



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0006658  
(43) 공개일자 2017년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/06* (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)  
*H01L 51/50* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*C09K 11/06* (2013.01)  
*C07F 15/0033* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0097618

(22) 출원일자 2015년07월09일  
심사청구일자 2015년07월09일

(71) 출원인  
울산대학교 산학협력단  
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자  
이민형  
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 304동 505호 (전민동, 엑스포아파트)

이영훈  
부산광역시 수영구 수영로588번길 22 (광안동)

(74) 대리인  
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 고정된 카보레이인을 함유하는 인광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자

### (57) 요 약

본 발명은 인광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 인광 화합물은 이리듐(Ir)을 중심 금속원소로 하는 혜테로렙틱(Heteroleptic) 착화합물의 일정 위치에 링커로 고정된 카보레이인을 도입 시킨 구조를 가짐으로써 유기 발광 소자의 고색순도, 고효율, 장수명 특성을 구현할 수 있다.

**대 표 도** - 도1



## (52) CPC특허분류

*H01L 51/50* (2013.01)  
*H01L 51/5012* (2013.01)  
*C09K 2211/1029* (2013.01)  
*C09K 2211/185* (2013.01)

## 이) 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A1A2056364

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 카보레이인 함유 전이금속 인광체 개발 및 광물리적 특성 연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

---

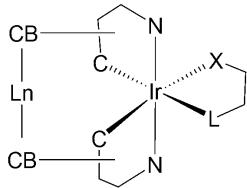
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 인광 화합물:

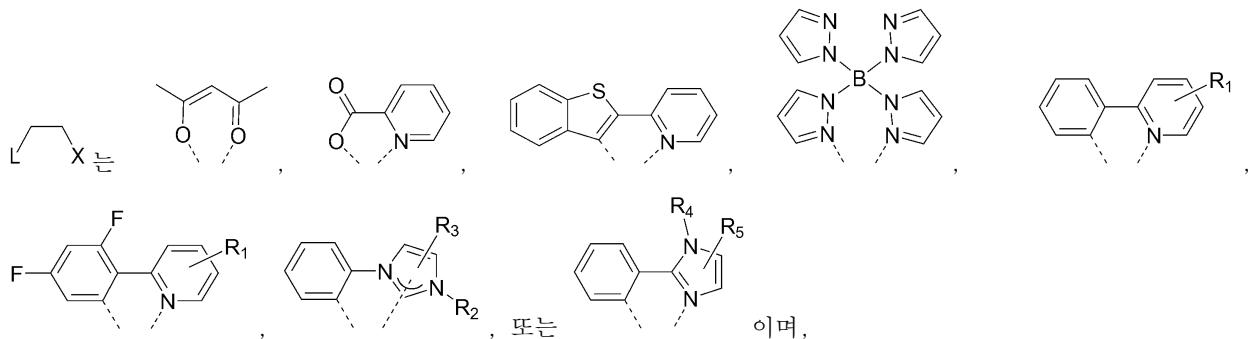
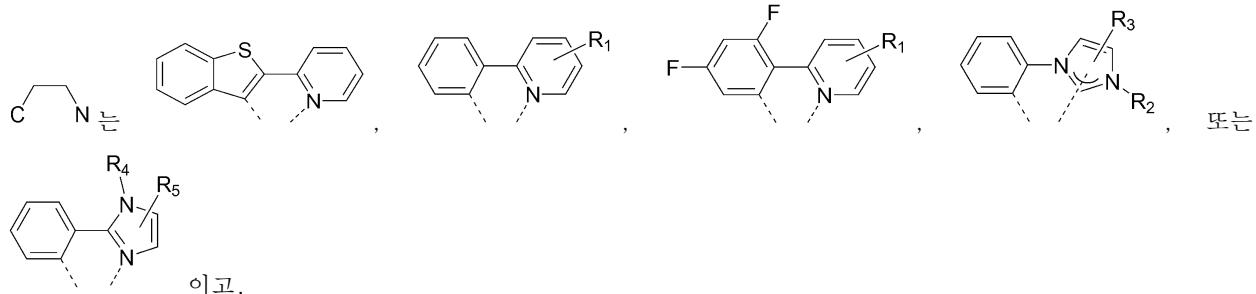
[화학식 1]



화학식 1에 있어서,

CB는 카보레닐기(carboranyl group, C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)이고,

L<sub>n</sub>은 C<sub>1~15</sub>의 알킬렌기 또는 C<sub>6~20</sub>의 아릴알킬렌기이며,



상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1~12</sub>의 알킬기 또는 C<sub>6~20</sub>의 아릴기이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

CB는 오르쏘-카보레닐기(ortho-carboranyl), 메타-카보레닐기(meta-carboranyl) 또는 파라-카보레닐기(para-carboranyl)인 것을 특징으로 하는 인광 화합물.

#### 청구항 3

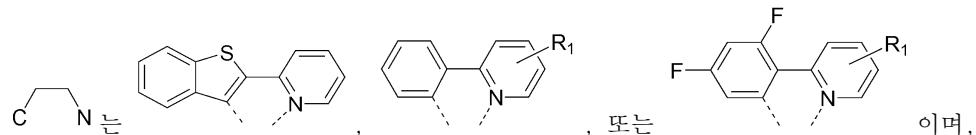
제1항에 있어서,

CB는 오르쏘-카보레닐기(ortho-carboranyl)인 것을 특징으로 하는 인광 화합물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

Ln은 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 또는 옥틸렌기이고,

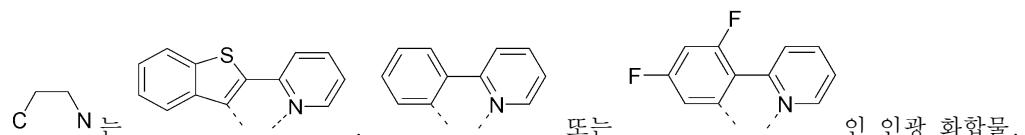


상기 R<sub>1</sub>은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 또는 폐닐기인 것을 특징으로 하는 인광 화합물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

Ln은 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 또는 옥틸렌기이고,

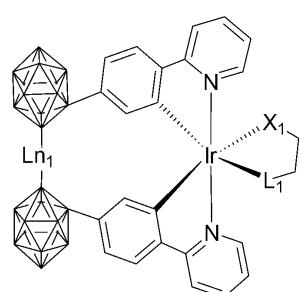


#### 청구항 6

제1항에 있어서,

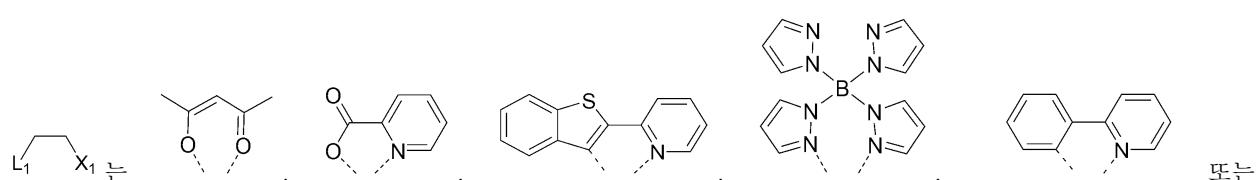
화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 화학식 2로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 인광 화합물:

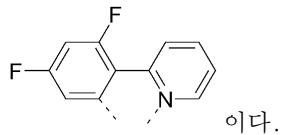
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Ln<sub>1</sub>은 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 또는 옥틸렌기이고,

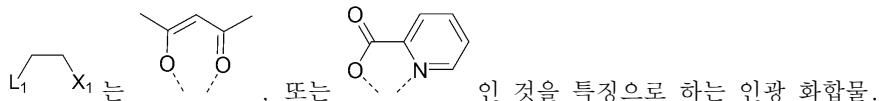




## 청구항 7

제6항에 있어서,

$\text{Ln}_1$ 은 부틸렌기 또는 헥실렌기이고,

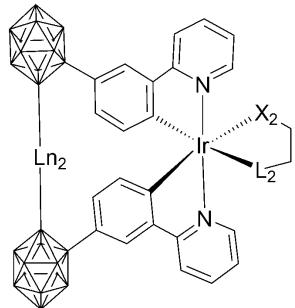


## 청구항 8

제1항에 있어서,

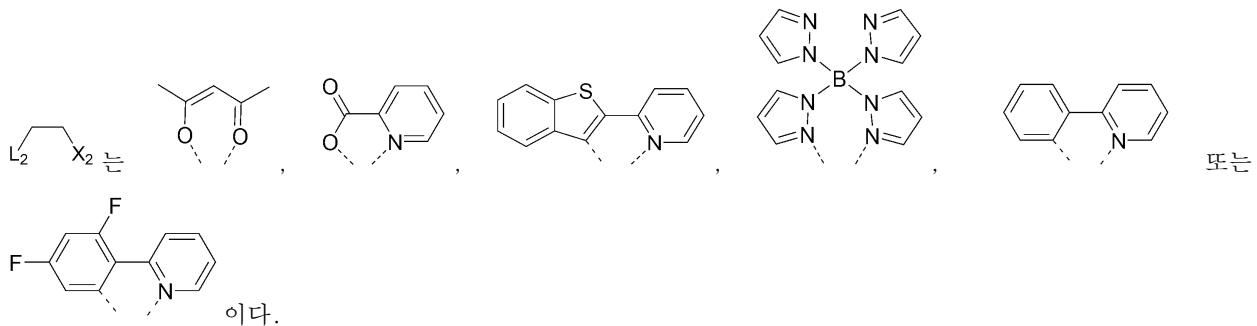
화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 화학식 3으로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 인광 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

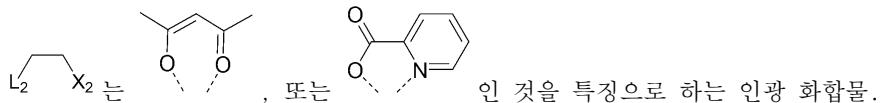
$\text{Ln}_2$ 는 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 또는 옥틸렌기이고,



