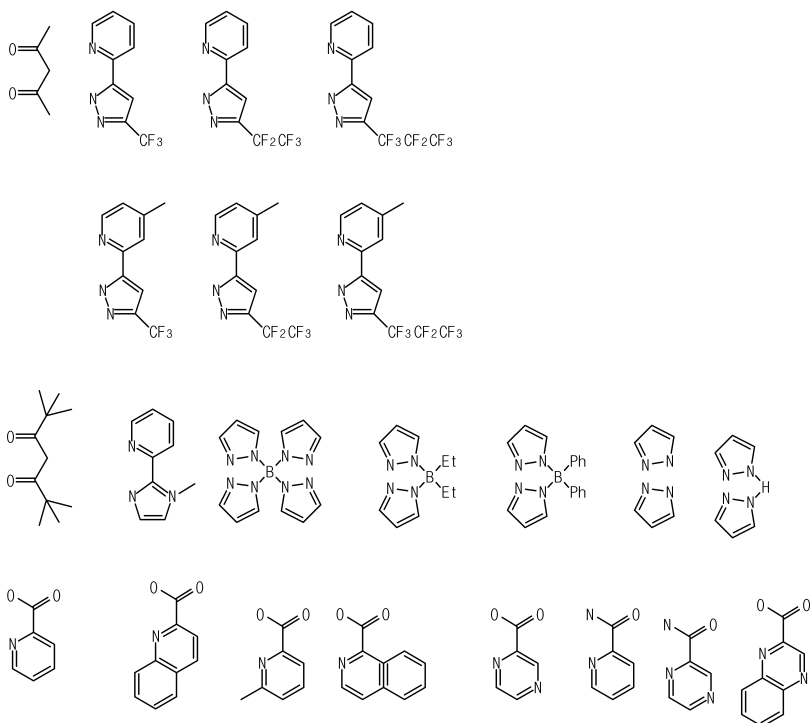
m은 1 내지 4의 정수이며,

L₁은 유기 보조 리간드이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 L₁은 하기 화합물에서 선택되는 이리듐 발광 화합물.



청구항 5

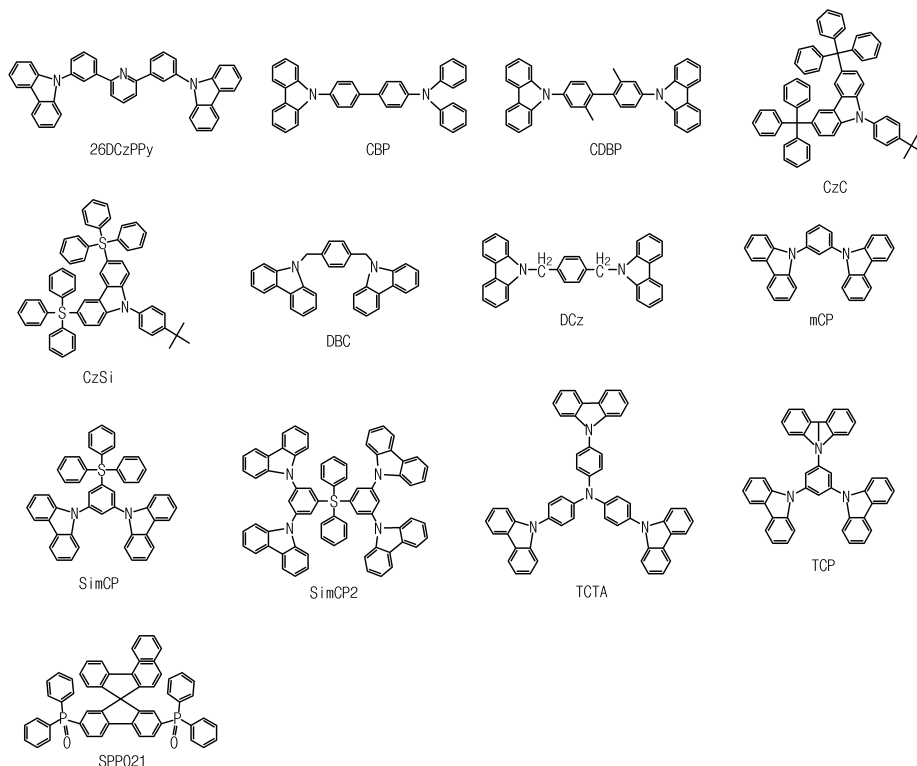
한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고,

상기 유기막이 제1항 내지 제4항의 이리듐 발광 화합물 중 어느하나와 녹색 발광용 호스트를 포함하는 유기발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 녹색 발광용 호스트는 하기 구조식에서 선택되는 유기발광 소자.



청구항 7

제5항에 있어서,

상기 녹색 발광용 호스트는 상기 이리듐 발광 화합물 대비 60 내지 99 중량% 혼합된 유기발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 비스 트리플로오로메틸(bis trifluoromethyl) 치환기를 포함하는 이리듐 인광 발광 화합물과 이를 채용한 유기발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 발광 효율 특성이 개선된 이리듐 인광 발광 화합물과 이를 채용한 유기발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

유기 발광 소자로서의 인광계 발광물질에 관한 기술분야에서 오랫동안 추구된 목표는 여러 파장에서 보다 효율적으로 발광하는 물질을 개발하는 것이다. 인광계 발광물질과 관련하여서는 가시광선 영역에서 발광하며, 주어진 발광물질의 양에 의해 흡수되고 방출되는 에너지의 양을 증가시키기 위한 연구가 계속적으로 진행되고 있다. 특히 이리듐(III) 착화합물의 경우 여기상태에서의 수명이 1~2 μ s 정도로 길지 않기 때문에 계간 전이 또는 에너지 전이가 잘 일어나 가장 효율적인 인광발광체로 알려져 있다(M.A. Baldo, et. al., Appl. Phys. Lett. 75, pp. 4-6, 1999).

[0003] 이리듐(III) 착화합물의 컬러 튜닝(tuning)은 유기 리간드를 변화시킴으로써 청색부터 적색까지 행해질 수 있다 (S.Lamansky et. al., J. Am. Chem. Soc. 123, pp. 4304-4312, 2001). 적색의 전기 인광이 이리듐(III) 착화합물(S. Lamansky et. al., J. Am. Chem. Soc. 123, pp. 4304-4312, 2001; S.Lamamnsky, et. al., J Appl. Phys. 92, pp. 1570-1575, 1992) 및 Os(III) 착화합물(X. Jiang, et. al., Appl. Phys. Lett. 80, pp. 713-715, 2002; X. Jiang, et. al., Appl. Phys. Lett. 81, pp. 3125-3127, 2002)로부터 얻어진다는 것이 보고 되었다. 또한, 노랑색 및 오렌지색의 발광도 이리듐(III) 착화합물로부터 얻어진다는 것이 보고 되었다(S. Lamansky et. al., J. Am. Chem. Soc. 123, pp. 4304-4312, 2001; S. Lamamnsky, et. al., J Appl. Phys. 92, pp. 1570-1575, 1992).

