



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0001071
(43) 공개일자 2009년01월08일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0065165

(22) 출원일자 2007년06월29일

심사청구일자 2007년06월29일

(71) 출원인

제일모직주식회사

경상북도 구미시 공단동 290

(72) 발명자

이호재

서울 중랑구 신내1동 새한아파트 106동 1104호

김형선

경기 수원시 장안구 천천동 553-4 205호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

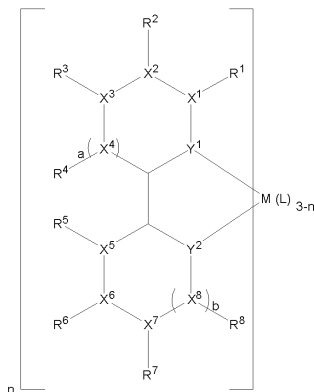
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 유기전계 발광소자용 금속착체 화합물 및 이를 이용한유기전계발광 표시소자

(57) 요약

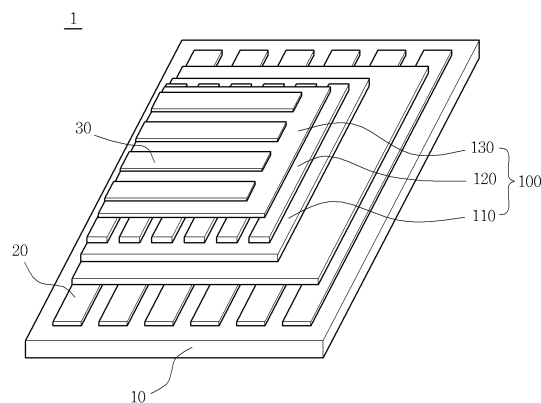
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기전계 발광소자용 금속착체(錯體)화합물로서 실리콘 유도체 리간드를 포함한다.

[화학식 1]



따라서 본 발명에 따른 금속착체화합물은 벌크(bulk)한 리간드를 가짐으로서 분자간 상호작용이 억제되어 높은 발광 효율을 가지며, 금속착체화합물의 리간드에 전자 주개 및 전자 당김체를 도입함으로써 정공 및 전자의 주입/전달 성질이 개선하여 높은 발광특성을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정성현

경기 군포시 산본2동 주공11단지아파트 1106동 21
2호

유은선

경기 안양시 동안구 비산동

김남수

경기 부천시 오정구 오정동 565-3 오복타운 101동
503호

김영훈

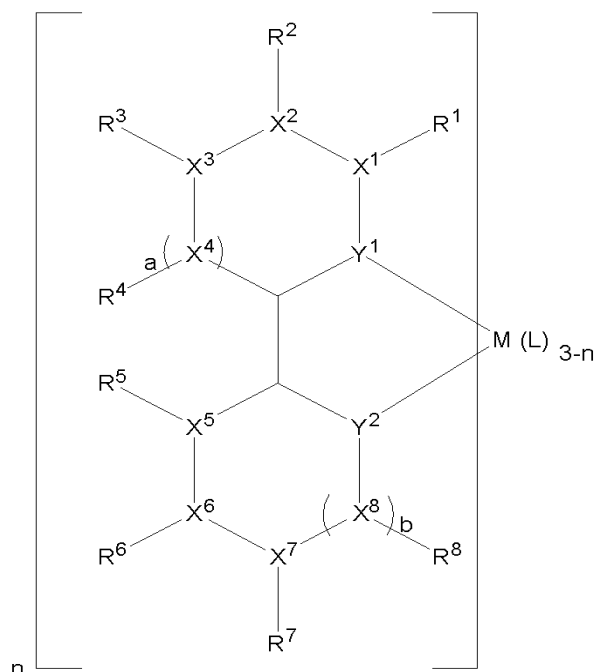
경기 안양시 만안구 안양5동 708-298

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 실리콘 유도체 리간드를 포함하는 유기전계 발광소자용 금속착체(錯體)화합물.

[화학식 1]



$n=1$ 내지 3 정수이고, a 와 b 는 각각 독립적으로 0 or 1이다.

상기 화학식 1의 고리는 각각 이중결합을 포함하거나 단일결합으로 이루어진 고리이며,

상기 식에서

M 은 팔면체 착물을 형성하는 금속이고,

L 은 sp^2 탄소 및 헤테로원자를 통해 M 에 배위 결합된 1가 음이온의 2자리 리간드 이거나, 1가 음이온의 헤테로원자 및 헤테로원자의 비공유 전자쌍을 통해 배위결합된 2자리 리간드이며,

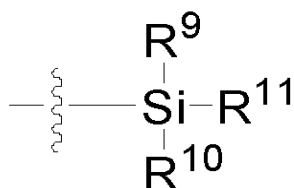
Y^1 은 헤테로원자의 비공유 전자쌍을 통해 배위결합된 1자리 리간드이며, Y^2 는 sp^2 탄소 및 1가 음이온의 질소 원자로 배위결합된 1자리 리간드이고,

X^1 내지 X^8 는 각각 탄소원자 또는 질소원자를 나타내며, X^1 내지 X^8 중 특정의 것이 탄소원자를 나타내는 경우, 탄소원자를 나타내는 X^1 내지 X^8 에 결합된 R^1 내지 R^8 은 각각 그 탄소원자에 결합된 치환기를 나타낸다. X^1 내지 X^8 중 특정의 것이 질소나 산소 또는 황 원자를 나타내는 경우, X^1 내지 X^8 에 결합된 R^1 내지 R^8 는 각각 비공유 전자쌍을 나타내며, R^1 내지 R^8 로 표시되는 치환기들은 X^1 내지 X^8 에 결합된 고리를 형성할 수 있다.

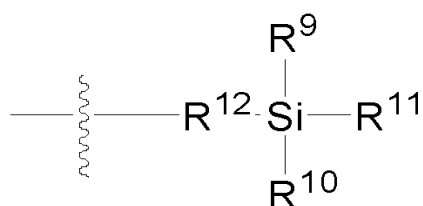
상기 R^1 내지 R^8 로 표시되는 치환기는 각각 독립적으로, 수소원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알콕시기, 할로겐원자, 나이트로기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알킬렌기이다.

