



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월21일
(11) 등록번호 10-1066743
(24) 등록일자 2011년09월15일

(51) Int. Cl.
C07F 15/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
G09G 3/32 (2006.01) H05B 33/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0011745
(22) 출원일자 2009년02월13일
심사청구일자 2009년02월13일
(65) 공개번호 10-2010-0092572
(43) 공개일자 2010년08월23일
(56) 선행기술조사문헌
Journal of the Chemical Society Dalton
Transactions 1987, (12) pp.3003-3007
W02008012584 A1
W02007018067 A1
US20080161567 A1

(73) 특허권자
부산대학교 산학협력단
부산 금정구 장전동 산30 부산대학교 내
(72) 발명자
윤웅찬
부산광역시 금정구 구서동 1051 롯데캐슬골드
302-1604
채은아
부산광역시 영도구 신선2동 134-48 9/2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성현

전체 청구항 수 : 총 9 항

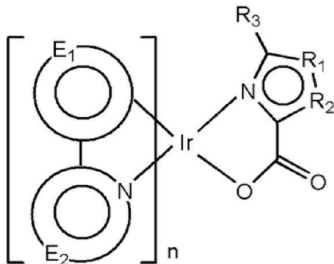
심사관 : 이지민

(54) 이리듐 착화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자

(57) 요약

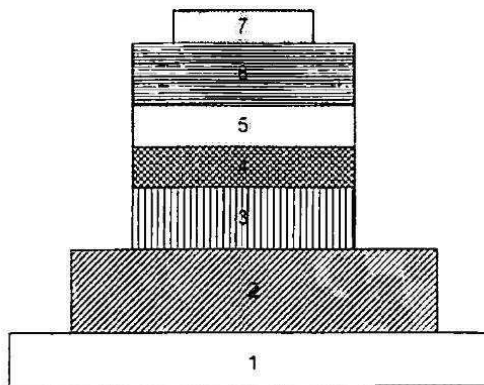
하기 화학식 I로 표시되는 이리듐 착화합물을 개시한다:

[화학식 I]



본 발명에 따른 상기 화학식 I의 이리듐 착화합물을 이용함으로써, 종래의 이리듐 착체에 비하여 청색 발광 특성이 우수하고 인광 양자 수율(quantum yield)이 매우 개선된 발광 물질을 얻을 수 있으며, 이러한 발광 물질은 유기 발광 소자의 발광층에 이용될 수 있으며, 디스플레이 장치에 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조대원

부산광역시 부산진구 개금1동 177-326 청우빌라
402호

박혜정

부산광역시 남구 용호1동 409-23 6/3

최정희

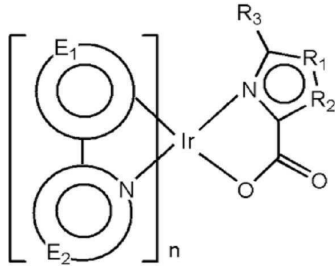
부산광역시 금정구 부곡1동 323-23

특허청구의 범위

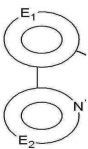
청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 이리듐 착화합물:

[화학식 I]



상기 식에서,



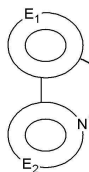
상기 부분은 치환 또는 비치환된 페닐 피리딘 유도체이고,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 N, NR_4 또는 CR_4 이고,

R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 H, 직쇄형 또는 분지형 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클릭 알킬, C_{4-14} 아릴, C_{4-14} 헤테로아릴, 하나 이상의 치환기를 가진 C_{4-14} 아릴, 하나 이상의 치환기를 가진 C_{4-14} 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 동일 또는 상이한 전자 공여기(electron-donating group)이고,

n 은 1 또는 2의 정수이다.

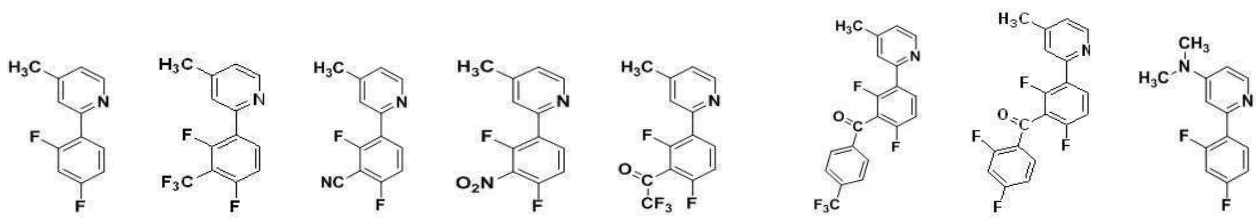
청구항 2

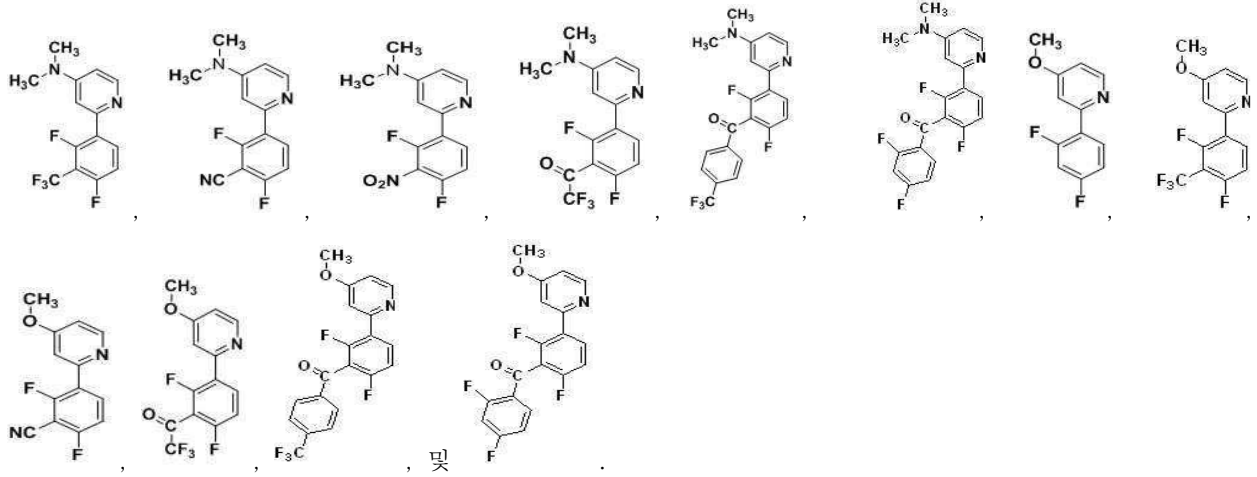


제1항에 있어서, 상기 부분의 리간드는 페닐 고리에서 하나 이상의 불소 원자에 의하여 치환된 페닐피리딘 유도체 리간드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이리듐 착화합물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 페닐피리딘 리간드는 하기의 화학식으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 이리듐 착화합물:





청구항 4

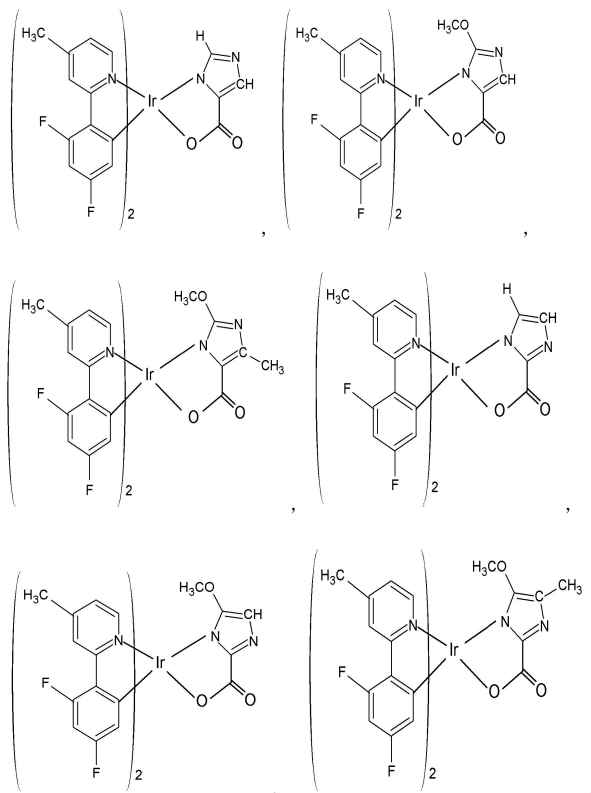
제1항에 있어서, 상기 R₁은 N이고, R₂가 CH이고, R₃가 H이고, n이 2인 것을 특징으로 하는 이리듐 착화합물.

