



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월10일

(11) 등록번호 10-1567890

(24) 등록일자 2015년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0031365

(22) 출원일자 2014년03월18일

심사청구일자 2014년03월18일

(65) 공개번호 10-2015-0108514

(43) 공개일자 2015년09월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060016087 A

JP2006086482 A

JP2008109085 A

KR1020100066463 A

(73) 특허권자

주식회사 네페스

충청북도 음성군 삼성면 금일로965번길 105

(72) 발명자

허현수

충북 청원군 오창읍 오창중앙로 32, 208동 104호
(중앙하이츠아파트)

이다해

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 5 항

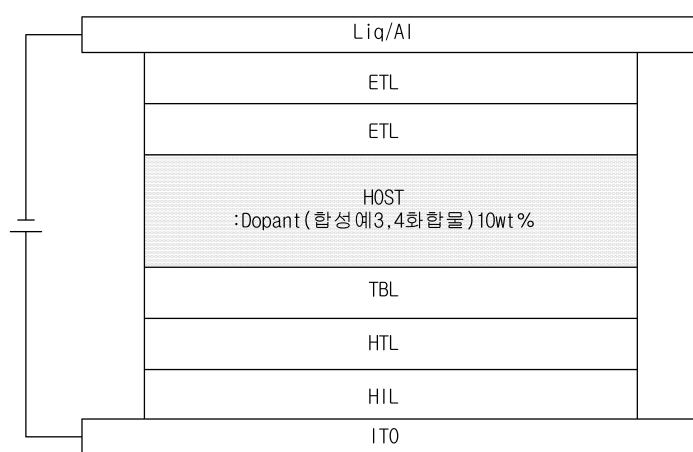
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 이리듐 발광 화합물 및 이를 채용한 유기발광 소자

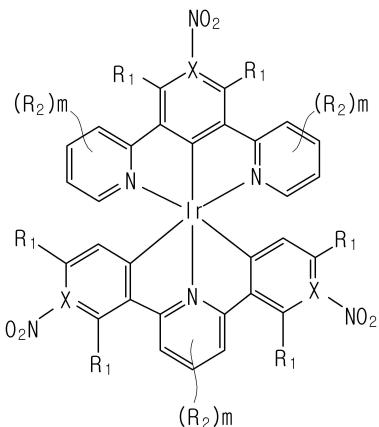
(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 발광 화합물에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4

실시예2_소자구조

화학식 1

상기 화학식 1에서,

R_1 은 수소(H), 할로겐(F, Cl, Br, I), 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF₃), 니트로(NO₂), 카복실산(COOH), 에스테르(COOR), 포스핀옥사이드(POR₂), 아지드(N₃)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이며, R_2 은 수소(H), C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 및 C₃-C₁₂ 시클로알킬, 아미노기(NH₂), 디알킬아미노기(NR₂), 모노알킬아미노기(NHR), 히드록시기(OH) 및 알콕시기(OR)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이며, m 은 1 내지 4의 정수이다. X는 탄소(C) 및 질소(N)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이며, X가 질소(N)인 경우 X와 직접 결합하는 니트로(NO₂)는 존재하지 않는다.

(72) 발명자

이용우

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

신수경

인천 부평구 이규보로 5-5, (십정동)

장성철

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10042682

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가원

연구사업명 소재부품 투자자연계형기술개발 사업

연구과제명 고효율 디스플레이를 위한 AMOLED 청색인광용 전자수송층 유기소재 개발

기여율 1/1

주관기관 (주)네페스

연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31

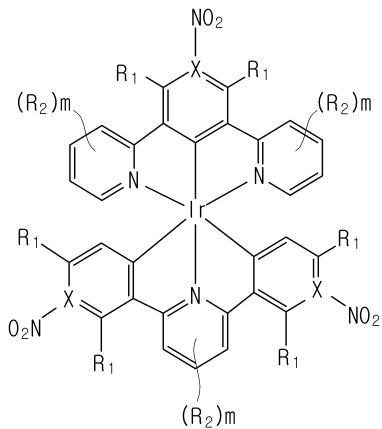
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 별광 화합물:

화학식 1



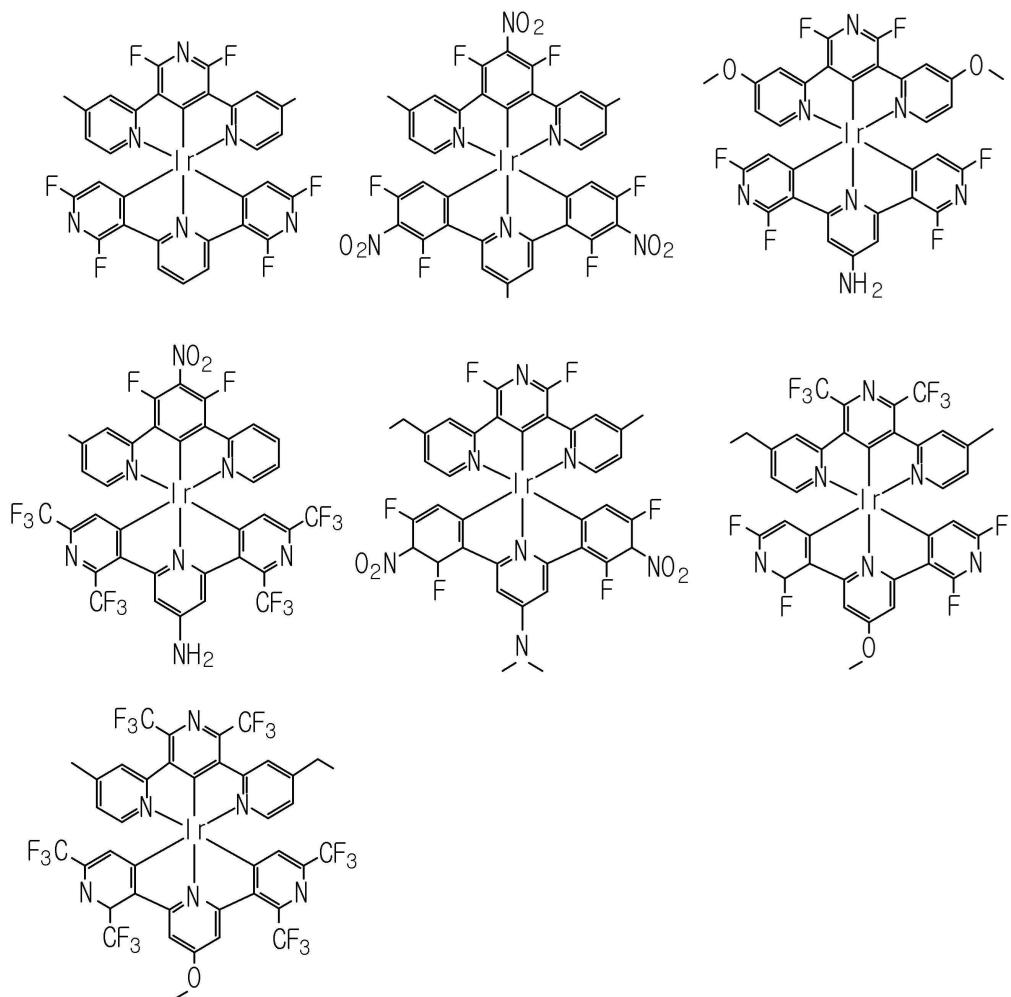
상기 화학식 1에서,

R₁은 F, Cl, Br, I, 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF₃), 니트로(NO₂), 카복실산(COOH), 아지드(N₃)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이며, R₂은 수소(H), C₁–C₆ 알킬, C₆–C₁₂ 아릴 및 C₃–C₁₂ 시클로알킬, 아미노기(NH₂), 디메틸아미노기(N(CH₃)₂) 및 메톡시기(OCH₃)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이며, m은 1 내지 4의 정수이다. X는 탄소(C) 및 질소(N)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이며, X가 질소(N)인 경우 X와 직접 결합하는 니트로(NO₂)는 존재하지 않는다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이리듐 발광 화합물은 하기 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 이리듐 발광 화합물.



청구항 3

한 쌍의 전극;