상기 R^1 내지 R^8 로 표시되는 치환기는 하기 화학식2, 화학식3의 실리콘원자에서 선택된 것을 특징으로 한다.

[화학식 2]



[화학식 3]



R^9 , R^{10} , R^{11} 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, R^{13} , OR^{13} , $N(R^{13})_2$, $P(R^{13})_2$, $P(OR^{13})_2$, POR^{13} , PO_2R^{13} , PO_3R^{13} , SR^{13} , $Si(R^{13})_3$, $Si(CH_3)_2R^{13}$, $Si(Ph)_2R^{13}$, $B(R^{13})_2$, $B(OR^{13})_2$, $C(O)R^{13}$, $C(O)OR^{13}$, $C(O)N(R^{13})_2$, CN , NO_2 , SO_2 , SOR^{13} , SO_2R^{13} , SO_3R^{13} 중 어느 하나이고,

상기 R^{13} 은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알케닐기, 탄소수 1 내지 30의 알킬닐기, 탄소수 1 내지 30의 헤테로 알킬기, 탄소수 3내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기이고; 여기서 R^{13} 은 임의로 1개 이상의 치환체들 Z에 의해 치환되고;

상기 Z는 독립적으로 수소, 할로젠기, R^{14} , OR^{14} , $N(R^{14})_2$, $P(R^{14})_2$, $P(OR^{14})_2$, POR^{14} , PO_2R^{14} , PO_3R^{14} , SR^{14} , $Si(R^{14})_3$, $Si(CH_3)_2R^{14}$, $Si(Ph)_2R^{14}$, $B(R^{14})_2$, $B(OR^{14})_2$, $C(O)R^{14}$, $C(O)OR^{14}$, $C(O)N(R^{14})_2$, CN , NO_2 , SO_2 , SOR^{14} , SO_2R^{14} 또는 SO_3R^{14} 중 어느 하나이고,

R^{14} 은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알케닐기, 탄소수 1 내지 30의 알킬닐기, 탄소수 1 내지 30의 헤테로 알킬기, 탄소수 3내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기 중 어느 하나이고,

R^{12} 는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알콕시기, 할로겐원자, 나이트로기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알킬렌기 중 어느 하나이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 a 및 b는 0 일 경우는 $a=b=0$ 으로 오각고리이고, 1일 경우는 $a=b=1$ 또는 $a=0, b=1$ 또는 $a=1, b=0$ 으로 육각

고리인 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 금속착체화합물.

청구항 3

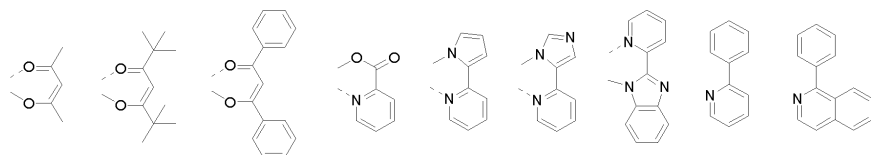
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 방향족성 고리인 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 금속착체화합물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 L은 하기의 리간드 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 금속착체화합물.



청구항 5

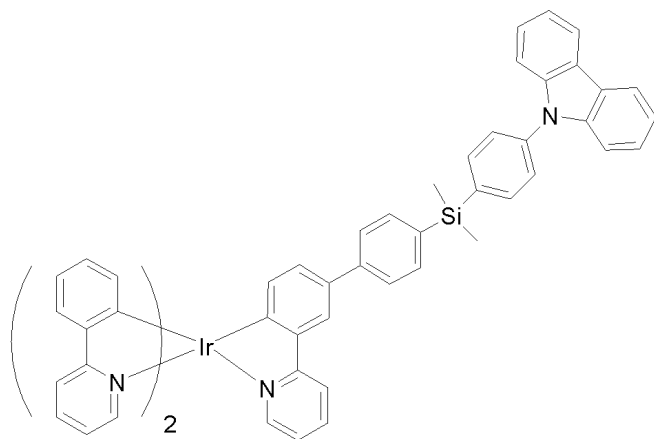
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 팔면체 착물을 형성하는 금속원자(M)는 이리듐인 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 금속착체화합물.

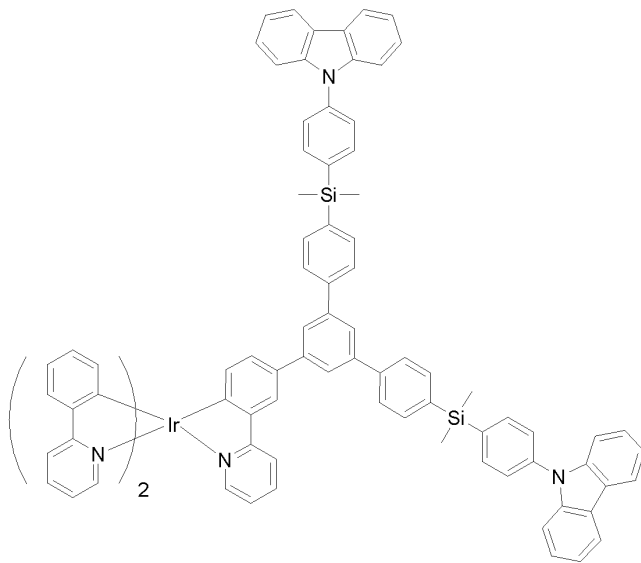
청구항 6

상기 화학식 1은 구체적으로 하기 화학식1a 또는 화학식1b로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 금속착제화합물.

[화학식 1a]



[화학식 1b]



청구항 7

기관 상에 형성되는 제1전극;

상기 제1전극 상에 형성되며, 제 1항 내지 제 7항 유기전계 발광소자용 금속착체화합물로 형성되는 유기박막층;

상기 유기박막층 상에 형성되는 제2전극을 포함하는 유기전계발광 표시소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기박막층은

상기 제1전극층 상에 형성되며 정공의 주입, 수송하는 제1버퍼층, 상기 제1버퍼층 상에 형성되는 발광층, 상기 발광층 상에 형성되며, 전자의 주입, 수송하는 제2버퍼층 중 적어도 하나 이상의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 표시소자.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 제1전극은 ITO, IZO중 선택된 투명전도성 금속인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 표시소자.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 기관은 유리기관 또는 플렉서블기관인 것을 특징으로 유기전계발광 표시소자.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 발광층은 스핀코팅법, 잉크젯법, 캐스팅법, 진공증착법 중 하나의 방법으로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 표시소자.