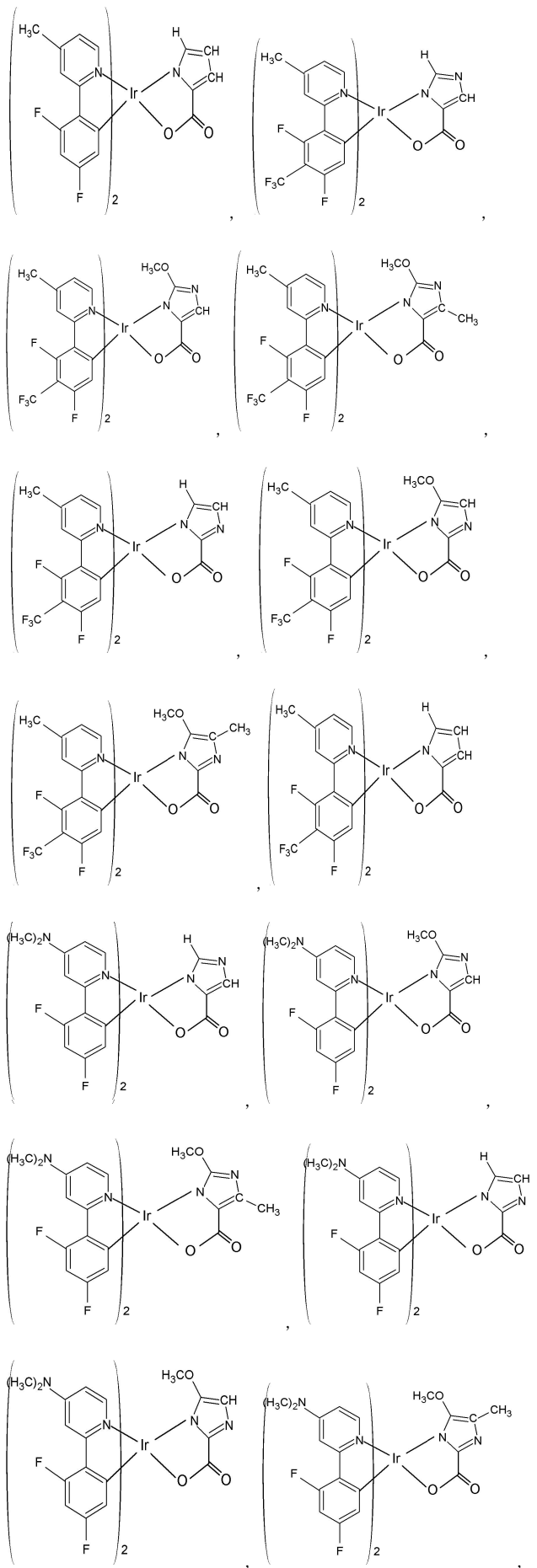
청구항 5

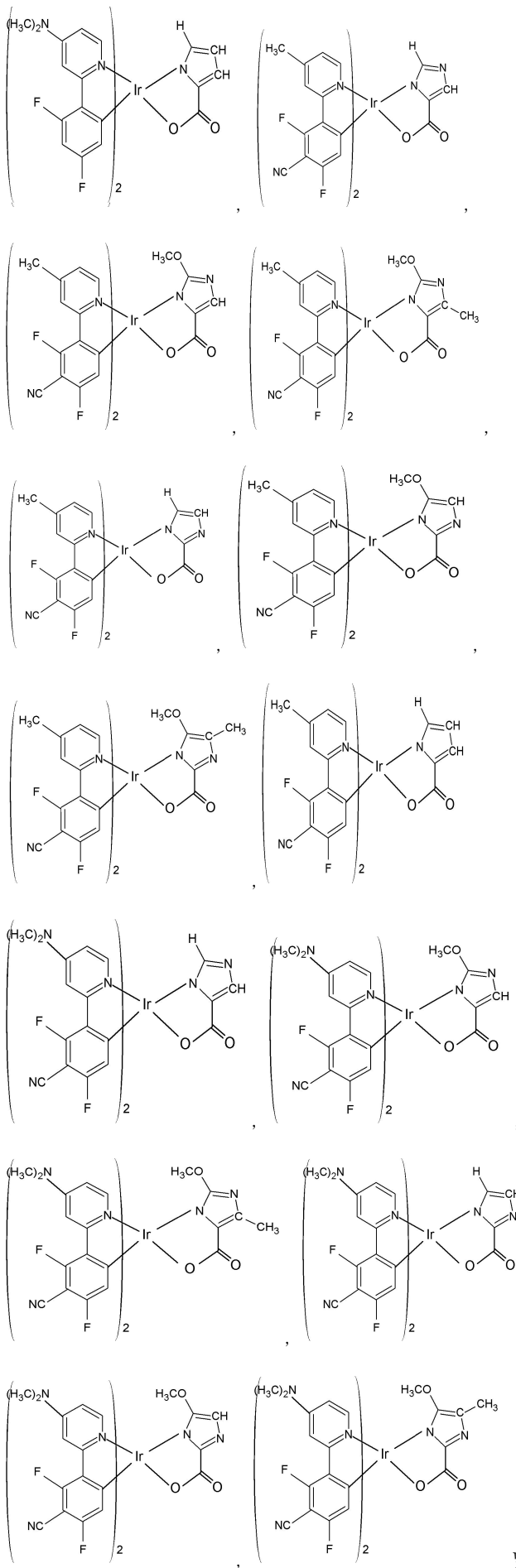
제1항에 있어서, 상기 R₁은 CH이고, R₂가 N이고, R₃가 H이고, n이 2인 것을 특징으로 하는 이리듐 착화합물.

청구항 6

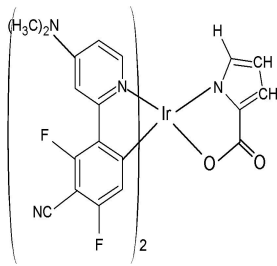
제1항에 있어서, 상기 이리듐 착체가 하기의 화학식으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 이리듐 착화합물:







및



청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 이리듐 착화합물을 포함하는 발광물질.

청구항 8

제7항에 따른 발광 물질을 발광층에 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제8항에 따른 유기 발광 소자를 채용한 디스플레이 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 이리듐 착화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 종래의 이리듐 착체에 비하여 청색 발광 특성이 우수하고 인광 양자 수율(quantum yield)이 개선된 이리듐 착화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 발광 소자(Organic Light-Emitting Diode, OLED)는 스스로 발광하는 유기물질을 이용한 디스플레이로서, 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자(electron) 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 유기물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 유기물 전기발광을 이용한다. 유기 발광 소자는 LCD 등과 비교할 때 시야각이 양호하고 소비전력이 낮을 뿐만 아니라 응답속도가 크게 개선되어 고품질의 영상을 처리할 수 있기 때문에 차세대 디스플레이 소자로 각광을 받고 있다.

[0003] 유기 발광 소자에서 빛이 방출되는 현상은 크게 형광(fluorescence)과 인광(phosphorescence)으로 구분될 수 있는데, 형광이 유기 분자가 단일항(single) 들뜬 상태에서 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이라면 인광은 유기분자가 삼중항(triplet) 들뜬 상태에서 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이다. 발광층을 포함하여 유기 발광 소자에 도핑된 유기화합물은 탄소와 다른 탄소 상호간, 또는 탄소와 다른 원자 상호 간에 전자의 공유결합을 통하여 분자를 형성하는데, 이 분자 전자궤도는 원자상태의 2쌍의 전자궤도가 각각 참여하여 결합궤도(Bonding Molecular Orbital)와 반결합궤도(Antibonding Molecular Orbital)를 각각 형성한다. 이때, 많은 결합궤도들에 의하여 형성된 띠를 가전자 띠(Valence Band)라고 하고, 많은 반결합궤도들에 의하여 형성된 띠를 전도성 띠(Conduction Band)라고 하는데, 가전자 띠의 가장 높은 에너지 레벨을 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)라고 하고, 전도성 띠의 가장 낮은 에너지 레벨을 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)라고 하며, HOMO의 에너지와 LUMO의 에너지 차이를 밴드 갭(Band Gap)이라고 한다.

[0004] 그런데, 유기 발광 소자를 구성하는 유기 발광층의 LUMO와 HOMO에 각각 주입된 전자와 정공은 재결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고 이 엑시톤이 가지고 있는 전기에너지가 빛에너지로 전환되며 이 엑시톤을 생성시킨 발광층의 에너지 밴드 갭에 해당하는 색상의 빛을 구현한다. 이 과정에서 스핀양자수 합(total spin)이 0인 단일항 엑시톤(singlet exciton)과 스핀양자수 합이 1인 삼중항 엑시톤(triplet exciton)이 약 1:3의 비율로 생성된다. 전자 쌍극자 전이(electronic dipole moment transition)에 대한 선택 규칙 즉, 들뜬 상태에서 바닥 상태로 전이를 할 때 스핀 양자수가 바뀌는 전이과정은 매우 어려운 과정이 된다. 유기분자의 바닥상태는 단일항 상태이므로 단일항 엑시톤은 빛을 내며 바닥상태로 효율적으로 전이를 하여 형광 발광을 할 수 있으나, 삼중항

엑시톤은 스핀양자수가 바뀌어야 되므로 효율적으로 인 발광 빛을 내며 전이를 할 수 없다. 따라서 일반적으로 형광색소를 발광층으로 쓰거나 발광층에 도핑한 유기 발광 소자의 경우 최대 내부 양자 효율은 25%로 제한된다. 그런데 스핀-궤도 결합(spin-orbital coupling)이 크게 증가될 수 있으면 단일항 형태와 삼중항 상태가 혼합이 증가되어 단일항-삼중항 상태 사이에서 계간전이(inter-system crossing) 효율도 크가 증가되어 삼중항 엑시톤도 바닥상태로 인광을 내며 전이를 할 수 있다. 결국 삼중항 엑시톤을 모두 빛을 내는데 활용할 수 있으면 유기 발광 소자의 내부 양자효율은 이론적으로 100%까지 향상시킬 수 있다.

[0005] 이와 같이 유기 발광 소자의 발광 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 인광용 유기 발광 소자는 1999년 미국 프린스턴 대학의 S.R. Forrest 교수와 USC의 M.E. Thompson 교수팀에 의하여 많이 연구 개발되었는데, 특히 스핀-궤도 결합은 원자번호의 4제곱에 비례하므로 백금(Pt), 이리듐(Ir), 유로피움(Eu), 터븀(Tb) 등과 같은 무거운 원자의 착화합물이 인광 효율이 높은 것으로 알려져 있다. 백금 착화합물의 경우 가장 낮은 삼중항 엑시톤이 리간드에 중심을 두고 있는 ligand-centered 엑시톤(LC 엑시톤)이지만, 이리듐 착화합물은 가장 낮은 에너지를 갖는 삼중항 엑시톤이 중심금속-리간드 사이의 전하전달 상태(metalligand charge transfer, MLCT)이다. 따라서 이리듐 착화합물은 백금 착화합물과 비교하여 더 큰 스핀-궤도 결합을 형성하여 훨씬 짧은 삼중항 엑시톤 수명을 가지고 높은 인광 효율을 나타낸다.

[0006] 이와 관련하여 C. Adachi 등은 이리듐을 중심 금속으로 갖는 녹색 인광 색소인 bis(2-phenylpyridine) iridium(III) acetylacetonate [(ppy)2Ir(acac)]를 3-phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole(TAZ)에 도핑하여 최대 발광 효율 60 lm/W, 최대 내부 양자 효율이 87% 수준인 유기 발광 소자를 발표한 바 있다. 또한 미국 Universal Display Corp.(UDC)에서는 이와 같은 녹색 인광 색소를 발광층에 도핑하고, LG 화학에서 개발한 정공 주입물질을 사용하여 82 lm/W의 높은 발광 효율을 달성하였다고 발표한 바 있다.

[0007] 이와 같이 청색, 녹색과 적색을 나타내는 인광용 유기 발광 소자는 개발되어 있으나 현재까지 발광 효율, 색좌표 및 수명이 모두 우수한 삼원색의 인광용 유기 발광 소자는 아직 충분히 개발되어 있지 않다. 일례로 최근 청색의 발광색을 나타내는 인광물질인 FIrpic (Iridium (III)bis[2-2',4'-difluorophenylpyridinato-N,C2']picolinate과 적색의 발광색을 구현하는 Ir(btp)2(acac)(Iridium (III) bis(2-(2'-benzothienyl)pyridinato-N,C2)(acetylacetonate)이라는 물질이 개발된 바 있으나 아직까지 색순도, 효율 및 용해도 면에서 만족할 만하지 못하고 많은 개선의 여지를 가지고 있다.