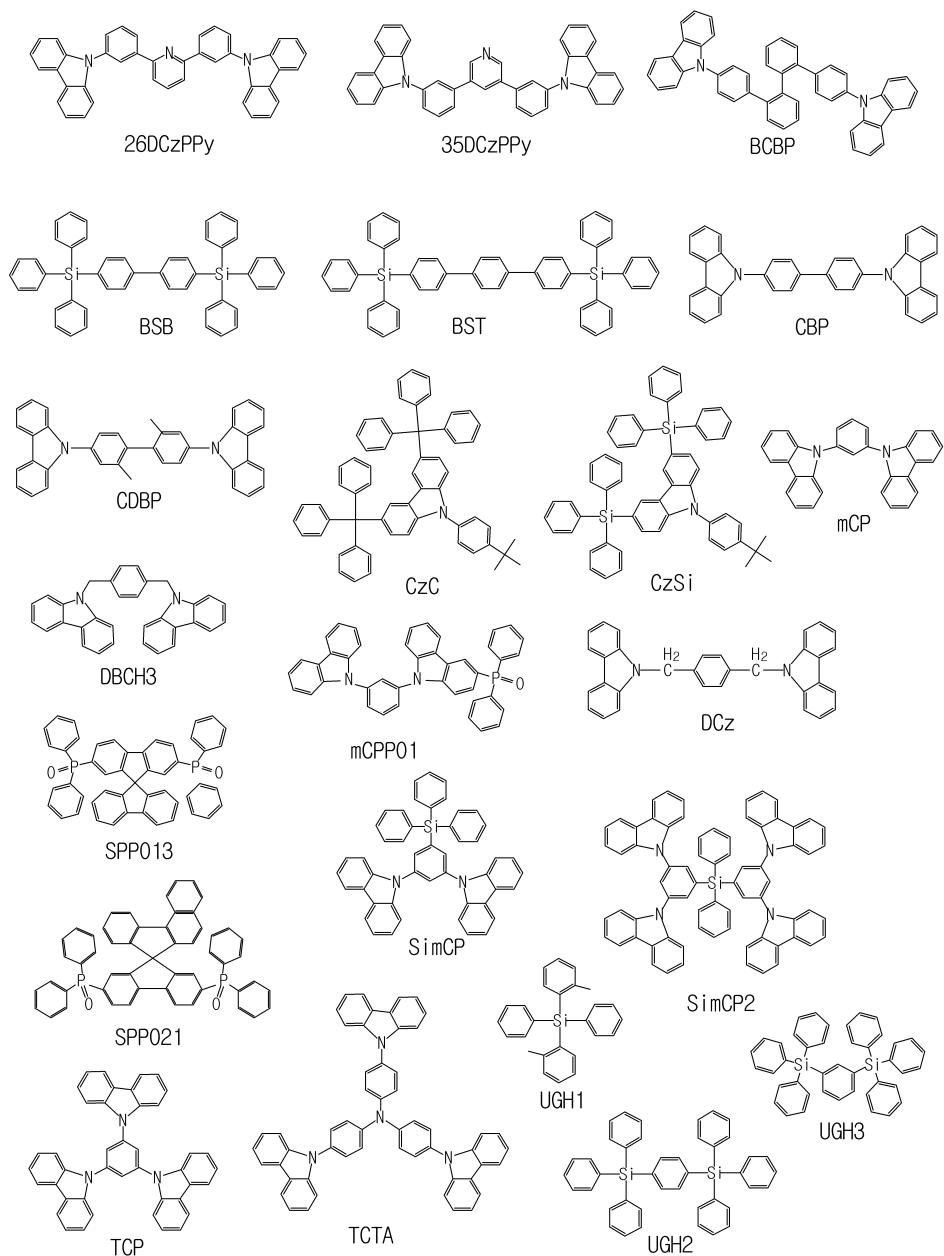
상기 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고,

상기 유기막은 제1항 또는 제2항의 이리듐 발광 화합물과 청색 발광용 호스트를 포함하는 유기발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 청색 발광용 호스트는 하기 구조식을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 유기발광 소자.



청구항 5

제4항에 있어서,

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 화합물과 이를 이용한 유기발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이리듐을 포함하는 청색 발광 화합물과 이를 채용한 유기발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

유기 발광 소자로서의 인광계 발광물질에 관한 기술분야에서 오랫동안 추구된 목표는 여러 과장에서 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 예기상태에서의 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. Lamansky, 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. Lamansky, et. al., J. Appl. Phys. 92, pp. 1570-1575, 1992).

[0004]

이러한 리간드의 변화에 의한 효율이 우수한 청색 발광의 실현은 유기 인광 발광소자 분야에 있어 매우 중요한 과제이다. 4,6-Difluorophenyl pyridine (dfppy) 리간드를 포함하고 있는 이리듐 착화합물 Ir(dfppy)₂(pic), Firpic 및 Ir(dfppy)(pz₂Bpz₂), Fir6은 청색 인광 발광 화합물로 잘 알려져 있는 대표적 화합물이다. 이에 대한 청색 인광 재료에 대한 원천 특허로 미국공개특허 제6939624B2호에서는 dfppy 리간드가 포함되어 있는 다양한 청색 이리듐 발광 화합물을 미국 Universal Display Corporation(UDC), Southern California 대학의 Thompson 교수와 Princeton 대학의 Forrest 교수가 공동 출원하였다. 이들이 출원한 청색 인광 소자의 특허 기술은 466 ~ 480 nm 과장 영역에서 발광 및 대표적으로 색좌표 (0.16, 0.29) 및 0.1 mA/cm² 기준에서 발광효율 6.3 lm/W 특성을 가진다.

[0005]

그러나, 상기 청색 발광 화합물은 색순도 및 발광 효율이 상대적으로 낮다는 문제가 있었다. 뿐만 아니라 열중량 분석(TGA) 원천특허 화합물의 경우 Firpic은 270°C, Fir6은 280°C 근처에서 0.5% 중량 감소를 보였다. 유기 발광소재의 경우 매우 높은 열안정성이 요구 되는 이유는 소자 구동 시 발생하는 열로 인하여 열분해 현상을 촉진 시켜, 결과적으로 전극과 유기층의 박막 분리나 변형을 초래하여 소자의 수명 및 성능을 저하시키기 때문이다. 따라서 열에 대한 안정성을 개선하기 위한 구조를 가지는 화합물의 개발 및 이를 이용한 유기 소자의 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006]

(특허문헌 0001) 미국공개특허 제7999103B2호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

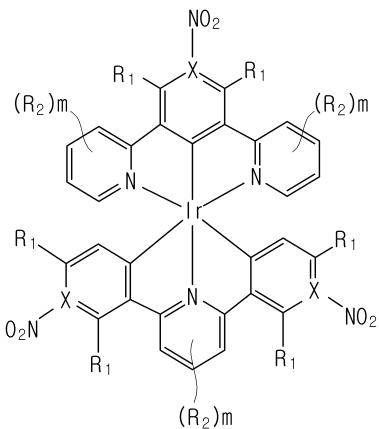
본 발명은 색순도, 발광 특성 및 열안정성이 개선된 청색 인광 발광 화합물과 이를 채용한 청색 인광 발광 소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008]

본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 발광 화합물을 제공할 수 있다.

[0009]

화학식 1

[0010]

[0011]

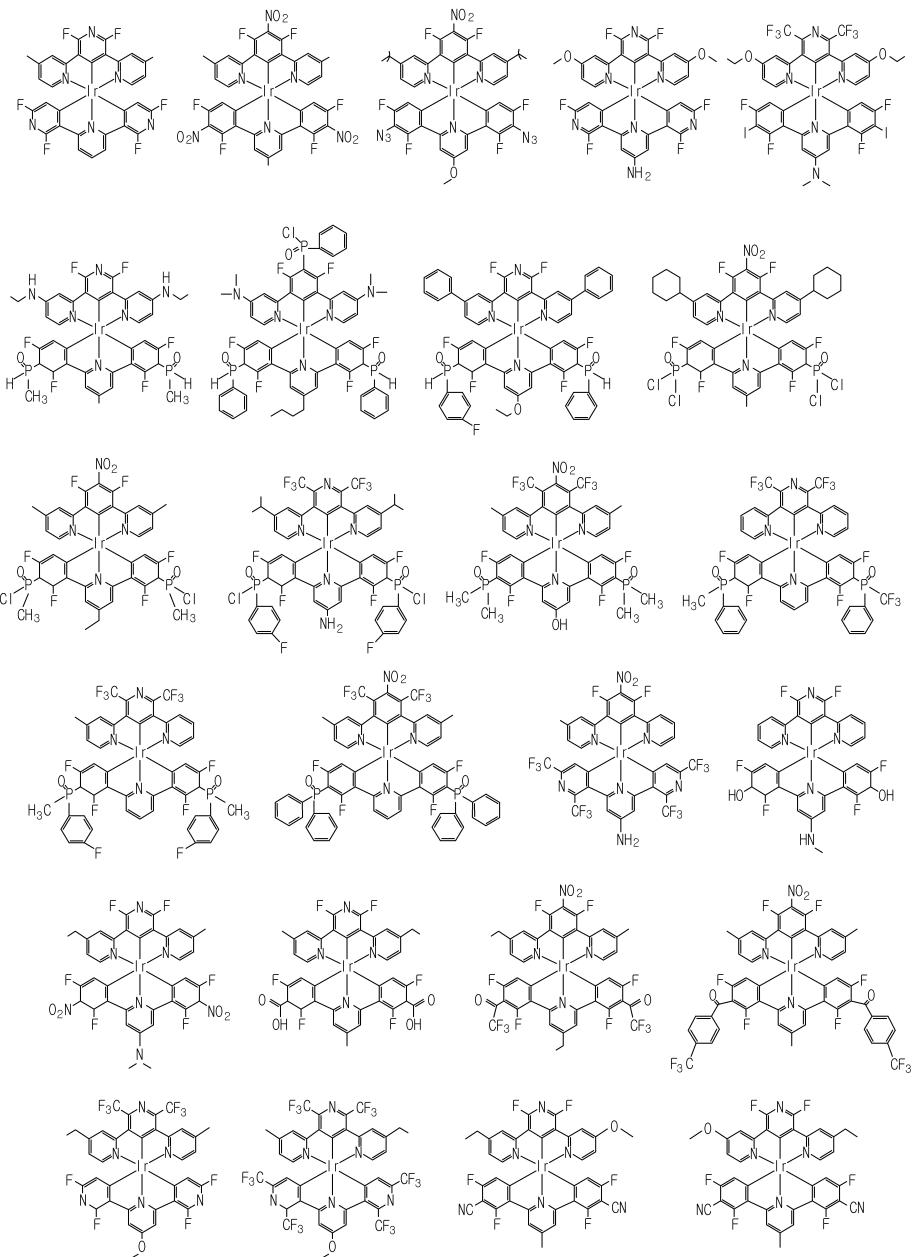
상기 화학식 1에서,

[0012]

R_1 은 수소(H), 할로젠(F, Cl, Br, I), 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF_3), 니트로(NO_2), 카복실산(COOH), 에스테르(COOR), 포스핀옥사이드(POR₂), 아지드(N_3)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이며, R_2 은 수소(H), 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) 및 알콕시기(OR)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이며, m 은 1 내지 4의 정수이다. X는 탄소(C) 및 질소(N)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이며, X가 질소(N)인 경우 X와 직접 결합하는 니트로(NO_2)는 존재하지 않는다.