청구항 12

제 7항에 있어서,

상기 발광층은 상기 금속착체화합물을 도판트로 1% 내지 10% 혼합된 것을 특징으로 하는 유기전계발광 표시소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 유기전계 발광소자용 금속착체화합물 및 이를 발광도판트로서 채용하고 있는 유기전계발광 표시소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기전계 발광소자의 발광층 형성재료로 사용될 수 있는 유기전계 발광소자용 금속착체화합물과 이를 발광도판트로서 채용하고 있는 유기전계발광 표시소자에 관한 것이다.
- <8> 표시소자 중, 유기전계발광 표시소자(유기EL소자)는 자체 발광형 표시 소자로서 저전압 구동이 가능하고, 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점 이외에 백라이트가 불필요하며 경량 및 박형이 가능하다는 장점을 가지고 있다.
- <9> 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였고[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987], 유기 전계 발광 소자에 대해서는 1987년에 C. W. Tang 등이 최초로 실용적인 성능을 가진 소자를 보고하였다 (Applied Physics Letters, 제51권 12호, 913-915 (1987년)). 상기 문헌은 유기층으로서 디아민 유도체의 박막(정공 수송층)과 Alq3(tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum)의 박막(전자 수송성 발광층)을 적층한 구조를 기재하고 있다.
- <10> 일반적으로, 유기EL소자는 투명전극으로 이루어진 양극(anode), 발광영역을 포함하는 유기박막 및 금속전극(cathode)의 순으로 유리기판 위에 형성되어 있는 구조를 가지고 있다.
- <11> 이때, 유기박막은 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 또는 전자 주입층을 포함할 수 있으며, 발광층의 발광특성상 전자 차단층 또는 정공 차단층을 추가로 포함할 수 있다.
- <12> 이러한 구조의 유기EL소자에 전기장이 가해지면 양극과 음극으로부터 각각 정공과 전자가 주입되면, 주입된 정공과 전자는 각각의 정공 수송층과 전자 수송층을 거쳐 발광층에서 재조합(recombination)하여 발광여기자(excitons)를 형성한다.
- <13> 형성된 발광여기자는 바닥상태(ground states)로 전이하면서 빛을 방출하는데, 이때, 발광 상태의 효율과 안정성을 증가시키기 위해 발광 색소(도판트)를 발광층(호스트)에 도핑하기도 한다.
- <14> 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기EL소자에 있어서, 발광재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 재료와 삼중항 상태를 이용하는 인광 재료로 나뉜다.
- <15> 최근에는, 형광 발광물질 뿐 아니라 인광 발광물질도 유기EL소자의 발광물질로 사용될 수 있음이 알려졌다. (D. F.O'Brien 등, Applied Physics Letters, 74(3), 442-444, 1999; M. A. Baldo 등, Applied Physics letters, 75(1), 4-6, 1999)
- <16> 이러한 인광 발광은 바닥상태에서 여기상태로 전자가 전이한 후, 계간 전이(intersystem crossing)를 통해 단일항여기자가 삼중항 여기자로 비발광전이된 다음, 삼중항 여기자가 바닥상태로 전이하면서 발광하는 메커니즘으로 이루어진다.
- <17> 이때, 삼중항 여기자의 전이 시 직접 바닥상태로 전이할 수 없어(spin forbidden) 전자 스핀의 뒤바뀜(flipping)이 진행된 이후에 바닥상태로 전이되는 과정을 거치기 때문에 형광보다 명(발광시간)(lifetime)이 길어지는 특성을 갖는다.
- <18> 즉, 형광 발광의 발광 지속기간(emission duration)은 수 나노초(several nano seconds)에 불과하지만, 인광 발광의 경우는 상대적으로 긴 시간인 수 마이크로초(several micro seconds)에 해당한다. 또한, 양자역학적으로 살펴보면, 유기EL소자에서 양극에서 주입된 정공과 음극에서 주입된 전자가 재결합하여 발광여기자를 형성할 경우, 단일항과 삼중항의 생성 비율은 1:3으로 EL소자 내에서 삼중항 발광여기자가 단일항 발광여기자보다 3배 가량 더 생성된다.

- <19> 따라서 형광의 경우 일중항 여기상태의 확률이 25% (삼중항 상태 75%)이며 발광 효율의 한계가 있는 반면에 인광을 사용하면 삼중항 75%와 일중항 여기상태 25%까지 이용할 수 있으므로 이론적으로는 내부 양자 효율 100%까지 가능하다. 따라서, 인광 발광물질을 사용하는 경우 형광 발광물질에 비해 3배 정도 높은 발광효율을 달성할 수 있다는 장점이 있다.
- <20> 인광 발광이 용이한 분자구조로는 계간전이가 용이한 분자 구조로 유기 분자에 Ir, Pt, Rh, Pd과 같은 중금속을 도입하게 되는데, 이 경우 중금속원자 효과(heavy atom effect)에 의해 발생하는 스핀-오비탈 커플링(spin-orbital coupling)을 통해서 삼중항 상태와 일중항 상태가 섞이게 되며, 이로 인해 금지되었던 전이가 가능하게 되고 상온에서도 효과적으로 인광이 일어날 수 있게 된다.
- <21> 이 중에서도 이리듐 유기금속 착물은 인광 발광효율이 우수한 물질로 주목받고 있으며 이를 이용한 인광 발광 재료들이 보고되고 있다 [Sergey Lamansky etc. Inorg. Chem., 40, 1704-1711, 2001 & J. Am. Chem. Soc. , 123, 4304-4312, 2001].
- <22> 이러한 인광 발광용 유기금속 착물은 주로 진공 증착법에 의해 소자를 구성할 수 있는 저분자 물질의 개발이 주를 이루어 왔으며, 고분자 재료의 경우는 스핀코팅이나, 잉크젯 프린팅, 캐스팅 방법 등의 습식 공정으로 소자를 구성할 수 있다.
- <23> 상기 고분자를 이용한 습식공정이 진공증착법에 비해 소자제작이 용이하며, 가격 및 대형화 측면에서 더 많은 장점을 가지지만 고분자 재료가 수명 및 발광 효율, 색순도 등에서 저분자 재료보다 낮다는 단점을 가지고 있다.
- <24> 따라서, 이러한 문제점을 극복하기 위해서 저분자이면서 용해도가 높아 습식공정으로 소자를 구성할 수 있는 재료의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