[0004] 이러한 리간드의 변화에 의한 효율이 우수한 녹색 발광의 실현은 유기 인광발광소자 분야에 있어 매우 중요한 과제이다. facial-[Ir(ppy)3] 및 그 유도체는 녹색 인광 발광 화합물로 잘 알려져 있는 대표적 화합물이다. 녹색인광재료에 대한 원천 특허로 미국공개특허 제6830828B2호에서는 facial-[Ir(ppy)3] 구조의 녹색인광 발광체 (ppy = 2-phenylpyridine, 2-페닐피리딘)와 미국공개특허 제6939624B2호에서는 보조 리간드가 첨가된 Ir(ppy)2(acac) (acac = acetylacetone, 아세틸아세톤) 구조의 녹색인광 발광 화합물을 Southern California 대학의 Thompson 교수와 Princeton 대학의 Forrest 교수가 공동 출원하였다. 이들이 출원한 녹색 인광 소자의 특허 기술은 510 nm 파장에서 발광 및 색좌표 (0.27,0.63) 및 최고 발광효율 26 cd/A, 19 lm/W 특성을 가진다.

[0005] 그러나, 상기 발광 화합물은 ($\pi-\pi$) 상호 작용이 억제 되지 못하여 용매에 대한 용해도가 낮고 발광 효율이 상대적으로 낮다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국공개문헌 제6830828B2호, 제6939624B2호

발명의 내용

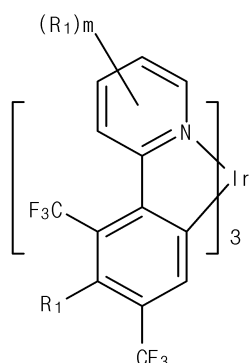
해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 측면은 발광 특성 및 용해도가 개선된 신규 인광 발광 화합물과 이를 채용한 녹색 인광 발광 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면에 의하면, 하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 발광 화합물을 제공할 수 있다.

[0009] 화학식 1

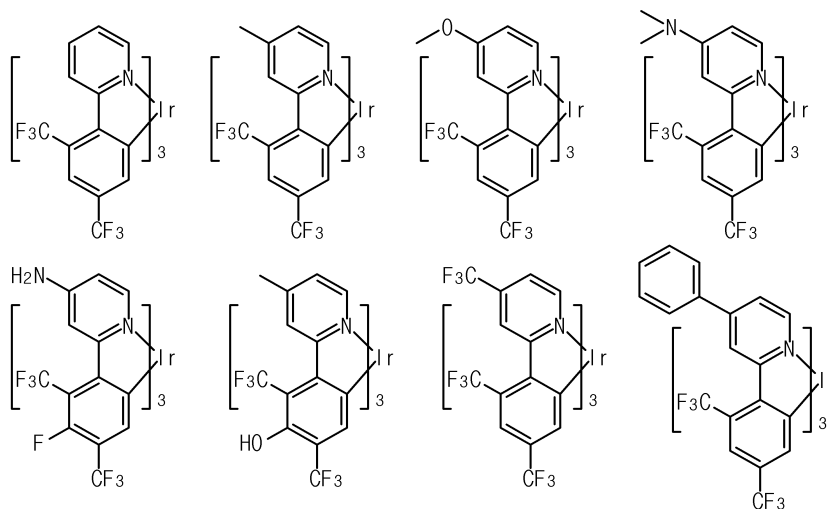


[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서, R₁은 수소(H), 할로겐(F, Cl, Br, I), 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF₃), C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 및 C₃-C₁₂ 시클로알킬, 아미노기(NH₂), 디알킬아미노기(NR₂), 모노알킬아미노기(NHR), 히드록시기(OH) 및 알콕시기(OR)를 포함하는 군에서 선택되며, m은 1 내지 4의 정수이다.

[0012]

또한, 본 발명의 일 측면에 의하면, 하기 화합물로부터 선택되는 이리듐 발광 화합물을 제공할 수 있다.



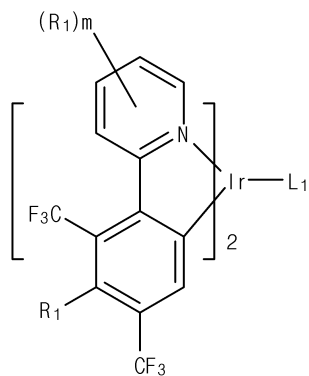
[0013]

[0014]

또한, 본 발명의 일 측면에 의하면, 하기 화학식 2로 표시되는 이리듐 발광 화합물을 제공할 수 있다.

[0015]

화학식 2



[0016]

[0017]

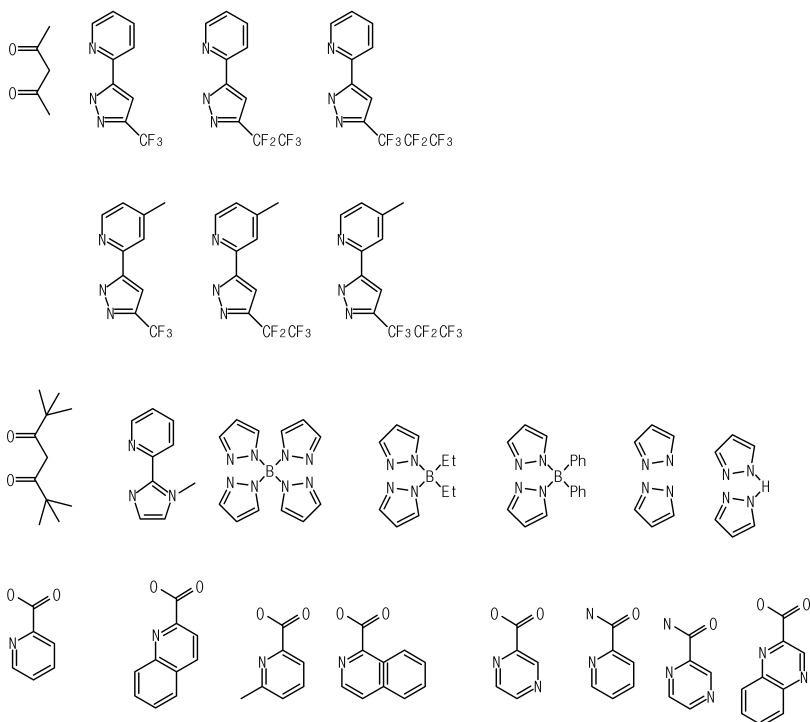
상기 화학식 2에서,

[0018]

R_1 은 수소(H), 할로겐(F, Cl, Br, I), 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF_3), C_1 - C_6 알킬, C_6 - C_{12} 아릴 및 C_3 - C_{12} 시클로알킬, 아미노기(NH_2), 디알킬아미노기(NR_2), 모노알킬아미노기(NHR), 히드록시기(OH) 또는 알콕시기(OR)에서 선택되며, m 은 1 내지 4의 정수이며, L_1 은 유기 보조 리간드이다.

