



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월19일
(11) 등록번호 10-1503767
(24) 등록일자 2015년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0045120
(22) 출원일자 2013년04월24일
심사청구일자 2013년04월24일
(65) 공개번호 10-2013-0122553
(43) 공개일자 2013년11월07일
(30) 우선권주장
1020120045355 2012년04월30일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
US07745017 B2*
US07816016 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울촌화학 주식회사
서울특별시 동작구 여의대방로 112 (신대방동)
(72) 발명자
신동윤
서울특별시 용산구 이태원동 135-95
(74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 5 항

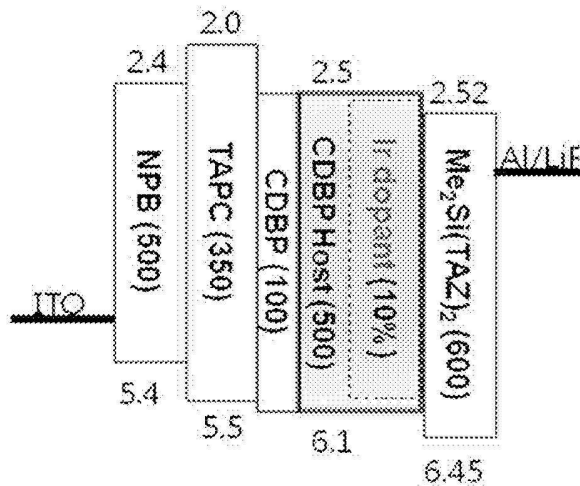
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 신규의 금속 착화합물 및 이를 포함하는 청색 인광 유기발광소자

(57) 요약

본 발명은 신규의 금속 착화합물 및 이를 포함하는 청색 인광 유기발광소자에 관한 것이다. 본 발명은 특정의 화학식으로 표시되는 금속 착화합물 및 이를 포함하는 청색 인광 유기발광소자를 제공하는 것으로, 단단한 (rigid) 구조의 리간드(Ancillary ligand)를 가지고 있어서 뛰어난 색좌표와 함께, 우수한 장수명 특성을 갖는다.

대표도 - 도1

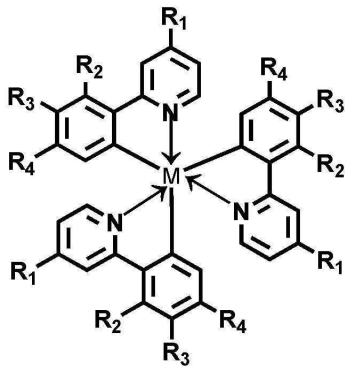


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 금속 착화합물을 포함하는 청색 인광 발광소자는 양극, 상기 양극 상에 형성된 정공 수송층, 상기 정공 수송층 상에 형성된 발광층, 상기 발광층 상에 형성된 전자 수송층 및 상기 전자 수송층 상에 형성된 음극을 포함하며, 하기 화학식 3 및 화학식 4로 표시된 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 전자 수송층에 포함하는 청색 인광 유기발광소자.

[화학식 1]

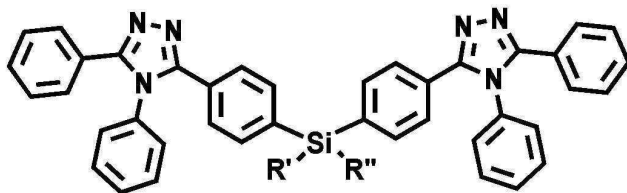


상기 화학식 1에서,

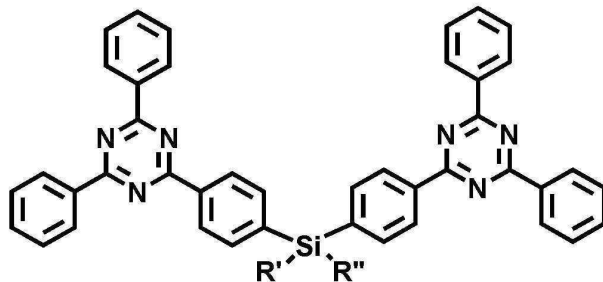
M은 금속이고,

R1 내지 R4는 수소(H), 플루오르(F), 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시아노기(CN), 플루오르카본(C_nF_{2n+1} ; 여기서, n은 1 이상의 정수이다.), 트리플루오로비닐, 아릴, 헤테로아릴, 치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로사이클릭, CO_2R , $C(O)R$ 및 OR (여기서, R은 C1 ~ C20의 알킬기이다.)로부터 선택되고,

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3 및 화학식 4에서,

R'와 R"는 수소, 지방족 화합물 및 방향족 화합물로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R1은 메틸기(CH3)이고, R2 및 R4는 F이고, R3 는 CF3 또는 CN인 금속 착화합물을 포함하는 청색 인광 유기 발광소자.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 청색 인광 유기발광 소자는 양극, 상기 양극 상에 형성된 발광층, 및 상기 발광층 상에 형성된 음극을 포함하는 청색 인광 유기발광소자.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

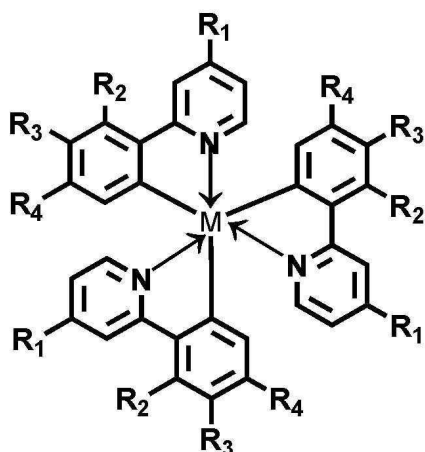
제 1항에 있어서,

상기 화학식 3 및 화학식 4의 R'와 R"는 C1~C20의 알킬기 또는 페닐기인 청색 인광 유기발광소자.

