



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월15일 10-0682858 2007년02월08일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-0042129	(65) 공개번호	10-2005-0001794
(22) 출원일자	2003년06월26일	(43) 공개일자	2005년01월07일
심사청구일자	2005년08월05일		

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 손해정
 경기도수원시팔달구영통동벽적골롯데아파트946-1701

 한은실
 대전광역시유성구전민동세종아파트101동803호

 이종협
 서울특별시구로구가리봉1동136-52

 부용순
 경기도수원시팔달구영통동벽산아파트337동1601호

 장석
 대전광역시유성구전민동462-5세종아파트107동402호

 류이열
 대전광역시유성구전민동세종아파트110동304호

 루파스리라기니다스
 경기도수원시팔달구영통동황골마을주공1단지아파트131-1801

(74) 대리인 리엔목특허법인
 이해영

심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 유기 금속 착물 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 카르복실산 계열 화합물을 보조리간드(ancillary ligand)로 하는 유기 금속 착물과 이를 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 상기 유기 금속 착물은 청색 파장 영역에서 높은 발광 특성을 갖고 있어 유기 전계 발광 소자의 발광층 물질인 인광 도판트 재료로 매우 유용하다.

대표도

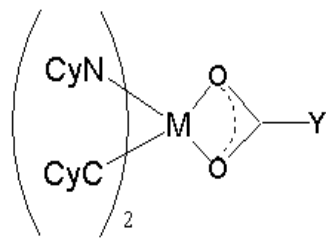
도 1a

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물:

[화학식 1]



상기식중, M은 Ir, Pt, Rh 또는 Pd이며,

CyN은 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹(heterocyclic group), M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고,

CyC는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 4 내지 60의 탄소고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고, 또는 상기 CyC과 CyN은 서로 연결될 수 있고,

Y는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 CyN과 CyC는 공유 결합으로 연결되며, CyN과 CyC은 서로 독립적으로 할로젠 원자, 니트로 그룹, -Si(R₁)(R₂)(R₃)(단, R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기임), 적어도 한개 혹은 서로 이웃하고 있는 메틸렌 그룹(methylene group)을 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 치환가능하며, 상기 메틸렌 그룹은 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C-로 치환될 수 있으며, 할로젠 원자를 포함할 수 있는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물.

청구항 3.

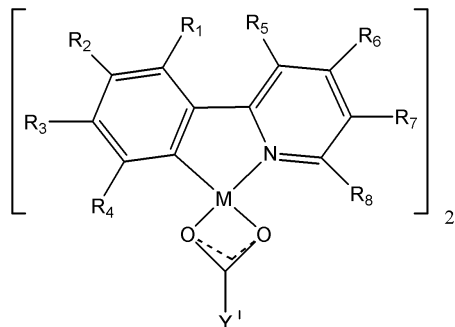
제1항에 있어서, 상기 Y는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 할로젠화된 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기(alkenyl group), 탄소수 2 내지 30의 알키닐기(alkynyl group), 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아미노기, 탄소수 1 내

지 30의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 알릴옥시기, 탄소수 1 내지 30의 헤테로알릴옥시기, 탄소수 1 내지 30의 아실기, 탄소수 2 내지 30의 알콕시카르보닐기, 탄소수 7 내지 30의 아릴옥시카르보닐기, 탄소수 2 내지 30의 아실옥시기, 탄소수 2 내지 30의 아실아미노기, 탄소수 2 내지 30의 알콕시카르보닐아미노기, 탄소수 7 내지 30의 아릴옥시카르보닐아미노기, 탄소수 1 내지 30의 술폰아미노기, 설펜모일기, 탄소수 1 내지 30의 알킬설펜모일기, 카바모일기, 탄소수 2 내지 30의 알킬카바모일기, 탄소수 1 내지 30의 알킬티오기, 탄소수 6 내지 30의 아릴티오기(arylthio group), 탄소수 1 내지 30의 헤테로티오기(heteroarylthio group), 탄소수 1 내지 30의 알킬술폰닐기(alkylsulfonyl group), 탄소수 1 내지 30의 알킬설피닐기(alkylsulfinyl group), 우레이드기(ureide group), 탄소수 1 내지 30의 알킬우레이도기(ureido group), 탄소수 1 내지 30의 포스포릭에시드 아미노기(phosphoric acid amino group), 하이드록시기, 메르캅토기, 할로젠기, 시아노기, 설펜기, 카르복실기, 니트로기, 하이드록사믹산기(hydroxamic acid group), 설피노기(sulfino group), 히드라지노기(hydrazino group), 이미노기(imino group), 탄소수 1 내지 30의 헤테로고리기, 탄소수 3 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 30의 알킬포스피노기(phosphino group)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환되는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물:

(화학식 2)



상기식중, M은 Ir, Pt, Rh 또는 Pd이며,

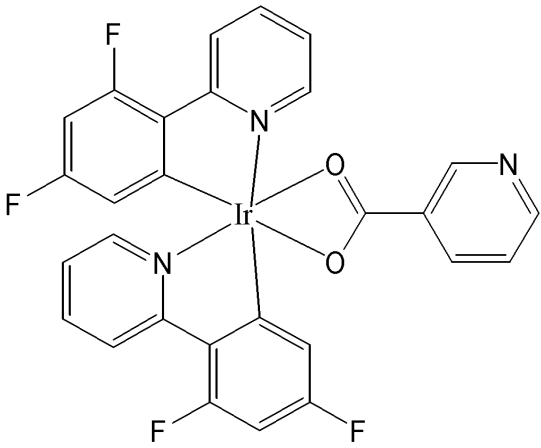
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈는 서로에 관계없이 수소 원자 혹은 치환체로 알킬기, 알케닐, 할로젠, 아미노, 하이드록시기, 메르캅토기, 시아노, 술폰, 설피닐로 이루어진 군으로부터 선택되고(R₁과 R₂, R₂와 R₃, R₃와 R₄, R₅와 R₆, R₆와 R₇, R₇와 R₈은 서로 연결될 수 있다),

Y'는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

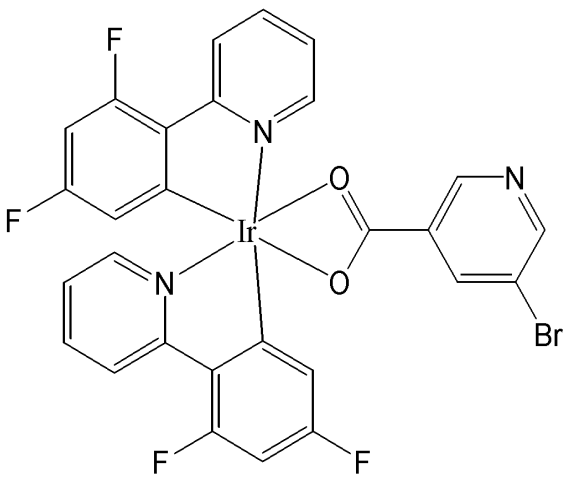
청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 화학식 2의 유기 금속 착물이 하기 화학식 3 내지 6중에서 선택된 하나로 표시되는 이리듐 착물:

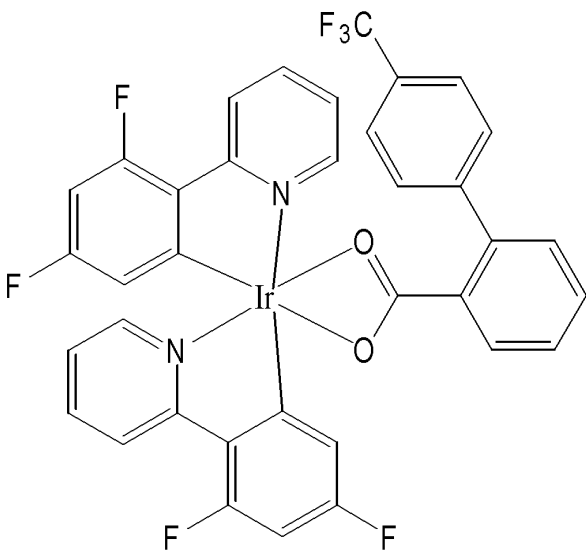
[화학식 3]