[0019]

또한, 본 발명의 일 측면에 의하면, 상기 L₁은 하기 구조식에서 선택되는 이리듐 발광 화합물을 제공할 수 있다.



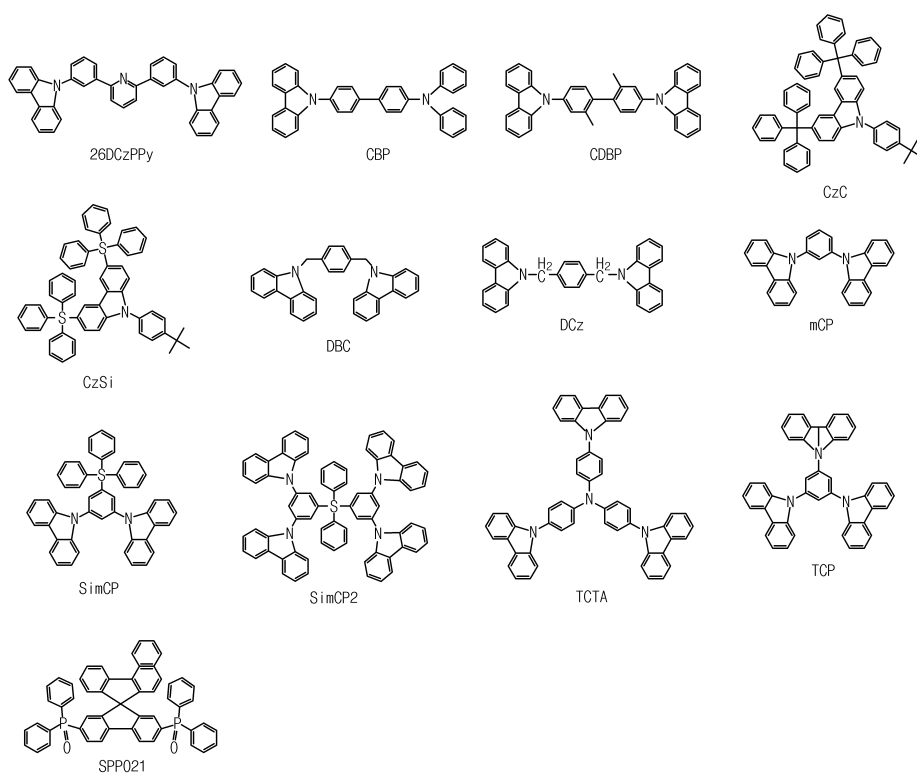
[0020]

[0021]

또한, 본 발명의 일 측면에 의하면, 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고, 상기 유기막이 상기 이리듐 발광 화합물과 녹색 발광용 호스트를 포함하는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

[0022]

또한, 본 발명의 일 측면에 의하면, 상기 녹색 발광용 호스트는 하기 구조식에서 선택되는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.



[0023]

[0024] 또한, 본 발명의 일 측면에 의하면, 상기 녹색 발광용 호스트는 상기 이리듐 발광 화합물 대비 60 내지 99 중량 % 혼합된 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 일 측면에 따른 이리듐 발광 화합물 및 이를 발광 재료를 채용하고 있는 유기발광 소자에 의하면, 발광 특성 및 용해도가 개선된 인광 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 트리스-(2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘)이리듐 (tris-(2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)iridium)의 수소 핵자기공명분광 자료이다.

도 2는 트리스-(2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘)이리듐(tris-(2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)iridium) 발광 화합물의 열중량분석(TGA)을 분석한 그래프이다.

도 3은 트리스-(2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘)이리듐(tris-(2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)iridium) 발광 화합물의 용액상태에서 광흡수와 저온과 상온의 광발광을 나타낸 그래프이다.

도 4는 트리스-(2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘)이리듐(tris-(2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)iridium) 발광 화합물의 용액상태에서 전기화학적 순환전위법을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 측면에 의한 이리듐 발광 화합물을 이용하여 실시예 2, 3에서 제작된 OLED 디바이스 소자 구조를 나타내었다.

도 6은 본 발명의 일 측면에 의한 이리듐 발광 화합물을 이용하여 실시예 2, 3에서 제작된 소자의 I-V-L 특성 커브이다.

도 7은 본 발명의 일 측면에 의한 이리듐 발광 화합물을 이용하여 실시예 2, 3에서 제작된 소자의 전류밀도-휘도 특성을 나타내는 그래프이다.

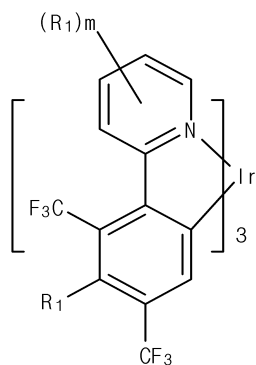
도 8은 본 발명의 일 측면에 의한 이리듐 발광 화합물을 이용하여 실시예 2, 3에서 제작된 소자의 전류밀도-발광 효율 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 일 측면에 따른 이리듐 발광 화합물은 2-페닐피리딘 리간드의 2', 4'번 위치에 전자끌개 치환기인 트리플루오로메틸 치환기의 도입에 의해 고체상태에서 방향족 분자간의 파이-파이 ($\pi-\pi$) 상호 작용이 억제 되어 발광 특성이 개선된 녹색 인광 발광 화합물을 얻을 수 있고 facial-[Ir(ppy)3]와 달리 유기 용매에 대한 용해도가 우수하여 진공 증착 방식이 아닌 용액 공정에서도 이용할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 측면에 따른 이리듐 발광 화합물은 하기 화학식 1과 같다.

화학식 1



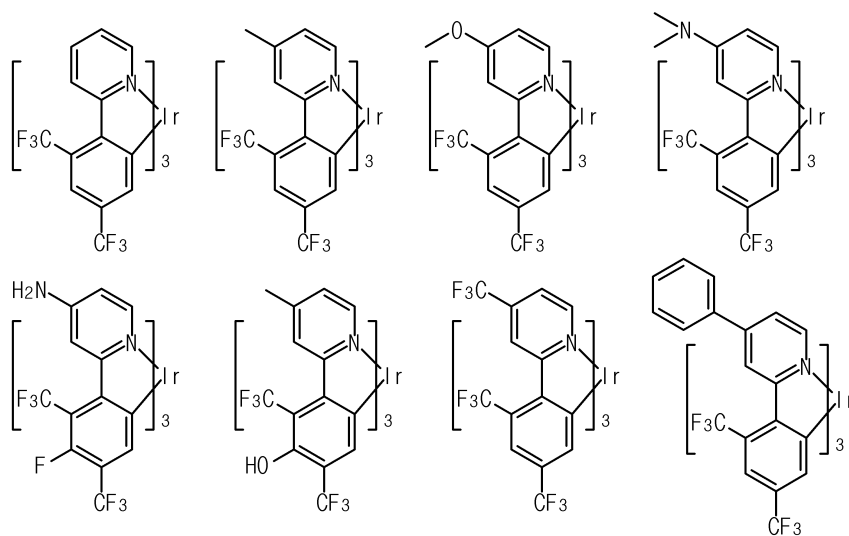
[0029]

[0030]

상기 화학식 1에서, R₁ 은 수소, 할로겐 (F, Cl, Br, I), 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF₃), C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 및 C₃-C₁₂ 시클로알킬, 아미노 (NH₂), 디알킬아미노 (NR₂), 모노알킬아미노 (NHR), 알코올 (OH), 알콕시 (OR)에서 선택될 수 있으며, m은 1내지 4의 정수가 될 수 있다.