청구항 7

하기 화학식 1로 표시되는 금속 착화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 금속이고,

R1, R2 및 R4 은 각각 독립적으로 플루오르(F), C1 ~ C20의 알킬기, 플루오르카본(CnF2n+1 여기서, n은 1 이

상의 정수이다.) 및 시아노기(CN)으로부터 선택되며;

R3는 수소(H), 플루오르(F), 플루오르카본(CnF2n+1 여기서, n은 1 이상의 정수이다.) 및 시아노기(CN)로부터 선택된다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규의 금속 착화합물 및 이를 포함하는 청색 인광 유기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 넓은 밴드 갭(wide band gap)의 페닐 피리딘 구조의 리간드만을 가지는 경우, 청색 인광 유기발광소자의 도판트(dopant)로 적용 시 특히 우수한 색좌표와 함께, 장수명 특성을 갖게 하는 신규의 금속 착화합물 및 이를 포함하는 청색 인광 유기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 차세대 디스플레이로 각광을 받는 유기발광소자(OLED ; Organic Light Emitting Device)는 전기, 전자, 재료, 화학, 물리, 광학 등 여러 분야에 걸쳐 학문적, 산업적 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구의 성과로 PM 방식의 유기 발광소자(OLED)가 핸드폰의 외부 창에 사용되는 등 일부 전자 기기에 도입되기도 하였으며, 최근에는 AM 방식의 유기 발광소자(OLED)를 PDA, 핸드폰, 게임기 등의 모바일 디스플레이에 적용하기 위한 연구와 사업화가 진행되고 있다.

[0003] 또한, 형광 물질뿐만 아니라 인광 물질도 유기발광소자(OLED)로 사용될 수 있음이 알려졌으며, 최근에는 이에 대한 연구가 지속 중이다. 인광 발광은 바닥상태(ground states)에서 여기 상태로 전자가 전이한 후, 계간 전이(intersystem crossing)를 통해 단일항 여기자가 삼중항 여기자로 비발광 전이된 다음, 삼중항 여기자(Triple exciton)가 바닥상태로 전이하면서 발광하는 메카니즘(mechanism)으로 이루어진다. 이러한 인광 발광은 삼중항 여기자의 전이 시, 직접 바닥상태로 전이할 수 없어 전자스핀의 뒤바뀜이 진행된 이후에 바닥상태로 전이되는 과정을 거치기 때문에 형광보다 수명(발광시간)이 길어지는 특성을 갖는다. 즉, 형광 발광의 발광 지속기간은 수 나노초(several nano seconds)에 불과하지만, 인광 발광의 경우는 상대적으로 긴 시간인 수 마이크로초(several micro seconds)에 해당한다.

[0004] 일반적으로, 인광 유기발광소자(PhOLED)는 ITO 투명전극으로 이루어진 양극(anode); 상기 양극 상에 형성된 정공 수송층(hole transport layer, HTL); 상기 정공 수송층(HTL) 상에 형성된 발광층(emitting layer, EML); 상기 발광층(EML) 상에 형성된 전자 수송층(electron transport layer, ETL); 및 상기 전자 수송층(ETL) 상에 형성된 음극(cathode)을 포함하는 다층 구조를 가지며, 이들은 증착 등의 방법을 통해 기판 상에 순차적으로 적층 형성된다. 그리고 상기 발광층(EML)은 전하 수송 재료로서의 호스트(host)와 인광 물질로서의 도판트(dopant)를 포함하고 있다.

[0005] 위와 같은 구조의 인광 유기발광소자(PhOLED)에 전압이 가해지면 양극으로부터 정공이 주입되고 음극으로부터 전자가 주입되며, 주입된 정공과 전자는 각각 정공 수송층(HTL)과 전자 수송층(ETL)을 거쳐 발광층(EML)에서 재조합(recombination)하여 발광 여기자를 형성한다. 그리고 형성된 발광 여기자는 바닥상태로 전이하면서 빛을 방출한다.

[0006] 최근, 인광 유기발광소자(PhOLED)의 발광 효율을 높이기 위한 노력이 많이 시도되었다. 그 결과, 녹색의 경우 29%, 그리고 적색의 경우 15%의 높은 발광 효율을 가지는 기술이 보고되었다. 그러나 청색의 경우 녹색과 적색에 비해 발광 효율, 색좌표 특성 및 수명이 나쁜 것으로 나타나고 있다. 이를 해결하기 위해서 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 주로, 소자의 층 구조의 개선과, 호스트와 도판트의 새로운 물질에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

[0007] 먼저, 발광층(EML)의 호스트와 관련하여, 대한민국 공개특허 제10-2007-0091291호에는 트리아릴아민기를 함유한 물질을 호스트로 사용한 유기발광소자가 제시되어 있으며, 대한민국 공개특허 제10-2011-0041952호에는 특정의 화학식으로 표시되는 카바졸 화합물이 제시되어 있다.

[0008] 한편, 발광층(EML)을 구성하는 도판트는 금속 착화합물이 유용하다.

[0009] 최근에는 위와 같은 도판트에 대해서도 연구가 진행되고 있으며, 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2010-

0061831호에는 도판트로서의 금속 착화합물에 대한 기술이 제시되어 있다.

[0010] 그러나 종래 기술에 따른 도판트, 즉 청색 인광 물질로 사용되는 종래의 금속 착화합물은 안정성이 낮아, 이를 적용한 종래의 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)는 수명이 짧은 문제점이 있으며, 또한 50% 휘도 유지율에 대한 수명이 충분하지 않아 실제 적용에서 많은 문제점을 일으키고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2007-0091291호
 (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2011-0041952호
 (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제10-2010-0061831호

발명의 내용

해결하려는 과제

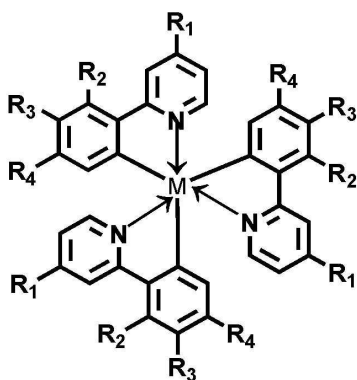
[0012] 이에, 본 발명은 특정 구조의 리간드만으로 이루어진 신규한 금속착화합물을 사용하는 경우, 우수한 색좌표와 함께, 특히 장수명 특성을 갖게 할 수 있는 신규의 금속 착화합물 및 이를 포함하는 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)를 제공하는 데에 그 목적이 있다.