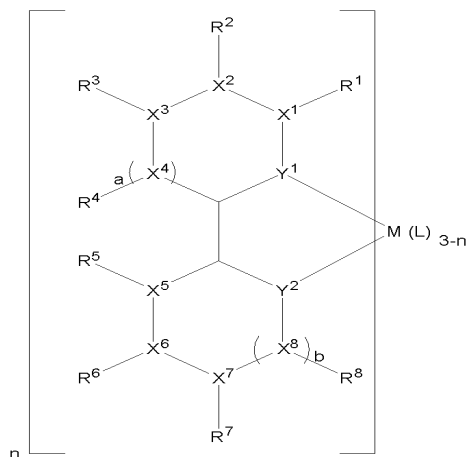
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <25> 본 발명의 목적은 벌크(bulk)한 입체 구조를 가지는 분자를 금속착체화합물의 리간드로 도입하여 분자간 상호작용의 역제는 물론 이로 인해 화합물의 용해도가 증가될 수 있는 유기전계 발광소자용 금속착체화합물을 제공 하는데 그 목적이 있다.
- <26> 또한, 유기전계 발광소자용 금속착체화합물의 리간드에 전자주개 및 전자당김체를 도입함으로써 정공 및 전자의 주입/전달 특성이 향상된 유기전계 발광소자용 금속착체화합물 및 유기전계발광 표시소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

- <27> 본 발명을 달성하기 위한 유기전계 발광소자용 금속착체(錯體)화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘 유도체 리간드를 포함한다.

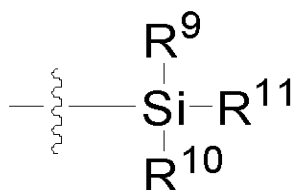
[화학식 1]



- <28>
- <29> n=1 내지 3 정수이고, a와 b는 각각 독립적으로 0 or 1이다.

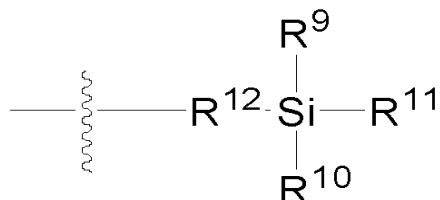
- <30> 상기 식에서
- <31> M은 팔면체 착물을 형성하는 금속이고,
- <32> 상기 화학식 1의 고리는 각각 이중결합을 포함하거나 단일결합으로 이루어진 고리이며,
- <33> L 은 sp^2 탄소 및 헤테로원자를 통해 M에 배위 결합된 1가 음이온의 2자리 리간드 이거나, 1가 음이온의 헤테로원자 및 헤테로원자의 비공유 전자쌍을 통해 배위결합된 2자리 리간드이며,
- <34> Y^1 은 헤테로원자의 비공유 전자쌍을 통해 배위결합된 1자리 리간드 이며, Y^2 는 sp^2 탄소 및 1가 음이온의 질소 원자로 배위결합된 1자리 리간드이고,
- <35> X^1 내지 X^8 는 각각 탄소원자 또는 질소원자를 나타내며, X^1 내지 X^8 중 특정의 것이 탄소원자를 나타내는 경우, 탄소원자를 나타내는 X^1 내지 X^8 에 결합된 R^1 내지 R^8 은 각각 그 탄소원자에 결합된 치환기를 나타낸다. X^1 내지 X^8 중 특정의 것이 질소나 산소 또는 황 원자를 나타내는 경우, X^1 내지 X^8 에 결합된 R^1 내지 R^8 는 각각 비공유 전자쌍을 나타내며, R^1 내지 R^8 로 표시되는 치환기들은 X^1 내지 X^8 에 결합된 고리를 형성할 수 있다.
- <36> 상기 R^1 내지 R^8 로 표시되는 치환기는 각각 독립적으로, 수소원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알콕시기, 할로젠원자, 나이트로기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알킬렌기이다.
- <37> 상기 R^1 내지 R^8 로 표시되는 치환기는 하기 화학식2, 화학식3의 실리콘원자에서 선택된 것을 특징으로 한다.

[화학식 2]



<38>

[화학식 3]



<39>

<40>

- <41> R^9 , R^{10} , R^{11} 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, R^{13} , OR^{13} , $N(R^{13})_2$, $P(R^{13})_2$, $P(OR^{13})_2$, POR^{13} , PO_2R^{13} , PO_3R^{13} , SR^{13} , $Si(R^{13})_3$, $Si(CH_3)_2R^{13}$, $Si(Ph)_2R^{13}$, $B(R^{13})_2$, $B(OR^{13})_2$, $C(O)R^{13}$, $C(O)OR^{13}$, $C(O)N(R^{13})_2$, CN, NO_2 , SO_2 , SOR^{13} , SO_2R^{13} , SO_3R^{13} 중 어느 하나이고,

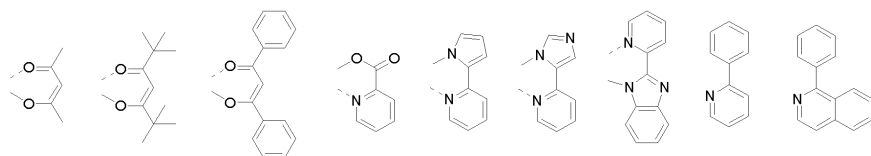
<42> 상기 R¹³은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알케닐기, 탄소수 1 내지 30의 알킬닐기, 탄소수 1 내지 30의 헤테로 알킬기, 탄소수 3 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기이고; 여기서 R¹³은 임의로 1개 이상의 치환체들 Z에 의해 치환되고;