[0008] 미국특허 제7,329,898호는 페닐피리딘 및 헤테로고리 리간드를 갖는 이리듐 착체가 청색, 백색 등을 발광할 수 있고 낮은 구동전압과 뛰어난 내구성, 고효율성을 나타낸다고 개시하고 있다. 미국특허출원 제2008-0217606호는 발광층에 트리아졸, 이미다졸 또는 피라졸 유도체를 갖는 이리듐 착체를 채용한 유기 발광 소자를 개시하고 있다. 그러나 이러한 특허들에 개시된 발광물질은 청색 영역에서 충분한 효율 및 휘도 특성을 나타내지 못한다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009] 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 청색의 영역에서 높은 외부 양자 효율 및 휘도 특성을 나타내는 인 발광(Phosphorescent) 이리듐 착화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 이리듐 착화합물을 포함하는 인 발광물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 이리듐 착화합물을 포함하는 발광물질을 발광층에 주입한 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

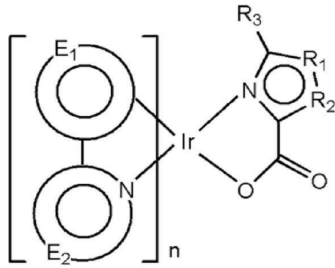
[0012] 또한, 본 발명의 이리듐 착화합물이 포함된 유기 발광 소자를 채용하는 디스플레이 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0013] 상기의 목적을 해결하기 위하여, 본 발명은

[0014] 하기 화학식 I로 표시되는 이리듐 착화합물을 제공한다:

[0015] [화학식 I]



[0016]

[0017]

상기 식에서,

[0018]

E₁은 방향족 또는 헤테로 방향족 고리이며, 또한 추가적으로 방향족기 또는 비방향족 고리기가 선택적으로 축합되며 하나 이상의 치환기를 가지며, 상기 고리 E₁은 또한 E₂를 포함하는 고리와 선택적으로 축합 구조를 형성하는 하나 이상의 치환체를 선택적으로 가지고, 상기 고리는 sp² 혼성화된 탄소를 통해 금속 Ir에 배위되고,

[0019]

E₂는 추가적으로 방향족기 또는 비방향족 고리기로 선택적으로 축합된 N-함유 방향족 고리를 나타내고, 상기 고리 E₂는 또한 E₁을 포함하는 고리와 선택적으로 축합 구조를 형성하는 하나 이상의 치환체를 선택적으로 가지고, 상기 고리는 sp² 혼성화된 질소를 통해 금속 Ir에 배위되고,

[0020]

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 N, NR₄ 또는 CR₄이고,

[0021]

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 H, -F, -Cl, -Br, 직쇄형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클릭 알킬, 직쇄형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알콕시, 직쇄형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 디알킬아미노, C₄₋₁₄ 아릴, C₄₋₁₄ 헤테로아릴, 하나 이상의 치환기를 가진 C₄₋₁₄ 아릴, 하나 이상의 치환기를 가진 C₄₋₁₄ 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 동일 또는 상이한 전자 공여기(electron-donating group)이고,

[0022]

n은 1 또는 2의 정수이다.

[0023]

상기의 다른 목적을 해결하기 위하여, 본 발명은

[0024]

화학식 I로 표시되는 이리듐 착화합물을 포함하는 발광 물질을 제공한다.

[0025]

상기의 또 다른 목적을 해결하기 위하여, 본 발명은

[0026]

화학식 I로 표시되는 발광 물질을 발광층에 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

효과

[0027]

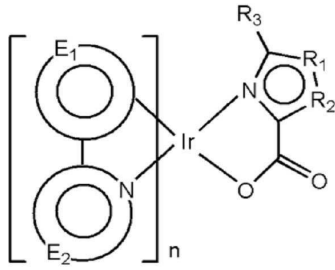
본 발명에 따른 이리듐 착화합물을 이용하면, 종래의 이리듐 착화합물에 비하여 청색 발광 영역에서 인광 양자 수율(quantum yield) 및 발광 효율이 매우 개선되고, 이러한 이리듐 착화합물을 포함한 발광 물질은 유기 발광 소자의 발광층에 이용될 수 있으며, 디스플레이 장치에 활용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0028]

본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 이리듐 착화합물을 제공한다:

[0029] [화학식 I]



[0030]

[0031] 상기 식에서,

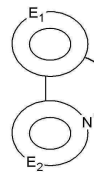
[0032] E₁은 방향족 또는 헤테로 방향족 고리이며, 또한 추가적으로 방향족기 또는 비방향족 고리기가 선택적으로 축합되며 하나 이상의 치환기를 가지며, 상기 고리 E₁은 또한 E₂를 포함하는 고리와 선택적으로 축합 구조를 형성하는 하나 이상의 치환체를 선택적으로 가지고, 상기 고리는 sp² 혼성화된 탄소를 통해 금속 Ir에 배위된다.

[0033] E₂는 추가적으로 방향족기 또는 비방향족 고리기로 선택적으로 축합된 N-함유 방향족 고리를 나타내고, 상기 고리 E₂는 또한 E₁을 포함하는 고리와 선택적으로 축합 구조를 형성하는 하나 이상의 치환체를 선택적으로 가지고, 상기 고리는 sp² 혼성화된 질소를 통해 금속 Ir에 배위된다.

[0034] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 N, NR₄ 또는 CR₄이다.

[0035] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 H, -F, -Cl, -Br, 직쇄형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클릭 알킬, 직쇄형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알콕시, 직쇄형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 디알킬아미노, C₄₋₁₄ 아릴, C₄₋₁₄ 헤테로아릴, 하나 이상의 치환기를 가진 C₄₋₁₄ 아릴, 하나 이상의 치환기를 가진 C₄₋₁₄ 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 동일 또는 상이한 전자 공여기(electron-donating group)이다.

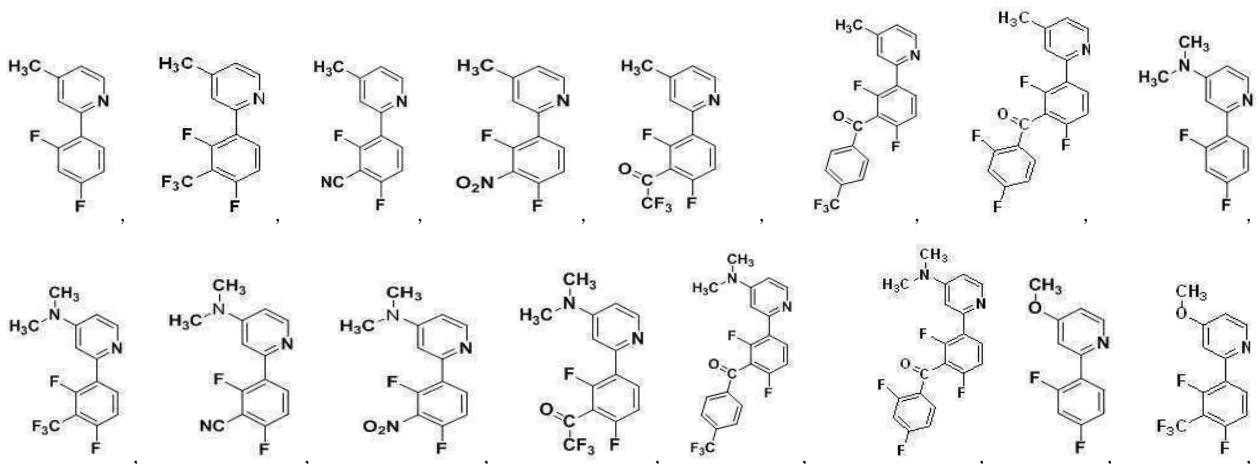
[0036] n은 1 또는 2의 정수이다.

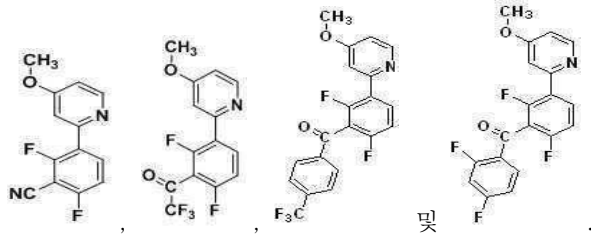


[0037] 상기 화학식 I에 있어서, 리간드는 페닐 고리에서 최소 하나 이상의 불소 원자에 의하여 치환된 페닐 피리딘 유도체 리간드로 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

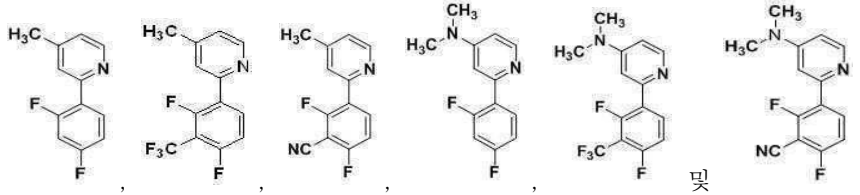
[0038] 페닐피리딘 리간드는 다음 화학식으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것이 바람직하다:

[0039]





[0040] 상기 페닐피리딘 리간드는 다음 화학식으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것이 보다 바람직하다.

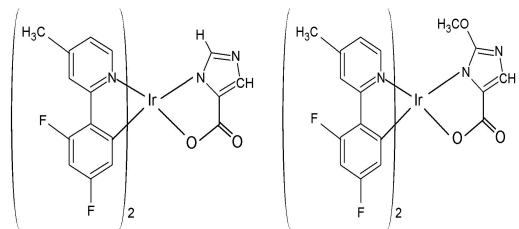


[0041] , , 및 .

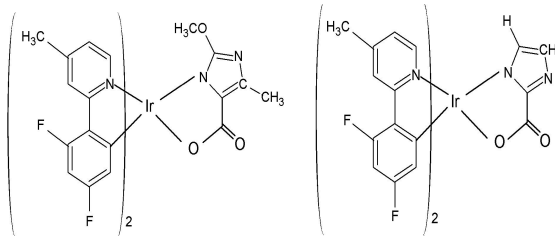
[0042] 상기 화학식 I에서 이미다졸 리간드를 형성하기 위해서 R₁은 N이고, R₂가 CH이고, n이 2이고, 다른 한편으로는 R₁은 CH이고, R₂가 N이고, n이 2인 것이 바람직하다. R₁ 및 R₂가 모두 CH인 경우는 피롤 그룹을 형성하게 된다.