[0031]

본 발명의 일 측면에 따른 화학식 1의 이리듐 발광 화합물의 예로는 하기의 화합물이 포함될 수 있다.

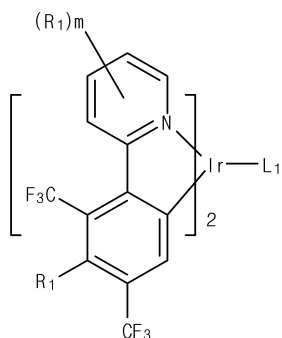


[0032]

[0033]

또한, 상기 화학식 1에서 3개의 리간드 대신 유기 리간드를 보조 리간드로 치환할 수 있다. 이는 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

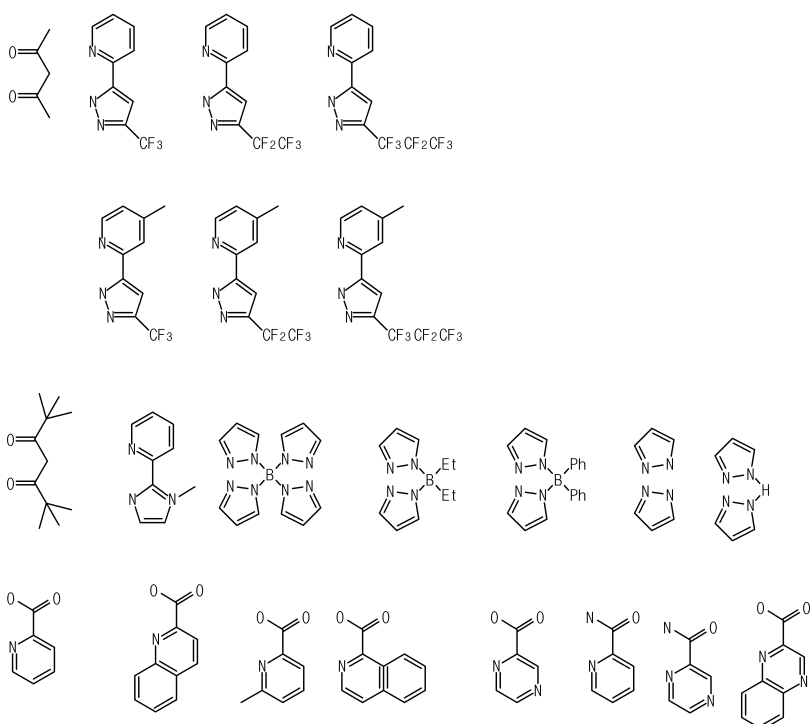
화학식 2



[0034]

[0035]

상기 화학식 2에서, R₁은 수소(H), 할로젠(F, Cl, Br, I), 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF₃), C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 및 C₃-C₁₂ 시클로알킬, 아미노기(NH₂), 디알킬아미노기(NR₂), 모노알킬아미노기(NHR), 히드록시기(OH) 또는 알콕시기(OR)에서 선택될 수 있으며, m은 1 내지 4의 정수이며, L₁은 유기 보조 리간드이다. 상기 L₁의 예로는 하기 화합물들을 포함할 수 있다.

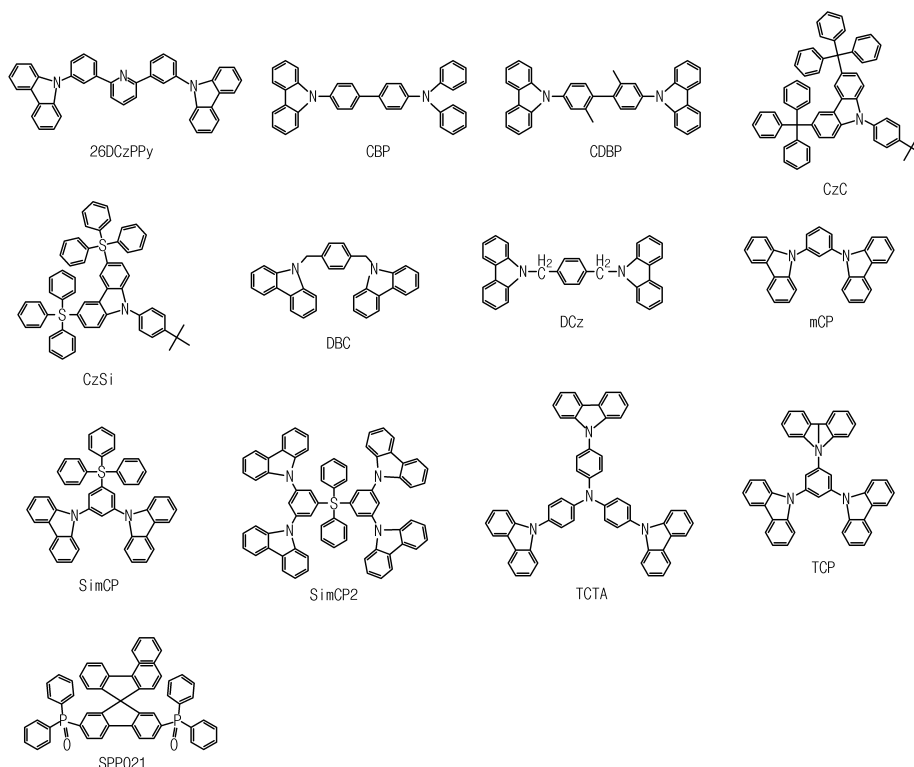


[0036]

[0037]

본 발명의 일 측면에 따른 화학식 1 또는 화학식 2의 이리듐 발광 화합물은 자체 또는 녹색 발광용 호스트와 함께 사용되면 녹색 발광 재료로서 발광 효율이 우수하며, 유기발광 소자의 발색재료로서 유용하다. 녹색 발광용 호스트는 이리듐 발광 화합물과 더불어 녹색 빛을 보다 효율적으로 발광하도록 한다.

[0038] 녹색 발광용 호스트의 예로는 하기의 화합물들을 포함할 수 있다.