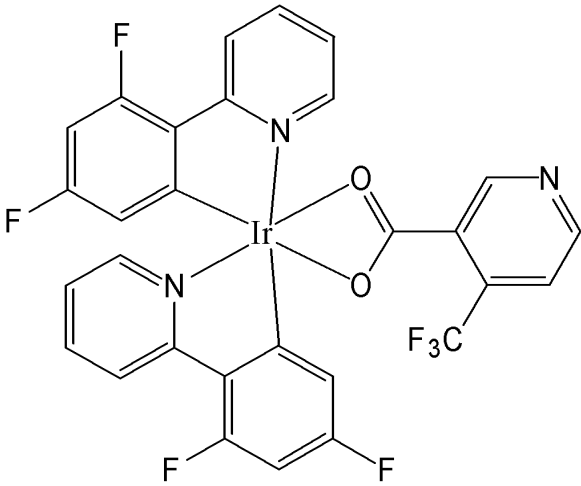
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 M은 Ir(이리듐)인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물.

청구항 7.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제6항중 어느 한 항의 유기 금속 착물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 발광층내에서 화학식 1로 표시되는 유기 착물의 함량이 발광층의 발광재료 총중량을 기준으로 하여 1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 금속 착물 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 청색 파장 영역에서 높은 발광 특성을 갖고 있는 유기 금속 착물과 이를 채용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량, 부피가 간소하고 제작공정이 간단한 구조를 갖고 있고 고화질에 광시야각을 확보하고 있다. 그리고 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비 전력, 저전압 구동으로 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

한편, 일반적인 전계 발광 소자의 발광 메카니즘(mechanism)은 다음과 같다.

애노드(anode)에서는 정공(hole)이 주입되고, 캐소드(cathode)에서는 전자(electron)가 주입되어, 상기 정공과 전자가 발광층에서 만나 재결합(recombination)하여 엑시톤(exiton)을 형성하고, 이 엑시톤이 방사감쇠(radiative decay)되면서 물질의 밴드 갭(band gap)에 해당하는 파장의 빛이 방출되는 것이다.

상기 발광층 형성 재료는 그 발광 메카니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 재료와, 삼중항 상태의 엑시톤을 이용하는 인광 재료로 나뉜다. 기존의 유기 EL 소자는 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광재료를 주로 이용하였다. 이 경우, 생성되는 엑시톤의 에너지중 3/4는 전혀 이용되지 않는다. 발광재료로 형광 재료를 이용하는 한, 즉 여기 일중항 상태를 매개로 한 형광의 발광 프로세스를 이용하는 한, 내부 양자 효율은 약 25%가 한계다. 더욱이 기판 재료의 굴절률 등이 빛의 추출 효율에 영향을 받으므로 실제 외부 양자 효율은 더욱 낮아져 최대 5%밖에 되지 않는다. 주입된 전자와 정공이 재결합할 때, 여기 일중항 상태에서 형광을 이용하는 한 이 제약이 가해지므로 재결합과 함께 발생하는 75%의 삼중항 상태를 이용하여 발광 효율을 높이려는 시도가 오랫동안 계속되었다.

여기 삼중항 상태에서 일중항 기저 상태로의 천이는 금지 천이로, 보통은 비발광이고 이를 이용하는데 어려움이 있다.

하지만, 발광물질에 중금속(Ir, Pt, Rh, Pd,...)이 도입되게 되면, 스핀-오비탈 커플링(spin-orbital coupling)을 통해서 삼중항 상태는 어느정도의 일중항 상태의 특성을 갖게 된다. 때문에 금지되었던 천이가 가능하게 되고 상온에서도 효과적으로 인광이 일어날 수 있게 된다.

1999년에 발광 재료로 2-페닐피리딘 리간드 3개가 결합된 이리듐 착물(Ir(ppy)_3 : tris-orthometalated complex Iridium(III))을 발광층 재료로 사용하여 외부 양자효율 8%에 도달함으로써 이전에 알려진 최대 5%의 외부 효율을 넘어선 사례가 있다.(*Applied Physics Letters*, Vol.75, P.4 (1999)). 하지만 이 재료는 초록색 발광으로 한정되어 있어서 실제 디스플레이에 적용할 수 있는 범위가 좁다. 때문에 다른 색 영역에서 발광하는 인광 소재를 개발하는 것이 필요하다.