<43> 상기 Z는 독립적으로 수소, 할로젠기, R^{14} , OR^{14} , $N(R^{14})_2$, $P(R^{14})_2$, $P(OR^{14})_2$, POR^{14} , PO_2R^{14} , PO_3R^{14} , SR^{14} , $Si(R^{14})_3$, $Si(CH_3)_2R^{14}$, $Si(Ph)_2R^{14}$, $B(R^{14})_2$, $B(OR^{14})_2$, $C(O)R^{14}$, $C(O)OR^{14}$, $C(O)N(R^{14})_2$, CN, NO_2 , SO_2 , SOR^{14} , SO_2R^{14} 또는 SO_3R^{14} 중 어느 하나이고,

<44> R¹⁴ 는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알케닐기, 탄소수 1 내지 30의 알킬닐기, 탄소수 1 내지 30의 헥테로 알킬기, 탄소수 3 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헥테로아릴기 중 어느 하나이고,

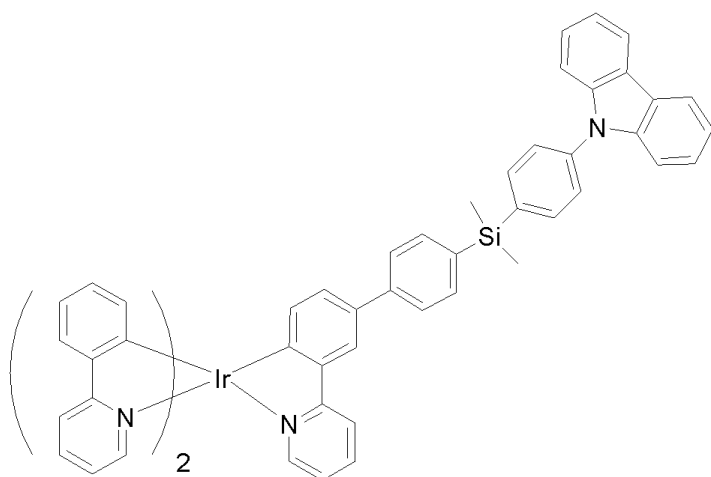
<45> R¹² 는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알콕시기, 할로겐원자, 나이트로기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상의 알킬렌기 중 어느 하나이다.

<46> 그리고 상기 L은 하기의 리간드 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

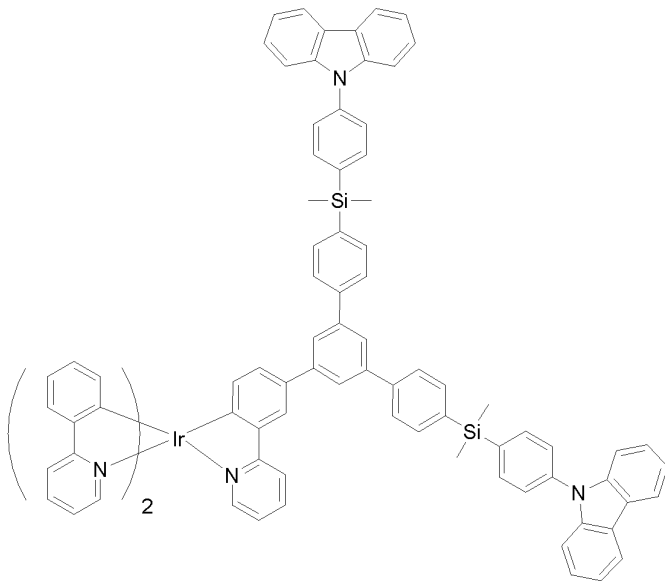


<48> 한편, 본 발명에 따른 유기전계 발광소자용 금속착체화합물은 상기 화학식 1은 구체적으로 하기 화학식 1a 또는 화학식 1b로 표시되는 것을 특징으로 하나 본 발명이 이하의 대표 예로 한정되는 것은 아니다.

[화학식 1a]



[화학식 1b]



<50>

<51>

본 발명을 달성하기 위한 유기전계발광 표시소자는 기관 상에 형성되는 제1전극; 상기 제1전극 상에 형성되며, 유기전계 발광소자용 금속착체화합물로 형성되는 유기박막층; 상기 유기박막층 상에 형성되는 제2전극을 포함한다.

<52>

여기서 상기 유기박막층은 상기 제1전극층 상에 형성되며 정공의 주입, 수송하는 제1버퍼층, 상기 제1버퍼층 상에 형성되는 발광층, 상기 발광층 상에 형성되며, 전자의 주입, 수송하는 제2버퍼층 중 어느 하나 이상의 층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

<53>

상기 제1전극은 ITO(Indium-Tin-Oxide), IZO(Indium-Zinc-Oxide) 중 선택된 투명전도성 금속인 것을 특징으로 한다.

<54>

여기서 상기 기관은 유리기관 또는 플렉서블 기관인 것을 특징으로 한다.

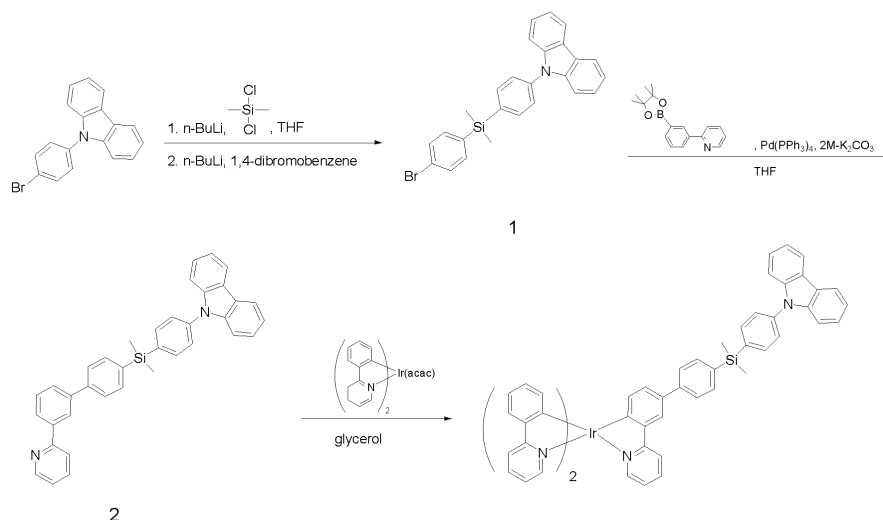
<55>

상기 발광층은 스핀코팅법, 잉크젯법, 진공증착법, 캐스팅법 중 어느 하나의 방법으로 형성하는 것을 특징으로 한다.