[0039]

[0040] 상기 이리듐 발광 화합물과 상기 구조식의 녹색 발광용 호스트 혼합 중량비는 1(dopant):99(host)~40:60 이 될 수 있다. 여기에서 발광 화합물에 대한 녹색 발광용 호스트의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우와 녹색 발광용 호스트의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 발광효율이 감소하는 경향이 있다.

[0041] 또한, 본 발명의 일 측면은 상기 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 유기발광 소자를 제공할 수 있다. 즉, 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 이리듐 화합물의 발광 화합물 하나 혹은 둘사이의 혼합물을 포함하고 있는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

[0042] 이하 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광 소자의 제조 방법을 살펴보기로 한다.

[0043] 먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 플라스틱 기판이 사용될 수 있다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO), 산화인듐아연(IZO), 산화안티몬주석(ATO)등을 사용할 수 있다.

[0044] 상기 애노드 전극 상부에 정공 수송층 형성용 물질을 진공 증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층을 형성할 수 있다. 이 정공 수송층 상부에 이리듐 발광 화합물을 진공증착 하여 발광층을 형성할 수 있다.

[0045] 상기 정공 수송층 물질의 일례로는, 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 사용될 수 있다.

[0046] 상기 발광층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 증착하여 캐소드를 형성함으로써, 유기 EL 소자가 완성될 수 있다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 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 이용될 수 있다.

[0047] 상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 정공 장벽층 및 전자 수송층을 형성하기도 한다. 이 정공 장벽

층 및 전자수송층은 통상적인 정공 장벽층 전자수송층 형성용 물질을 사용할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광 소자는 애노드, 정공 전달층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드 중에서 선택된 2개의 층 사이에 특성 향상을 위한 중간층을 더 형성할 수도 있다. 예를 들어, 애노드, 정공 수송층 사이에 정공 주입층(hole injection layer:HIL)을 더 형성할 수 있는데, 이와 같이 정공 주입층을 형성하면 정공 수송층(예: α -NPD)과 애노드(ITO)간의 접착력을 향상시키는 동시에 애노드로부터 정공 수송층으로 정공이 주입되는 것을 도와줄 수 있다.

[0049] 상기 정공 주입층 형성물질의 일례로는, CuPc, m-MTDATA, 1I-TNATA, 2T-NATA, NATA, NTNPB, MeO-TPD 등이 사용될 수 있다.

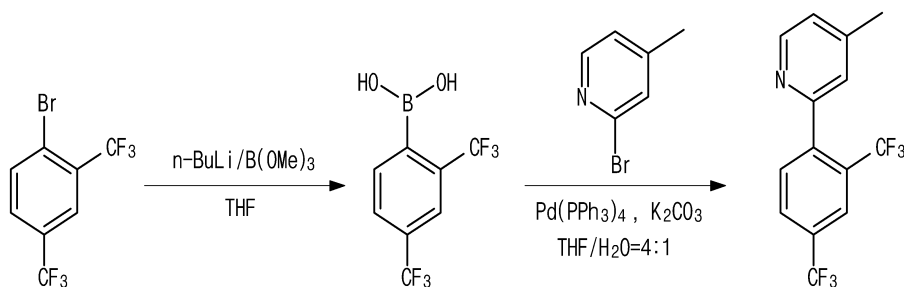
[0050] 유기발광 소자는 상술한 바와 같은 순서로 즉, 애노드/정공 수송층/발광층/정공 장벽층/전자 수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자 수송층/정공 장벽층/발광층/정공 수송층/애노드 순으로 제조하여도 무관하다.

[0051] 다음은 본 발명의 일 측면에 의한 이리듐 발광 화합물을 실제로 합성한 예이다.

[0052] <합성예 1> 리간드의 제조

[0053] 2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘(2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)의 합성

[0054] 반응식 1



[0055]

[0056] 상기 반응식 1과 같이, 테트라히드로퓨란(THF) 80mL가 들어있는 반응용기에 1-브로모-2,4-비스-(트리플루오로메틸)벤젠(1-bromo-2,4-bis(trifluoromethyl)benzene)(5.0g, 17.0mmol)을 첨가한 후 -78℃에서 노말-부틸리튬(n -BuLi)(20.4mmol)를 30분 동안 적가하고 1시간 동안 교반하고, 트리메틸보레이트($B(OMe)_3$)(20.4mmol)를 적가하고 -78℃에서 30분 동안 교반한 후 상온에서 1시간 동안 교반한다. 이후 5% 수산화나트륨(NaOH) 수용액(60mL)를 첨가하여 반응을 종결하고 10분 후 6 노르말 염산(HCl) 수용액을 적가하여 산성화한다. 디에틸에테르(diethyl ether)로 추출한 후 회전식 감압증류기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과물을 헥산(hexane)을 이용하여 침전시키고 여과하여 백색 고체를 70.1%(2.7g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같다. 1H NMR(DMSO- d_6 , 300MHz) δ (ppm) = 7.98(d, 2H), 7.77(d, 1H). MS(EI): m/z (%)258

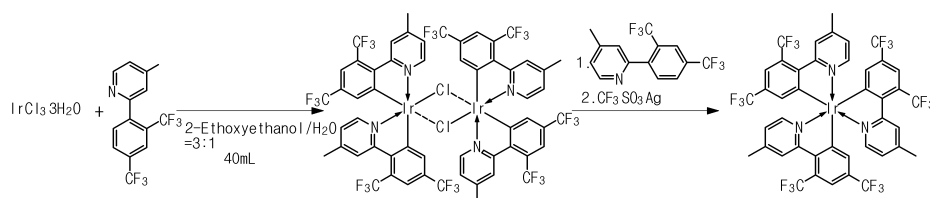
[0057] 반응용기에 2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐 보로닉 산 (2,4-bis(trifluoromethyl)phenylboronic acid)(9.00g, 34.8mmol), 2-브로모-4-메틸피리딘(2-bromo-4-methylpyridine)(7.2g, 41.8mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Tetrakis(triphenylphosphine)palladium, $Pd(PPh_3)_4$)(5mol %, 1.7mmol)을 넣고 테트라히드로퓨란(THF) 150mL에 녹인다. 5 % 탄산칼륨(K_2CO_3) 수용액(100mL)을 첨가한 후 질소분위기에서 24시간 동안 환류한다. 상온에서 물을 첨가하고 디에틸에테르(diethyl ether)로 추출하고 무수 황산나트륨(Na_2SO_4)을 이용하여 유기층을 건조시키고 회전식 감압증류기로 유기용매를 제거한다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 연두색 고체를 53.5%(5.7g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같고 이를 도시하였다. 1H NMR(DMSO- d_6 , 300MHz) δ (ppm) = 8.52(d, 1H), 8.14(d, 2H), 7.78(d, 1H), 7.39(s, 1H), 7.31(d, 1H), 2.38(s,

3H). MS(EI): m/z(%)305

<합성예 2> 이리듐 발광 화합물의 제조

트리스-(2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘)이리듐 (tris- (2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)iridium)의 합성

반응식 2



상기 반응식 2와 같이, 반응용기에 이리듐(3가) 클로라이드 트라이하이드레이트(Iridium(III) chloride trihydrate)(1.29g, 3.66 mmol), 2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘(2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)(2.00g, 7.32mmol)을 넣고 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol):물 = 3:1 60mL에 녹인다. 질소분위기하에 24시간 동안 140℃에서 가열한다. 반응을 종결하고 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출한 후 무수 황산마그네슘(MgSO₄)을 이용하여 유기층을 건조시키고 회전식 감압증류기로 유기용매를 제거한다. 이 결과물을 헥산(hexane)을 이용하여 침전시키고 여과하여 노란색 고체를 85.1%(2.60g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같다. ¹HNMR(CDCl₃, 300MHz) δ(ppm) = 9.00(d, 4H), 8.25(s, 4H), 7.44(s, 4H), 6.81(d, 4H), 2.72(s, 12H).