## 청구항 9

제8항에 있어서,

$\text{Ln}_2$ 는 부틸렌기 또는 헥실렌기이고,

**청구항 10**

양극, 음극 및 양 전극 사이의 유기층을 포함하고,  
상기 유기층은 제1항에 따른 인광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 11**

제10항에 있어서,  
유기층은 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 12**

제10항에 있어서,  
양극과 유기층 상에 제1 전하 수송층을 더 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 13**

제12항에 있어서,  
제1 전하 수송층은 정공 주입층 및 정공 수송층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 14**

제10항에 있어서,  
음극과 유기층 사이에 제2 전하 수송층을 더 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 15**

제14항에 있어서,  
제2 전하 수송층은 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 16**

제12항에 있어서,  
유기층과 제1 전하 수송층 사이에 전자 차단층을 더 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 17**

제14항에 있어서,

유기층과 제2 전하 수송층 사이에 정공 차단층을 더 포함하는 유기 발광 소자.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 인광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 이리듐(Ir)을 중심 금속원소로 하는 헤테로렙틱(Heteroleptic) 착화합물의 일정 위치에 링커로 고정된 카보레인을 도입시킨 인광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] OLED는 유기 물질로 이루어진 박막에 전압을 가하면 유기 물질 스스로 발광을 하여, 다양한 색상의 문자나 영상을 구현할 수 있는 디스플레이로서, LCD에 비해 자체 발광형, 초박형(LCD의 1/3), 빠른 응답속도(LCD의 1000 배), 낮은 소비전력(LCD의 1/2), 고선명도 및 유연성의 특징을 나타내므로 스마트폰, 태블릿, 노트북, 벽걸이 TV용 디스플레이로 각광받고 있다.

[0003] OLED의 제조에 사용되는 일반적인 패터닝 기술로는 미세 금속 마스크(Fine Metal Mask)를 사용하는 진공 증착법을 들 수 있다. 그러나 진공 증착법은 높은 공정가격 및 기술적 한계로 인해 대형 디스플레이에는 적용하기 어려운 한계가 있었다. 이에 따라, 진공 증착법을 대체할 수 있는 다양한 패터닝 기술들이 개발되고 있으며, 특히, 스판코팅, 잉크젯 프린팅, 캐스팅 방법 등과 같은 습식 공정은 진공 기술이 필요 없어, 설비 비용을 줄일 수 있고, 재료의 손실없이 소자 제작이 용이하여, 대형 디스플레이 산업에서 각광받고 있다. 그러나 습식 공정으로 유기 박막층을 형성하는 경우에는 이미 형성된 하부막의 재료가 유기 용매에 의해 녹아 나오는 문제점이 발생할 수 있으며, 이러한 문제점으로 인해 유기 박막층을 다층으로 적층하기 어려워 진공 증착용 재료 수준의 소자 성능을 구현할 수 없는 문제가 있다.

[0004] 한편, 중금속 복합체 기반의 인광 유기 발광 소자(PhOLED)는 단일항(singlet) 및 삼중항(triplet) 여리를 모두 이용함으로써 이론적으로 100%의 내부 양자 효율을 성취할 수 있기 때문에 관심을 끌고 있다. 이에 따라 현재까지 발광층에 사용되는 호스트 물질과 인광 이리듐(III) 착물을 하나의 공중합체로 삽입한 유기 발광 소자를 제조하는 다양한 기술, 예를 들어 이리듐 복합체가 공유결합된 컨쥬케이트된 공중합체, 또는 이리듐 착물 및 호스트 물질이 게스트 잔기로서 컨쥬케이트된 중합체 골격의 잔기에 부착된 공중합체에 관한 연구들이 활발히 진행되었다(특허문현 1 내지 4). 그러나, 상기 기술들은 유기 발광 소자 제조 시 습식 공정을 이용하는데 이렇게 제조된 발광 소자들은 진공 증착을 이용하여 제조된 소자들과 비교하여 성능이 저하되는 문제가 있다.

[0005] 따라서, 유기 발광 소자의 효율을 향상시키기 위해서는 저분자 호스트 및 게스트 잔기로서 인광 이리듐 복합체를 함유하여 이리듐 복합체의 높은 광발광 특성과 같은 높은 전기적 특성뿐만 아니라 호스트 분자의 높은 삼중항 에너지와 우수한 전하 수송 특성을 가져 고효율의 유기 발광 소자에 적용 가능한 새로운 인광 화합물에 대한 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

#### 선행기술문헌

##### 특허문헌

[0006] (특허문현 0001) 대한민국 공개특허 제2006-0098860호

(특허문현 0002) 대한민국 공개특허 제2008-0080765호

(특허문현 0003) 대한민국 공개특허 제2012-0140034호

(특허문현 0004) 대한민국 공개특허 제2013-0070507호

#### 비특허문헌

[0007] (비특허문현 0001) Lee, Y. H.; Park, J.; Jo, S.-J.; Kim, M.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H., Chem.Eur.J., 2015, 21, 2052?2061.

(비)특허문현 0002) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H. E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4304-4312.

(비)특허문현 0003) Baranoff, E.; Curchod, B. F. E.; Frey, J.; Scopelliti, R.; Kessler, F.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Inorg. Chem. 2012, 51, 215-224.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

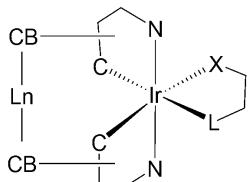
[0008] 이에, 본 발명의 목적은 유기 발광 소자의 발광층에 도핑 가능한 도편트 물질로서, 용매의 극성에 상관없이 습식 공정에 사용 가능하고 고색순도, 고효율, 장수명 특성을 구현할 수 있는 인광 화합물을 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 일실시예에서,

[0010] 하기 화학식 1로 나타내는 인광 화합물을 제공한다:

[0011] [화학식 1]

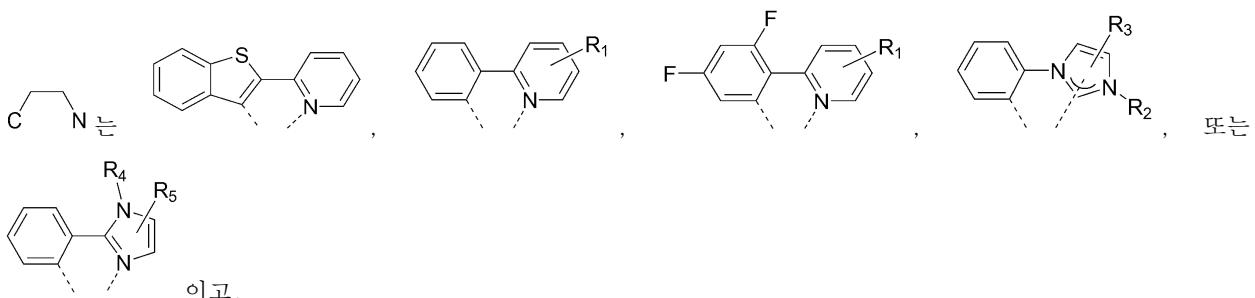


[0012]

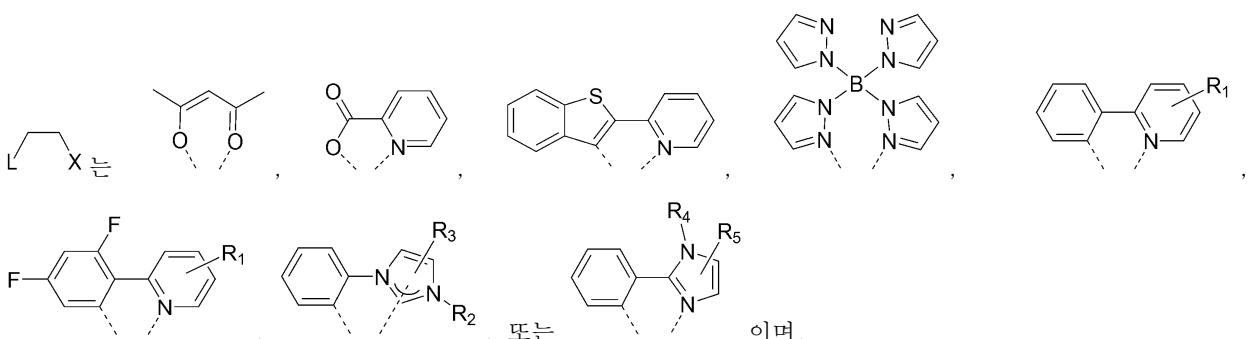
[0013] 화학식 1에 있어서,

[0014] CB는 카보레닐기(carboranyl group, C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)이고,

[0015] Ln은 C<sub>1-15</sub>의 알킬렌기 또는 C<sub>6-20</sub>의 아릴알킬렌기이며,



[0017]



[0018]

상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1-12</sub>의 알킬기 또는 C<sub>6-20</sub>의 아릴기이다.

[0019] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0020] 양극, 음극 및 양 전극 사이의 유기층을 포함하고,

[0021] 상기 유기층은 상기 인광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

### 발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 인광 화합물은 이리듐(Ir)을 중심 금속원소로 하는 혼테로렙틱(Heteroleptic) 착화합물의 일정 위치에 링커로 고정된 카보레인을 도입시킨 구조를 가짐으로써 유기 발광 소자의 고색순도, 고효율, 장수명 특성을 구현할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1 내지 3은 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

도 4는 일실시예에 의해 톨루엔 조건에서 측정된 인광 화합물의 자외선 가시광 흡수(UVvis absorption) 및 광발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 5는 다른 일실시예에 의해 THF 또는 PMMA 박막 조건에서 측정된 인광 화합물의 광발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 6은 또 다른 일실시예에서 도출된 인광 화합물들의 카보레인 회전에 따른 바닥 상태( $S_0$ )와 여기 상태( $T_1$ )의 C-C 결합길이 평균 편차( $\Delta(C-C)_{T1-S0}$ )를 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0025] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0028] 본 발명에서 "HOMO"란, 화합물 또는 착화합물이 갖는 분자 오비탈 에너지를 나타내는 용어로서 전자가 찬 오비탈 중에서 에너지 준위가 가장 높은 오비탈(Highest Occupied Molecular Orbital)을 의미하며, 이와 반대로, 전자가 차지 않은 오비탈 중 에너지 준위가 가장 낮은 오비탈(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)을 "LUMO"라 한다.