<56>

이하, 본 발명의 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명한다. 하지만 하기의 실시예들은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 여기에 국한되는 것은 아니다.

<57> **실시예1: 화학식 1a의 합성**



<58>

<59> 질소 하에서 9-(4-브로모페닐)-9H-카바졸 10.0 g (1.1 eq, 31.03mmol) 을 다이에틸에테르 70ml에 녹인 후 -78^oC 에서 n-부틸리튬(1.6M in n-Hexane) 22.3 ml (1.15 eq 32.44 mmol)를 천천히 적가한다.

<60> 이 혼합물을 -78^oC에서 30분 동안 교반 후 상온으로 온도를 올린 후, 10~20분 동안 더 교반한다.

<61> 또 다른 반응용기에 다이클로로메틸실란 3.64 g (1.0 eq, 28,21 mmol)을 다이에틸에테르 50ml에 넣은 다음 -78^oC로 낮춘다.

<62> 상기에서 제조된 리튬 반응물을 캐눌러(cannula)를 통하여 서서히 적가한 다음 30분 동안 교반 후, 온도를 상 온으로 올려 3시간 동안 교반한다.

<63> 또 하나의 반응용기에, 질소 하에서 1,4-다이브로모벤젠 7.32g (1.1 eq, 31.03mmol)을 다이에틸에테르 50ml에 녹인후 -78^oC 에서 n-부틸리튬(1.6M in n-Hexane) 22.3 ml(1.15eq, 32.44 mmol)를 천천히 적가한다.

<64> 상기 혼합물을 -78^oC 에서 30분 동안 교반 후 상온으로 온도 올려서 10~20분 동안 더 교반한다. 먼저 반응하고 있던 반응물의 온도를 -78^oC 로 낮춘 후, 이리튬 화합물을 캐눌러(cannula)를 통하여 서서히 적가한 다음 30분 동안 교반한다. 그리고 상온에서 6시간 동안 더 교반한다.

<65> 반응 종결 후 다이에틸에테르로 추출하여 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 농축한다. 농축액을 실리카겔 컬럼크로마토그래프로 분리한 후, 다시 헥산에 재결정 하면 흰색 결정의 중간체 1을 형성할 수 있다.

<66> 상기 중간체1은 5.0g (1.0eq, 10.95 mmol)과 2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)페닐) 피리딘 3.39g (1.1eq, 12.04 mmol)을 테트라하이드로퓨란 60ml에 녹인 후, 2몰농도 탄산칼륨 수용액 40ml를 적가한다.

<67> 테트라(트라이페닐포스피노) 팔라듐 0.38g (0.03eq, 0.33 mmol)을 촉매로 적가하여 12시간 동안 환류한다.

<68> 반응 종결 후, 셀라이트 여과를 통하여 테트라(트라이페닐포스피노)팔라듐을 제거한 후, 다이에틸에테르로 추출한다.

<69> 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 농축한 다음 실리카겔 컬럼크로마토그래프로 분리하여 중간체2를 형성할 수 있다.

<70> 상기 중간체2는 1.77g (2.0eq, 3.34 mmol)과 비스(2-페닐피리딘)아세트아세트네이트 이리듐 1.0g (1.0eq, 1.43 mmol)에 글리세롤 100ml를 넣은 후, 질소 기체 하 에서 200^oC 에서 24시간 동안 환류한다.

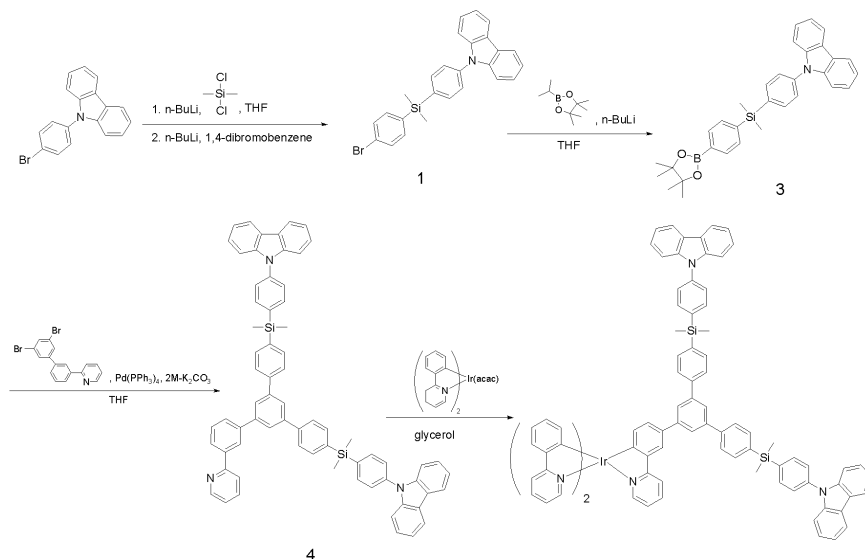
<71> 반응용액을 증류수 800 ml에 넣고 약 10분간 교반 한 후, 증류수로 씻어주며 감압필터한다.

<72> 필터 후 얻은 결정을 클로로포름에 다시 녹인 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래프로 분리하여 벌크한 입자구조체

를 갖는 즉, 벌크한 리간드인 실리콘 유도체 리간드를 갖는 이리듐 착물을 형성할 수 있다.

<73>

실시예2: 화합식 1b의 합성



<74>

<75>

중간체1의 합성 : 실시예1 과 동일하며,

<76>

상기 중간체1은 5.0g (1.0eq, 10.95 mmol)을 테트라하이드로퓨란 50 ml 에 녹인 후, -78°C 에서 n-부틸리튬(1.6M in n-Hexane) 7.53 ml(1.1 eq, 12.04 mmol) 을 천천히 적가(滴加)한다.