[0043] 착제

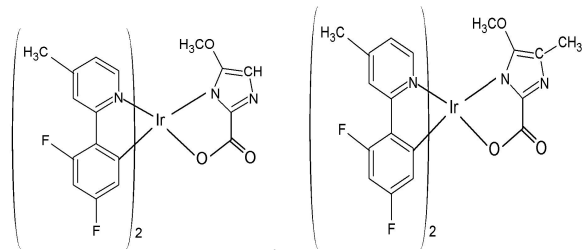
[0044] 상기 이리듐 착체가 하기의 화학식으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것이 바람직하다.



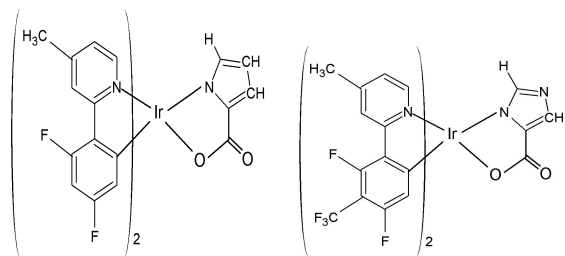
[0045] ,



[0046] ,

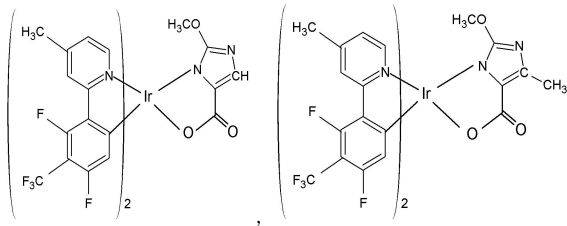


[0047] ,

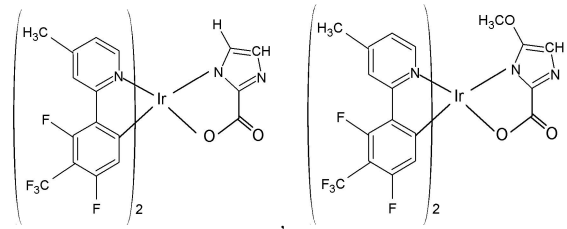


[0048] ,

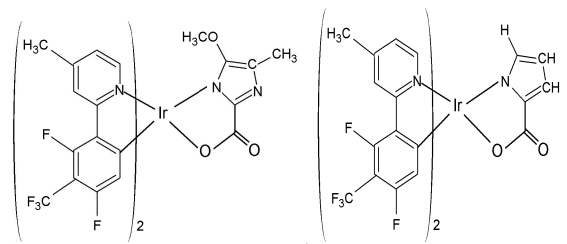
[0049]



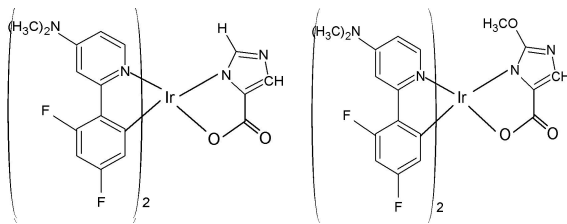
[0050]



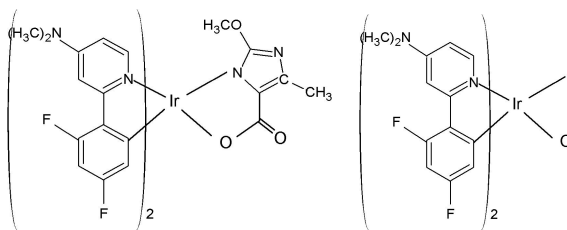
[0051]



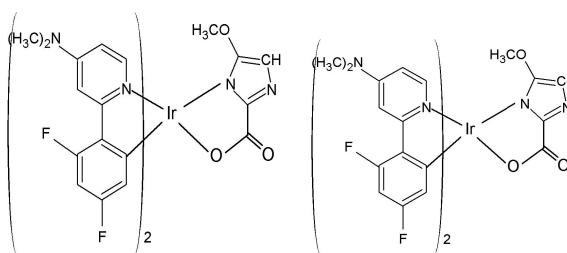
[0052]



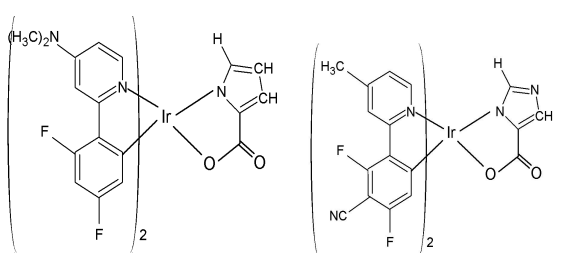
[0053]



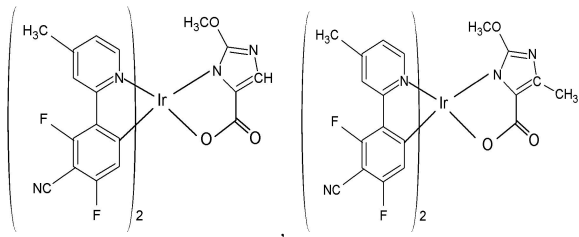
[0054]



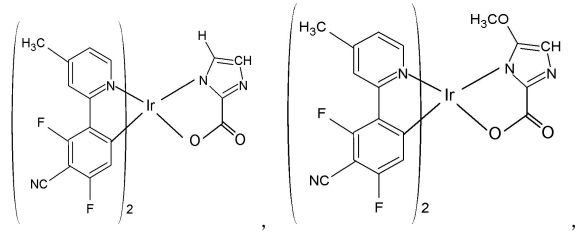
[0055]



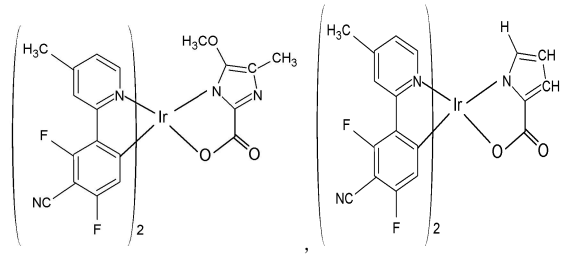
[0056]



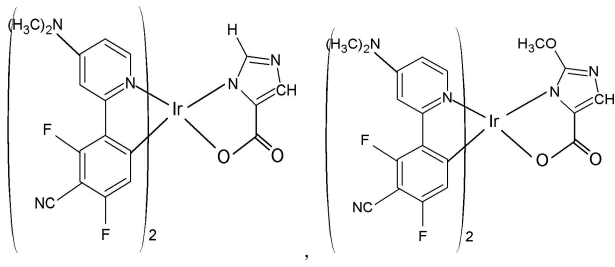
[0057]



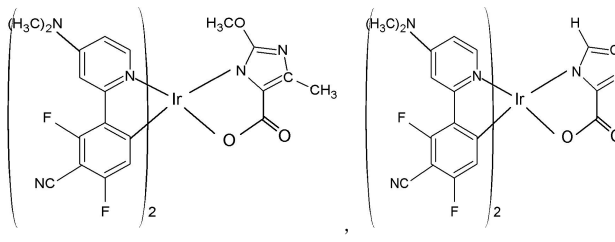
[0058]



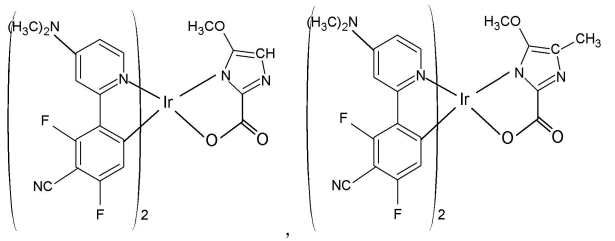
[0059]



[0060]

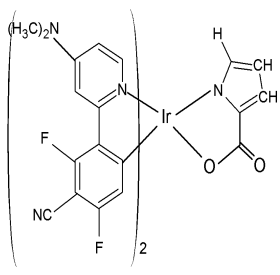


[0061]



및

[0062]



[0063] 이리듐 착화합물의 오른쪽 보조 리간드가 상기 화학식과 같은 전자공여 특성을 갖는 하나 이상의 치환기를 포함하는 경우 발광 물질의 인광 양자 수율(PQY)이 개선된다. 바람직하게는 이리듐 착화합물이 이미다졸 유도체 리간드인 경우 피롤 그룹과 비교하여 더욱 우수한 흡수성능 및 발광특성을 나타낸다. 본 발명의 이미다졸 유도체 또는 피롤 유도체를 포함하는 이리듐 착화합물은 발광 물질로 이용될 수 있다.

[0064] 일반적으로, 본 발명에 따른 바람직한 이리듐 착화합물은 두 개의 이리듐 원자를 포함하는 이량체를 이용한 반응을 따라 용이하게 합성할 수 있다.

[0065] 본 발명의 다른 일면에 따르면, 유기 발광 소자(OLED)에 있어서 발광층의 발광 물질로 이용될 수 있다. 또한 본 발명은 이리듐 착화합물을 인발광 물질로 사용하여 유기 발광 소자를 제조할 수 있고, 유효한 조건하에서 호스트 층에서 인발광 도펀트로 기능하여 유기 발광 소자에서 발광층으로 이용할 수 있다. 호스트 물질은 소자 구조에 전압이 인가되는 경우 발광에 적용할 수 있는 물질을 채택한다.

[0066] 본 발명의 또 다른 일면에 따르면, 도 1에 도시한 바와 같이, 기관(1); 애노드(2); 선택적으로 정공 수송층(HTL, 3); 발광층(EML, 4); 선택적으로 블로킹층(HBL, 5); 전자 수송층(ETL, 6); 및 캐소드(7)를 구비하고 있다.

[0067] 본 발명의 또 다른 일면에 따르면, 상기 OLED를 포함하는 디스플레이 장치를 제공한다.

[0068] 실시예

[0069] 이하 본 발명을 첨부 도면을 참고하여 상세히 설명한다. 이러한 실시예는 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0070] **실시예 1 - 이미다졸 카르복실산의 합성**

[0071] **1-1. N-(2,2-디메톡시에틸)트리클로로아세트아미딘의 합성(7)**

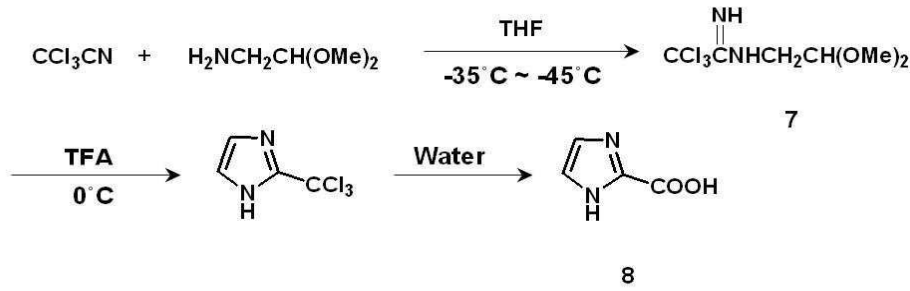
[0072] 100mL 2구 플라스크에 THF 25mL 중의 트리클로로아세트니트릴(14.4g, 100mmol)을 가하였다. 이어서 아미노아세트알데히드 디메틸 아세탈(10.9mL, 10.5g, 100mmol)을 -35 내지 -40℃의 상태(아르곤 분위기)에서 적가하였다. 냉각욕을 제거하고 온도가 실온에 도달하면, 반응 혼합물을 에틸아세테이트로 희석하였다. 상기 용액을 물로 세척하고 무수 황산나트륨 하에서 건조하였다. 진공에서 용매를 제거하고 오일을 얻었다(90%).