[0029] 본 발명은 인광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

[0030] OLED는 유기 물질로 이루어진 박막에 전압을 가하면 유기 물질 스스로 발광을 하여, 다양한 색상의 문자나 영상을 구현할 수 있는 디스플레이로서, LCD에 비해 자체 발광형, 초박형(LCD의 1/3), 빠른 응답속도(LCD의 1000배), 낮은 소비전력(LCD의 1/2), 고선명도 및 유연성의 특징을 나타내므로 스마트폰, 태블릿, 노트북, 벽걸이 TV용 디스플레이로 각광받고 있다. 특히 중금속 복합체를 기반으로 하는 인광 유기 발광 소자는 단일항(singlet) 및 삼중항(triplet) 여历来 모두 이용함으로써 이론적으로 100%의 내부 양자 효율을 성취할 수 있기 때문에 관심을 끌고 있다. 이에 따라 현재까지 발광층에 사용되는 호스트 물질과 인광 이리듐(III) 착물을 하나의 공중합체로 삽입한 유기 발광 소자를 제조하는 다양한 기술들이 개발되었으나, 습식 공정에 적용 시 소자 성능이 현저히 감소하는 문제가 있어 대형 디스플레이 산업 등에서 활용할 수 없다는 문제가 있다.

[0031] 이에, 본 발명은 이리듐(Ir)을 중심 금속원소로 하는 혼테로렙틱(Heteroleptic) 착화합물의 일정 위치에 링커로 고정된 카보레인을 도입시킨 인광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공한다.

[0032] 본 발명에 따른 인광 화합물은 이리듐(Ir)을 중심 금속원소로 하는 혼테로렙틱(Heteroleptic) 착화합물의 일정

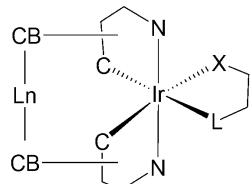
위치에 치환기로서 카보레인을 도입하되, 도입된 카보레인이 링커로 고정된 구조를 가짐으로써 유기 발광 소자의 고색순도, 고효율, 장수명 특성을 구현할 수 있다.

[0033] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0034] 본 발명은 일실시예에서,

[0035] 하기 화학식 1로 나타내는 인광 화합물을 제공한다:

### 화학식 1

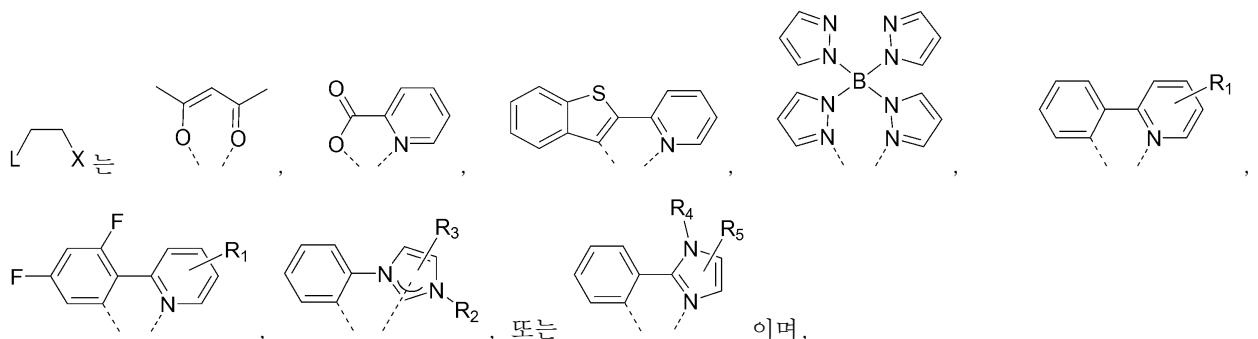
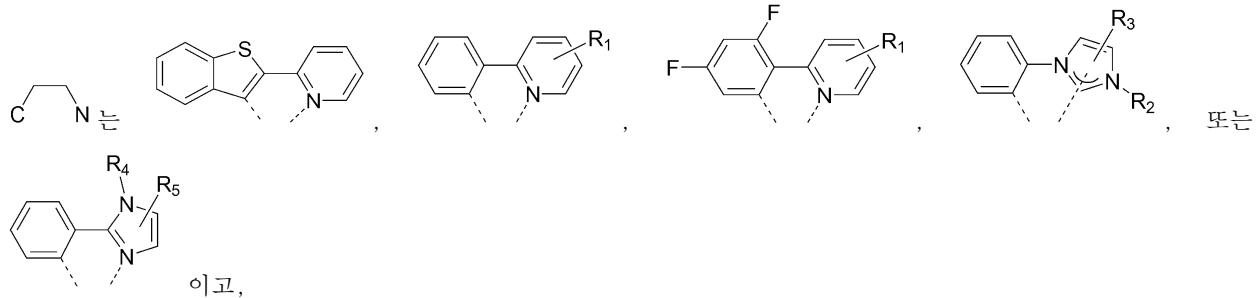


[0036]

[0037] 화학식 1에 있어서,

[0038] CB는 카보레닐기(carboranyl group, C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)이고,

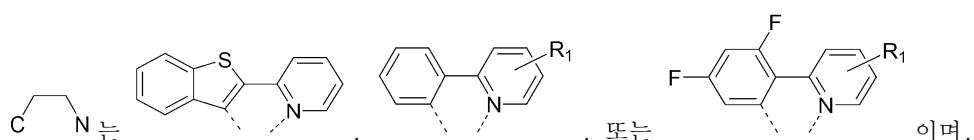
[0039] Ln은 C<sub>1~15</sub>의 알킬렌기 또는 C<sub>6~20</sub>의 아릴알킬렌기이며,



[0042] 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1~12</sub>의 알킬기 또는 C<sub>6~20</sub>의 아릴기이다.

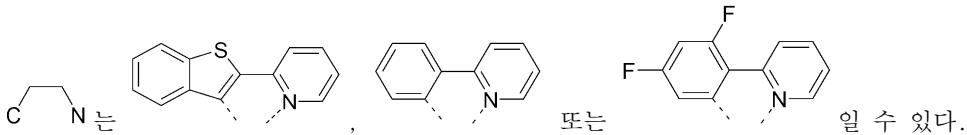
[0043] 하나의 예로서, 상기 CB는 오르쏘-카보레닐기(ortho-carboranyl), 메타-카보레닐기(meta-carboranyl) 또는 파라-카보레닐기(para-carboranyl)일 수 있으며, 구체적으로는 오르쏘-카보레닐기(ortho-carboranyl)일 수 있다.

[0044] 또한, 상기 Ln은 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헬틸렌기, 또는 옥틸렌기일 수 있고,



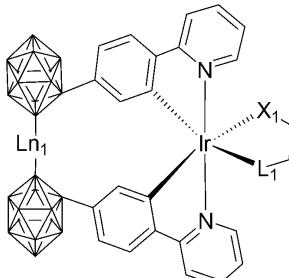
[0046] 상기  $R_1$ 은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 또는 폐닐기일 수 있다.

[0047] 구체적으로는 상기  $Ln$ 은 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 또는 옥틸렌기일 수 있고,



[0049] 나아가, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 화학식 2로 나타내는 화합물일 수 있다:

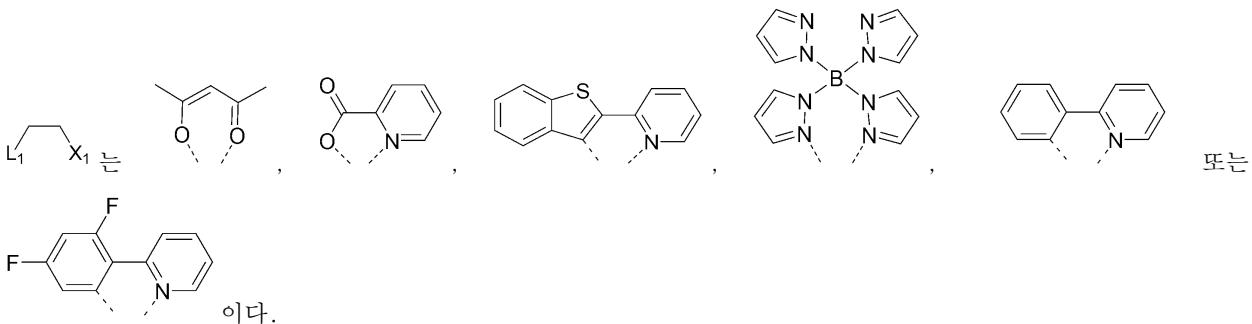
### 화학식 2



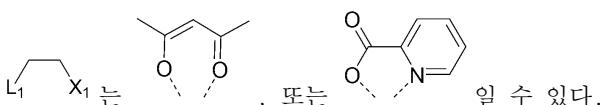
[0050]

[0051] 상기 화학식 2에서,

[0052]  $Ln_1$ 은 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 또는 옥틸렌기이고,

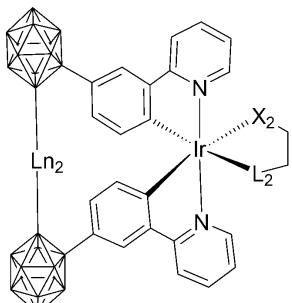


[0054] 구체적으로, 상기  $Ln_1$ 은 부틸렌기 또는 헥실렌기일 수 있고,



[0056] 아울러, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 화학식 3으로 나타내는 화합물일 수 있다:

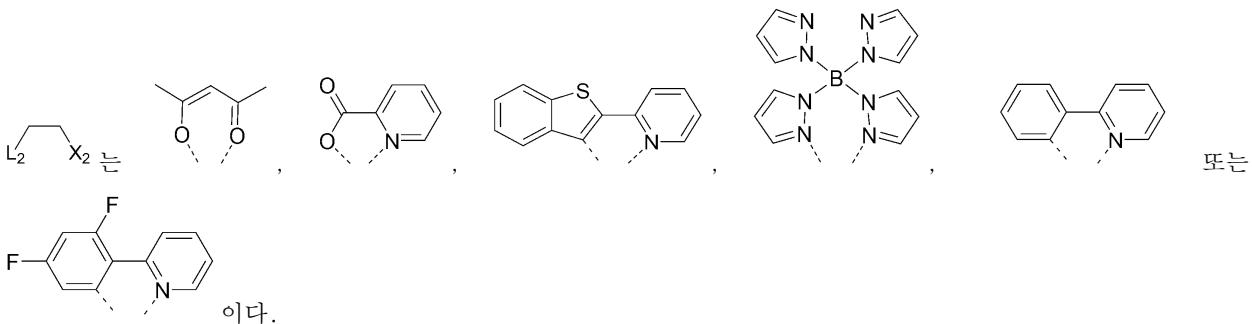
### 화학식 3



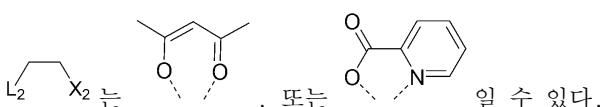
[0057]

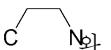
[0058] 상기 화학식 3에서,

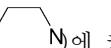
[0059]  $\text{Ln}_2$ 는 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 또는 옥틸렌기이고,



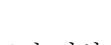
[0061] 구체적으로, 상기  $\text{Ln}_2$ 는 부틸렌기 또는 헥실렌기일 수 있고,

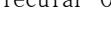
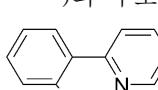


[0063] 본 발명에 따른 화학식 1로 나타내는 인광 화합물은 이리듐(Ir)을 중심 금속 원소로 하고, 리간드인 와  $\text{L}_2\text{X}$ 가 이리듐에 배위 결합된 고리 금속 이리듐 착화합물(cyclometalated complex)이다.

[0064] 상기 화학식 1로 나타내는 인광 화합물은, 상기 고리 금속 이리듐 착화합물의 리간드(에 카보레인이 치환된 구조를 가질 수 있다.

[0065] 상기 고리 금속 이리듐 착화합물은 이리듐과 배위자가 금속-탄소 결합을 가지고 있는 점에서, 배위자로의 전하 이동(Metal to Ligand Charge Transfer, MLCT)이 용이하게 일어날 수 있다. 이에 따라, 금지 전이인 인광 발광이 발생하기 쉬워지고 삼중항(triplet) 여기 수명도 짧아지므로, 고리 금속 이리듐 착화합물의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[0066] 또한, 상기 고리 금속 이리듐 착화합물을 일부 변형시킴으로써 전체 가시광선 영역에 걸친 방출 색채를 제어할 수 있다. 이러한 인광 색채의 보정 또는 조정은 리간드()의 치환기를 다변화함으로써 달성될 수 있다.

[0067] 구체적으로, HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 에너지 준위에 영향을 미치는 리간드()의 구조를 변화시킴으로써 여기 상태(excited state) 에너지를 변화시킬 수 있다. 예를 들면, 리간드인 

에 있어서, 상기 고리 금속 이리듐 착화합물의 HOMO는 페닐 고리의  $\pi$  오비탈과 이리듐의  $d\pi$  오비탈에 의해 조절될 수 있고, LUMO는 피리딘 고리의  $\pi^*$  오비탈에 의해 조절될 수 있다. 결과적으로, 불소 원소와 같은 전자 당김기(electron withdrawing group)의 상기 리간드의 페닐 고리로의 도입은 HOMO 준위를 낮춤으로써 HOMO-LUMO 밴드갭을 증가시키는 반면에, 상기 리간드의 피리딘 고리로의 도입은 LUMO 준위를 낮춤으로써 밴드갭을 감소시킬 수 있다. 즉, HOMO-LUMO 전이로부터 형성되는 삼중항 상태의 에너지 준위는 밴드갭을 변화시킴으로써 정밀하게 조절될 수 있다.

[0068] 한편, 상기 카보레인(carborane group)은 특이적 물성, 이를 테면, 고분극성  $\sigma$ -방향족 특성, 전자 결핍 특성, 및 우수한 열 및 화학 안정성을 가지는 물질로서, 상기 리간드의 특정 위치에 치환되어 상기 고리 금속 이리듐 착화합물의 발광 효율을 향상시키고 수명을 연장시킬 수 있다.

[0069] 상기 카보레인은 LUMO의 비편재(delocalization)에 직접 기여할 뿐만 아니라 강한 전자 당김 효과에 의해 LUMO 준위를 현저하게 낮출 수 있다. 또한, 상기 카보레인은 분자 크기가 크기 때문에 인광 발광 분자들 사이의 분자

간 상호 작용을 저해할 수 있으며, 이에 따라 고체 상태에서의 삼중향-삼중향 소멸 및 농축 종료를 방지시킬 수 있다. 특히, 상기 오르쏘-카보레인기가 상기 리간드의 폐닐 고리 중 4번 및/또는 5번 탄소 위치에 도입 또는 치환된 고리 금속 이리듐 착화합물은, 기타의 유기 화합물이 도입 또는 치환되지 않은 것에 비해 적색에서 청색 시프트까지 방출 파장이 용이하게 조정될 수 있다.

[0070] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0071] 양극, 음극 및 양 전극 사이의 유기층을 포함하고,

[0072] 상기 유기층은 상기 화학식 1로 나타내는 인광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0073] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 유기 물질로 이루어진 박막에 전압을 가하면 유기 물질 스스로 발광을 하여, 다양한 색상의 문자나 영상을 구현할 수 있는 디스플레이일 수 있으며, 그 중에서도 중금속 복합체를 기반으로 하는 인광 유기 발광 소자(phosphorescent organic light emitting diode, PhOLED)일 수 있다.

[0074] 또한, 상기 양극 및 음극은 전기 전도성이 우수한 물질로서 투명 전극 또는 불투명(반사) 전극을 사용할 수 있다. 예를 들어, 투명 전극인 경우, 양극 및 음극은 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide, ITO), 산화주석(SnO<sub>2</sub>) 등을 포함하는 할 수 있으며, 단층 또는 ITO/은(Ag)/ITO과 같은 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다. 또한, 불투명(반사) 전극인 경우, 양극 및 음극은 니켈, 마그네슘, 칼슘, 은, 알루미늄, 인듐 등의 금속 또는 이를 중 2 이상의 금속을 포함하는 합금을 포함할 수 있다. 아울러, 상기 불투명 전극은 단층 구조 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다.

[0075] 나아가, 상기 유기층은 발광층으로서, 본 발명에 따른 화학식 1로 나타내는 인광 화합물을 도편트 물질로 포함할 수 있고, 단층 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다. 이와 더불어, 상기 유기층은 인광 도편트와 함께 호스트(host) 물질을 함께 사용할 수 있으며 저분자계 또는 고분자계 호스트가 사용 가능하다. 상기 저분자계 호스트로는 9,9'-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디일비스-9H-카바졸(CBP)과 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP) 등이 있으며 상기 고분자계 호스트로는 폴리노보넨-CBP(PNB-CBP), 폴리노보넨-mCP(PNB-mCP), 및 폴리-(N-비닐카바졸)(PVCz):PBD(또는 OXD-7) 등이 있다.

[0076] 일반적으로, 단일의 발광층으로만 이루어진 단층형 소자보다는 발광층과 전하 수송층이 조합된 다층형 소자가 우수한 소자 특성을 나타내며, 이는 발광 물질과 전하 수송 재료가 적절하게 조합됨으로써 전극으로부터 전하가 주입될 때 에너지 장벽이 감소되고, 전하 수송층이 전극으로부터 주입된 정공 또는 전자를 발광층 영역에 속박시킴으로써 주입된 정공과 전자의 수밀도가 균형을 이루도록 해주기 때문이다. 특히, 인광 유기 발광 소자의 경우에는 인광 화합물의 발광 지속 기간(emission duration)이 길기 때문에 효율을 증가시키기 위해서는 발광층에 정공을 가두어 오랫동안 정공이 발광층에 머물게 함으로써, 우수한 인광 발광 특성을 구현할 수 있다.

[0077] 도 1 및 도 2를 참조하면, 상기 유기 발광 소자(100)가 양극(110), 제1 전하 수송층(120), 발광층(130), 제2 전하 수송층(140), 및 음극(150)이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있고, 상기 발광층(130)에는 상기 화학식 1로 나타내는 인광 화합물이 도편트 물질로서 포함될 수 있으며, 발광 효율 및 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위해 상기 제1 전하 수송층(120)과 상기 제2 전하 수송층(140)이 각각, 정공 주입층(121) 및/또는 정공수송층(122)과 전자 수송층(141) 및/또는 전자 주입층(142)을 포함할 수 있다.

[0078] 상기 정공 주입층(121)은, 예를 들면, 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine, CuPc)을 포함하는 통상적인 정공 주입층으로 삽입될 수 있고, 상기 전자 주입층(142)은, 예를 들면, LiF를 포함하는 통상적인 전자 주입층으로 삽입될 수 있다.

[0079] 상기 정공 수송층(122)은 통상적인 정공 수송 물질, 예를 들면, 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아민]비페닐( $\alpha$ -NPD), N,N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1-비페닐-4,4-디아민(TPD) 및 폴리-(N-비닐카바졸)(PVCz) 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함할 수 있고, 필요에 따라 2층 이상이 적층된 다층 구조를 가질 수도 있다.

[0080] 상기 전자 수송층(전자 수송성 발광층)(141)은 통상적인 전자 수송물질, 예를 들면, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq<sub>3</sub>), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen) 또는 루브렌(rubrene) 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함할 수 있고, 필요에 따라 2층 이상이 적층된 다층 구조를 가질 수도 있다.

[0081] 또한, 도 3을 참조하면, 상기 인광 유기 발광 소자(100)가 상기 발광층(130)과 제1 전하 수송층, 구체적으로는 정공 수송층(122) 사이에 전자 차단층(170)을, 상기 발광층(130)과 제2 전하 수송층, 구체적으로는 전자 수송층(141) 사이에 정공 차단층(160)을 더 포함할 수도 있다.