<77>

2-아이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란 2.05g (1.1 eq, 12.04 mmol)을 적가 한 후, 온도를 상온으로 올린 후, 질소 하에서 8시간 교반한다.

<78>

반응 종결 후 다이에틸에테르로 추출하여 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 농축한다. 농축액을 실리카겔 컬럼크로마토그래프로 분리하여 중간체3을 형성할 수 있다.

<79>

상기 중간체3에 5.0g (2.1 eq, 9.93 mmol)과 1-(3'-피리딜-2-일)페닐-3,5-다이브로모벤젠 1.84g (1.0 eq, 4.72 mmol)을 테트라하이드로퓨란 60 ml에 녹인 후, 2몰농도 탄산칼륨 수용액 40ml를 적가한다.

<80>

테트라(트라이페닐포스피노) 팔라듐 0.16g (0.03eq, 0.14 mmol)을 촉매로 적가하여 12시간 동안 환류한다.

<81>

반응 종결 후, 셀라이트 여과를 통하여 테트라(트라이페닐포스피노) 팔라듐을 제거한 후, 다이에틸에테르로 추출한다.

<82>

유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 농축한 다음 실리카겔 컬럼크로마토 그래프로 분리하여 중간체4를 형성할 수 있다.

<83>

상기 중간체4에 3.28g (2.0eq, 3.34 mmol)과 비스(2-페닐피리딘)아세트아세토네이트 이리듐 1.0g (1.0eq, 1.43 mmol)에 글리세롤 100ml를 넣은 후, 질소기체 하에서 200°C에서 24시간 동안 환류한다.

<84>

반응용액을 증류수 800ml에 넣고 약 10분간 교반한 후, 증류수로 씻어주며 감압필터한다. 필터 후 얻은 결정을 클로로포름에 다시 녹인 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래프로 분리하여 벌크한 입자구조체를 갖는 즉, 벌크한 리간드인 실리콘 유도체 리간드를 갖는 이리듐 착물을 형성할 수 있다.

<85>

OLED 소자 특성 평가

<86>

상기 본 발명으로부터 얻어진 유기전계 발광소자용 금속착체화합물을 발광도판트로 사용하여 유기전계 발광소자를 제작할 수 있다.

<87>

도 1은 본 발명에 따른 유기전계발광 표시소자를 도시한 도면이다.

<88>

도 1을 참조하면, 유기전계발광 표시소자(1)는 투명전도성 금속산화물로 이루어진 제1전극(anode, 20), 발광영역을 포함하는 유기박막층(100), 제2전극(cathode, 30)의 순으로 기판(10) 위에 형성되어 있는 구조로 형성할

수 있다.

- <89> 상기 기판(10)은 유리기판(Glass Substrate) 또는 유연성을 갖는 플렉서블기판(Flexible Substrate) 등으로 사용할 수 있다. 상기 기판은 코닝(Corning) 15Ω/cm² (1200Å), 상기 기판(10) 상에 제1전극(20)을 형성하며 20mm x 20mm x 0.7mm 크기로 형성한다.
- <90> 상기 제1전극(20)은 투명전도성 금속산화물로 ITO(Indium-Tin-Oxide) 또는 IZO(Indium-Zn-Oxide) 등을 사용할 수 있다.
- <91> 상기 제1전극(20)이 형성된 상기 기판(10)을 이소프로필 알코올과 순수 물 속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용한다.
- <92> 상기 제1전극(20) 상부에 유기박막층(100)을 형성하기 위해 PEDOT (poly (ethylenedioxy) thiophene)을 스핀코팅한다. 이때, 상기 유기박막층(100)은 발광층(120), 제1버퍼층(110), 제2버퍼층(130)을 포함한다.
- <93> 상기 제1, 2버퍼층(110, 130)은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 또는 전자 주입층 중 선택된 하나의 층을 포함할 수 있으며, 발광층(120)의 발광특성상 전자 차단층 또는 정공 차단층 등을 더 포함할 수 있다.
- <94> 여기서는 상기 제1버퍼층(110)을 도입하지 않고, 상기 제2버퍼층(130)에 정공 블로킹층 및 전자 수송층을 형성하는 것을 실시예로 설명한다.
- <95> 상기 PEDOT 상부에 발광층(120)은 PVK(poly vinylcarbazole)와 CBP(4,4'-N,N'-dicarbazolebiphenyl) (45:55)를 호스트로 형성하며, 본 발명에 따른 금속착체화합물을 도판트(1% 내지 30%, 바람직하게는 7%)로 사용하여 두께 500Å로 스핀코팅 한다.
- <96> 그리고, 상기 발광층(120) 상부에 Balq를 진공증착하여 50Å 두께의 정공 블로킹층을 형성한다. 이어서 상기 정공 블로킹층 상부에 Alq3를 진공 증착하여 200Å 두께의 전자 수송층을 형성한다.
- <97> 상기 전자 수송층 상부에 LiF 10Å (전자 주입층)과 Al 1000Å (캐소드)를 순차적으로 진공증착하여 LiF/Al 금속으로 상기 제2전극(30)을 형성함으로써 유기전계발광 표시소자(1)를 제조할 수 있다.
- <98> 상기 유기전계발광 표시소자(1)에 전기장이 가해지면 제1전극(20)과 제2전극(30)으로부터 각각 정공과 전자가 주입되면, 주입된 정공과 전자는 상기 유기박막층(100)의 전자수송층을 거쳐 발광층(120)에서 재조합(recombination)하여 발광여기자(exitons)를 형성할 수 있다.
- <99> 상기 발광여기자는 바닥상태(ground states)로 전이하면서 빛을 방출할 수 있게 된다.
- <100> 본 발명에서는 상기 화학식 1의 금속 착체화합물을 발광물질로 포함하는 유기박막층(100)이 제1전극(20)과 제2전극(30) 사이에 설치되는 유기전계발광 표시소자(1)에 있어서, 상기 유기박막층(100)의 구성층 중 적어도 하나의 층이 본 발명에 따른 금속 착체화합물을 포함하고 있다.
- <101> 상기와 같이 제조된 유기전계발광 표시소자의 특성을 파악하기 위하여 초기 구동전압(turn-on voltage), 최대 휘도(cd/m²) 및 휘도 1000cd/m²에서의 각각 구동전압(Von), 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W)를 측정하였으며, 이러한 결과를 [표 1]에 나타내었다.