반응용기에 (비스-(2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘))이리듐(3가) 클로라이드 다이머(bis-(2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine))iridium(III) chloride dimer)(2.60g, 1.55 mmol), 2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘(2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)(1.70g, 6.20mmol), 실버 트리플루오로메탄설포네이트(silver trifluoromethanesulfonate)(0.84g, 3.26mmol)을 넣고 클로로폼(chloroform) 3mL에 녹인다. 질소분위기하에서 24시간 동안 고체상 반응시킨다. 반응을 종결하고 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출한 후 무수 황산마그네슘(MgSO₄)을 이용하여 유기층을 건조시키고 회전식 감압증류기로 유기용매를 제거한다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 노란색 고체를 35.5%(1.20g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같고 이를 도시하였다. ¹HNMR(CDCl₃, 300MHz) δ(ppm) = 8.15(s, 3H), 7.55(d, 3H), 7.68(d, 3H), 7.02(s, 3H), 6.88(d, 3H), 2.47(s, 9H).

도 1 내지 4를 참고하여 상기 결과물인 트리스-(2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘)이리듐(tris-(2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)iridium)의 성질에 대해 살펴보면, 도 1은 상기 결과물의 수소 핵자기공명분광 자료이며, 도 2는 상기 결과물의 열중량분석(TGA)을 분석한 그래프를 나타낸 것이다. 또한, 도 3은 상기 결과물의 용액상태에서의 광학 흡수와 저온과 상온의 광학 발광을 나타낸 그래프이다. 또한, 도 4는 상기 결과물의 용액상태에서 전기화학적 순환전위법을 나타낸 그래프이다.

<실시예 1> 제조된 이리듐 발광 화합물의 용해도의 비교

트리스-(2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘)이리듐(tris-(2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)iridium)와 기존에 사용하던 화합물 facial-[Ir(ppy)₃]을 각각 0.1g에 대한 디클로로메탄(dichloromethane) 용매에서 용해도를 비교하여 그 결과를 하기 표 1로 나타내었다.

표 1

이리듐 발광 화합물	용해도
facial-[Ir(ppy) ₃]	55mℓ/0.1g
트리스-(2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘)이리듐	8mℓ/0.1g

상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 일 측면에 의한 트리스-(2-(2,4-비스-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘)이리듐 (tris- (2-(2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)iridium) 발광 화합물은 기존의 이리듐 발광 화합물과 비교하여 약 1/7 가량의 디클로로메탄(dichloromethane) 용매만을 필요로 한다는 것을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 용매에 대한 용해도가 현저히 향상되었다는 것을 알려준다.

<실시예 2> 유기발광 소자의 제조

본 발명의 일 측면에 의한 유기발광 소자는 녹색 인광 도판트를 평가하기 위해 녹색 단일 발광구조로 제작을 하였다. 소자의 각 층은 다음과 같다. 우선, ITO(Indium Tin Oxide)를 150nm 두께로 박막이 형성된 기판에 정공주입층으로 10nm 두께의 HAT-CN (dipyrzino([2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile)를 사용했고 정공전달층으로 40nm 두께의 TACP (Di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexane)를, 삼중항에너지 장벽층으로 7nm 두께의 TCTA (4,4',4"-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamine)를 사용하였다. 그리고 상부에 발광층으로는, 호스트물질에 본 발명의 화합물을 도핑하여 박막을 형성하였다. 인광 호스트로는 TCTA(4,4',4"-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamine)와 DTPDP(bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane)을 2:1로 혼합하여 인광 녹색 도판트는 본 발명에서 합성한 이리듐 발광 화합물을 사용하여 호스트 중량 대비 10%로 도핑하여 증착 하였다. 전자전달층은 두 가지 물질을 사용하였는데, 먼저 7nm 두께의 DTPDP (bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane), 그리고 40nm 두께의 TmPyPB(1,3,5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl)benzene)을 사용하여 전자수송층을 형성하였다. 전자주입층에 3nm 두께의 Liq(8-Hydroxyquinolinolato-lithium)를 사용하였고 캐소드에는 100nm 두께의 알루미늄을 사용하여 증착을 완료한다. 그 다음 공정으로 봉지(Encapsulation) 공정을 진행한다. Gap Glass에 수분과 산소를 흡수하는 흡습제(Getter)를 부착 후 양면 테이프로 밀봉을 시켜 소자를 제조하였다.

제조된 유기발광 소자는[ITO / HAT-CN(10nm) / TAPC(40nm) / TCTA(7nm)/ TCTA+DTPDP (2:1): 이리듐발광화합물 10% / DTPDP (7nm) / TmPyPB (30nm) / Liq (3nm) / Al(100nm)] 가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가진다.

<실시예 3> 유기발광 소자의 제조

본 발명에서 제작된 또 다른 소자는 다음과 같다. 소자의 각 층은 다음과 같다. 우선, ITO를 150nm 두께로 박막이 형성된 기판에 정공주입층으로 5nm 두께의 HAT-CN를 사용했고 정공전달층으로 40nm 두께의 TAPC 를, 삼중항에너지장벽층으로 10nm 두께의 CPMP (9-(4-(bis(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)(methyl)silyl)phenyl)-9H-carbazole)를 사용하였다. 그리고 상부에 발광층으로는, 호스트물질에 본 발명의 화합물을 도핑하여 박막을 형성하였다. 인광 호스트로는 CPMP와 DTPDP를 2:1로 혼합하여 인광 녹색 도판트는 본 발명에서 이리듐 합성물을 사용하여 호스트 중량 대비 10%로 도핑하여 증착 하였다. 전자전달층은 두 가지 물질을 사용하였는데, 먼저 7nm 두께의 DTPDP, 그리고 40nm 두께의 TmPyPB 을 사용하여 전자수송층을 형성하였다. 전자주입층에 3nm 두께의 Liq 를 사용하였고 캐소드에는 100nm 두께의 알루미늄을 사용하여 증착을 완료한다. 그 다음 공정으로 봉지공정을 진행한다. Gap Glass에 수분과 산소를 흡수하는 흡습제를 부착 후 양면 테이프로 밀봉을 시켜 소자를 제조하였다.