[0082] 상기 전자 차단층(170)으로는 일반적으로 LUMO 값이 큰 물질을 사용하며 이리듐(III) 트리스(1-페닐피라졸-N,C2')(Ir(ppz)<sub>3</sub>)이 적합하다. 또한, 상기 정공 차단층(160)은 5.5 내지 7.0 사이의 LUMO(lower unoccupied molecular orbital) 값을 가지며 정공 수송 능력은 현저히 떨어지면서 전자 수송 능력이 우수한 물질, 예를 들면, 1,3,5-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸-2-일)벤젠(TPBi), 바쏘куп로인(Bathocuproine, BCP), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리나토)-알루미늄 바이페녹시드(BAlq) 등으로 이루어질 수 있다.

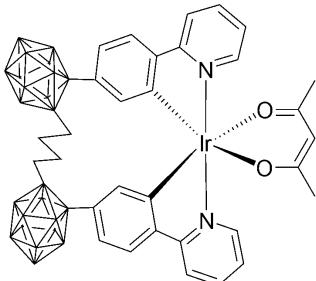
[0083] 상기 양극, 음극, 발광층, 수송층, 주입층 및 차단층 등은 통상적인 중착 방법에 의해 형성될 수 있다. 이때, 상기 화학식 1로 나타내는 인광 화합물은 유기 발광 소자에 도편트 물질로 포함되어 안정적인 발광을 나타내며, 우수한 외부 양자 효율(external quantum efficiency)과 전력 효율(power efficiency)을 나타내므로, 유기 발광 소자(PhOLEDs)에 유용하게 이용될 수 있다.

[0084] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0085] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

#### [0086] 실시예 1.

##### [0087] [화학식 1a]



[0088]

##### [0089] 단계 1: 제1 리간드의 제조

[0090] NaH(60% 미네랄 오일, 0.10 g, 2.6 mmol)를 디메틸포름아마이드(5 mL)에 분산시키고, 2-{p-(1,2-카보렌-1-일)페닐}페리딘(0.32 g, 1.1 mmol)이 용해된 -20°C의 디메틸 포름아마이드(5 mL)에 천천히 적가하였다. 그 후, 혼합물을 상온에서 교반하고, 다시 -20°C로 냉각시켜 1,4-디아이오도부탄(0.16 g, 0.54 mmol)을 첨가한 다음 상온에서 밤샘 교반하였다. NH<sub>4</sub>Cl 수용액을 혼합물에 부어 반응을 종료하고 Et<sub>2</sub>O(30 mL)로 3회 추출하였다. 추출된 Et<sub>2</sub>O 용액을 물(30 mL)로 3회 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 물을 제거한 후 감압 농축하였다. 농축된 혼합물은 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 에틸아세테이트/헥산=1:6(v/v))로 정제하여 백색 고체의 제1 리간드(수득량: 0.19 g, 수율: 53%)를 얻었다.

[0091] <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 8.72 (dq, *J* = 4.8, 0.9 Hz, 2H), 7.97 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.83–7.73 (m, 4H), 7.63 (d, *J* = 8.7, 4H), 7.32–7.28 (m, 2H), 3.6–1.1 (br, 20H, B-H), 1.63 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.14 (quintet, *J* = 4.2 Hz, 4H, C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CHCH<sub>2</sub>-).

[0092] <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 156.5, 150.9, 142.5, 138.1, 132.5, 131.9, 128.3, 124.0, 121.8 (Ar-C), 84.1, 82.6 (C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-C), 35.5, 29.7 (butylene-C).

[0093] <sup>11</sup>B NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -3.7, -10.3.

[0094] mp = 179°C.

[0095] HR EI-MS(C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>B<sub>20</sub>N<sub>2</sub>): *m/z* 652.5366 (o[론치]); 652.5368 (측정치).

##### [0096] 단계 2: [1,4-(CH<sub>2</sub>)4-(4-CBppy)<sub>2</sub>]Ir(acac) 착화합물의 제조

[0097] 상기 단계 1에서 제조된 제1 리간드(0.19 g, 0.29 mmol)와  $\text{IrCl}_3$ (0.09 g, 0.30 mmol)를 2-에톡시에탄올(20 mL)에 용해시키고, 110°C에서 24시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응물 내에 형성된 고체를 여과한 다음 에탄올과  $\text{Et}_2\text{O}$ 로 세척하여 이합체(dimer) 형태를 갖는 밝은 황색의 착화합물(0.12 g, 0.077 mmol)을 제조하였다. 제조된 착화합물을 별도의 정제 없이  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0.1 g, 0.94 mmol) 및 2,4-펜타다이온(0.1 g, 1.0 mmol)과 함께  $\text{CH}_3\text{CN}$ (20 mL)에 첨가하고, 질소가스 분위기 하에서 24시간 동안 환류 교반하였다. 그 후, 반응물을 상온으로 냉각시키고, 여과하여 황색의 침전물을 얻었다. 얻은 침전물을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 용해시키고, 이를 다시 감압 농축한 다음 농축된 혼합물을 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 디클로로메탄/헥산=2:1(v/v))로 정제하여 황색 고체의 목적 화합물(화학식 1a, 수득량: 0.05 g, 수율: 35%)을 얻었다.

[0098]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.47 (d,  $J = 5.9$ , 2H), 8.00–7.85 (m, 4H), 7.50 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.29–7.24 (m, 2H), 6.97 (dd,  $J = 8.1$ , 2.1 Hz, 2H), 6.22 (d,  $J = 2.1$  Hz, 2H), 5.31 (s, 2H, acac-CH), 3.5–1.2 (br, 20H, B-H), 1.83 (s, 6H, acac- $\text{CH}_3$ ), 1.31–1.23 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}_2-$ ), 1.19–1.10 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}_2-$ ), 0.69–0.60 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ), 0.43–0.38 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ).

[0099]  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  185.1 (acac-CO), 166.6, 148.7, 147.2, 137.8, 135.6, 129.2, 124.5, 123.2, 122.9, 119.3 (Ar-C), 101.0 (acac-CH), 84.7, 81.9 ( $_2\text{C}$ ), 32.2, 28.8, 27.1 (acac- $\text{CH}_3$  및 butylene-C).

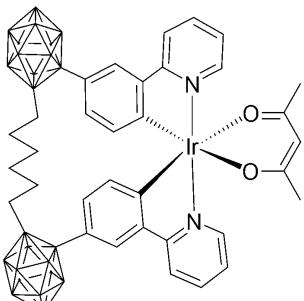
[0100]  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -4.3, -11.1.

[0101] Dec. pt = 360°C.

[0102] 성분분석( $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{B}_{20}\text{IrN}_2\text{O}_2$ ): C, 44.81; H, 5.26; N, 2.99 (이론치). C, 44.36; H, 5.34; N, 2.74 (측정치).

[0103] 실시예 2.

[0104] [화학식 1b]



[0105]

[0106] 단계 1: 제1 리간드의 제조

[0107] 상기 실시예 1의 단계 1에서 2-{p-(1,2-카보렌-1-일)페닐}페리딘(0.32 g, 1.1 mmol)과 1,4-디아이오도부탄(0.16 g, 0.54 mmol)을 사용하는 대신에 2-{m-(1,2-카보렌-1-일)페닐}페리딘(0.2 g, 0.63 mmol)과 1,6-디브로모헥산(0.08 g, 0.32 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 단계 1과 동일한 방법으로 수행하여 백색 고체의 제1 리간드(수득량: 0.15 g, 수율: 70%)를 얻었다.

[0108]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.69 (d,  $J = 4.8$  Hz, 0.9H), 8.24 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H), 8.02 (dt,  $J = 7.8$ , 0.9 Hz, 2H), 7.77 (td,  $J = 7.8$ , 1.8 Hz, 2H), 7.68 (dt,  $J = 8.1$ , 0.9 Hz, 2H), 7.59 (dq,  $J = 8.0$ , 0.9 Hz, 2H), 7.43 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.30–7.25 (m, 2H), 3.4–1.2 (br, 20H, B-H), 1.69–1.62 (m, 4H,  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.26–1.22 (m, 4H,  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 0.86–0.79 (m, 4H,  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ).

[0109]  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  156.7, 150.9, 141.1, 138.1, 132.2, 132.1, 130.7, 130.3, 129.9, 123.9, 121.6 (Ar-C), 84.4, 83.3 ( $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\text{C}$ ), 35.8, 30.1, 29.2 (hexylene-C).

[0110]  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.4, -10.3.

[0111] mp = 132°C.

[0112] HR EI-MS( $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{B}_{20}\text{N}_2$ ):  $m/z$  680.5679 (이론치); 680.5682 (측정치).

단계 2:  $[\text{1},\text{6}-(\text{CH}_2)_6-(5-\text{CBppy})_2]\text{Ir}(\text{acac})$  친화합물의 제조

[0114] 실시예 1의 단계 2에서, 실시예 1의 단계 1에서 제조된 제1 리간드(0.07 g, 0.1 mmol)를 사용하는 대신에 실시예 2의 단계 1에서 제조된 제1 리간드(0.07 g, 0.01 mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 단계 2와 동일한 방법으로 수행하여 밝은 황색의 목적 화합물(화학식 1b, 수득량: 0.04 g, 수율: 50%)을 얻었다.

[0115]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.48 (d,  $J$  = 5.4 Hz, 2H), 7.93 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.83 (td,  $J$  = 7.2, 1.2 Hz, 2H), 7.68 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 7.27-7.22 (m, 2H), 6.80 (dd,  $J$  = 8.1, 1.8 Hz, 2H), 6.21 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 5.27 (s, 1H, acac-CH), 3.8-1.2 (br, 20H, B-H), 1.80 (s, 6H, acac- $\text{CH}_3$ ), 1.62-1.55 (m, 2H, hexylene- $\text{CH}_2$ ), 1.31-1.20 (m, 4H, hexylene- $\text{CH}_2$ ), 1.05-0.99 (m, 2H, hexylene- $\text{CH}_2$ ), 0.86-0.78 (m, 2H, hexylene- $\text{CH}_2$ ), 0.46-0.41 (m, 2H, hexylene- $\text{CH}_2$ ).