[0013] 또한 본 발명은 휘도가 장시간 유지되는 새로운 청색 인광 유기 발광소자를 제공하는 것이 목적이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 금속 착화합물을 제공한다.

[0015] [화학식 1]



[0016] 상기 화학식 1에서,
 [0017]

[0018] M은 금속이고,

[0019] R1 내지 R4는 수소(H), 플루오르(F), 알킬, 알케닐, 알킬닐, 알킬아릴, 시아노기(CN), 플루오르카본(C_nF_{2n+1}; 여기서, n은 1 이상의 정수이다.), 트리플루오로비닐, 아릴, 헤테로아릴, 치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로사이클릭, CO₂R, C(O)R 및 OR(여기서, R은 C1 ~ C20의 알킬기이다.)로부터 선택된다.

- [0020] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 금속 착화합물을 포함하는 청색 인광 유기발광소자를 제공한다.
- [0021] 바람직한 형태에 따라서, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자는 양극; 상기 양극 상에 형성된 정공 수송층; 상기 정공 수송층 상에 형성된 발광층; 상기 발광층 상에 형성된 전자 수송층; 및 상기 전자 수송층 상에 형성된 음극을 포함하되, 상기 발광층은 상기 화학식 1의 금속 착화합물을 포함한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따르면, 중심 원자에 결합된 리간드 모두가 동일한 단단한 구조의 리간드를 가지게 되어 명확히 설명할 수 없지만 전기 화학적으로 안정한 하여 장수명 특성을 갖으며, 또한 청색 인광 유기발광소자로 색좌표 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

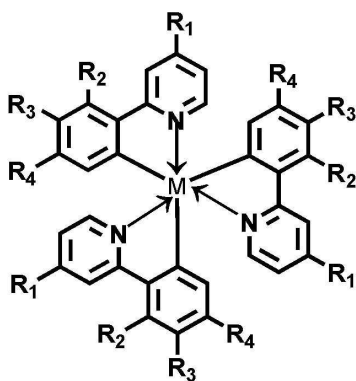
- [0023] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)의 에너지 밴드 다이어그램(energy band diagram)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 앞서 언급한 바와 같이, 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)의 도판트로는 금속 착화합물이 유용하며, 통상적으로는 이러한 금속 착화합물은 중심 원자(금속)에 배위 결합된 주-리간드(main ligand)와 보조-리간드(ancillary ligand)를 갖는다. 이때, 전술한 바와 같이, 종래에는 주-리간드에 대한 관심이 집중되고 있었다. 그러나 본 발명자는 이와 달리 중심원자에 단단한 구조를 가지는 리간드를 모두 동일하게 배치하는 경우, 특히 본 발명의 특징의 리간드를 사용하는 경우, 특히 전기 화학적으로 안정하여 장수명 특성을 갖게 하고, 또한 색좌표를 좋게 함을 알 수 있어 본 발명을 완성하게 되었다.

- [0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0026] 본 발명은 특정 구조의 동일한 리간드 만을 포함하는 금속 착화합물과, 이를 포함하는 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)를 제공한다.
- [0027] 본 발명에 따른 금속 착화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 특정 구조를 갖는다.

[화학식 1]



- [0029]
- [0030] 상기 화학식 1에서, 중심 원자 M은 금속으로서, 이리듐(Ir), 백금(Pt), 오스뮴(Os) 및 루테튬(Ru) 등으로부터 선택되며, 보다 바람직하게는 이리듐(Ir) 또는 백금(Pt)이다.
- [0031] 또한, 상기 화학식 1에서, R1 내지 R4는 서로 같거나 다를 수 있으며, 이들은 수소(H), 플루오르(F), 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시아노기(CN), 플루오르카본(C_nF_{2n+1}; 여기서, n은 1 이상의 정수이다.), 트리플루오로비닐, 아릴, 헤테로아릴, 치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로사이클릭, CO₂R, C(O)R 및 OR 등으로부터 선

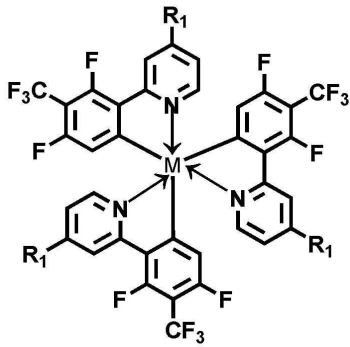
택될 수 있다. 여기서, R은 C1 ~ C20의 알킬기이다.

[0032] 상기 화학식 1에서, R1 내지 R4는 보다 구체적인 예를 들어 H, F, C1 ~ C20의 알킬기, 플루오르카본(C_nF_{2n+1} ; n은 1 이상의 정수) 및 시아노기(CN) 등으로부터 선택되면 좋다. 바람직하게는, R1은 C1 ~ C20의 알킬기이고, R2 및 R4는 F이며, R3은 CF_3 인 것이 좋다. 본 발명에서, 알킬기는 예를 들어 메틸기(methyl group), 에틸기(ethyl group), 프로필기(propyl group) 및 부틸기(butyl group) 등으로부터 선택될 수 있으나, 이들에 의해 제한되는 것은 아니다. 그리고 예를 들어 상기 프로필기(propyl group)는 n-프로필기(n-propyl group) 및 i-프로필기(iso-propyl group)를 포함하며, 상기 부틸기(butyl group)는 n-부틸기(n-butyl group), i-부틸기(iso-butyl group) 및 t-부틸기(tertiary-butyl group)를 포함한다.

[0033] 본 발명에 따르면, 단단한 리간드인 페닐피리딘구조만을 가지게 되어 특히 전기 화학적으로 안정하여, 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)에 적용 시 우수한 장수명 특성을 갖게 한다.

[0034] 바람직한 구현예에 따라서, 본 발명에 따른 금속 착화합물은 상기 화학식 1에서 R2 및 R4는 F이고, R3은 CF_3 인 것으로서, 하기 화학식 2 로 표시된 것이 좋다.