제조된 유기발광 소자는[ITO / HAT-CN(10nm) / TAPC(40nm) / CPMP(7nm) / CPMP+DTPDP (2:1): 이리듐합성물 10% / DTPDP(7nm) / TmPyPB(30nm) / Liq(3nm) / Al(100nm)] 가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가진다.

도 5는 상기 실시예 2, 3에서 제작된 각각의 유기발광 소자 구조를 도식적으로 나타낸 것이다.

또한, 도 6 내지 8을 통해 상기 실시예 2, 3을 통해 제작된 유기발광 소자의 성질을 살펴보면, 도 6은 각각 유기발광 소자의 I-V-L 특성 커브를 나타낸 그래프이며, 도 7은 각각 유기발광 소자의 전류밀도-휘도 특성을 나타

내는 그래프이며, 도 8은 각각 유기발광 소자의 전류밀도-발광 효율 특성을 나타내는 그래프이다.

[0077]

실시예 2와 실시예 3에 대한 녹색 유기발광 소자에 대한 결과를 facial-[Ir(ppy)₃]를 사용한 소자와 비교하여 하기 표 2로 정리 하였다. 하기 표 2에서 보이는 바와 같이 합성된 신규 인광 발광화합물을 사용한 유기발광 소자는 최대 56.2 cd/A, 56.4 lm/w로 높은 효율을 가진다는 것을 알 수 있으며, 색좌표 역시 (0.34, 0.61)로 순도 높은 녹색영역에서 발광하는 것을 알 수 있다.

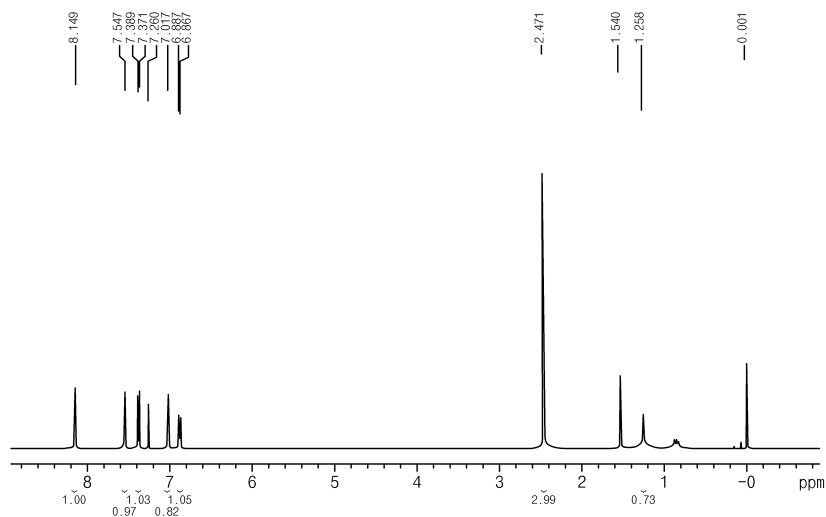
표 2

[0078]

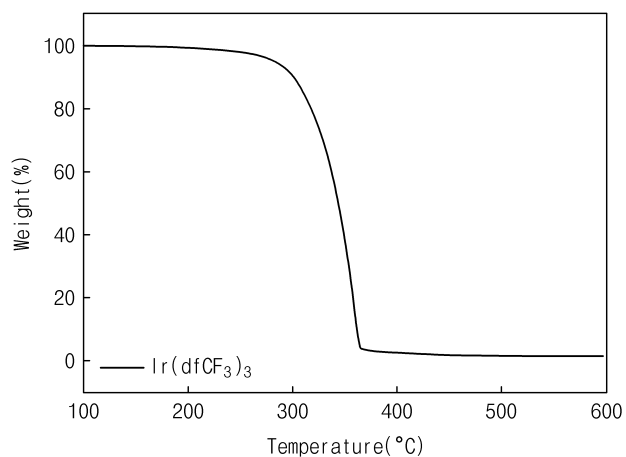
Host	최대발광효율 (cd/A)	최대전력효율 (lm/W)	색좌표
실시예2	53.9	56.4	(0.34, 0.61)
실시예3	56.2	37.8	(0.36, 0.60)
facial-[Ir(ppy) ₃]	26	19	(0.27, 0.63)