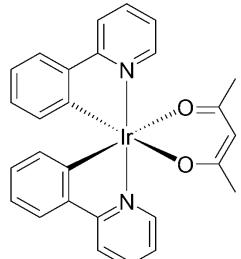
[0116]  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  186.0 (acac- $\text{CO}$ ), 168.0, 153.1, 149.4, 146.5, 138.5, 134.1, 132.1, 127.5, 123.9, 123.5, 120.1 (Ar-C), 101.8 (acac-CH), 87.1, 83.6 ( $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\text{C}$ ), 35.3, 29.8, 29.7, 28.8 (acac- $\text{CH}_3$  및 hexylene-C).

[0117]  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.9, -10.7.

[0118] Dec. pt = 320°C.

**비교예 1.**

[화학식 4]

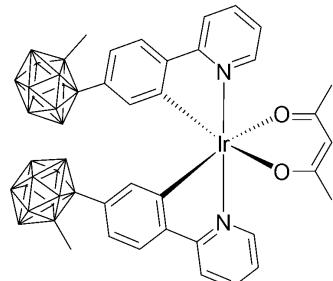


[0121]

[0122] 상기 화학식 4로 나타내는 화합물을 비특허문현 1에 기재된 방법으로 제조하여 얻었다.

**비교예 2.**

[화학식 5]



[0125]

단계 1: 제1 리간드의 제조

[0127] 1-(4-브로모페닐)-2-메틸-1,2-클로소-카보레인(1.75 g, 5.57 mmol), 2-(트리메틸스탄닐)-피리딘(1.48 g, 6.13

mmol), 및 테트라카스(트리페닐포스핀)팔라듐( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 0.13 g, 2.0 mol%)을 툴루엔(70 mL)에 용해시킨 용액을 가열하여 1일간 환류 교반하였다. 상온 냉각 후, 반응 혼합물에  $\text{NH}_4\text{Cl}$  포화 수용액을 첨가하고, 유기층과 수층으로 분리되면 수층을 분리하여  $\text{Et}_2\text{O}$ (30 mL)로 추가로 추출되었다. 유기층에  $\text{MgSO}_4$ 를 조합된 유기 층을 건조시키고, 감압 하에서 농축시켰다. 용리액으로  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /툴루엔(1/1, v/v)를 사용한 플래시 컬럼 크로마토그래피(flash column chromatography)로 잔류물을 정제하였다. 진공 건조 후 백색 고체 상태의 2-{p-(2-메틸-1,2-카보레인-1-일)페닐}파리딘을 얻었다(화학식 6, 수득량: 1.03 g, 수율: 54%).

[0128]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.70 (dq, 1H,  $J$  = 4.8, 0.9 Hz), 7.99 (dt, 2H,  $J$  = 8.7, 2.1 Hz), 7.70–7.80 (m, 4H), 7.27 (ddd, 1H,  $J$  = 6.9, 4.8, 1.5 Hz), 1.70 (s, 3H, B- $\text{CH}_3$ ), 1.50–3.70 (br, 10H, B-H).

[0129]  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  155.7, 149.9, 141.5, 137.1, 131.5, 131.3, 127.3, 123.0, 120.8 (ppy-C), 81.8, 77.4 ( $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ), 23.2 (B- $\text{CH}_3$ ).

[0130]  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -3.0, -4.4, -10.0.

[0131] HR EI-MS( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{B}_{10}\text{N}$ ): m/z 313.2605(이론치); 313.2606(측정치).

#### 단계 2: 제1 고리 금속 이리듐 착화합물의 제조

[0133] 상기 2-{p-(2-메틸-1,2-카보레인-1-일)페닐}파리딘(1.03 g, 3.29 mmol)와  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.51 g, 1.43 mmol)을 2-에톡시에탄올(40 mL)와 중류수(20 mL)가 혼합된 용매에 용해시킨 후, 110°C로 가열하여 1일간 교반하였다. 상온 냉각 후, 30 mL의 중류수가 첨가되어 고체 물질을 침전시켰다. 침전물을 여과시키고, 소량의 에탄올(10 mL)로 2회 세척하였다. 정제되지 않은 고체가  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 추출되었고,  $\text{MgSO}_4$ 로 용액을 건조시켰다. 여과 후 진공 건조시켜 황색 고체 상태의  $[(4-\text{CBppy})_2\text{Ir}(\mu-\text{Cl})]_2$  (CB: 오르쏘-메틸카보레인, ppy: 2-페닐파리디나토- $\text{C}_2\text{N}$ , 수득량: 1.07 g, 수율: 88%)을 얻었다

[0134]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.31 (d, 4H,  $J$  = 5.7 Hz), 7.92 (m, 8H), 7.44 (d, 4H,  $J$  = 8.4 Hz), 7.01 (m, 8H), 6.01 (d, 4H,  $J$  = 1.8 Hz), 1.33 (s, 12H, B- $\text{CH}_3$ ), 1.20–3.50 (br, 40H, B-H).

[0135]  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  167.1, 151.7, 145.9, 144.1, 137.4, 132.7, 130.6, 124.4, 123.4, 123.2, 120.0, 82.0, 71.5 ( $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ), 22.9 (B- $\text{CH}_3$ ).

[0136]  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -4.3, -9.5.

[0137] 분석 결과( $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{B}_{40}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4$ ): C, 39.63; H, 4.75; N, 3.30 (이론치). C, 39.63; H, 4.81; N, 3.27 (측정치).

#### 단계 3: $(4-\text{CBppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 착화합물의 제조

[0139]  $[(4-\text{CBppy})_2\text{Ir}(\mu-\text{Cl})]_2$  (CB: 오르쏘-메틸카보레인, ppy: 2-페닐파리디나토- $\text{C}_2\text{N}$ , 1.03 g, 0.63 mmol), 2,4-펜탄디온(0.19 g, 1.90 mmol),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0.67 g, 6.32 mmol), 및 아세토니트릴(50 mL)을 플라스크에 투여한 후, 80°C로 가열하여 2일간 교반하였다. 상온 냉각 후, 형성된 주황색 침전물이 여과에 의해 수집되어 아세토니트릴(10 mL)로 세척되었다. 정제되지 않은 고체를  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 추출하여 잔류하는 염을 제거하였다.  $\text{MgSO}_4$ 로 용액을 건조 및 여과시켰다. 용매를 증발시킨 후 진공 건조시켜 주황색 고체 상태의 목적 화합물(화학식 5, 수득량: 0.95 g, 수율: 83%)을 얻었다.

[0140]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.50 (d, 2H,  $J$  = 6.0 Hz), 7.87 (m, 4H), 7.42 (d, 2H,  $J$  = 8.4 Hz), 7.30 (td, 2H,  $J$  = 6.0, 2.7 Hz), 6.94 (dd, 2H,  $J$  = 8.4, 2.1 Hz), 6.22 (d, 2H,  $J$  = 2.1 Hz), 5.31 (s, 1H, acac-CH), 1.83 (s, 6H, acac- $\text{CH}_3$ ), 1.14 (s, 6H, B- $\text{CH}_3$ ), 1.10–3.00 (br, 20H, B-H).

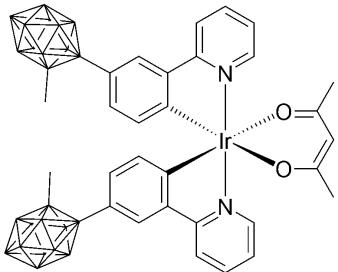
[0141]  $^{13}\text{C}$  NMR (CD<sub>2</sub>C<sub>12</sub>):  $\delta$  185.7 (acac-CO), 167.2, 149.2, 147.9, 147.8, 138.5, 135.0, 130.4, 124.5, 123.8, 123.6, 120.0, 101.2 (acac-CH), 83.2, 77.9 (C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>), 28.8 (acac-CH<sub>3</sub>), 22.9 (B-CH<sub>3</sub>).

[0142]  $^{11}\text{B}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -4.8 (br, 4B), -10.4 (br, 6B).

[0143] 분석 결과(C<sub>33</sub>H<sub>47</sub>B<sub>20</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): C, 43.45; H, 5.19; N, 3.07 (계산치). C, 43.38; H, 5.19; N, 3.08 (측정치).

#### 비교예 3.

[화학식 6]



[0146]

[0147] 상기 비교예 2의 단계 1에서 1-(4-브로모페닐)-2-메틸-1,2-클로소-카보레인(1.75 g, 5.57 mmol)을 사용하는 대신에 1-(3-브로모페닐)-2-메틸-1,2-클로소-카보레인(1.79 g, 5.72 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 수행하여 목적 화합물(화학식 6, 수득량: 1.40 g, 수율: 95%)을 얻었다.

[0148]  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.48 (d, 2H, J = 5.4 Hz), 7.92 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.83 (dt, 2H, J = 8.4, 1.5 Hz), 7.71 (d, 2H, J = 2.1 Hz), 7.23 (m, 2H), 6.87 (dd, 2H, J = 8.1, 2.1 Hz), 6.22 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 5.23 (s, 1H, acac-CH), 1.79 (s, 6H, acac-CH<sub>3</sub>), 1.57 (s, 6H, B-CH<sub>3</sub>), 1.10-3.10 (br, 20H, B-H).

[0149]  $^{13}\text{C}$  NMR (CD<sub>2</sub>C<sub>12</sub>):  $\delta$  185.4 (acac-CO), 167.0, 152.5, 148.7, 146.5, 138.1, 134.0, 131.2, 126.2, 123.7, 123.2, 119.4, 100.9 (acac-CH), 84.1, 78.1 (C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>), 28.5 (acac-CH<sub>3</sub>), 23.3 (B-CH<sub>3</sub>).

[0150]  $^{11}\text{B}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -4.5 (br, 4B), -10.1 (br, 6B).

[0151] 분석 결과(C<sub>33</sub>H<sub>47</sub>B<sub>20</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): C, 43.45; H, 5.19; N, 3.07 (이론치). C, 43.56; H, 5.21; N, 3.06 (측정치).

#### 실험예 1. 인광 화합물의 광물리적 특성 평가

[0153] 본 발명에 따른 인광 화합물을 발광층에 포함하는 유기 발광 소자의 광물리적 특성을 평가하는 실험을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 1과 도 4 내지 도 5에 나타내었다.