[0073] ¹H-NMR(CDC1₃, 300MHz) δ (ppm) = 3.42 (s, 6H), 3.47 (d, 2H, J = 5.4Hz), 4.54 (t, 1H, J = 5.4Hz).

[0074] **1-2. 5-이미다졸 카르복실산의 합성(8)**

[0075] N-(2,2-디메톡시에틸)트리클로로아세트아미딘(2.00g, 8.0mmol)을 0℃에서 TFA(트리플루오르 아세트산, 2mL)에 가하였다. 이어서 상기 용액을 24시간 동안 실온으로 방치하였다. 진공속에서 용매를 제거하고 잔류물에 벤젠을 가하고, 혼합물을 진공(1회 반복)에서 증발시켜 건조시켜 결과물을 얻었다.

[0076] 물 5mL를 N-(2,2-디메톡시에틸)트리클로로아세트아미딘 2.00g으로부터 제조된 2-(트리클로로메틸)이미다졸의 TFA(트리플루오르 아세트산) 용액에 가하고, 상기 용액을 1시간 동안 환류 온도로 가열하였다. 용매를 진공에서 제거하고 벤젠을 잔류물에 가하고 상기 혼합물을 진공에서 두 번 증류하여 건조시켰다. 2-프로판올-THF로부터 고체 잔류물을 결정화하여 순수한 5-이미다졸 카르복시산을 50% 수율로 얻었다. m.p.는 162-164℃ 이었다.



[0077]

[0078]

실시예 2 - 메인 리간드의 합성

[0079]

2-1. 2-(2',4'-디플루오로페닐)-4-메틸피리딘의 합성(9)

[0080]

환류 콘덴서를 구비한 100mL 2구 플라스크에 2,4-디플루오로페닐보론산 (2.5g, 15.8mmol), 2-브로모-4-메틸피리딘(2.2g, 12.6mmol), 바륨 하이드록사이드(15g, 47.4mmol) 및 1,4-디옥산: H₂O(3:1)을 가하고, 상기 플라스크에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(0.9g, 0.8mmol)을 가하였다. 그리고 상기 플라스크를 진공으로 하고 N₂가스로 충전하였다. 반응 혼합물을 110°C에서 밤새 교반하고 실온으로 냉각하였다. 용매를 제거하고 염화메틸렌 50mL를 잔류물에 가하였다. 필터 종이를 통하여 침전물을 제거하였다. 유기상을 1M NaOH(2×50mL)로 세척하고 이어서 포화된 수성 NaCl 50 mL로 세척하고 무수황화마그네슘으로 건조시키고 농축하였다. 혼합물을 용리액으로서 에틸 아세테이트 및 헥산을 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다(수율 50%).

[0081]

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 2.41 (s, 3H), 6.86-6.94 (m, 1H), 6.95-7.02 (m, 1H), 7.09 (d, 1H, J = 5.1Hz), 7.55 (s, 1H), 7.91-7.99 (m, 1H), 8.02 (d, 2H, J = 4.8Hz).

[0082]

2-2. 2-(2',4'-디플루오로-3'-요오도페닐)-4-메틸-피리딘의 합성(10)

[0083]

LDA(헵탄 중의 리튬 디이소프로필아미드)의 2M 용액(16.4mL)을 -78°C에서 2-(2',4'-디플루오로페닐)-4-메틸-피리딘(4.5g, 21.9mmol)의 THF 용액(50mL)에 적가하고, 1시간 동안 교반하였다. 이어서 THF(40mL)에 용해된 요오드(7.8g, 30.7mmol)를 상기 용액에 가하였다. 상기 혼합물을 -78°C에서 3시간 동안 교반하고 실온으로 가열하였다. 이어서 물(300mL)를 가하고 상기 용액을 디에틸에테르로 두 번(300mL×2) 추출하였다. 상기 에테르 용액을 물(300mL), 포화 티오황산나트륨(Na₂S₂O₃) 수용액(300mL) 및 NaCl(300mL)로 세척하였다. 용액은 황산나트륨으로 건조하고 여액을 진공에서 증발시켰다. 혼합물을 용리액으로서 에틸 아세테이트 및 헥산을 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다(46%).

[0084]

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 2.40 (s, 3H), 6.97-7.03 (m, 1H), 7.09 (d, 1H, J = 5.1Hz), 7.54 (s, 1H), 7.89-8.55 (m, 1H)

[0085]

2-3. 2-(2',4'-디플루오로-3'-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸-피리딘의 합성(11)

[0086]

100mL 2구 플라스크에 요오드화구리(I) (2.6g, 13.6mmol), 스프레이 건조된 무수 불화칼륨(0.79g, 13.6mmol)을 가하고 컬러가 황색으로 변화될 때까지 감압하에서 온화하게 교반하면서 버너로 가열하였다. 2-(2',4'-디플루오로-3'-요오도페닐)-4-메틸-피리딘(3g, 90.6mmol), 아르곤 가스 퍼지된 용기 및 NMP(N-메틸피롤리디논)을 가한 후에 (트리플루오로메틸)트리메틸실란(2.7mL)을 상기 플라스크에 가하였다. 상기 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 혼합물을 14% 수성 암모니아수(40mL)로 세척하고 염화메틸렌으로 세 번 추출하였다. 유기층을 물(40mL), 수성 NaCl(40mL)로 건조하고 무수 황화마그네슘으로 건조하고 농축하였다. 상기 혼합물을 용리액으로서 에틸 아세테이트 및 헥산을 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다(수율 25%).

[0087]

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 2.40 (s, 3H), 7.07-7.17 (m, 1H), 7.57 (s, 1H), 8.11-8.21 (m, 1H), 8.57

(d, 1H, $J = 5.1\text{Hz}$)

[0088] 실시예 3

[0089] 3-1. [(2-(2',4'-디플루오로페닐)-4-메틸-피리딘)₂Ir(μ-Cl)]₂의 합성(12)

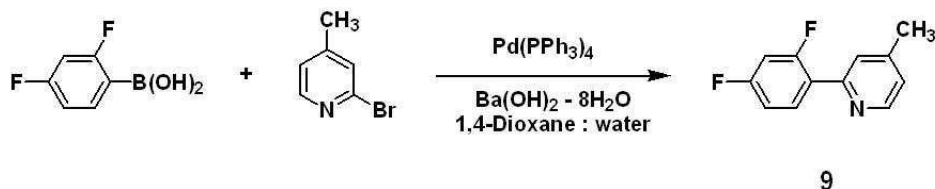
[0090] 환류 콘덴서를 구비한 100mL 2구 플라스크에 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘(0.55g, 2.68mmol), IrCl₃·H₂O·HCl(Aldrich)(0.32g, 0.89mmol) 및 2-에톡시에탄올:H₂O (3:1)을 가하였다. 상기 플라스크를 N₂가스로 퍼지하여 충전하였다. 반응 혼합물을 140℃에서 16시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각한 다음 이어서 용매를 증발, 제거하였다. 물, 이어서 3배량의 에탄올로 세척하여 잔류물을 여과하였다. 고체를 건조하였다(수율 74%).

[0091] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 2.67 (s, 12H), 5.32 (d, 4H, $J = 4.8\text{Hz}$), 6.31(t, 10.2 Hz), 6.61 (d, 4H, $J = 6\text{Hz}$), 8.10 (s, 4H), 8.91 (d, 4H, $J = 6\text{Hz}$)

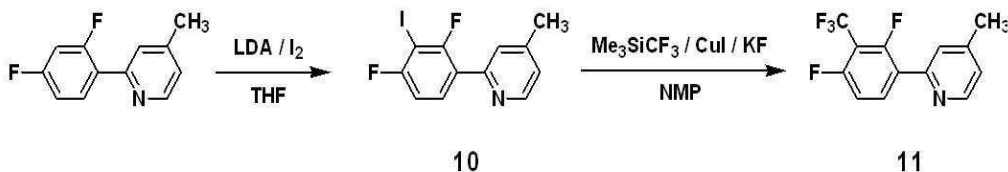
[0092] 3-2. [2-(2',4'-디플루오로-3-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸-피리딘)₂Ir(μ-Cl)]₂의 합성(13)

[0093] 환류 콘덴서를 구비한 100mL 2구 플라스크에 2-(2,4-디플루오로-3-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸-피리딘 (0.55g, 2.68mmol), IrCl₃·H₂O·HCl(Aldrich)(0.32g, 0.89mmol) 및 2-에톡시에탄올:H₂O (3:1)을 가하였다. 상기 플라스크를 N₂가스로 퍼지하여 충전하였다. 반응 혼합물을 140℃에서 15시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각한 다음 이어서 증발시키기 위해 용매를 제거하였다. 물(40mL)로 세척하여 잔류물을 여과하고 다음으로 3배의 염화메탄올로 추출하였다. 유기층을 물(40mL), 수성 NaCl(40mL) 및 무수 황화마그네슘으로 건조하고 농축하였다. 고체 잔류물을 염화메틸렌 및 n-헥산으로 재결정화하여 순수물질을 수율 50%로 수득하였다.