[0035] [화학식 2]



[0036] 이때, 상기 화학식 2 에서, R1은 C1 ~ C20의 알킬기이다. 상기 화학식 2 에서, 더욱 바람직하게는 상기 R1은 메틸기(CH_3)인 것이 좋다. 그리고 중심 원자 M은 Ir 또는 Pt인 것이 바람직하다. 이러한 구조를 가지는 경우, 리간드의 페닐기에 결합된 특히 CF_3 에 의해 우수한 색좌표를 갖게 할 수 있고 동시에 장수명 특성을 갖게 할 수 있다.

[0038] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 금속 착화합물은 다양한 합성 방법으로 제조될 수 있으며, 그 제조 방법은 제한되지 않는다. 예시적인 합성 방법을 하기 실시예에 예시하였다.

[0039] 본 발명에 따른 금속 착화합물은 청색 인광 특성을 가짐은 물론, 전술한 바와 같이 명확하지 않지만, 리간드로서 모두가 넓은 에너지 밴드 갭(wide energy band gap)을 가지는 페닐 피리딘(phenyl pyridine) 구조를 가지므로 단단한(rigid) 특성을 갖게되고, 이에 따라, 전기 화학적으로 안정하여, 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)의 도판트로 적용 시, 우수한 색좌표를 구현함과 동시에 우수한 장수명 특성을 갖게 한다.

[0040] 한편, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)는 상기 본 발명에 따른 금속 착화합물을 포함한다. 구체적으로, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)는 통상과 같이 다수의 유기 박막층을 가지되, 상기 다수의 유기 박막층 중에서 적어도 하나 이상의 층은 상기 본 발명에 따른 금속 착화합물을 포함한다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)는 청색 인광을 위한 도판트로서, 상기 본 발명에 따른 금속 착화합물을 포함한다.

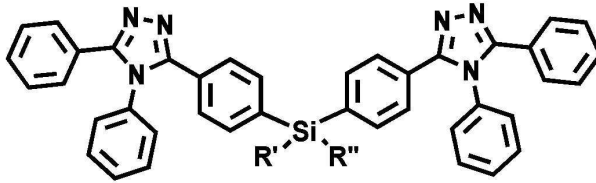
[0041] 본 발명의 예시적인 형태에 따라서, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)는 양극(anode); 상기 양극 상에 형성된 발광층(EML); 상기 발광층(EML) 상에 형성된 음극(cathode)을 포함하는 층 구조를 가질 수 있다.

[0042] 바람직한 형태에 따라서, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)는 통상과 같이 정공 수송층(HTL)과 전자 수송층(ETL)을 더 포함하는 다층 구조를 가지는 것이 좋다. 구체적으로, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)는 통상의 일반적인 다층 구조로서, 양극(anode); 상기 양극 상에 형성된 정공 수송층(HTL); 상기 정공 수송층(HTL) 상에 형성된 발광층(EML); 상기 발광층(EML) 상에 형성된 전자 수송층(ETL); 및 상기 전

자 수송층(ETL) 상에 형성된 음극(cathode)을 포함하는 다층 구조를 가지는 것이 좋다.

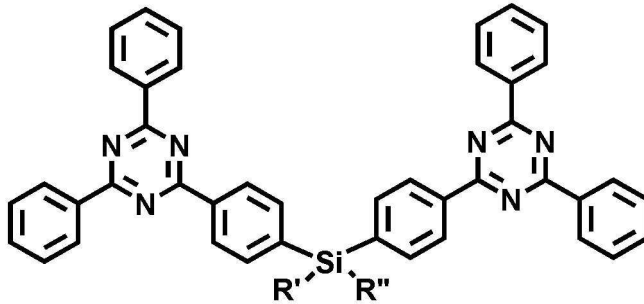
- [0043] 이때, 상기 발광층(EML)은 전술한 바와 같은 본 발명의 금속 착화합물을 포함한다.
- [0044] 또한, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)는, 경우에 따라서 상기 양극과 정공 수송층(HTL)의 사이에 형성된 정공 주입층(hole injection layer, HIT); 및 상기 전자 수송층(ETL)과 음극의 사이에 형성된 전자 주입층(electron injection layer, EIL) 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 아울러, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)는 상기 층들을 지지하기 위한 기판(substrate)을 포함할 수 있다. 각 층에 대해 설명하면 다음과 같다.
- [0045] 상기 기판은 지지력을 갖는 것이면 좋다. 기판은, 예를 들어 유리 기판이나 고분자 기판 등으로부터 선택될 수 있다. 또한, 기판은 플렉시블(flexible)을 고려한다면 고분자 기판으로부터 선택될 수 있으며, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 및 폴리카보네이트(PC) 등으로부터 선택된 하나 이상의 수지를 포함하는 고분자 기판(필름)으로부터 선택될 수 있다.
- [0046] 상기 양극은 제한되지 않는다. 양극은, 예를 들어 인듐-주석-옥사이드(ITO), 인듐-아연-옥사이드(IZO), 텅스텐 옥사이드(WO), 주석 옥사이드(SnO), 아연 옥사이드(ZnO) 및 아연-알루미늄-옥사이드(ZAO) 등의 금속 옥사이드; 티타늄 니트라이드 등의 금속 니트라이드; 금, 백금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 코발트, 리드, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀 등의 금속; 이러한 금속의 합금 또는 구리 요오드화물의 합금; 그리고 폴리아닐린, 폴리티오핀, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리(3-메틸티오핀), 및 폴리페닐렌설파이드 등의 전도성 중합체; 등으로부터 선택된 재료로 구성될 수 있다. 양극은, 구체적인 예를 들어 ITO, IZO 및 WO 등으로부터 선택된 투명전극으로부터 선택될 수 있다.
- [0047] 상기 정공 수송층(HTL)은 통상과 같이 구성될 수 있다. 정공 수송층(HTL)은 정공 수송 물질을 포함하며, 이는 예를 들어 통상과 같이 N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine ; NPB) 및 다이-[4-(N,N'-다이톨릴-아미노)-페닐]싸이클로헥산(Di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexane ; TAPC) 등으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 발광층(EML)은 단층 또는 복층으로 구성될 수 있으며, 이는 전하 이송을 위한 호스트와 청색 인광 특성을 위한 도판트를 포함한다. 이때, 상기 도판트는 전술한 바와 같은 본 발명의 금속 착화합물로부터 선택된다. 그리고 호스트는 통상적인 것을 사용할 수 있으며, 이는 예를 들어 4,4'-비스(카바졸-9-일)-2,2'-다이메틸바이페닐(CDBP), 4,4'-N,N-다이카바졸바이페닐(CBP), 1,3-N,N-다이카바졸벤젠(mCP) 및 이들의 유도체를 사용할 수 있다. 또한, 호스트는 (4,4'-비스(2,2-다이페닐-에텐-1-일)다이페닐(DPVBi), 비스(스티릴)아민(DSA)계, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(트라이페닐실록시)알루미늄(III)(SAIq), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페놀라토)알루미늄(III)(BAIq), 3-(바이페닐-4-일)-5-(4-다이메틸아미노)4-(4-에틸페닐)-1,2,4-트리아졸(p-EtTAZ), 3-(4-바이페닐)-4-페닐-5-(4-터셔리-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 2,2',7,7'-테트라키스(바이페닐-4-일)-9,9'-스피로플루오렌(Spiro-DPVBI), 트리스(파라-터셔리-페닐-4-일)아민(p-TTA), 5,5-비스(다이메틸보틸)-2,2-바이사이오펜(BMB-2T) 및 페릴렌(perylene) 등으로부터 선택될 수 있다.
- [0049] 상기 전자 수송층(ETL)은 전자 수송능을 가지는 것이면 제한되지 않으며, 이는 예를 들어 아릴-치환된 옥사디아졸, 아릴-치환된 트리아졸, 아릴-치환된 페난트롤린, 벤조시아졸 및 벤즈시아졸 화합물 등으로부터 선택될 수 있으며, 구체적인 예를 들면, 4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]바이페닐(BAIq), 1,3-비스(N,N-t-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸(OXD-7), 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ), 및 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3) 등을 들 수 있다.
- [0050] 바람직한 구현예에 따라서, 상기 전자 수송층(ETL)은 하기 화학식 3 및 화학식 4로 표시된 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것이 좋다.