**표 1**

	$\Lambda_{\text{abs}}$ [nm] ( $\epsilon \times 10^{-3}$ M <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Lambda_{\text{em}}$ [nm]			$\Phi_{\text{PL}}$		$\tau$ [μm] <sup>b</sup>
		톨루エン (298K) <sup>b</sup>	톨루엔 (77K) <sup>b</sup>	THF (298K)	톨루엔 <sup>c, e</sup>	THF <sup>c, e</sup>	
실시예 1	415(3.7), 472(2.9)	526	517	531	0.24	<0.01	1.19
실시예 2	405(4.3), 455(2.8)	502	490	504	0.96	0.37	1.32
비교예 1	412(4.2), 465(3.2)	516	504	519	0.77	0.77	1.48
비교예 2	416(3.6), 473(2.4)	529	521	534	0.47	<0.01	1.88
비교예 3	407(3.9), 456(2.8)	503	492	506	0.83	0.011	1.22

[0155] 상기 표 1에 기재된 부호를 다음과 같다:

[0156] a - 탈기된 디클로로메탄( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )에서 측정함

[0157] b - 실시예 1 및 비교예 2의 농도:  $5.0 \times 10^{-6}$  M이고,

[0158] 실시예 2 및 비교예 3의 농도:  $2.0 \times 10^{-6}$  M임.

[0159] c - 실시예 1 및 비교예 2의 농도:  $5.0 \times 10^{-5}$  M이고,

[0160] 실시예 2 및 비교예 3의 농도:  $1.0 \times 10^{-5}$  M임.

[0161] d - *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>의 양자 효율 [ $\Phi_{PL} = 0.97$ ]을 기준치로 하여 하기 수학식 1에 따라 측정함:

### 수학식 1

$$\phi_s = \phi_r \left( \frac{\eta_s^2 A_r I_s}{\eta_r^2 A_s I_r} \right)$$

[0162] 상기 식에서,  $\Phi$ : 양자 효율,  $\eta$ : 용매의 굴절률,  $A$ : 여기 파장에서의 흡광도,  $I$ : 발광 스펙트럼 아래 적분 면적,  $s$ ,  $r$ : 시편과 기준치를 의미한다.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 의  $\eta$  값은 1.424이고, 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의  $\eta$  값은 1.346이다.

[0163] 도 4(a)를 살펴보면, 링커인 알킬렌기로 카보레인이 고정된 실시예 1 및 2의 인광 화합물은 저 에너지 밴드가 스핀 허용 MLCT(metal to ligand charge transfer)에서 기인하여 낮은 에너지의 흡광 밴드를 갖는 것으로 나타났다. 구체적으로, 실시예 1의 인광 화합물은 405~416 nm 영역에서 강한 흡광 밴드를 나타냈으며, 실시예 2의 인광 화합물은 455~473 nm 영역에서 강한 흡광 밴드를 나타냈다. 이러한 양상은 카보레인이 링커로 고정되지 않은 비교예 2 및 3의 인광 화합물에서도 확인할 수 있으나, 그 정도는 약한 것을 알 수 있다. 또한 카보레인이 페닐 고리의 4번 위치에 치환된 실시예 1 및 비교예 2의 인광 화합물은 카보레인을 치환기로 포함하지 않는 비교예 1의 인광 화합물과 대비하여 적색 시프트되는 반면, 카보레인이 페닐 고리의 5번 위치에 치환된 실시예 2 및 비교예 3의 인광 화합물은 청색 시프트되는 것으로 확인되었다. 이는 페닐 고리의 4번 위치에 대한 카보레인 치환이 여기 상태 에너지를 낮추는 반면에, 5번 위치에 대한 치환은 여기 상태 에너지를 높인다는 것을 의미한다. 이러한 경향은 도 4(b)에 나타낸 인광 화합물의 발광 스펙트럼에서도 확인할 수 있다. 구체적으로, 용매로 툴루엔을 사용한 경우, 실시예 1의 인광 화합물은 526 nm 중심에서 적색 시프트된 발광 밴드를 나타낸 반면에, 실시예 2의 인광 화합물은 502 nm에서 청색 시프트된 밴드를 나타냈으며, 발광수명은 각각 1.19  $\mu\text{s}$  및 1.32  $\mu\text{s}$ 이었다.

[0164] 또한, 도 5(a)를 살펴보면, 실시예 1 및 2와 비교예 2 및 3의 인광 화합물은 298K에서 녹색광을 방출하였으며, 페닐 고리의 4번 위치에 카보레인이 치환된 실시예 1 및 비교예 2의 인광 화합물과 대비하여 페닐 고리의 5번 위치에 카보레인이 치환된 실시예 2 및 비교예 3의 인광 화합물이 양자 효율이 높은 것으로 나타났다. 특히, 실시예 2의 인광 화합물의 양자효율 ( $\Phi_{PL}$ )은 약  $0.96 \pm 0.05$ 로, 카보레인이 도입되지 않은 비교예 1의 인광 화합물과 페닐 고리의 5번 위치에 도입되거나 알킬렌기로 고정되지 않은 비교예 3의 인광 화합물의 양자 효율 보다 각각 약 0.13 및 0.19 높은 것으로 나타났다. 이에 반해, 페닐 고리의 4번 위치에 알킬렌기로 고정된 카보레인을 치환한 실시예 1의 인광 화합물은 페닐 고리의 4번 위치에 알킬렌기로 고정되지 않은 카보레인이 치환된 비교예 2의 인광 화합물과 대비하여 양자 효율이 약 0.33 낮은 것으로 나타났다. 이는 페닐 고리에 치환된 카보레인의 회전을 억제하는 것이 인광 화합물의 양자 효율을 증감시킬 수 있으며 이때의 양자 효율 증감은 회전이 억제된 카보레인의 치환 위치에 따라 결정됨을 나타낸다.

[0165] 나아가, 도 5(b)를 참조하면 실시예 2의 인광 화합물은 극성 용매인 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)에서의 양자 효율이 약  $0.37 \pm 0.02$ 인 것으로 확인되어 카보레인이 링커로 고정되지 않은 비교예 3의 인광 화합물 ( $\Phi_{PL} = 0.011 \pm 0.001$ )과 대비하여 약 30 배 이상의 높은 양자 효율을 갖는 것으로 확인되었다. 이는 페닐 고

리의 5번 위치에 고정된 카보레인이 도입된 구조의 인광 화합물이 비발광성 감쇠(nonradiative decay)를 감소시키는 효과가 높음을 의미한다.

### [0167] 실험예 2. 인광 화합물의 전기적 특성 평가

본 발명에 따른 인광 화합물을 발광층에 포함하는 유기 발광 소자의 전기적 특성을 평가하는 실험을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

**표 2**

	$E_{\text{OX}}/\text{V}^{\text{c}}$ $[\text{DE}_p/\text{mV}]^{\text{a}, \text{b}}$	$E_{\text{red}}/\text{V}^{\text{c}}$ $[\text{DE}_p/\text{mV}]^{\text{a}, \text{c}}$
실시예 1	0.58	-1.95 <sup>f</sup>
실시예 2	0.54	-2.10 <sup>f</sup>
비교예 1 <sup>e</sup>	0.41	-2.60
비교예 2 <sup>d</sup>	0.51	-1.99 <sup>f</sup>
비교예 3 <sup>d</sup>	0.55	-2.09 <sup>f</sup>

[0170] 상기 표 2에 기재된 부호를 다음과 같다:

[0171] - a:  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  산화환원쌍(redox couple)을 기준치로 하여 디메틸포름아마이드(DMF) 하에서(1 mM, 스캔 속도 =100~200 mV/s) 측정함

[0172] - b: 가역 산화 조건에서 측정함( $E_{1/2}$ )

[0173] - c: 준가역 환원 조건에서 측정함

[0174] - d: 비특허문헌 2에 따라 측정함

[0175] - e: 비특허문헌 3에 따라 측정함

[0176] - f: 환원개시전위(reduction onset potential)에서 측정함

[0177] 상기 표 2를 살펴보면, 실시예 1과 실시예 2의 인광 화합물은 0.58V와 0.54V에서 가역 산화를 거친다. 이러한 산화 전위는 비교예 1의 인광 화합물과 대비하여 음극으로 시프트되며, 이는 카보레인의 유도 효과에 의한 HOMO의 효과적인 안정화에 의해 실시예 1과 실시예 2에 따른 인광 화합물의 HOMO가 비교예 1에 따른 인광 화합물과 대비하여 에너지가 낮다는 것을 의미한다. 반면, 실시예 1과 실시예 2의 인광 화합물은 화학적으로 가역적이나 전기화학적으로는 준가역적인 환원 과정을 나타낸다. 페닐 고리에 치환된 카보레인은 일반적으로 실시예 1과 실시예 2에서 관찰된 것과 유사한 환원 과정을 거치며, 이러한 환원 특성은 퍼리딘의 환원에 카보레인이 관여하도록 할 수 있다. 즉, 카보레인은 LUMO 준위에 영향을 미칠 수 있으며, 이러한 실시예 1과 실시예 2 인광 화합물의 환원 거동은 카보레인의 강한 유도 전자 당김 효과, 및 LUMO 비편재에 대한 카보레인의 참여와 관련되는 것을 확인할 수 있다.

### [0178] 실험예 3. 인광 화합물의 구조에 따른 인광 효율 평가

[0179] 본 발명에 따른 인광 화합물의 구조에 따른 인광 효율을 평가하기 위하여, 실시예 1 및 2와 비교예 2 및 3에 따른 인광 화합물들의 바닥 상태(ground state,  $S_0$ )와 가장 낮은 삼중항 여기 상태(lower triplet excited state,  $T_1$ )를 TD-DFT 계산을 통하여 최적화하였으며, 최적화된 인광 화합물들의 카보레인 회전에 따른 바닥 상태( $S_0$ )와 여기 상태( $T_1$ )의 카보레인 C-C 결합길이 평균 편차( $\Delta(\text{C-C})_{T_1-S_0}$ )를 도출하였다. 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[0180] 도 6을 살펴보면, 먼저, 실시예 1 및 2의 인광 화합물들은 카보레인이 링커로 고정되어 회전이 불가능하므로 형태구조가 하나인데 반해 비교예 2 및 3은 카보레인의 회전이 가능하므로 카보레인의 메틸기 위치에 따라 I-I, I-O 및 O-O의 3가지 형태 구조를 갖는 것으로 확인되었으며, 각 형태 구조는 유사한 분자 오비탈 에너지를 갖는 것으로 나타났다[I: 메틸기가 카보레인의 안쪽에 위치, O: 메틸기가 카보레인의 바깥쪽에 위치].