[0013]

또한, 상기 이리듐 발광 화합물을 하기 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 이리듐 발광 화합물을 제공할 수 있다.

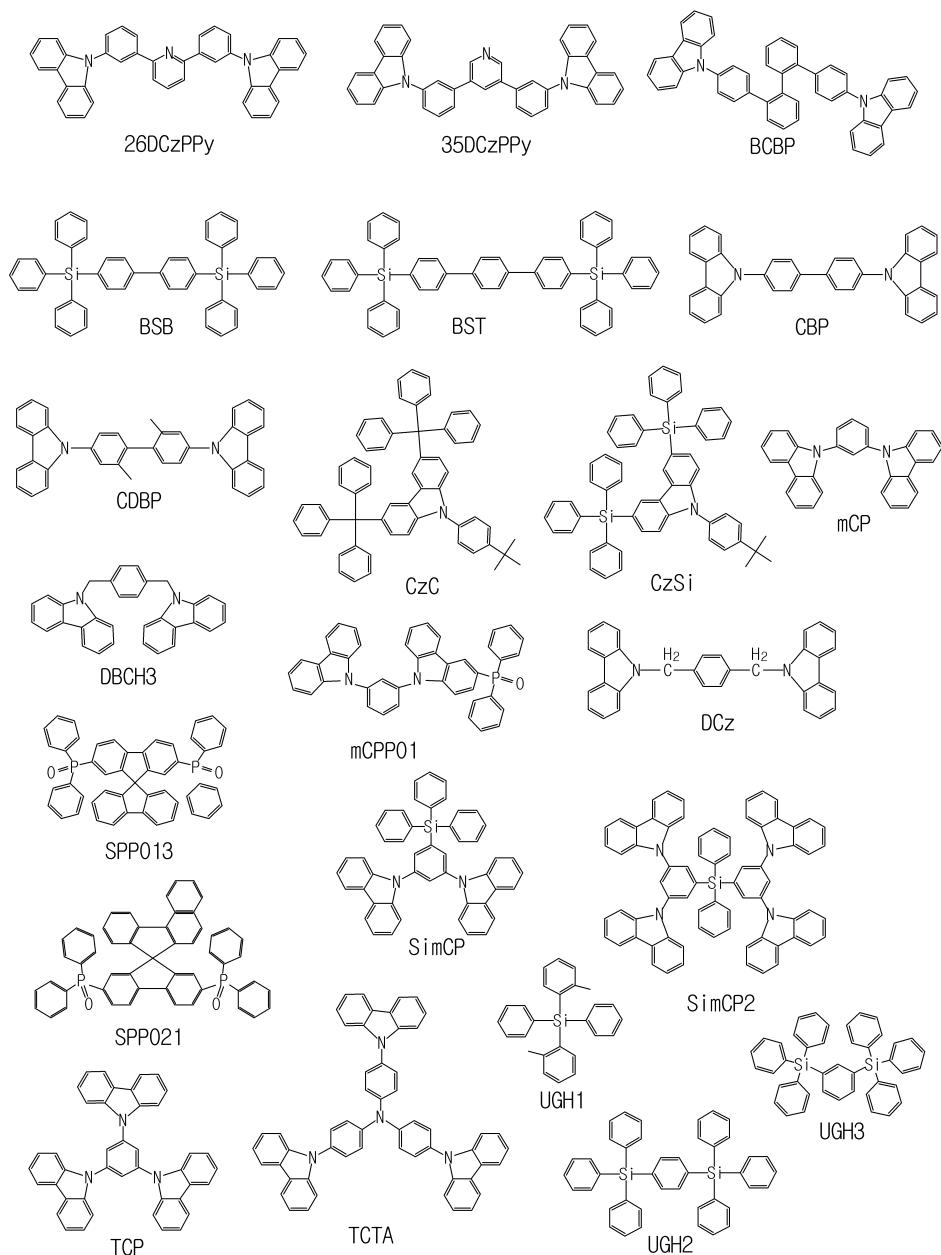


[0014]

또한, 본 발명의 일 측면은 상기 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고, 상기 유기막은 본 발명의 일 측면에 의한 이리듐 발광 화합물과 청색 발광용 호스트를 포함하는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

[0015]

또한, 상기 청색 발광용 호스트는 하기 구조식을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 유기발광 소자를 제공할 수 있다.



[0017]

또한, 상기 청색 발광용 호스트는 상기 이리듐 발광 화합물 대비 60 내지 99 중량% 혼합된 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0019]

본 발명의 일 측면에 따른 이리듐 발광 화합물 및 이를 발광 재료로 채용하고 있는 청색 유기발광 소자에 의하면, 색좌표 및 발광 효율이 개선된 청색 인광 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020]

도 1은 (1,3-디플루오로-2-피리딜-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠) (2,6-디(3,5-디플루오로-4-피리딜)피리딘)이리듐(III) ($1,3\text{-difluoro-2-pyridyl-4,6-di(4-methylpyridine)benzene}(2,6\text{-di(3,5-difluoro-4-pyridyl)pyridine})\text{iridium(III)}$)의 수소 핵자기공명분광 자료이다.

도 2은 (1,3-디플루오로-2-피리딜-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠) (2,6-디(3,5-디플루오로-4-피리딜)피리딘)이리듐(III) ($1,3\text{-difluoro-2-pyridyl-4,6-di(4-methylpyridine)benzene}(2,6\text{-di(3,5-difluoro-4-pyridyl)pyridine})\text{iridium(III)}$)의 수소 핵자기공명분광 자료이다.

pyridyl)pyridine))iridium(III) 와 (1,3-디플루오로-2-니트로-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠) (2,6-디(3,5-디플루오로-4-니트로)피리딘)이리듐(III) ((1,3-difluoro-2-nitro-4,6-di(4-methylpyridine)benzene)(2,6-di(3,5-difluoro-4-nitro)pyridine))iridium(III) 발광 화합물의 용액상태에서 상온의 광학발광을 나타낸 그래프이다.

도 3는 실시예 3에서 분석한 (1,3-디플루오로-2-피리딜-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠) (2,6-디(3,5-디플루오로-4-피리딜)피리딘)이리듐(III) ((1,3-difluoro-2-pyridyl-4,6-di(4-methylpyridine)benzene)(2,6-di(3,5-difluoro-4-pyridyl)pyridine))iridium(III) 발광 화합물의 열중량분석(TGA)을 분석한 그래프이다.

도 4은 본 발명의 일 측면에 의한 이리듐 발광 화합물을 이용하여 실시예 2에서 제작된 OLED 디바이스 소자 구조를 나타내었다.

도 5은 본 발명의 일 측면에 의한 이리듐 발광 화합물을 이용하여 실시예 2에서 제작된 소자의 I-V-L 특성 커브이다.

도 6은 본 발명의 일 측면에 의한 이리듐 발광 화합물을 이용하여 실시예 2에서 제작된 소자의 전류밀도-발광 효율 특성을 나타내는 그래프이다.

도 7는 본 발명의 일 측면에 의한 이리듐 발광 화합물을 이용하여 실시예 2에서 제작된 소자의 EL 스펙트럼 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

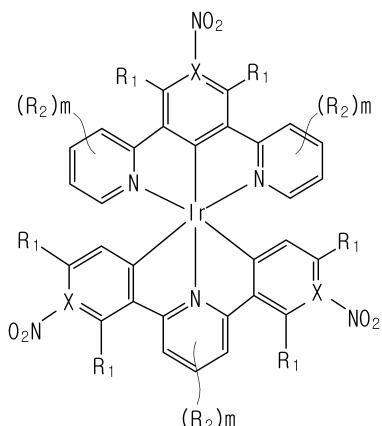
[0021]

본 발명의 일 측면에 따른 이리듐 발광 화합물은 기존의 두 자리 N^C 페닐피리딘 리간드 3개 혹은 두 자리 N^C 페닐피리딘 리간드 2개와 보조리간드 1개 대신에 N^C^N 타입의 세 자리 리간드 1개와 C^N^C 타입의 세 자리 리간드를 도입하여 퀄레이트 효과로 인한 열적 안정성을 도모하였다. 이러한 세 자리 리간드를 도입하여 이리듐 발광 화합물을 합성한다면 구조적으로 단일 이성질체를 얻을 수 있다는 장점이 있을 뿐만 아니라, 페닐리간드의 3'번 위치에 강한 전자끌개 치환기인 피리딜(pyridyl) 그룹 및 니트로(NO_2) 등의 치환기의 도입에 의해 리간드의 LUMO 에너지 벤드캡을 증가시켜 기존의 발광 화합물보다 더 청색에서 발광이 가능하도록 하였다.