[0051] [화학식 3]



[0052]

[0053] [화학식 4]



[0054]

[0055] 상기 화학식 3 및 화학식 4에서, R'와 R''는 서로 독립적이다. 구체적으로, 상기 R'와 R''는 서로 같거나 다르며, 이들은 각각 수소(H), 지방족 화합물 및 방향족 화합물로부터 선택된다. 상기 R'와 R''는, 보다 구체적으로 수소(H), 알킬기, C6 ~ C20의 아릴기, C3 ~ C20의 헤테로아릴기, C3 ~ C20의 헤테로아릴이 치환된 알킬기, 및 C1 ~ C20의 알킬이나 C3 ~ C20의 헤테로아릴이 치환된 아릴기 등으로부터 선택될 수 있다. 이때, 바람직한 구현예에 따라서, 상기 R'와 R''는 알킬기 또는 페닐기로부터 선택되는 것이 좋으며, 상기 알킬기는 탄소 수 C1 ~ C20으로서, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기 등으로부터 선택된다.

[0056] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 전자 수송층(ETL)이 상기 화학식 3 및/또는 화학식 4로 표시된 Si-유기 복합물을 포함하는 경우, 발광층(EML)과 전자 수송층(ETL) 간의 에너지 레벨(LUMO/HOMO 에너지 레벨)의 차이가 크지 않아 본 발명에 유용하다. 구체적으로, 본 발명에 따르면, 상기 화학식 3 및 화학식 4로 표시된 화합물은 발광층(EML)에 포함된 본 발명의 금속 착화합물과 에너지 레벨 차이가 작아 우수한 소자 특성을 갖게 한다. 보다 구체적으로, 음극에서 발광층(EML)으로의 전자의 주입이 극대화되고, 발광층(EML)에서 음극으로의 정공의 이동은 효과적으로 블로킹(blocking)되어, 우수한 발광 효율의 소자 특성을 갖는다.

[0057] 아울러, 상기 정공 주입층(HIL) 및 전자 주입층(EIL)은 전술한 바와 같이 경우에 따라 포함될 수 있으며, 이들은 통상과 같은 것을 사용할 수 있다. 정공 주입층(HIL) 및 전자 주입층(EIL)은 예를 들어 N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(NPB) 및 다이-[4-(N,N'-다이톨릴-아미노)-페닐]싸이클로헥산(TAPC), 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노)바이페닐(α -NPD), PEDOT/PSS, 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4''-트리스(3-페틸페닐페닐아미노)트라이페닐아민(m-MTDATA), 및 4,4',4''-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)-트라이페닐아민(2-TNATA) 등의 물질로부터 선택될 수 있다.

[0058] 상기 음극은 제한되지 않으며, 이는 통상적인 것을 사용할 수 있다. 음극은 예를 들어 금속으로부터 선택될 수 있다. 음극은, 구체적인 예를 들어 Al, Ca, Mg 및 Ag 등으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 합금을 포함할 수 있다. 음극은, 보다 구체적인 예를 들어 Al 또는 Al을 포함하는 합금에 LiF가 코팅된 것을 사용할 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명에서 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)를 구성하는 상기 각 층들의 두께는 제한되지 않는다. 아울러, 상기 각 층들은 통상과 같은 방법, 예를 들어 각 층에 따라 스퍼터링 등의 진공 증착법이나, 액상 코팅 후의 열풍 건조, 또는 코팅 후의 고온 소성 등을 통해 형성될 수 있으며, 그 형성방법은 제한되지 않는다.

[0060] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)는 높은 발광 효율과 함께 우수한 장수명 특성을 갖는다. 구체적으로, 발광층(EML)을 구성하는 도판트로서, 전술한 바와 같은 본 발명의 금속 착화합물을 포함하여, 청색 인광 특성을 가지면서 전기 화학적으로 안정하여 장수명 특성과 우수한 색좌표를 갖는다. 또

한, 전자 수송층(ETL)으로서 상기 화학식 3 및/또는 화학식 4로 표시된 화합물이 적용된 경우, 전술한 바와 같이 발광층(EML)의 도판트(금속 착화합물)와 에너지 레벨 차이가 작아 고효율의 우수한 소자 특성을 갖는다.