[0181]

또한, 페닐 고리의 4번 위치에 카보레인을 도입한 구조를 갖는 실시예 1 및 비교예 2의 인광 화합물은 형태 구조에 상관없이 카보레인의 C-C 결합길이가 약  $0.30 \pm 0.015$  Å 이상의 평균 편차를 갖는 것으로 나타났다. 반면, 페닐 고리의 5번 위치에 카보레인을 도입한 구조를 갖는 실시예 2 및 비교예 3의 인광 화합물은 가장 낮은 삼중 항 여기 상태( $T_1$ )에서 카보레인이 LUMO 준위에 미치는 영향이 적으므로 형태 구조에 상관없이 카보레인의 C-C 결합길이가 약  $0.01 \pm 0.005$  Å 이하의 평균 편차를 갖는 것으로 나타났다. 이러한 차이는 페닐 고리의 5번 위치에 카보레인이 도입된 실시예 2 및 비교예 3의 인광 화합물이 여기 상태( $T_1$ )에서 인광을 방출하기 위한 구조적 안정성이 높음을 의미한다. 이와 더불어, 비교예 3의 인광 화합물은 카보레인의 회전에 의해 0.00 내지 0.03 Å의 C-C 결합길이 평균 편차를 갖는 것으로 나타났다. 이러한 여기 상태( $T_1$ )에서의 평균 편차 변화는 THF와 같은 극성 용매에서 낮은 양자 효율을 가질 수 있음을 나타낸다.

## 도면

### 도면1

음극	150
제2 전하 수송층	140
발광층	130
제1 전하 수송층	120
양극	110

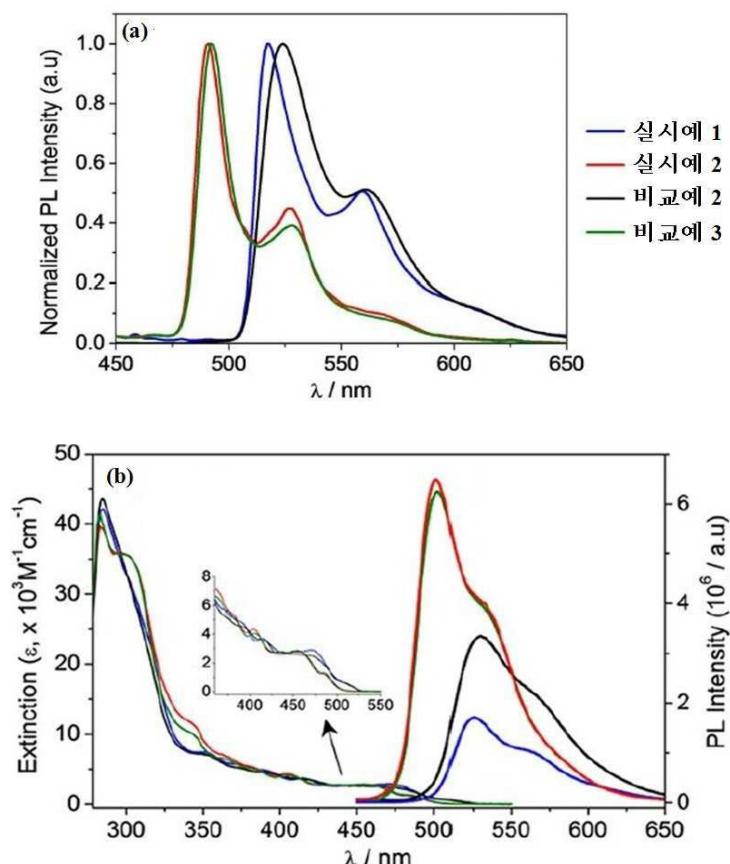
### 도면2

음극	150
전자 주입층	142
전자 수송층	141
발광층	130
정공 수송층	122
정공 주입층	121
양극	110

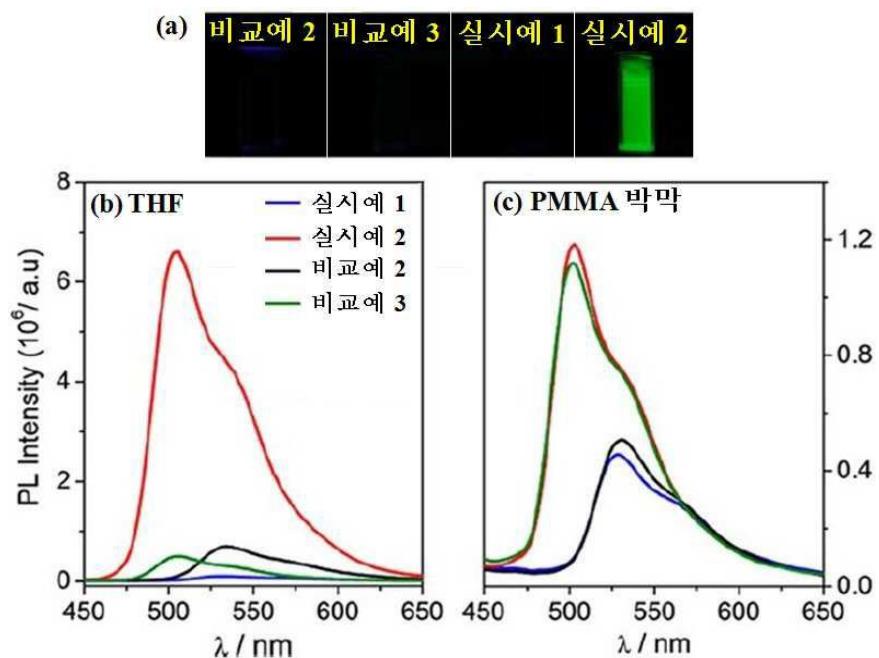
## 도면3

음극	150
전자 주입층	142
전자 수송층	141
정공 차단층	160
발광층	130
전자 차단층	170
정공 수송층	122
정공 주입층	121
양극	110

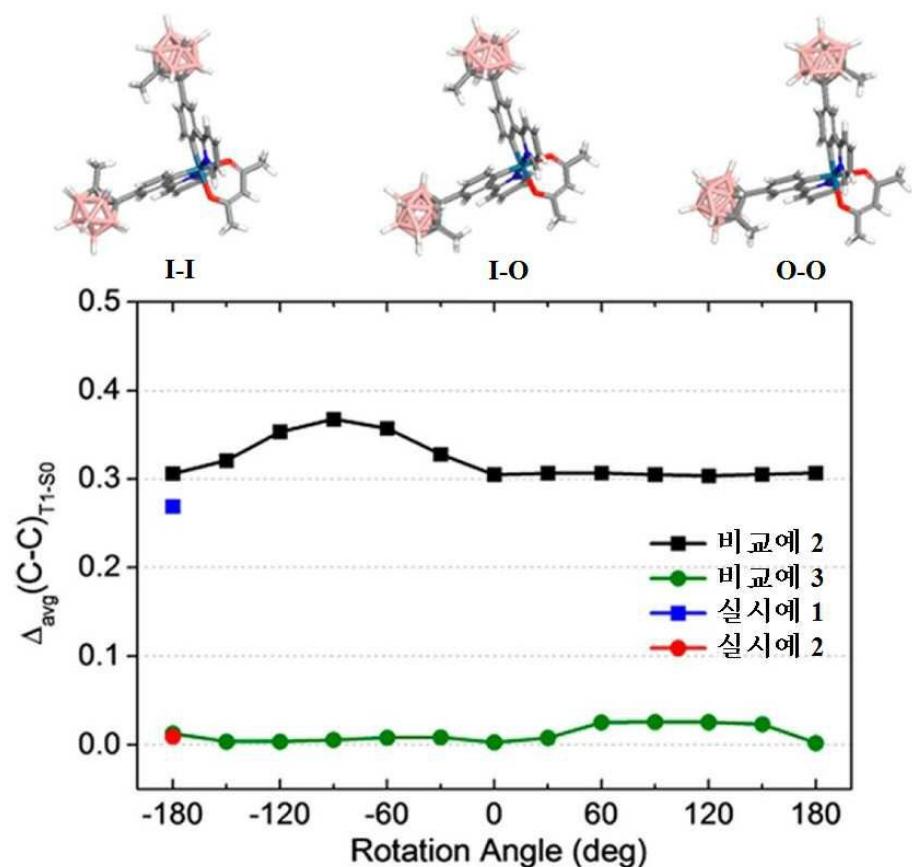
## 도면4



## 도면5



## 도면6



专利名称(译)	标题 : 含有固定碳硼烷的磷光化合物和使用其的有机发光装置		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020170006658A</a>	公开(公告)日	2017-01-18
申请号	KR1020150097618	申请日	2015-07-09
[标]申请(专利权)人(译)	蔚山UNIV发现IND合作		
申请(专利权)人(译)	蔚山大学学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	蔚山大学学术合作		
[标]发明人	LEE MIN HYUNG 이민형	LEE YOUNG HOON 이영훈	
发明人	이민형 이영훈		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07F15/0033 H01L51/50 H01L51/5012 C09K2211/185 C09K2211/1029		
其他公开文献	KR101739189B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

磷光化合物和使用其的有机发光装置技术领域本发明涉及磷光化合物和使用其的有机发光装置。根据本发明，磷光化合物具有将碳硼烷酸引入到具有铱(Ir)作为中心金属元素的杂配配合物的规定位置的结构，其中碳硼烷酸通过连接基固定。因此，可以实现有机发光器件的高色纯度，高效率和长寿命特性.COPYRIGHT KIPO 2017