[0022]

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

화학식 1



[0023]

상기 화학식 1에서, R_1 은 전자끌개 역할을 하는 치환기가 올 수 있으며, 이로 인해 리간드의 LUMO 에너지 벤드캡을 증가시키는 효과를 가져올 수 있다. R_1 의 종류로는 특별히 한정이 있는 것은 아니라, 수소(H), 할로겐(F, Cl, Br, I), 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF_3), 니트로(NO_2), 카복실산($COOH$), 에스테르($COOR$), 포스핀옥사이드(POR_2) 및 아지드(N_3)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0025]

또한, R_2 는 피리딘 리간드에 공유결합을 하는 그룹으로서, 그 종류에 특별한 한정이 있는 것은 아니라, 수소

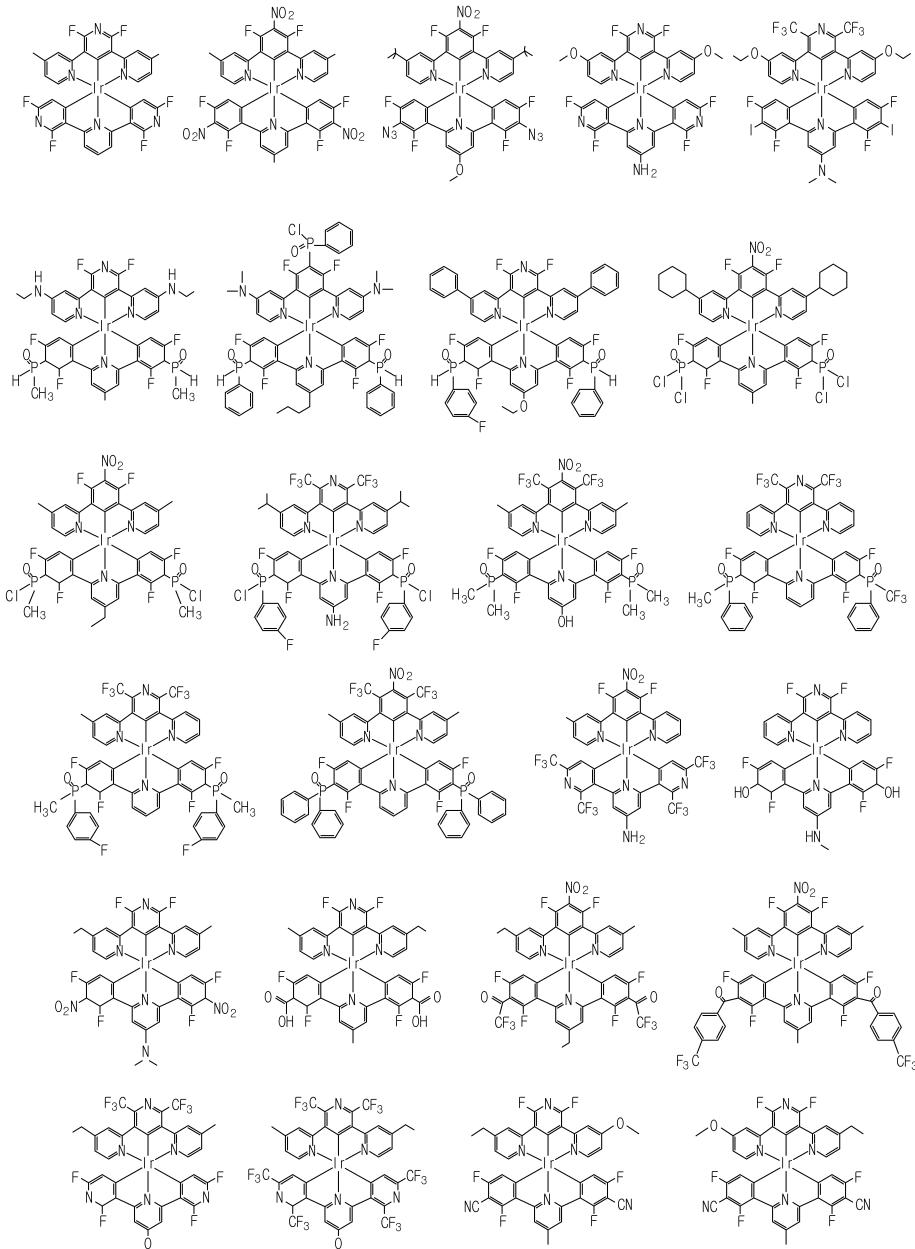
(H), C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 및 C₃-C₁₂ 시클로알킬, 아미노기(NH₂), 디알킬아미노기(NR₂), 모노알킬아미노기(NHR), 헤드록시기(OH) 및 알콕시기(OR)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 상기 R₂는 1 내지 4개로 구성될 수 있다.

[0026]

또한, X는 탄소(C) 및 질소(N)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, X가 질소(N)인 경우 고리를 형성하는 결합을 제외하고는 비공유 전자쌍만 존재할 수 있기 때문에 X와 직접 결합하는 니트로(NO₂)기는 존재하지 않을 수 있다.

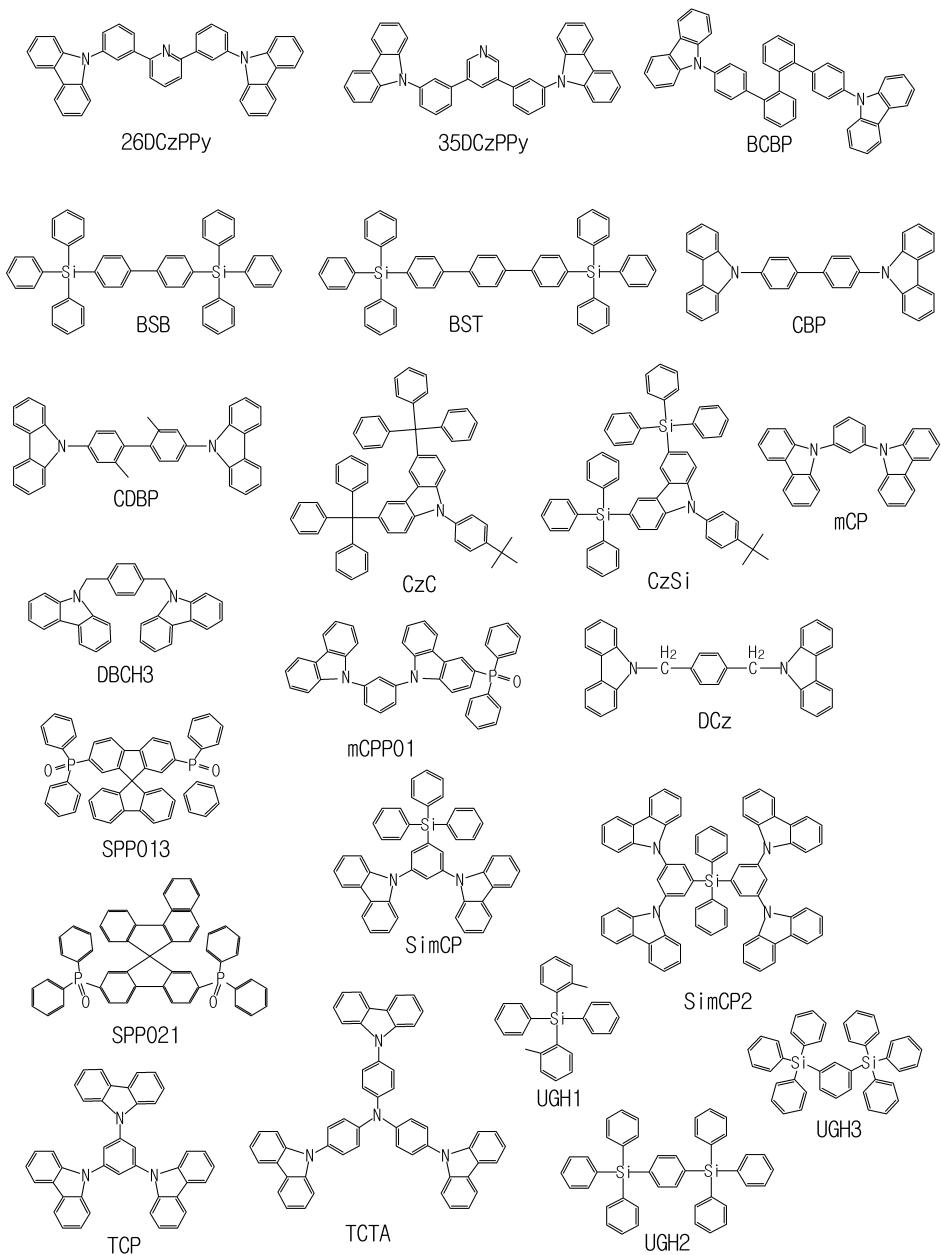
[0027]

상기 화학식 1의 구체적인 화합물로는 하기의 화합물들을 포함할 수 있다.



[0028]

본 발명의 일 측면에 따른 상기 화학식 1의 이리듐 발광 화합물은 자체 또는 청색 발광용 호스트와 함께 사용되면 청색 발광 재료로서 발광 효율이 우수하며, 유기발광 소자의 발색재료로서 유용하다. 청색 발광용 호스트는 이리듐 발광 화합물과 더불어 청색 빛을 보다 효율적으로 발광하도록 한다. 청색 발광용 호스트는 하기 화학식들을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.



[0030]

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

[0032]

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 발광 화합물 하나 혹은 둘 사이의 혼합물을 포함하고 있는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

[0033]

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

[0034]

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(SnO_2), 산화아연(ZnO), 산화인듐아연(ITO), 산화안티몬주석(ATO) 등을 사용할 수 있다.

[0035]

상기 애노드 전극 상부에 정공 수송층 형성용 물질을 진공 증착 또는 스판 코팅하여 정공수송층을 형성할 수 있

다. 이 정공 수송층 상부에 이리듐 발광 화합물을 전공증착 하여 발광층을 형성할 수 있다.