[0061] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 예시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕도록 하기 위해 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0062] [합성예]

[0063] 다음과 같은 합성 과정을 통해 이리듐(Ir) 착화합물을 제조(합성)하였으며, 각 과정에서의 반응은 하기 반응식 1과 같다.

[0064] (1) 2-(2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘의 합성

[0065] 반응 용기에 2,4-다이플루오로페닐보로닉에시드(2,4-difluorophenylboronic acid) 3g(19.00 mmol)과 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐[Pd(PPh₃)₄] 1.1g(0.95mmol)을 넣고 THF 100 mL로 녹였다. 이 후, 5wt% K₂CO₃ 수용액 40 mL을 첨가하고, 이 혼합물을 질소 대기 하에서 18시간 동안 환류시켰다.

[0066] 다음으로, 위 혼합물을 식힌 후, 물을 첨가하고 에틸 아세테이트(ethyl acetate)를 사용하여 추출하였다. 그리고 유기층을 마그네슘 설페이트(MgSO₄)로 건조하고, 미정제 잔여물을 얻기 위해 감압 하에서 용매를 제거하였다. 이 후, 미정제 산물은 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 65%의 수율로 2.5g의 2-(2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘(2-(2,4-difluorophenyl)-4-methylpyridine)을 수득하였다. ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃): *d* (ppm) 8.55 (d, 1H), 7.96 (m, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.07 (d, 1H), 6.99 (t, 1H), 6.90 (t, 1H), 2.41 (s, 3H); ¹³C NMR(75.4 MHz, CDCl₃): *d* (ppm) 164.73, 164.57, 162.17, 162.01, 161.41, 161.25, 158.83, 158.67, 152.32, 152.29, 149.40, 147.51, 132.247, 132.19, 132.12, 132.06, 125.10, 124.99, 123.80, 123.41, 111.91, 111.86, 111.63, 111.58, 104.59, 104.26, 104.23, 103.90, 21.15; HRMS (FAB) calcd. for [M + H]⁺ 205.0703, Found: 205.0712; Anal. calcd for C₁₂H₉F₂N: C, 70.24; H, 4.42; F, 18.52; N, 6.83. Found: C, 70.26; H, 4.40; N, 6.87.

[0067] (2) 2-(2,4-다이플루오로-3-아이오도페닐)-4-메틸피리딘의 합성

[0068] 슈랭크 플라스크에 상기 (5)과정에서 수득한 2-(2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘 2g(9.75 mmol)을 넣고, THF 40mL로 녹였다. 그리고 -78℃의 냉온 조건에서 헵탄/테트라하이드로퓨란/에틸벤젠 (heptane/THF/ethylbenzene) 혼합 용매에 녹아 있는 2.0M의 리튬 다이아이소프로필 아마이드(lithium diisopropyl amide) 용액 9.19ml(23 mmol)을 한 방울씩 첨가하고, 1시간 동안 교반하였다. 이 후, 테트라하이드로퓨란(THF) 32mL에 녹인 아이오딘(iodine) 5.58g(22mmol)을 첨가하고, 이 혼합물을 -78℃에서 3시간 동안 교반하고 상온으로 데워 주었다.

[0069] 다음으로, 혼합물에 물 300mL을 넣고, 얻어진 용액을 다이에틸 에테르(diethyl ether)를 사용하여 두 번 추출(100mL x 2)하였다. 이후, 에테르 용액을 물 100mL, 포화된 소듐 싸이오설페이트(Na₂S₂O₃) 수용액 100mL, 포화된 소듐 클로라이드(NaCl) 수용액 100mL로 씻은 다음, 소듐 설페이트(sodium sulfate)로 건조시키고, 여과된 액체를 진공으로 증발시켰다. 잔여물은 에틸 아세테이트 : 헥산(ethyl acetate : hexane) = 1:6의 혼합 용매 조건에서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 65%의 수율로 2.1 g의 베이지 분말 2-(2,4-다이플루오로-3-아이오도페닐)-4-메틸피리딘(2-(2,4-difluoro-3-iodophenyl)-4-methylpyridine)을 수득하였다. ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃): *d* (ppm) 8.56 (d, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.10 (d, 1H), 7.01 (t, 1H), 2.42 (s, 3H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃): *d* (ppm) 164.42, 164.36, 161.46, 161.38, 161.06, 158.07, 151.80, 149.77, 149.66, 149.46, 147.78, 132.31, 125.36, 125.24, 125.15, 124.46, 123.92, 123.78, 123.57, 123.16, 112.35, 111.69, 111.23, 21.38; HRMS (FAB) calcd. for [M + H]⁺ 330.9669, Found: 330.9672; Anal. calcd for C₁₂H₉F₂IN: C, 43.53; H, 2.44; F, 11.48; I, 38.33; N, 4.23. Found: C, 43.50; H, 2.47; N, 4.22.

[0070] (3) 2-(2,4-다이플루오로-3-(트라이플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘의 합성

[0071] 구리(I) 아이오다이드(Copper(I) iodide) 1.73g(9.1 mmol)와 무수 포타슘 플루오라이드(potassium fluoride) 0.53g(9.1 mmol)의 혼합물을 준비하고, 이 혼합물의 색깔이 노란색으로 변할 때까지 약하게 흔들어 주면서, 감

압 조건에서 열선총(heat gun)으로 가열하였다. 그리고 상기 (6)과정에서 수득한 2-(2,4-다이플루오로-3-아이오도페닐)-4-메틸피리딘 2.0g(6.04 mmol)를 첨가한 후, 반응 용기를 아르곤으로 환기시키고 엔-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone)과 (트라이플루오로메틸)트라이메틸 실란((Trifluoromethyl)trimethylsilane)을 혼합물에 첨가하였다.