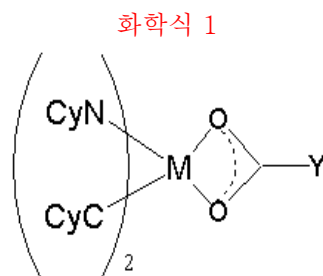
최근 새로운 형태의 유기 전계 발광 소자용 인광 재료로서, 카르복실산기를 이리듐과의 결합 부위로 하는 방향족계 화합물을 리간드로 도입한 화합물이 개시되었다. 이러한 화합물의 구체적인 예로서, 2-페닐피리딘계 이리듐 화합물에 트리플로로아세테이트가 도입된 경우를 들 수 있다 (US 2002/0048689 A1).

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 및 두 번째 기술적 과제는 청색 파장 영역에서 높은 발광 특성을 갖는 유기 금속 착물과 이를 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 첫 번째 기술적 과제는 하기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물에 의하여 이루어진다.



상기식중, M은 Ir, Pt, Rh 또는 Pd이며,

CyN은 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹(heterocyclic group), M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고,

CyC는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 4 내지 60의 탄소고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고, 또는 상기 CyC과 CyN은 서로 연결될 수 있고,

Y는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이다.

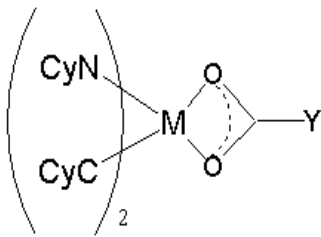
본 발명의 두 번째 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 상술한 유기 금속 착물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 금속 착물을 제공한다.

[화학식 1]



상기식중, M은 Ir, Pt, Rh 또는 Pd이며,

CyN은 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹(heterocyclic group), M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고,

CyC는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 4 내지 60의 탄소고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고, 또는 상기 CyC과 CyN은 서로 연결될 수 있고,

Y는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이다.

상기 화학식 1에서 CyN과 CyC는 공유 결합으로 연결되며, CyN과 CyC는 서로 독립적으로 할로젠 원자, 니트로기, -Si(R₁)(R₂)(R₃)(단, R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기임), 적어도 한개 혹은 서로 이웃하고 있는 메틸렌 그룹(methylene group)을 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 치환가능하며, 상기 메틸렌 그룹은 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C-로 치환될 수 있으며, 할로젠 원자를 포함할 수 있다. 이의 구체적인 예로서, -CH₂O-C_nH_{2n+1}, -CH₂COC_nH_{2n+1}을 들 수 있다.

상기 화학식 1에서 헤테로고리그룹 및 헤테로아릴기는 각각 N, O, S와 같은 헤테로 원자를 포함하고 있는 고리기 및 아릴기를 각각 나타낸다.

상기 화학식 1의 CyN에서, M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹의 구체적인 예로서 피롤리딘(pyrrolidine), 모르폴린(morpholine), 티오모르폴린(thiomorpholine), 티아졸리딘(thiazolidine) 등이 있고, 상기 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기의 구체적인 예로서, 피리딘, 4-메톡시 피리딘, 퀴놀린, 피롤, 인돌 등이 있고, 상기 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 60의 헤테로아릴기의 구체적인 예로서 피라진(pyrazine), 피라졸(pyrazole), 이미다졸, 피리미딘(pyrimidine), 퀴나졸린(quinazoline), 티아졸(thiazole), 옥사졸(oxazole), 트리아진(triazine), 1,2,4-트리아졸(triazole) 등이 있다.