[0036] 상기 정공 수송층 물질으로는 특별한 한정이 있는 것은 아니나, 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 (BPAPP), 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'-테드라-나프탈렌일-벤지딘 (α -TNB) 등이 사용될 수 있다.

[0037] 상기 발광층 상부에 캐소드 형성용 금속을 전공 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.

[0038] 상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 정공 장벽층 및 전자 수송층을 형성하기도 한다. 이 정공 장벽층 및 전자수송층은 통상적인 정공 장벽층 전자수송층 형성용 물질을 사용할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광 소자는 애노드, 정공 전달층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드 중에서 선택된 2개의 층사이에 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.

[0040] 상기 정공 주입층 형성물질로는 특별한 한정이 있는 것은 아니나, 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4" -트리스(3-에틸페닐페닐아미노)트리페닐아민-(4, 4', 4" -tris(3-ethylphenylphenylamino)triphenylamine, m-MTDATA), 4,4',4" -트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)-N-트리페닐아민(4,4',4" -tris(N-(1-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine, 1-TNATA), 4,4',4" -트리스[2-나프틸(페닐)아미노]-트리페닐아민 (4, 4,4',4" -tris[2-naphthyl(phenyl)amino]-triphenylamine, 2T-NATA), 디페라지노[2,3-f:2',3'-h]키독살린-2,3,6,7,10,11-헥사카보나이트릴(Dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile HAT-CN), N,N'-디페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디토릴-아미노)페닐]벤지딘(N,N'-diphenyl-N,N'-di-[4-(N,N-ditolyl-amino)phenyl]-benzidine, NTNBP) 및 N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘(N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidine, MeO-TPD)을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나가 사용될 수 있다.

[0041] 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.

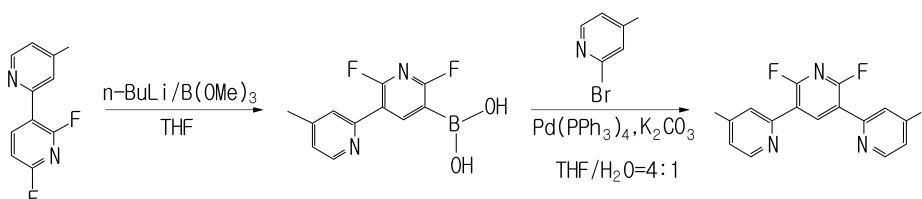
[0042] 다음은 본 발명의 일 측면에 의한 청색 이리듐 발광 화합물을 실제로 합성한 예이다.

1. N^C^N 리간드의 제조

<합성 예 1>

[0045] 1,3-디플루오로-2-피리딜-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠 (1,3-difluoro-2-pyridyl-4,6-di(4-methylpyridine)benzene)의 합성

[0046] 반응식 1



[0047] 상기 반응식 1과 같이, 테트라히드로퓨란(THF) 60mL가 들어있는 반응용기에 2-(2,4-디플루오로-3-피리딜)-4-메틸피리딘(2-(2,4-difluoro-3-pyridyl)-4-methylpyridine) (7.56g, 0.0367mol)을 용해한 후 -78°C에서 리튬디이소프로필아미드(LDA)(0.044mol)를 30분 동안 천천히 적가한 다음 1시간 동안 추가 교반한다. 이후 -78°C에서 트

리메틸보레이트(B(OMe)3)(0.044mol)를 적가한 다음 30분 동안 교반한 후 상온에서 1시간 동안 추가로 교반한다. 이후 5% 수산화나트륨(NaOH) 수용액 (60mL)를 첨가하여 반응을 종결하고 10분 후 3 노르말 염산(HCl) 수용액을 적가하여 산성화 한다. 디에틸에테르(diethyl ether)로 추출 후 회전식 감압증발기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과물을 디클로로메탄(dichloromethane)을 이용하여 침전시키고 여과하여 백색 고체를 78.7%(7.2g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같다. $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6, 300\text{MHz}) \delta (\text{ppm}) = 8.59(\text{t}, 1\text{H}), 8.33(\text{dd}, 1\text{H}), 7.64(\text{s}, 1\text{H}), 7.30(\text{d}, 1\text{H}), 2.08(\text{s}, 3\text{H})$.

[0049]

반응용기에 2,4-디플루오로-3-피리딜-5-(4-메틸피리딘)페닐 보로닉 산(2,4-difluoro-3-pyridyl-5-(4-methylpyridine)phenyl boronic acid) (5.53g, 0.0221mol), 2-브로모-4-메틸피리딘 (2-bromo-4-methylpyridine)(2.494g, 0.0145mol), 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐 (tetrakis(triphenylphosphine)-palladium, Pd(PPh₃)₄)(5mol%, 1.41g)을 넣고 테트라히드로퓨란(THF) 50mL에 녹인다. 5% 탄산칼륨(K₂CO₃) 수용액(30mL)을 첨가한 후 질소분위기에서 30시간 동안 환류한다. 이후 상온에서 물을 첨가하고 디에틸에테르(diethyl ether)로 추출하고 무수 황산나트륨(Na₂SO₄)을 이용하여 유기층을 건조시키고 회전식 감압증류기로 유기용매를 제거한다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 백색 고체를 71%(4.66g) 수율로 얻었다. $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6, 300\text{MHz}) \delta (\text{ppm}) = 8.70(\text{t}, 1\text{H}), 8.60(\text{d}, 2\text{H}), 7.71(\text{s}, 2\text{H}), 7.32(\text{d}, 2\text{H}), 2.41(\text{s}, 6\text{H})$

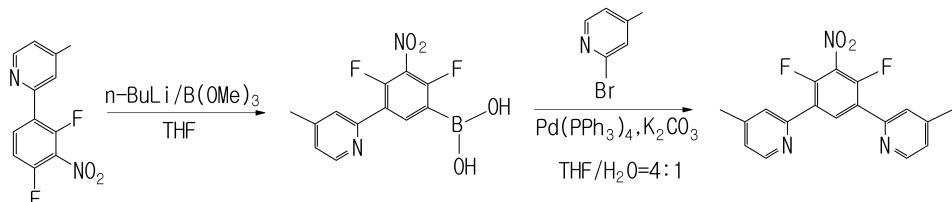
[0050]

<합성 예 2>

[0051]

1,3-디플루오로-2-니트로-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠 (1,3-difluoro-2-nitro-4,6-di(4-methylpyridine)benzene)의 합성

[0052]

반응식 2

[0053]

[0054]

상기 반응식 2과 같이, 테트라히드로퓨란(THF) 60mL가 들어있는 반응용기에 2-(2,4-디플루오로-3-(니트로)페닐)-4-메틸피리딘(2-(2,4-difluoro-3-nitrophenyl)-4-methylpyridine) (9.18g, 0.0367mol)을 용해한 후 -78°C에서 리튬디이소프로필아미드(LDA)(0.044mol)를 30분 동안 천천히 적가한 다음 1시간 동안 추가 교반한다. 이후 -78°C에서 트리메틸보레이트(B(OMe)3)(0.044mol) 적가한 다음 30분 동안 교반한 후 상온에서 1시간 동안 추가로 교반한다. 이후 5%수산화나트륨(NaOH) 수용액 (60mL)를 첨가하여 반응을 종결하고 10분 후 3노르말 염산(HCl) 수용액을 적가하여 산성화 한다. 디에틸에테르(diethyl ether)로 추출 후 회전식 감압증발기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과물을 디클로로메탄(dichloromethane)을 이용하여 침전시키고 여과하여 백색 고체를 79.8%(8.61g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같다. $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6, 300\text{MHz}) \delta (\text{ppm}) = 8.62(\text{t}, 1\text{H}), 8.45(\text{dd}, 1\text{H}), 7.50(\text{s}, 1\text{H}), 7.42(\text{d}, 1\text{H}), 2.12(\text{s}, 3\text{H})$

[0055]

반응용기에 2,4-디플루오로-3-니트로-5-(4-메틸피리딘)페닐 보로닉 산(2,4-difluoro-3-nitro-5-(4-methylpyridine)phenyl boronic acid) (6.5g, 0.0221mol), 2-브로모-4-메틸피리딘 (2-bromo-4-methylpyridine)(2.48g, 0.0145mol), 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐 (tetrakis(triphenylphosphine)-palladium, Pd(PPh₃)₄)(5mol%, 1.41g)을 넣고 테트라히드로퓨란(THF) 50mL에 녹인다. 5% 탄산칼륨(K₂CO₃) 수용액(30mL)을 첨가한 후 질소분위기에서 30시간 동안 환류한다. 이후 상온에서 물을 첨가하고 디에틸에테르(diethyl ether)로 추출하고 무수 황산나트륨(Na₂SO₄)을 이용하여 유기층을 건조시키고 회전식 감압증류기로 유기용매를 제거한다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 백색 고체를 71%(5.35g) 수율로 얻었다. 결과값은 다음과 같다. $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6, 300\text{MHz}) \delta (\text{ppm}) = 8.92(\text{t}, 1\text{H}),$

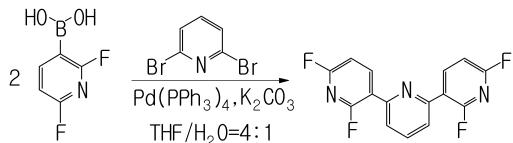
8.73(d, 2H), 7.89(s, 2H), 7.51(d, 2H), 2.47(s, 6H).