[0072] 다음으로, 위 혼합물을 상온에서 24시간 동안 강하게 저어준 다음, 28wt%의 암모니아 수용액 66mL에 넣고, 다이클로로메탄(dichloromethane)을 사용하여 추출하였다. 그리고 유기층을 물과 소금물로 씻고, 소듐 설페이트(sodium sulfate)로 건조시킨 다음, 여과된 액체를 진공으로 증발시켰다. 잔여물은 에틸 아세테이트 : 헥산(ethyl acetate : hexane) = 1:6의 혼합 용매 조건에서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 20%의 수율로 0.5g의 흰색 분말 2-(2,4-다이플루오로-3-(트라이플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘(2-(2,4-difluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl)-4-methylpyridine)을 수득하였다. ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3): d (ppm) 8.56 (d, 1H), 8.15 (m, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.13-7.08 (m, 2H), 2.42 (s, 3H); ^{13}C NMR(75.4 MHz, CDCl_3): d (ppm) 161.63, 159.38, 158.16, 155.95, 151.10, 149.91, 149.53, 148.07, 135.64, 125.60, 125.49, 125.30, 124.39, 123.99, 123.69, 120.07, 113.45, 113.09, 112.74, 21.34; HRMS (FAB) calcd. for $[\text{M} + \text{H}]^+$ 273.0577, Found: 273.0580; Anal. calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_3\text{N}$: C, 57.15; H, 2.95; F, 34.77; N, 5.13. Found: C, 57.13; H, 2.97; N, 5.14.

[0073] (4) 이리듐(3가)-클로로-다리 이합체(Ir(III)-*m*-chloro-bridged Dimer Complexes)의 합성

[0074] 반응 용기에 이리듐(3가) 클로로 트라이하이드레이트(iridium(III) chloride trihydrate) 0.11g(0.36 mmol)와, 상기 (7)과정에서 수득한 2-(2,4-다이플루오로-3-(트라이플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘 0.3g(1.1 mmol)을 넣고 2-에톡시 에탄올/물(2-ethoxyethanol/ H_2O)을 3:1의 비율로 총 8 mL(6mL/2mL)의 용매를 넣어 주었다. 이 후, 120°C에서 18시간 동안 질소 대기 하에서 환류시켰다. 그리고 상온으로 식힌 후, 혼합물을 진공으로 증발시키고 잔여물에 물을 첨가하였다.

[0075] 다음으로, 위 혼합물을 다이클로로메탄(Dichloromethane)으로 추출하고, 유기층을 물과 소금물로 씻은 후, 소듐 설페이트(sodium sulfate)로 건조시킨 다음, 여과된 액체를 진공으로 증발시켜 80%의 수율로 0.22g의 이리듐(3가)-클로로-다리 이합체(Ir(III)-*m*-chloro-bridged Dimer Complexes)를 수득하였다. ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3): d (ppm) 8.89 (d, 1H), 8.21 (s, 1H), 6.71 (d, 1H), 8.89 (d, 1H), 5.40 (d, 1H) 2.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (75.4 MHz, CDCl_3): d (ppm) 163.61, 160.45, 158.63, 155.10, 152.52, 150.51, 150.36, 129.08, 124.37, 120.24, 120.22, 114.33, 114.06, 21.90, 21.23; HRMS (FAB) calcd. for $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1544.0630, Found: 1544.0637; Anal. calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{F}_{20}\text{Ir}_2\text{N}_4$: C, 40.45; H, 1.83; Cl, 4.59; F, 24.61; Ir, 24.90; N, 3.63. Found: C, 40.47; H, 1.82; N, 3.65.

[0076] [실시예 1]

[0077] < 본발명의 금속(Ir) 착화합물의 합성 >

[0078] 상기 합성에 (3)과정과 (4)과정을 통해 수득한 화합물을 아래와 같이 반응시켜 이리듐(3가) 착화합물을 합성하였으며, 반응은 하기 반응식 1와 같다.

[0079] 반응 용기에 (4)과정을 통해 수득한 이리듐(3가)-클로로-다리 이합체 0.13g(0.08 mmol)와, 상기 (3)과정에서 수득한 2-(2,4-다이플루오로-3-(트라이플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘 0.12g(0.42 mmol), 그리고 실버 트라이플루오로메탄설포네이트(Silver trifluoromethanesulfonate, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$) 0.01g(0.04 mmol)을 넣었다. 그리고 180°C 이상에서 12시간 동안 가열하였다.

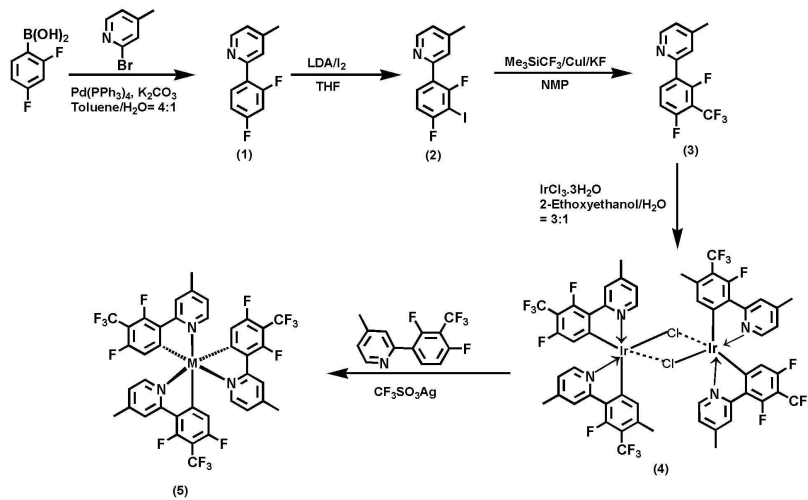
[0080] 다음으로, 상온으로 식힌 후, 혼합물을 다이클로로메탄(dichloromethane)으로 추출하고, 유기층을 마그네슘 설페이트(Magnesium sulfate)로 건조시킨 다음, 여과된 액체를 진공으로 증발시켰다. 잔여물은 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 최종적으로 15%의 수율로 0.01g의 노란색 분말 이리듐(3가) 착화합물(Iridium(III) complex)을 획득하였다.