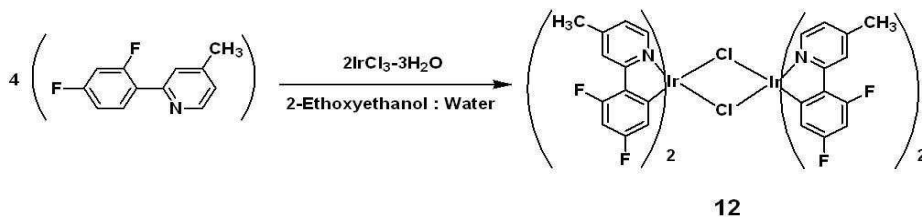
[0094] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 2.69 (s, 12H), 5.41 (d, 4H, $J = 10.8\text{Hz}$), 6.71 (d, 4H, $J = 5.7\text{Hz}$), 8.21 (s, 4H), 8.88 (d, 4H, $J = 5.7\text{Hz}$)



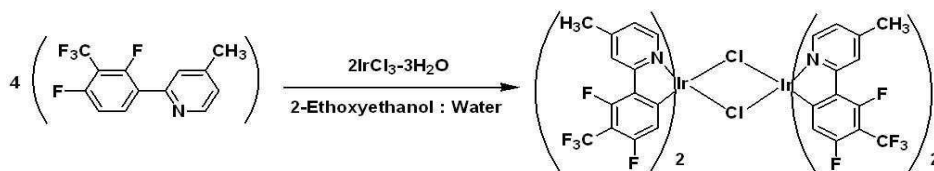
[0095]



[0096]



[0097]



13

[0098]

[0099] 실시예 4

[0100] 4-1. 이리듐 착물, [(2-(2',4'-디플루오로페닐)-4-메틸-피리딘)₂Ir(피롤-2-카르복실산)]₂의 합성 (1) (수율 90%)

[0101] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 2.53 (d, 6H, J = 5.7Hz), 5.7 (d, 2H, J = 10.8Hz), 5.98 (q, 1H, J = 1.8Hz), 6.10 (t, 1H, J = 1.5Hz), 6.29-6.42 (m, 2H), 6.68 (d, 1H, J = 3.6Hz), 6.98 (dd, 2H, J = 6Hz, 5.7Hz), 7.30 (d, 1H, J = 6Hz), 8.04 (d, 2H, J = 6Hz), 8.60 (d, 1H, J = 5.7Hz) HRMS (M⁺, 711.1122, Calcd 709.6907).

[0102] 4-2. 이리듐 착물, [(2-(2',4'-디플루오로페닐)-4-메틸-피리딘)₂Ir(이미다졸-2-카르복실산)]₂의 합성 (2) (수율 70%)

[0103] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 2.54 (d, 6H, J = 3.6Hz), 5.72 (dd, 2H, J = 9Hz, 8.7Hz), 6.30-6.42 (m, 2H), 6.51 (s, 1H), 6.90 (dd, 2H, J = 6Hz, 5.7Hz), 7.09 (s, 1H), 7.47 (d, 1H, J = 6Hz), 8.04 (d, 2H, J = 12.9Hz), 8.46 (d, 1H, J = 6Hz) HRMS (M⁺, 713.1147, Calcd 711.6866).

[0104] 4-3. 이리듐 착물, [(2-(2',4'-디플루오로페닐)-4-메틸-피리딘)₂Ir(이미다졸-3-카르복실산)]₂의 합성 (3) (수율 88%)

[0105] ¹H-NMR(DMSO-d₆, 300MHz): δ (ppm) = 2.53 (s, 6H), 5.58 (dd, 2H, J = 10.5, 9.0Hz), 6.69 (t, 2H, J = 9.6, 12.0Hz), 7.17 (d, 1H, J = 6.0Hz), 7.30 (d, 2H, J = 6.9Hz), 7.56 (s, 1H), 7.58 (d, 1H, J = 5.7Hz), 8.02 (d, 2H, J = 12.0Hz), 8.41 (d, 1H, J = 5.7Hz) HRMS (M⁺, 711.0997, Calcd 710.6787).

[0106] 4-4. 이리듐 착물, [2-(2',4'-디플루오로-3-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸-피리딘]₂Ir(피롤-2-카르복실산)]₂의 합성 (4) (수율 80%)

[0107] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 2.48 (s, 6H), 5.73 (t, 2H, J = 11.4, 11.1Hz), 6.11 (d, 1H, J = 1.8Hz), 6.35 (s, 1H), 6.47 (d, 1H, J = 3Hz), 6.85 (d, 2H, J = 5.4Hz), 7.22 (d, 1H, J = 5.7Hz), 7.81 (t, 2H, J = 11.1, 6Hz), 8.04 (s, 1H).

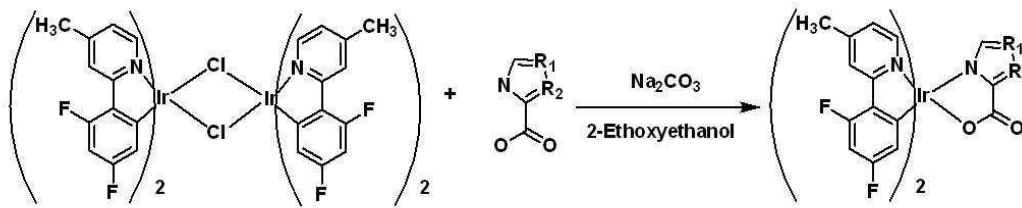
[0108] 4-5. 이리듐 착물, [2-(2',4'-디플루오로-3-(트리플루오로메틸)페닐)-4-메틸-피리딘]₂Ir(이미다졸-2-카르복실산)]₂의 합성 (5) (수율 70%)

[0109] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 2.54 (d, 6H, J = 5.1Hz), 5.83 (dd, 2H, J = 11.1, 10.8Hz), 6.57 (s, 1H),

6.94 (d, 1H, $J = 5.7\text{Hz}$), 7.10 (t, 2H, $J = 10.8, 6.6\text{Hz}$), 7.48 (d, 1H, $J = 6\text{Hz}$), 8.13 (d, 2H, $J = 11.4\text{Hz}$), 8.46 (d, 1H, $J = 6\text{Hz}$).

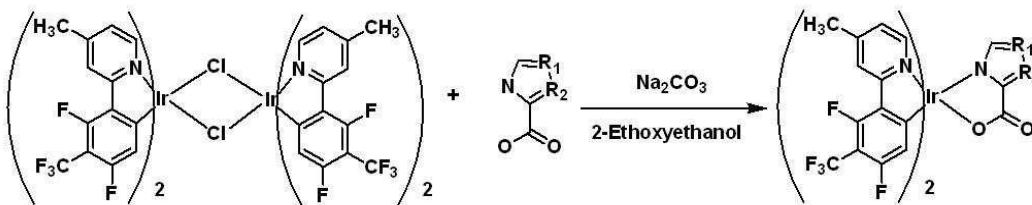
[0110] 4-6. 이리듐 착물, [2-(2',4'-디플루오로-3-(트리플루오로메틸)페닐-4-메틸-피리딘)₂Ir(이미다졸-3-카르복실산)]₂의 합성 (6) (수율 65%)

[0111] ¹H-NMR(DMSO-d₆, 300MHz) δ (ppm) = 2.54 (d, 6H, $J = 2.4\text{Hz}$), 5.86 (dd, 2H, $J = 10.8, 11.1\text{Hz}$), 7.25 (dd, 2H, $J = 6, 5.7\text{Hz}$), 7.50 (s, 1H), 7.72 (t, 2H, $J = 10.2, 6\text{Hz}$), 8.20 (d, 2H, $J = 9\text{Hz}$), 8.47 (d, 2H, $J = 6\text{Hz}$).



1. R₁=CH, R₂=CH
2. R₁=CH, R₂=NH
3. R₁=NH, R₂=CH

[0112]



4. R₁=CH, R₂=CH
5. R₁=NH, R₂=CH
6. R₁=CH, R₂=NH

[0113]

[0114] **합성 결과 및 분석**

[0115] 합성루트는 2-에톡시에탄올 중에 피롤-2-카르복실산, 이미다졸-2-카르복실레이트 또는 이미다졸-3-카르복실레이트를 시클로메틸화된 이리듐(III) μ-클로로브리지된 이량체(dimer)에 환류하는 것을 이용하였다. 메인 리간드, 2-(2',4'-디플루오로페닐)-4-피롤린 및 2-(2',4'-디플루오로-3-(트리플루오로메틸)페닐)-4-피롤린을 스즈키 커플링(Suzuki coupling) 반응에 의하여 제조하였다. 시클로메틸화된 이리듐(III) μ-클로로브리지된 이량체(dimer)는 보고된 Nonoyama 루트에 따라 IrCl₃·nH₂O를 2-에톡시에탄올과 물의 3:1 혼합물에서 메인 리간드와 환류 반응시켜 합성하였다.

[0116] **실시예 5 - UV 흡수 및 발광 특성**

[0117] 이리듐(III) 착체(3) 및 이리듐(III) 착체(6)은 메탄올 용액에서 UV 흡수 및 발광 특성을 측정하였고, 기타 물질은 클로로포름(2.7×10⁻⁴M) 용액에서 흡수 및 발광 스펙트럼을 측정하였다. 발광 특성 측정에서 필름은 PMMA(polymethylmethacrylate)를 이용하여 스핀코팅의 방법으로 제조하였다. 이리듐(III) 착체는 강한 흡수 및

발광 특성을 나타내었다. 이러한 착체의 흡수 스펙트럼은 350 내지 400nm의 부분에서 강한 밴드를 나타낸다. 필름 상태에서의 흡수 스펙트럼은 용액 상태의 스펙트럼과 비교하여 동일하거나 매우 약간 1-2nm 정도로 단파장 쪽으로 이동하였으나 전체적으로 거의 유사한 경향을 나타내었다.

[0118] 인발광 표준물질로 사용한 트리스 2-토릴피리딘 이리듐(Ir(tpy)₃)는 강한 인발광 밴드를 나타내고 이 표준물질의 보고된 인발광 양자 수득률은 0.45이다($\phi=0.45$). 따라서 이 물질(Ir(tpy)₃)을 인발광 양자 수득율 측정을 위한 표준물질로 사용하여 표 1에 표시한 이리듐 착물 1-6이 발광 양자 수득율(ϕ)을 얻었다. 보조(ancillary) 리간드가 헤테로 고리 안에 N원자 한 개가 더 치환이 된 이미다졸 유도체인 경우 피롤 그룹을 보조리간드로 가진 경우보다 인발광 밴드는 더 짧은 파장을 가진 청색 발광을 나타내나 반면 인발광 양자 수득율은 감소하였다. 결과를 표 1에 나타내었다:

표 1

[0119]

화합물 번호	흡수 λ_{max} (nm)		발광 λ_{max} (nm)		Δv (cm ⁻¹)	ϕ^c
	용액		용액	필름		
	MLCT ^a	MLCT ^b				
1	382	465	487	483	972	0.3
2	379	454	467, 491	464, 490	613	0.03
3	376	454	466, 490	467, 490	567	0.1
4	377	457	477	473	917	0.5
5	373	449	489	458, 482	1822	0.2
6	369	447	457, 481	459, 482	490	0.2

[0120] 표 1에서, a는 단일항 들뜬 상태로의 전이에 대한 UV 최대 흡수 피크를 나타내고, b는 삼중항 들뜬 상태로의 전이 최대 흡수 피크를 나타낸다. c는 인광 이리듐 착물 (Ir(tpy)₃)을 인광 양자 수득율 측정 표준물질(reference)로 사용하여 얻은 양자 수득율 값이다. Δv (cm⁻¹)은 삼중항 들뜬 상태로의 전이 최대 흡수대와 인발광 최대 피크 파장 사이의 진동수 차이인 스토크 변화(stokes shift) 양이다.