2. C^N^C 리간드의 제조

<합성 예 3>

2,6-디(3,5-디플루오로-4-피리딜)피리딘 (2,6-di(3,5-difluoro-4-pyridyl)pyridine)의 합성

반응식 3



[0059]

[0060]

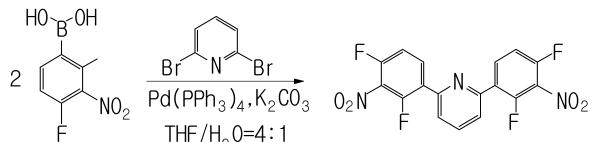
상기 반응식 3과 같이, 2,4-디플루오로-3-피리딜 보로닉 산(2,4-difluoro-3-pyridyl boronic acid)(6.17g, 0.0388mol), 2,6-디브로모 피리딘(2,6-dibromopyridine)(3.92g, 0.0167mol), 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium, Pd(PPh₃)₄)(5mol %, 2.47mmol)을 넣고 테트라하이드로퓨란(THF) 100mL에 녹인다. 5 % 탄산칼륨(K₂CO₃) 수용액(80mL)을 첨가한 후 질소분위기에서 30시간 동안 환류한다. 상온에서 물을 첨가하고 에틸아세테이트(ethyl acetate)로 추출하고 무수 황산나트륨(Na₂SO₄)을 이용하여 유기층을 건조시키고 회전식 감압증류기로 유기용매를 제거한다. 이 결과물을 아세토니트릴(acetonitrile)로 여과하여 백색 고체를 76.0%(4.49g) 수율로 얻었다. 그 결과값은 하기와 같다. ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 8.77(dd, 2H), 7.90(m, 3H), 7.05(d, 2H)

[0061]

<합성 예 4>

2,6-디(3,5-디플루오로-4-(나트로)페닐)피리딘 (2,6-di(3,5-difluoro-4-(nitro)phenyl)pyridine)의 합성

반응식 4



[0062]

[0063]

[0064]

상기 반응식 4과 같이, 2,4-디플루오로-3-(나트로)페닐 보로닉 산(2,4-difluoro-3-(nitro)phenyl boronic acid)(7.88g, 0.0388mol), 2,6-디브로모 피리딘(2,6-dibromopyridine)(3.92g, 0.0167mol), 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium, Pd(PPh₃)₄)(5mol %, 2.47mmol)을 넣고 테트라하이드로퓨란(THF) 100mL에 녹인다. 5 % 탄산칼륨(K₂CO₃) 수용액(80mL)을 첨가한 후 질소분위기에서 30시간 동안 환류한다. 상온에서 물을 첨가하고 에틸아세테이트(ethyl acetate)로 추출하고 무수 황산나트륨(Na₂SO₄)을 이용하여 유기층을 건조시키고 회전식 감압증류기로 유기용매를 제거한다. 이 결과물을 아세토니트릴(acetonitrile)로 여과하여 백색 고체를 76.0%(5.8g) 수율로 얻었다. 그 결과값은 다음과 같다. ¹H-NMR(DMSO-d₆, 300MHz) δ (ppm) = 8.51(dd, 2H), 8.01(m, 3H), 7.54(t, 2H)

[0065]

<합성 예 5>

(1,3-디플루오로-2-피리딜-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠) (2,6-디(3,5-디플루오로-4-피리딜)피리딘)이리듐(III) (1,3-difluoro-2-pyridyl-4,6-di(4-methylpyridine)benzene)(2,6-di(3,5-difluoro-4-pyridyl)pyridine)-

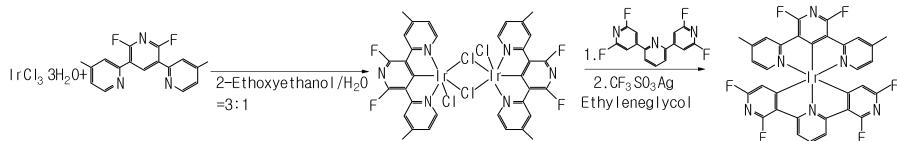
3. 이리듐 발광 화합물의 제조

<합성 예 6>

(1,3-디플루오로-2-피리딜-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠) (2,6-디(3,5-디플루오로-4-피리딜)피리딘)이리듐(III) (1,3-difluoro-2-pyridyl-4,6-di(4-methylpyridine)benzene)(2,6-di(3,5-difluoro-4-pyridyl)pyridine)-

iridium(III)의 합성

반응식 5



[0071]

[0072]

상기 반응식 5와 같이, 반응용기에 이리듐(III) 클로라이드 트라이하이드레이트(iridium(III) chloride trihydrate)(3.00g, 0.00852mol)와 상기 합성예 1에서 수득한 1,3-디플루오로-2-피리딜-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠 (1,3-difluoro-2-pyridyl-4,6-di(4-methylpyridine)benzene)(2.52g, 0.00852mol)을 넣고 2-에톡시에탄올/물(2-ethoxyethanol/H₂O)을 3:1 비율로 총 80mL(60mL/20mL)의 용매를 넣는다. 이후, 140°C에서 18시간동안 질소 대기 하에서 환류한다. 상온으로 식힌 후, 회전식 감압증류기를 이용하여 용매를 제거 한 후 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출하고 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시키킨 다음, 여과된 액체를 회전식 감압증류기를 이용하여 용매를 제거 한다. 노란색 고체를 92%(4.37g) 수율로 얻었다. ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ(ppm) = 8.38 (d, 4H), 8.14 (s, 4H), 6.90 (d, 4H), 2.77 (s, 12H)

[0073]

반응 용기에 클로로-1,3-디플루오로-2-피리딜-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠 이리듐(3가) 클로라이드 다이머(chloro-(1,3-difluoro-2-pyridyl-4,6-di(4-methylpyridine)benzene) iridium(III) chloride dimer) 2.9g(0.0023mol)와 상기 합성예 2번 과정에서 합성한 2,6-디(3,5-디플루오로-4-피리딜)피리딘 (2,6-di(3,5-difluoro-4-pyridyl)pyridine) (2.44g, 0.0080mol), 실버 트라이플루오로메탄 설포네이트 (silver trifluoromethanesulfonate, CF₃SO₃Ag) (4.317g, 0.0168mol)를 넣고 에틸렌글리콜(ethyleneglycol) 60mL 용매를 넣는다. 140°C에서 18시간 동안 질소 대기 하에서 환류한다. 이후 상온으로 식힌 후 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출하고 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시키킨 다음 여과된 액체를 회전식 감압증류기를 이용하여 용매를 제거한다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 노란색 고체를 40%(2.53g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같고 이를 도 1에 도시하였다. ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ(ppm) = 8.27 (d, 2H), 8.06 (s, 2H), 8.00 (t, 2H), 7.29 (d, 2H), 6.66 (dd, 2H), 5.85 (d, 2H), 2.44(s, 6H)

[0074]

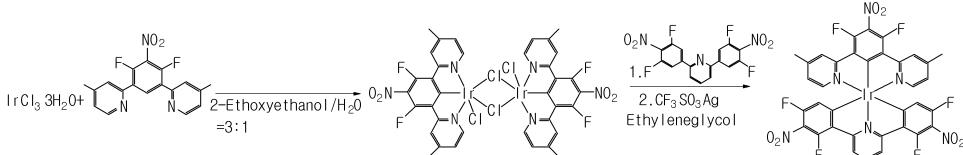
<합성 예 6>

[0075]

(1,3-디플루오로-2-니트로-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠) (2,6-디(3,5-디플루오로-4-니트로)피리딘)이리듐(III)((1,3-difluoro-2-nitro-4,6-di(4-methylpyridine)benzene)(2,6-di(3,5-difluoro-4-nitro)pyridine))iridium(III)의 합성

[0076]

반응식 6



[0077]

[0078]

상기 반응식 6와 같이, 반응용기에 이리듐(III) 클로라이드 트라이하이드레이트(iridium(III) chloride trihydrate)(3.00g, 0.00852mol)와 상기 합성예 1에서 수득한 1,3-디플루오로-2-니트로-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠 (1,3-difluoro-2-nitro-4,6-di(4-methylpyridine)benzene)(2.9g, 0.00852mol)을 넣고 2-에톡시에탄올/물(2-ethoxyethanol/H₂O)을 3:1 비율로 총 80mL(60mL/20mL)의 용매를 넣는다. 이후, 140°C에서 18시간동안 질소 대기 하에서 환류한다. 상온으로 식힌 후, 회전식 감압증류기를 이용하여 용매를 제거 한 후 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출하고 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시키킨 다음, 여과된 액체를 회전식 감압증류기를 이용하여 용매를 제거 한다. 노란색 고체를 90%(4.62g) 수율로 얻었다. 그 결과값은 다음과 같다. ¹H-

NMR(CDCl₃, 300MHz) δ(ppm) = 8.40 (d, 4H), 8.32 (s, 4H), 7.12 (d, 4H), 2.80 (s, 12H).