[0081]

위와 같이 합성된 본 실시예에 따른 최종 생성물(5)(Ir 착화합물)은 하기 반응식 1에 보인 구조를 가졌으며, 이는 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통해 확인하였다. $^1\text{H NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): *d* (ppm) 8.19 (s, 1H), 7.28 (d, 1H), 6.87 (d, 1H), 6.33(d, 1H), 2.48(s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3): *d* (ppm) 168.88, 168.78, 161.61, 161.46, 161.37, 159.97, 158.13, 156.41, 149.67, 146.68, 146.31, 128.63, 128.32, 125.34, 125.01, 124.79, 124.69, 124.09, 121.10, 21.96, 21.73, 20.93; HRMS (FAB) calcd. for $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1009.1125, Found: 1009.1130; Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{F}_{15}\text{IrN}_3$: C, 46.43; H, 2.10; F, 28.25; Ir, 19.05; N, 4.17. Found: C, 46.40; H, 2.11; N, 4.15. 하기 반응식 1에서 Me는 메틸기(CH_3)이다.

[0082]

[반응식 1]



[0083]

[0084]

< 소자 제조 >

[0085]

유리(glass) 기판 상에 양극으로서 ITO 박막을 증착한 다음, 상기 양극(ITO) 상에 통상과 같은 증착 방법으로 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광층(EML), 전자 수송층(ETL) 및 음극을 형성하였다.

[0086]

이때, 정공 주입층(HIL)은 NPB(N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘)를 사용하여 500Å의 두께로 형성하고, 정공 수송층(HTL)은 TAPC(다이-[4-(N,N'-다이톨릴-아미노)-페닐]사이클로헥산)을 사용하여 350 Å의 두께로 형성하였다.

[0087]

그리고 상기 발광층(EML)은 정공 수송층(HTL) 상에 먼저 호스트로서 CDBP(4,4'-비스(카바졸-9-일)-2,2'-다이메틸바이페닐)을 100 Å의 두께로 형성한 다음, 그 위에 호스트(CDBP)와 도판트의 혼합물(호스트 : 도판트 = 90 : 10의 몰비)을 500Å의 두께로 형성하였다. 이때, 도판트는 상기 합성에서 얻어진 반응식 1의 최종 생성물(Ir 착화합물)을 사용하였다.

[0088]

또한, 상기 전자 수송층(ETL)은 상기 화학식 3로 표시된 Si-유기 복합물로서, 상기 화학식 3에서 R'와 R"가 모두 $-\text{CH}_3$ 인 것[$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Taz})_2$]을 사용하여 600Å 두께로 형성하였다. 아울러, 상기 음극은 LiF/Al을 사용하여, 유리 기판//양극[ITO]//정공 주입층[NPB]//정공 수송층[TAPC]//발광층[CDBP / CDBP + Ir 도판트(10몰%)]//전자 수송층[$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Taz})_2$]//음극[LiF/Al]의 적층 구조를 가지는 PhOLED를 제조하였다.

[0089]

도 1은 본 발명에서 제조된 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)의 에너지 밴드 다이어그램(energy band diagram)을 보인 것이다. 이때, 도 1에서, 상부에 표시된 수치 2.4, 2.0, 2.5 및 2.52는 각 층의 LUMO 에너지 레벨(eV)이고, 하부에 표시된 수치 5.4, 5.5, 6.1 및 6.45는 각 층의 HOMO에너지 레벨(eV)이다.

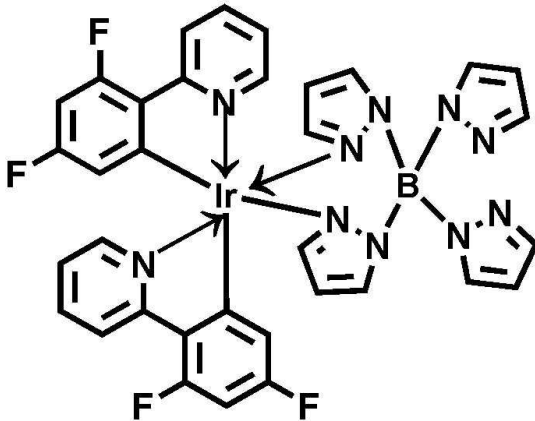
[0090]

[비교예 1]

[0091]

상기 실시예와 동일한 방법으로 제조하되, 발광층(EML)의 Ir 도판트를 종래 일반적으로 사용되고 있는 FIr6를 사용하였다. 구체적으로, 유리 기판//양극[ITO]//정공 주입층[NPB]// 정공 수송층[TAPC]//발광층[CDBP / CDBP + FIr6(10몰%)]//전자 수송층[$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Taz})_2$]//음극[LiF/Al]의 적층 구조를 가지는 PhOLED를 본 비교예 1의 시편

으로 사용하였다. 하기 화학식은 본 비교예 2의 도판트로 사용된 FIr6의 구조를 보인 것이다.



< Ir 착화합물의 광학 특성 평가 및 소자특성 평가 >

상기 실시예와 비교예의, 광학 특성(Photophysical property ; PL spectrum)을 평가하고, 그 결과를 첨부된 표 1에 나타내었다.

그 결과 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 2-(2,4-다이플루오로-3-(트라이플루오로메틸)페닐)-4-메틸피리딘만의 리간드로 제조된 Ir 착화합물을 사용하는 경우, 12V에서의 전류밀도[mA/cm²]에서 우수한 특성을 나타내었고, 색좌표에서도 y 축이 비교예인 0.23보다 우수한 0.20의 특성을 나타내었으며, 특히 50% 휘도의 반감기에서 현저히 우수한 특성을 가지는 것을 알 수 있었다.

[표1]소자 특성 평가 결과

비 고	전류밀도 (@ 12V) [mA/cm ²]	CIE (x, y)	수명(Life time)(hr)*
실시예 1	25.5	(0.15, 0.20)	374
비교예 1	22.6	(0.15, 0.23)	223

(* : 50% 휘도 감소 시간)

이상의 실시예에서 확인되는 바와 같이, 본 발명에 따른 금속 화합물은 단단한(rigid) 구조의 리간드 만을 포함하여 전기 화학적으로 안정하며, 이를 포함하는 PhOLED는 우수한 색좌표의 소자 특성을 가짐은 물론, 실제 사용 가능 시간에서 매우 우수한 장수명 특성을 가짐을 알 수 있다.

도면

도면1