도면

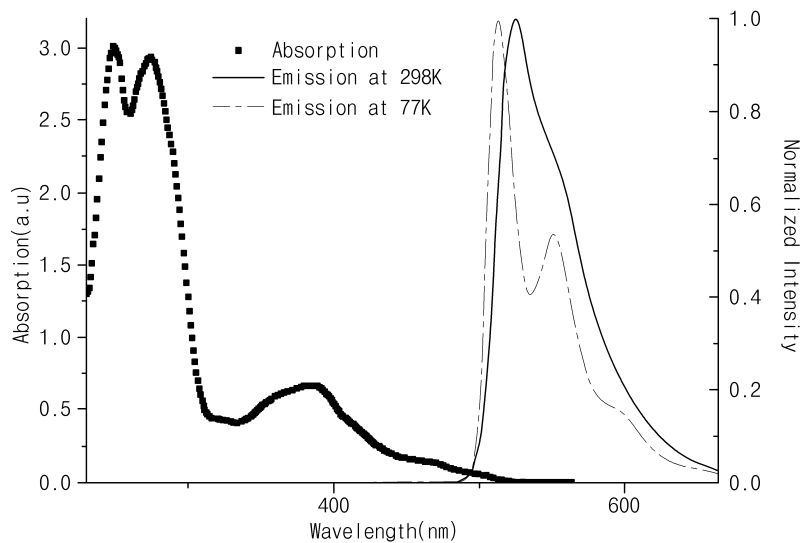
도면1



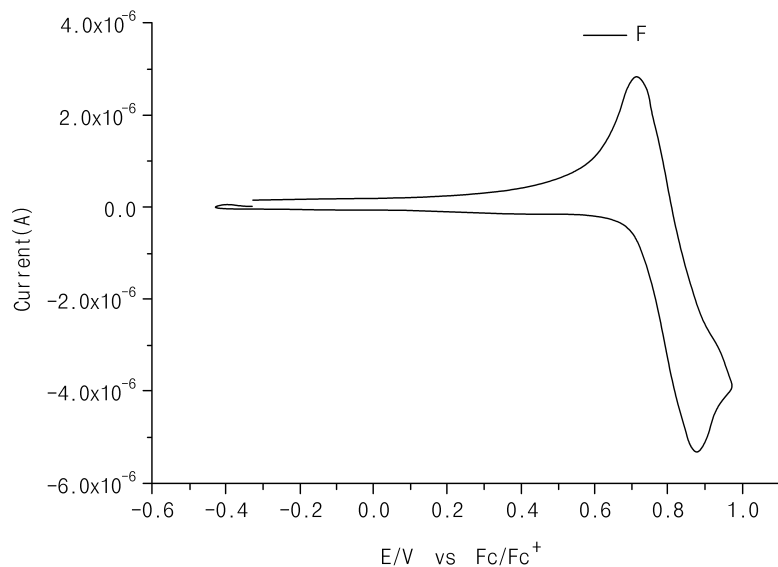
도면2



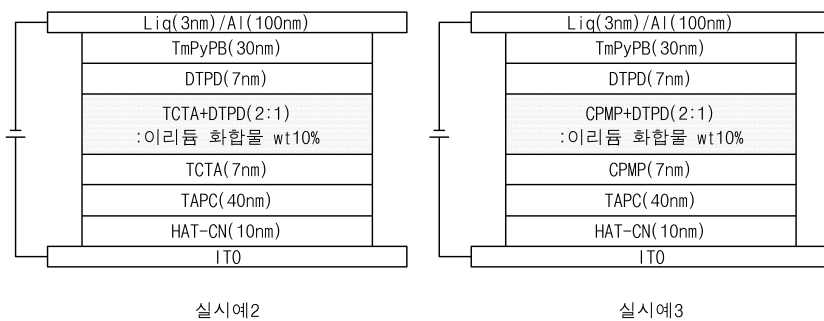
도면3



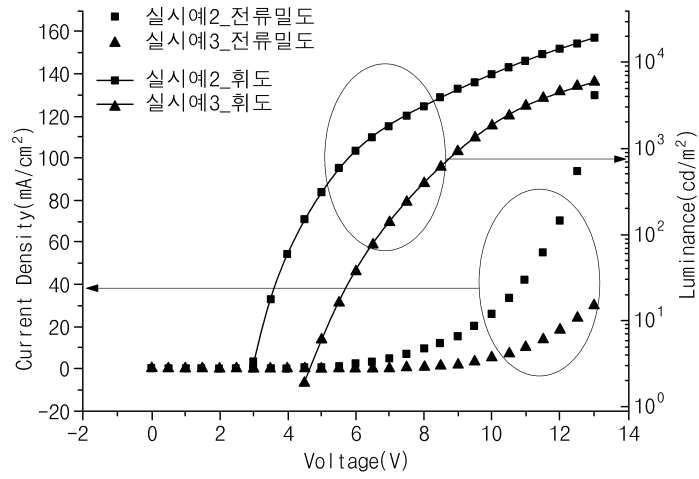
도면4



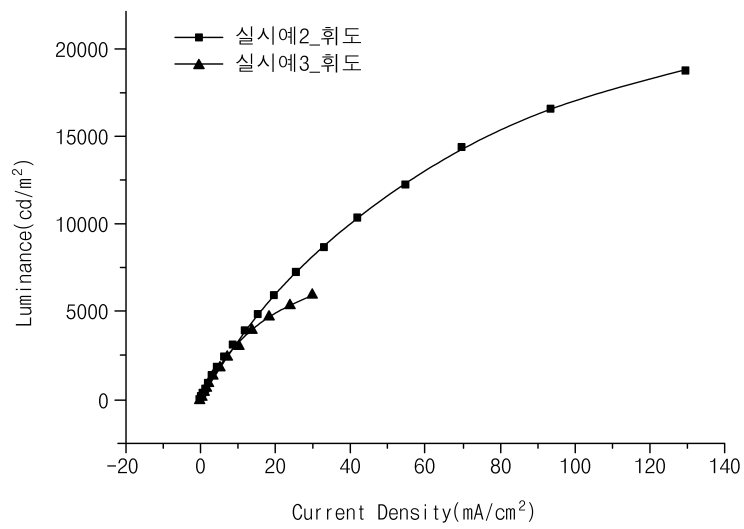
도면5



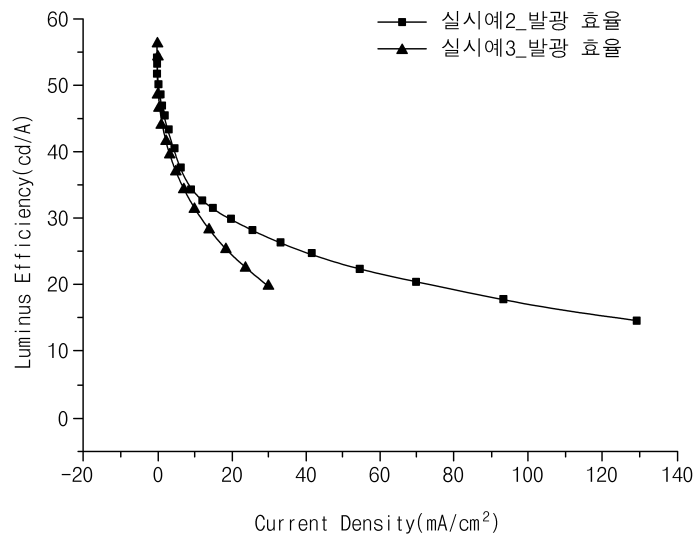
도면6



도면7



도면8

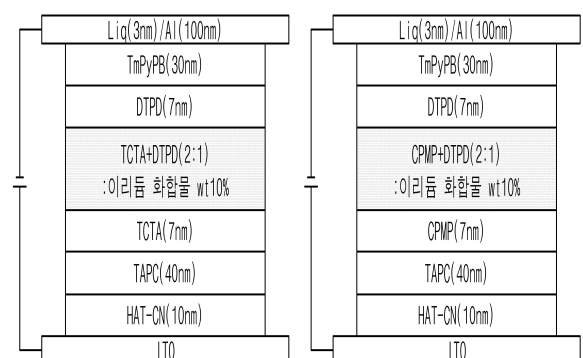


专利名称(译)	含有双三氟甲基取代基的铽磷光发光化合物和使用其的有机发光		
公开(公告)号	KR101532228B1	公开(公告)日	2015-06-30
申请号	KR1020130090309	申请日	2013-07-30
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社纳沛斯		
申请(专利权)人(译)	有限公司企业数据		
当前申请(专利权)人(译)	有限公司企业数据		
[标]发明人	HYUN SUE HUH 허현수 LEE YONG WOO 이용우 LEE DA HAE 이다해 KIM MYEONG SEOK 김명석 LEE JI HONG 이지홍 KANG SUNG CHUL 강성철		
发明人	허현수 이용우 이다해 김명석 이지홍 강성철		
IPC分类号	C09K11/06 C01G55/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0086 H01L51/0088 C01G55/00 H01L51/5016 H01L51/5024		
其他公开文献	KR1020150014721A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据本发明的一个方面，提供了一种具有优异的发光效率和对溶剂的高溶解性的铽发光化合物，以及通过将其与绿色发光主体一起使用而制备的有机发光二极管。本发明的有机发光二极管包括在一对电极之间形成的有机膜，其中有机膜包含本发明的铽发光化合物和绿色发光主体。

COPYRIGHT KIPO 2015



실시예2

실시예3