[0121]

실시예 7 - HOMO 및 LUMO 에너지 준위의 측정

[0123] 플래티늄 전극(직경 2mm), 백금 와이어 대향전극 및 Ag/AgCl 기준전극으로 이루어진 전기화학적 전지를 CHI600(CH Instruments Inc., USA)을 이용하여 전기화학적 특성을 측정하였다. 지지 전해액(주사 속도: 50mVs⁻¹)으로는 디클로로메탄(Aldrich, HPLC grade) 중의 0.1M 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트(Bu₄NClO₄, TBAP)를 이용하였다.

[0124] 도 11a 내지 도 11f는 본 발명의 이리듐 착체의 순환 전압도(Cyclic Voltammograms)를 도시한 것이다. 이리듐 착체 (1) 내지 (6)의 HOMO 및 LUMO 레벨의 측정결과를 표 2에 정리하였다. 표 2를 참고하면, 이리듐 착체 (1) 내지 (6)의 HOMO 레벨은 각각 -5.55 eV, -5.61 eV, -5.57 eV, -5.71 eV, -5.8 eV, 및 -5.65 eV이고, 반면 LUMO 레벨은 각각 -2.72 eV, -2.73 eV, -2.68 eV, -2.81 eV, -2.85 eV, 및 -2.67 eV이다. 본 발명의 실시예 중 이리듐 착체 (6)의 HOMO 및 LUMO 사이의 밴드갭(2.98 eV)이 가장 크게 나타난 것을 확인할 수 있다.

표 2

[0125]

화합물 번호	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _g (eV)
1	-5.55	-2.72	2.83
2	-5.61	-2.73	2.88
3	-5.57	-2.68	2.89
4	-5.71	-2.81	2.90
5	-5.8	-2.85	2.95
6	-5.65	-2.67	2.98

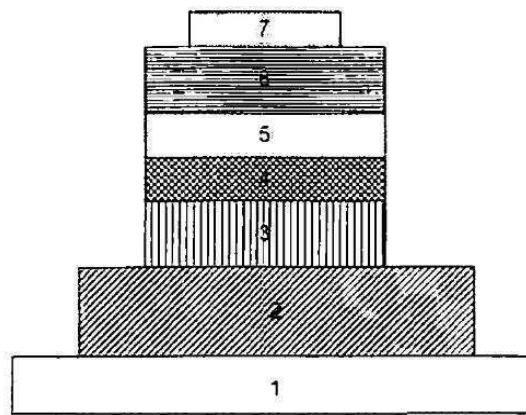
[0126] 상기 기술한 것과 같이, 본 발명의 이리듐 착화합물은 457 nm에서 가장 짧은 청색 발광을 나타내었고, 이는 효율적인 OLED 블루 인광 화합물에 이용하기에 매우 적합하다는 것을 의미한다. 또한 매우 높은 인광 양자효율을 보여주고 있다. 이러한 우수한 수행특성은 본 발명의 이리듐 착화합물이 발광 물질로서 유망한 화합물이라는 나타내고 있는 것이다. 이러한 이리듐 착화합물을 포함한 발광 물질은 유기 발광 소자의 발광층에 이용될 수 있으며, 디스플레이 장치에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

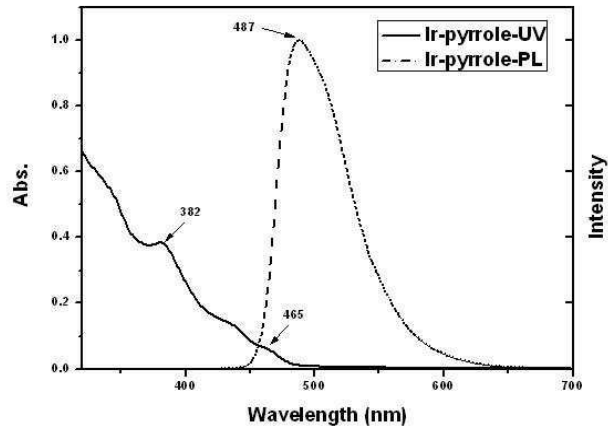
- [0127] 도 1은 본 발명의 유기 발광 물질을 갖는 디스플레이 소자의 횡단면도를 도시한다.
- [0128] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 이리듐 착화합물 1의 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한다.
- [0129] 도 3a 및 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 이리듐 착화합물 2의 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한다.
- [0130] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 실시예에 따른 이리듐 착화합물 3의 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한다.
- [0131] 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 실시예에 따른 이리듐 착화합물 4의 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한다.
- [0132] 도 6a 및 도 6b는 본 발명의 실시예에 따른 이리듐 착화합물 5의 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한다.
- [0133] 도 7a 및 도 7b는 본 발명의 실시예에 따른 이리듐 착화합물 6의 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한다.
- [0134] 도 8 내지 도 10은 각각 본 발명의 실시예에 따른 이리듐 착화합물 1과 4, 2와 5, 및 3과 6의 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한다.
- [0135] 도 11a 내지 도 11f는 본 발명의 실시예에 따른 이리듐 착화합물 1 내지 6의 순환 전압도(Cyclic Voltammograms)를 도시한다.