표 1

화합물	PL (nm)	Von	at 1000cd/m ²				최대휘도
			Vd	cd/A	lm/W	색좌표 (CIE x, y)	cd/m ²
Ref. (Ir(mppy) ₃)	516	4.40	8.20	16.16	6.19	0.31, 0.61	10,410
실시예 1 (화학식 1a)	514	4.00	8.00	18.45	7.25	0.32, 0.61	11,140
실시예 2 (화학식 1b)	513	4.40	8.00	18.96	7.45	0.32, 0.62	12,790

<102>

<103>

상기한 바와 같이, 본 발명의 유기박막층(100)에 쓰인 금속착체화합물은 진공증착법이 아닌 습식공정인 스핀코팅법으로 제작된 유기전계발광 표시소자임에도 불구하고 색좌표가 x,y=[0.31, 0.61] 내지 x,y=[0.32, 0.61]의 순녹색에 해당하는 빛을 발광하고 있으며, 1000 cd/m²에서의 발광효율은 18.45 cd/A 내지 18.96 cd/A 로 기준물질인 Ir(mppy)₃ 보다 우수하게 측정되었다.

<104>

또한 전력효율은 7.25 lm/w 내지 7.45 lm/w 로 기준물질 보다 우수한 결과를 나타내었다.

<105>

그리고, 초기 구동전압이 4.0V 내지 4.4V 로 매우 낮으며, 최대 휘도도 11,140 cd/m² 내지 12,790 cd/m²으로 전기적 안정성도 향상된 것으로 확인된다.

<106>

이와 같이, 본 발명에 따른 금속착체화합물을 사용한 유기전계 발광소자는 벌크(bulk)한 입체 구조를 가지는 분자를 상기 금속착체화합물의 리간드로 도입함으로써 분자간 거리가 멀어지고, 이로 인해 결정성이 감소하여 분자간 상호작용이 억제되어 전력효율, 초기구동 전압, 등의 전기적 특성 및 발광특성이 향상되는 것으로 판단된다.

<107>

또한 녹색 인광 발광 유기 금속착체화합물 중 효과가 뛰어나다고 알려진 Ir(ppy)₃나 Ir(ppy)₂(acac)와는 달리 본 발명의 금속착체화합물은 톨루엔, 클로로포름, 클로로벤젠 등의 유기용매에 우수한 용해도 특성을 나타낸다.

<108>

따라서, 본 발명의 유기전계 발광소자용 금속착체화합물은 유기전계발광 표시소자의 발광물질로서 유용할 것으로 기대된다.

발명의 효과

<109>

본 발명에 따른 유기전계 발광소자용 금속착체화합물은 벌크(bulk)한 입체 구조를 가지는 분자를 금속착체화합물의 리간드로 도입하여 분자간 상호작용의 억제는 물론 이로 인해 화합물의 용해도가 증가될 수 있는 효과가 있다.

<110>

또한, 유기전계 발광소자용 금속착체화합물을 이용하여 제조된 유기전계발광 표시소자는 금속착체화합물의 리간드에 전자주개 및 전자당김체를 도입함으로써 정공 및 전자의 주입/전달 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

<1>

도 1은 본 발명에 따른 유기전계발광 표시소자를 도시한 도면.

<2>

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

<3>

1 : 유기전계발광 표시소자

10 : 기판

<4>

20 : 제1전극

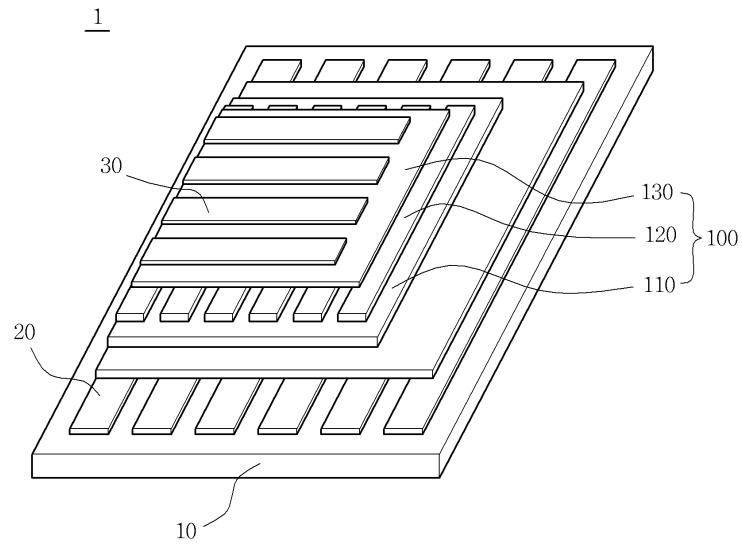
30 : 제2전극

- <5> 100 : 유기박막층
- <6> 120 : 제2버퍼층

110 : 제1버퍼층

도면

도면1



专利名称(译)	用于有机电致发光器件的金属络合物和使用其的有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	KR1020090001071A	公开(公告)日	2009-01-08
申请号	KR1020070065165	申请日	2007-06-29
[标]申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
申请(专利权)人(译)	第一毛织有限公司		
[标]发明人	LEE HO JAE 이호재 KIM HYUNG SUN 김형선 JUNG SUNG HYUN 정성현 YU EUN SUN 유은선 KIM NAM SOO 김남수 KIM YOUNG HOON 김영훈		
发明人	이호재 김형선 정성현 유은선 김남수 김영훈		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0094 H01L51/0085 H01L51/50 H01L51/5012 H01L51/5064 C09K2211/1029 C09K2211/185		
其他公开文献	KR100894135B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明包括硅衍生物配体作为由下列通式(1)表示的有机电致发光器件的金属配位化合物。因此,根据本发明的金属配位化合物具有本体配体,从而抑制分子间相互作用并具有高发光效率。通过将电子供体和电子吸引实体引入金属络合化合物的配体,注入空穴和电子/可以改善透射性能并且可以表现出高发光特性。