[0079] 반응 용기에 클로로-1,3-디플루오로-2-니트로-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠 이리듐(3가) 클로라이드 다이머 (chloro-(1,3-difluoro-2-nitro-4,6-di(4-methylpyridine)benzene) iridium(III) chloride dimer)와 상기 합성 예 2번 과정에서 합성한 2,6-디(3,5-디플루오로-4-(니트로)페닐)피리딘 (2,6-di(3,5-difluoro-4-(nitro)phenyl)pyridine) (3.14g, 0.0080mol), 실버 트라이플루오로메탄 설포네이트 (silver trifluoromethanesulfonate, CF₃SO₃Ag) 4.317g(0.0168mol)를 넣고 에틸렌글리콜(ethyleneglycol) 60mL 용매를 넣는다. 140°에서 18시간 동안 질소 대기 하에서 환류한다. 이후 상온으로 식힌 후 디클로로메탄 (dichloromethane)으로 추출하고 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 여과된 액체를 회전식 감압증류기를 이용하여 용매를 제거한다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 노란색 고체를 45%(3.33g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같다. ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ(ppm) = 8.30 (d, 2H), 8.26 (s, 2H), 8.14 (t, 2H), 7.31 (d, 2H), 6.75 (dd, 2H), 5.92 (d, 2H), 2.50(s, 6H)

[0080] 도 1 내지 3를 참고하여 상기 결과물인 (1,3-디플루오로-2-피리딜-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠) (2,6-디(3,5-디플루오로-4-피리딜)피리딘)이리듐(III) (1,3-difluoro-2-pyridyl-4,6-di(4-methylpyridine)benzene)(2,6-di(3,5-difluoro-4-pyridyl)pyridine))-iridium(III)의 성질을 살펴보면, 도 1은 상기 결과물의 수소 핵자기공명분광자로이며, 도 2는 상기 결과물의 열중량분석(TGA)을 분석한 그래프를 나타낸 것이다. 또한, 도 3은 상기 결과물의 용액상태에서의 상온의 광학 발광을 나타낸 그래프이다.

[0081] <실시예 1> 제조된 청색유기발광 소재의 열 안정성 비교

[0082] (1,3-디플루오로-2-피리딜-4,6-디(4-메틸피리딘)벤젠) (2,6-디(3,5-디플루오로-4-피리딜)피리딘)이리듐(III) 와 기준 원천특허 화합물 Firpic, Ir(dfppy)₂(pic) 및 Fir6, Ir(dfppy)(pz₂Bpz₂)을 각각 질소 분위기에서 열중량(TGA)분석을 비교하여 그 결과를 하기 표 1로 나타내었다.

표 1

청색 이리듐 발광 화합물	0.5 % 열중량 감소 온도
합성 예 5	360°C
Firpic, Ir(dfppy) ₂ (pic)	270°C
Fir6, Ir(dfppy)(pz ₂ Bpz ₂)	280°C

[0084] 상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 일 합성예에 따른 이리듐 발광 화합물은 열중량 감소 온도에서 기존의 이리듐 발광 화합물과 비교하였을 때, 약 80 내지 90°C 가량 높은 온도를 보인다는 것을 알 수 있다. 이는 열적 안정성이 기존의 이리듐 발광 화합물에 비해서 높다는 의미이다.

[0085] <실시예 2> 유기발광 소자의 제조

[0086] 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광 소자는 청색 인광 도판트를 평가하기 위해 청색 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 (dipyrazino([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, 삼중향에너지 장벽층로 7nm 두께의 CPD(bis(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)dimethylsilane)를 사용하였다. 그리고 상부에 발광 층으로는, 호스트물질에 본 발명의 화합물을 도핑하여 박막을 형성하였다. 인광 호스트로는 CPD(bis(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)dimethylsilane)와 DPTPD(bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane)을 1:3로 혼합하여 인광 청색 도판트는 본 발명에서 합성한 이리듐 발광 화합물을 사용하여 호스트 중량 대비 10%로 도핑하여 증착 하였다. 전자전달층은 두 가지 물질을 사용하였는데, 먼저 7nm 두께의 DPTPD (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-hydroxyquinolinato-lithium)를 사용하였고 케소드에는 100nm 두께의 알루미늄을 사용하여 증착을 완료한다. 그 다음 공정으로 봉지(Encapsulation) 공정을 진행한다. Gap Glass에 수분과 산소를 흡수하는 흡습제(Getter)를 부착 후 커버 글라스를 UV 본드로 합착하여 소자를 제조하였다.

[0087] 제조된 유기발광 소자는 [ITO / HAT-CN(10nm) / TAPC(40nm) / CPD(7nm) / CPD+DPTPD (1:3): 합성예 5, 6 이리듐 발광화합물 10% / DPTPD (7nm) / TmPyPB (30nm) / Liq (3nm) / Al(100nm)] 가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가진다. 그 효과에 대해서는 하기 표 2에 나타내었다.

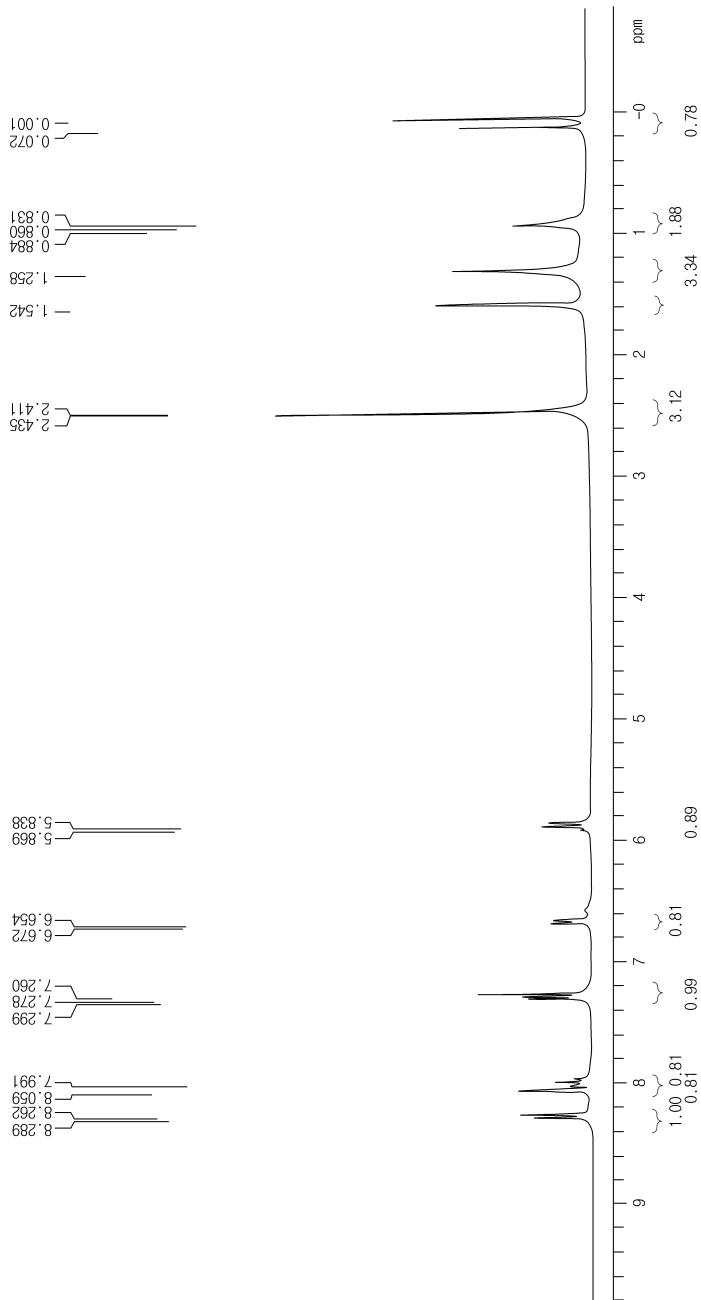
표 2

	발광효율(cd/A)	전력효율(1m/W)	색좌표	비고
실시예 2(합성예 5)	42.5	33.3	(0.16, 0.26)	MAX
	29.3	12.1	(0.16, 0.26)	@0.1mA/cm ²
UDC원천기술_Firpic	-	6.3	(0.16, 0.29)	@0.1mA/cm ²

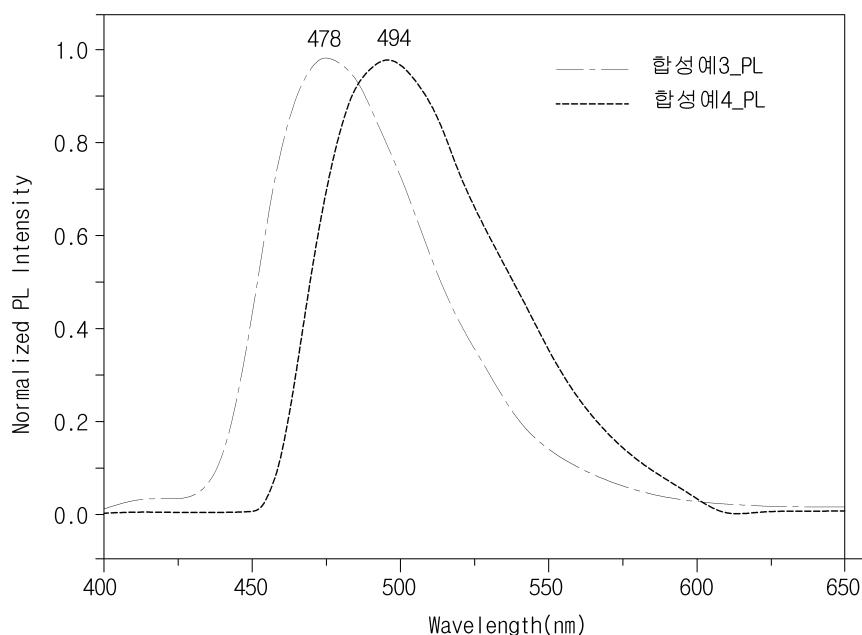
[0089] 상기 표 2에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 일 측면에 따른 이리듐 발광 화합물은 기존 기술과 대비해 높은 전력효율 뿐만 아니라, 색좌표 측면에서도 보다 청색에 가까운 색좌표를 나타내는 것을 알 수 있다.