도면

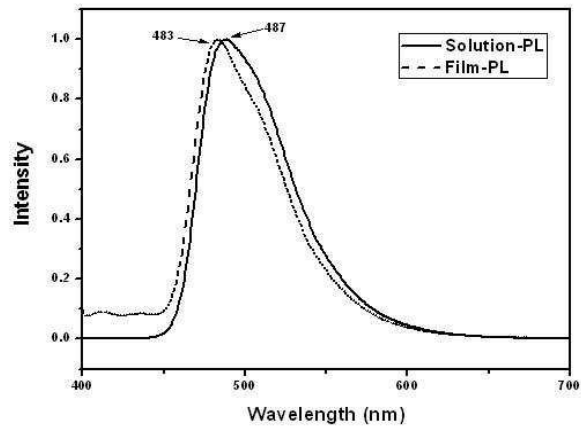
도면1



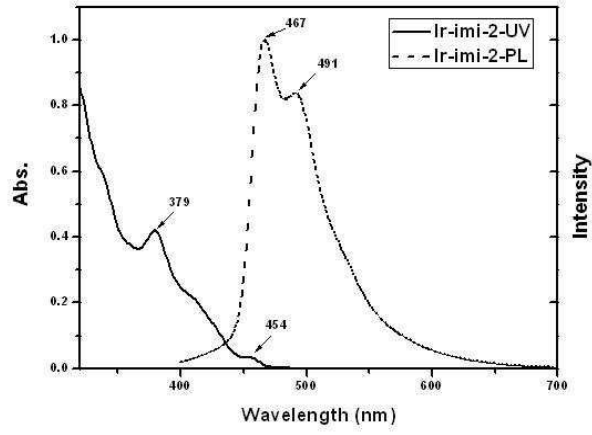
도면2a



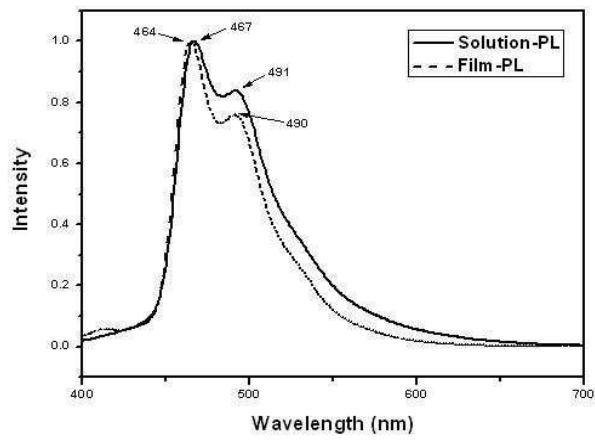
도면2b



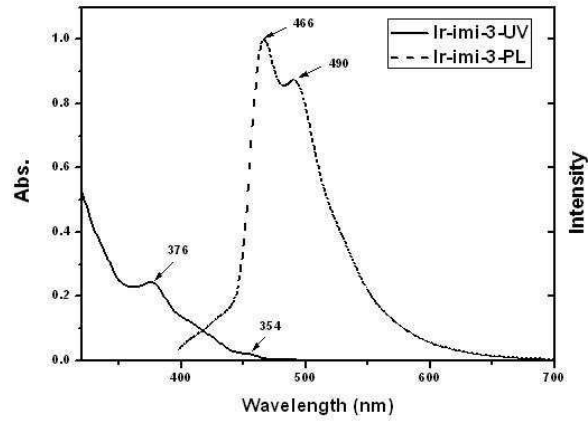
도면3a



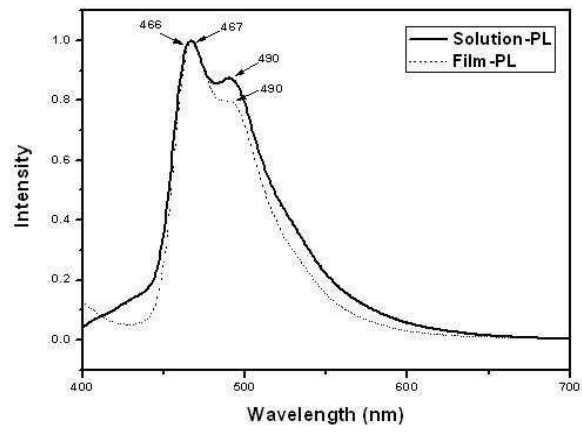
도면3b



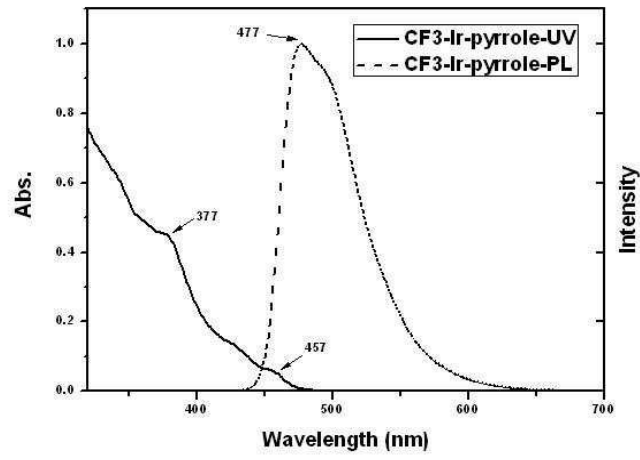
도면4a



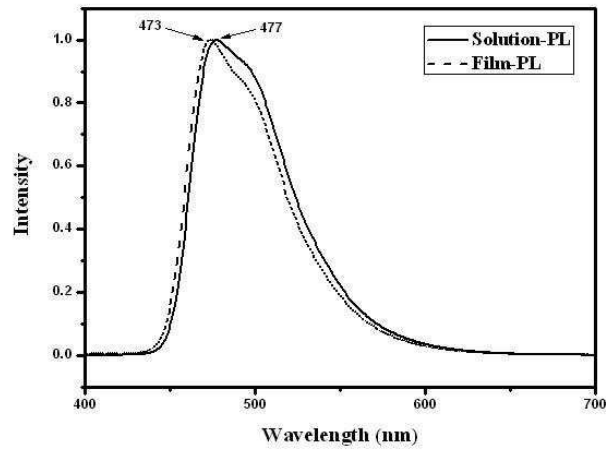
도면4b



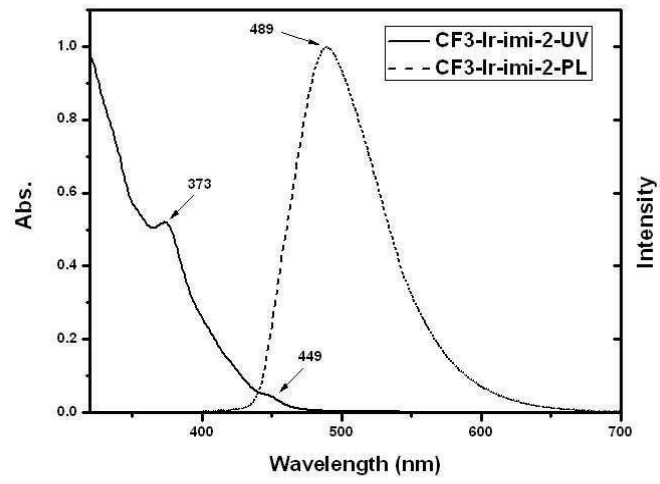
도면5a



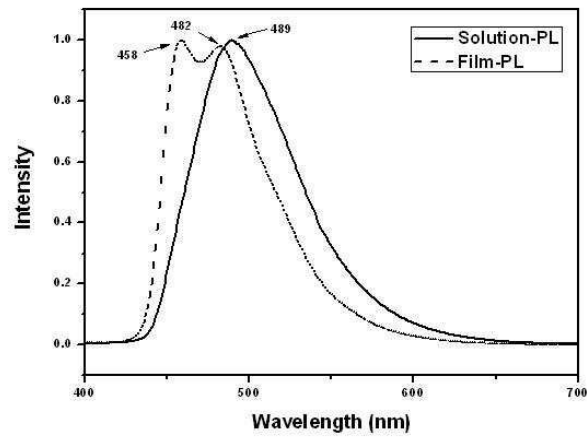
도면5b



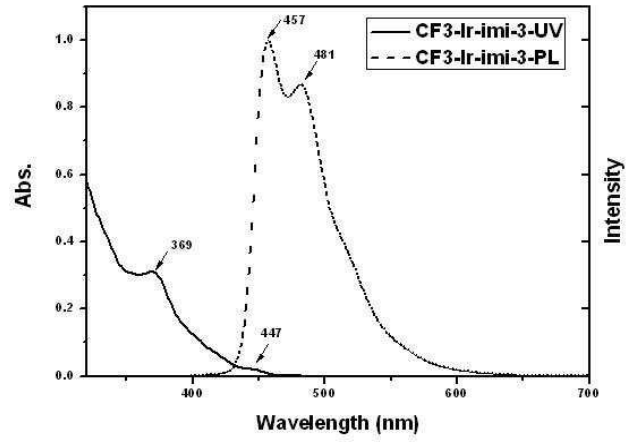
도면6a



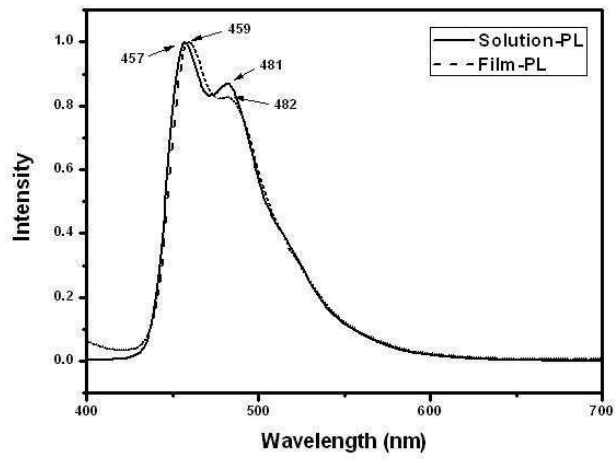
도면6b



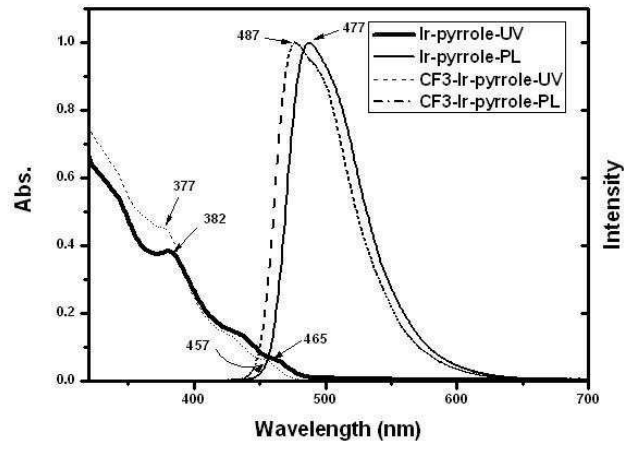
도면7a



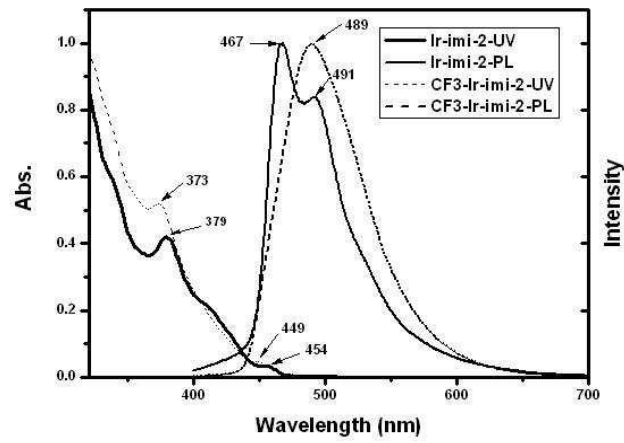
도면7b



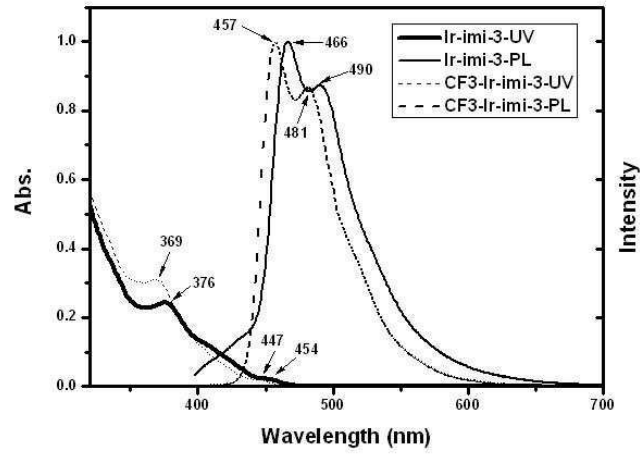
도면8



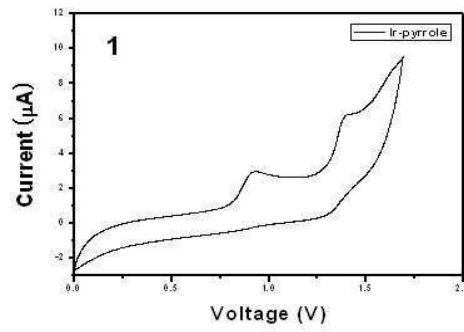
도면9



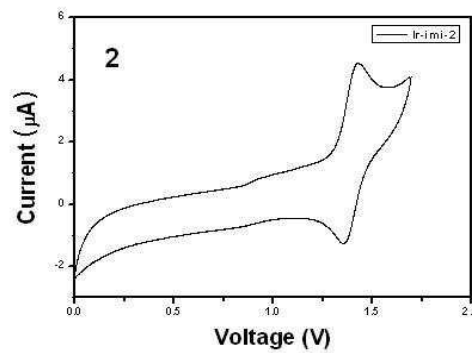
도면10



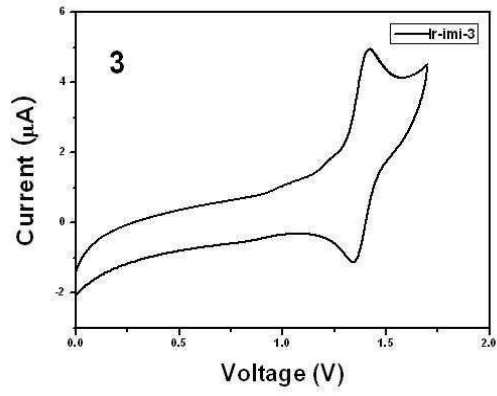
도면11a



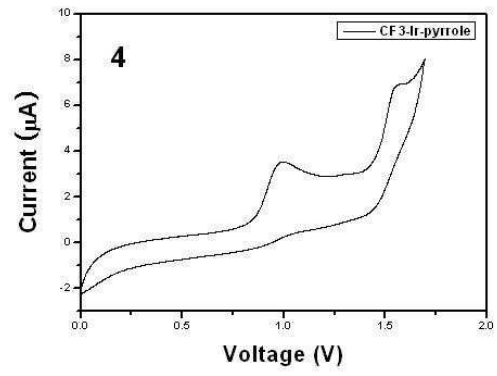
도면11b



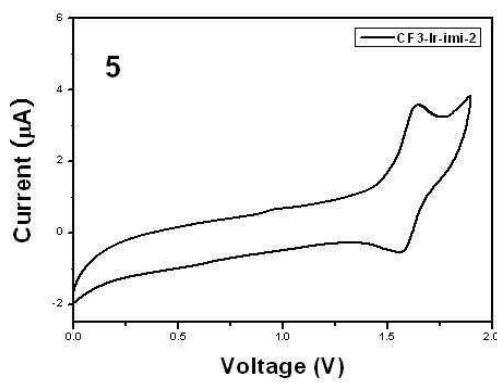
도면11c



도면11d



도면11e



도면11f