도면

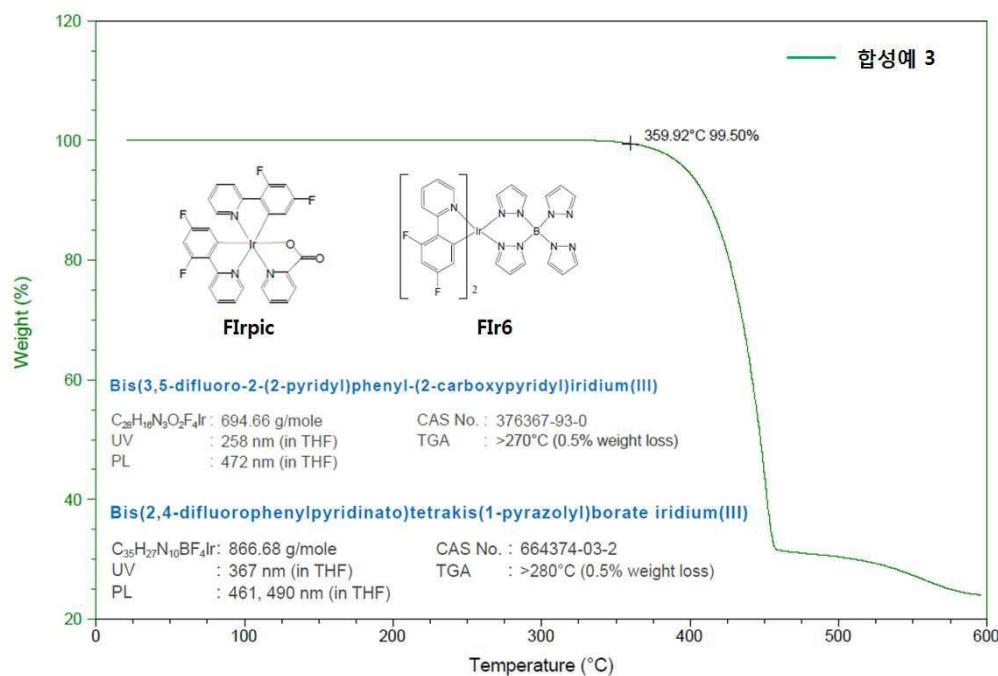
도면1



도면2



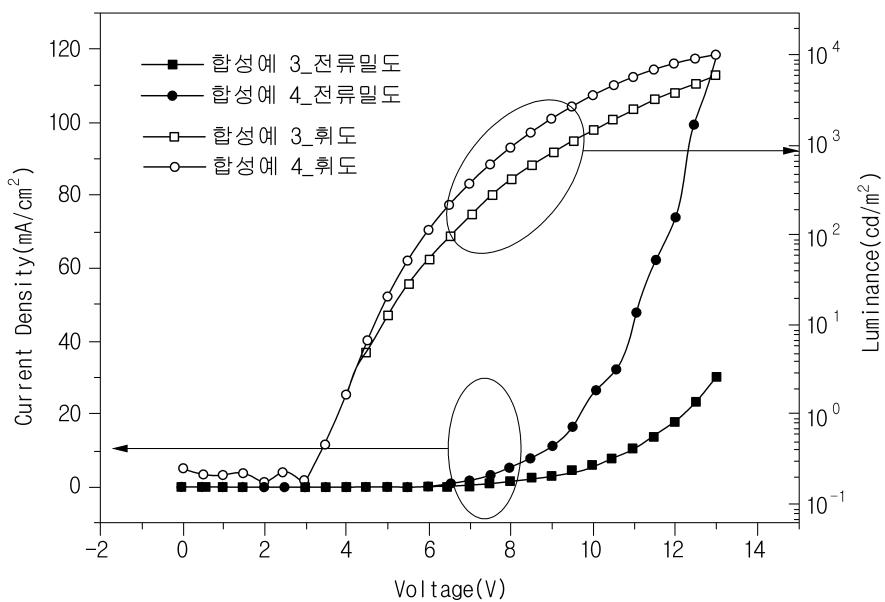
도면3



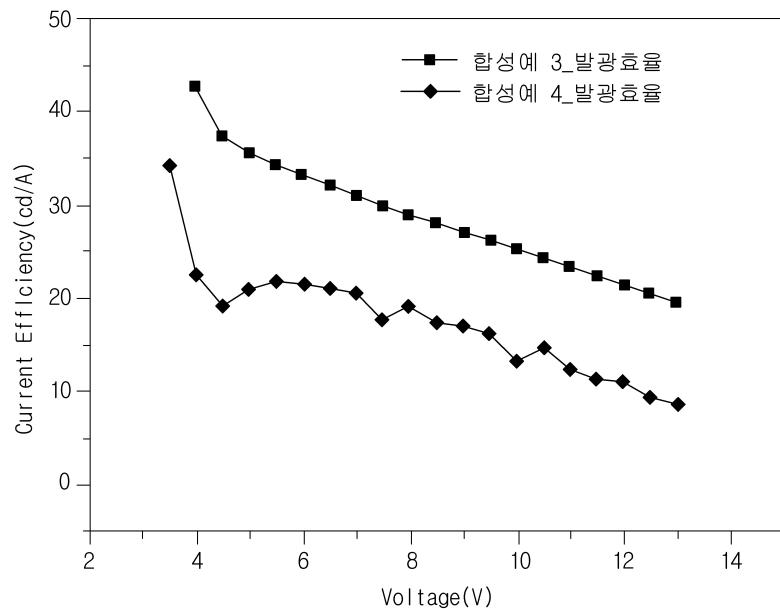
도면4



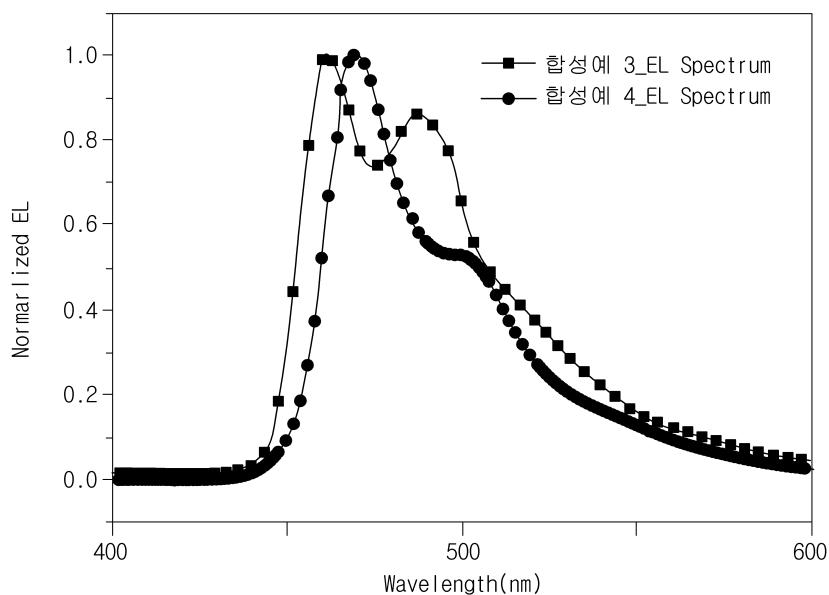
도면5



도면6



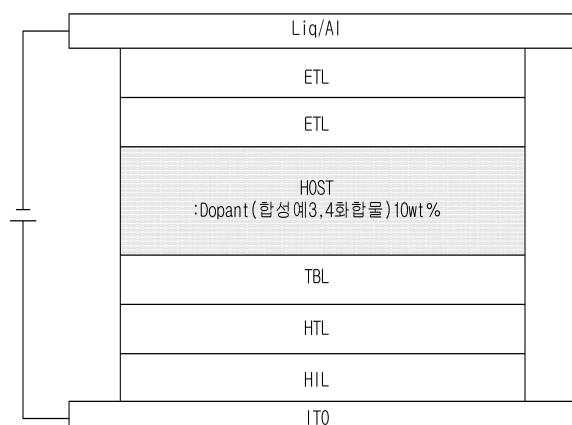
도면7



专利名称(译)	标题 : 铊发光化合物和使用它的有机发光器件		
公开(公告)号	KR101567890B1	公开(公告)日	2015-11-10
申请号	KR1020140031365	申请日	2014-03-18
[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	HUH HYUN SUE 허현수 LEE DA HAE 이다해 LEE YONG WOO 이용우 SHIN SU JUNG 신수정 KANG SUNG CHUL 강성철		
发明人	허현수 이다해 이용우 신수정 강성철		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/50		
其他公开文献	KR1020150108514A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下式 (1) 表示的铱发光化合物。 钟铉啊 一级方程式 在一级方程式中， R1选自氢 (H) ，卤素 (F, Cl, Br, I) ，青色 (CN) ，三氟甲基 (CF3) ，硝基 (NO2) ，羧酸 (COOH) ，酯 (COOR) ，氧化膦其中R 2选自氢 (H) ，C 1-C 6烷基，C 6-C 12芳基和C 3-C 12环烷基，氨基 (NH2) ，二烷基 (OH) 和烷氧基 (OR) ，m是1至4的整数，其中R是氢原子，氨基 (NR2) ，单烷基氨基 (NHR) X是选自碳 (C) 和氮 (N) 中的至少一种，并且当X是氮 (N) 时，没有直接与X键合的硝基 (NO2) 。 Kang Sung Chul



실시예2_소자구조