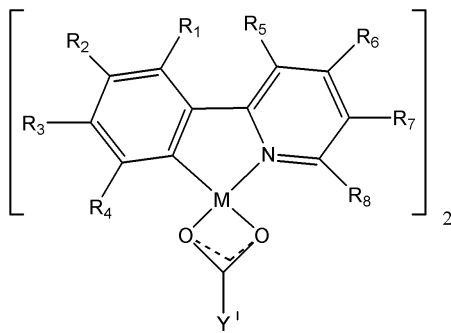
상기 화학식 1의 CyC에서, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 4 내지 60의 탄소고리 그룹의 구체적인 예로서, 사이클로헥산, 사이클로펜탄 등이 있고, 상기 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹의 구체적인 예로서 테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥산, 1,3-디티안(1,3-dithiane), 1,3-디티오란(1,3-dithiolane), 1,4-디옥사-8-아자스피로[4,5]데칸{1,4-dioxa-8-azaspiro[4,5]decane}, 1,4-디옥사스피로[4,5]데칸-2-온{1,4-dioxaspiro[4,5]decan-2-one} 등이 있고, 상기 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기의 구체적인 예로서, 페닐, 1,3-벤조디옥솔(benzodioxole), 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 아줄렌(azulene) 등이 있고, 상기 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 60의 헤테로아릴기의 구체적인 예로서 티오펜(thiophene), 퓨란2(5H)-퓨라논(furan2(5H)-furanone), 피리딘, 쿠마린(coumarin), 이미다졸 등이 있고, 상기 CyC과 CyN이 서로 연결된 형태의 구체적인 예로서, 2-페닐피리딘, 2-벤조티아졸, 2-벤조옥사졸, 1-페닐피라졸, 1-나프틸피라졸(1-naphthylpyrazole), 5-(4-메톡시페닐)피라졸, 2,5-비스페닐-1,3,4-옥사디아졸, 2,3-벤조퓨란2-(4-비페닐)-6-페닐 벤조옥사졸 등을 들 수 있다.

상기 Y는 탄소수 1 내지 30의 바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알킬기(예 : 메틸, 에틸, 이소프로필, t-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등), 탄소수 1 내지 30의 할로겐화된 알킬기(예: 트리플루오로메틸기 등), 탄소수 2 내지 30, 바람직하게는 2 내지 20의, 더 바람직하게는 2 내지 10개의 알케닐 그룹(alkenyl group) (예: 비닐, 알릴, 2-부테닐, 3-펜틸 등), 탄소수 2 내지 30의, 바람직하게는 2 내지 20의, 더 바람직하게는 2 내지 10의 알키닐기(alkynyl group) (예: 프로파길(propargyl), 3-펜티닐(pentynyl) 등), 탄소수 6 내지 30의, 바람직하게는 6 내지 20의, 더 바람직하게는 탄소수 6 내지 12의 아릴기(aryl group)(예: phenyl, p-methylphenyl, naphthyl, anthranyl 등), 아미노기, 탄소수 1 내지 30의, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의, 더 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알킬아미노기(예: 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디벤질아미노, 디페닐아미노, 디톨알아미노(ditolylamino) 등), 탄소수 1 내지 30의, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 더 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기(예: 메톡시, 에톡시, 부톡시, 2-에틸헥실옥시 등), 탄소수 6 내지 30의, 바람직하게는 6 내지 20, 더 바람직하게는 6 내지 10의 알릴옥시기(예: 페닐옥시, 1-나프틸옥시, 2-나프틸옥시 등), 탄소수 1 내지 30의, 바람직하게는 1 내지 20의, 더 바람직하게는 1 내지 10의 헤테로알릴옥시기(heteroaryloxy group)(예: 피리딜옥시, 피라졸일옥시(pyrazolyloxy), 피리미딜옥시(pyrimidylloxy), 퀴놀릴옥시(quinolyloxy) 등), 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20, 더 바람직하게는 1 내지 10의 아실기(예: 아세틸, 벤조일(benzoyl), 포밀(formyl), 피발로일(pivaloyl) 등), 탄소수 2 내지 30, 바람직하게는 2 내지 20개, 더 바람직하게는 2 내지 10의 알콕시카르보닐기(예: 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 탄소수 7 내지 30, 바람직하게는 7 내지 20, 더 바람직하게는 7 내지 10) 아릴옥시카르보닐기(aryloxy carbonyl group) (예: 페닐옥시카르보닐 등), 탄소수 2 내지 30, 바람직하게는 2 내지 20, 더 바람직하게는 2 내지 10의 아실옥시기(예: 아세틸아미노, 벤조일아미노 등), 탄소수 2 내지 30의, 바람직하게는 2 내지 20, 더 바람직하게는 2 내지 10의 알콕시카르보닐아미노기(alkoxycarbonylamino group) (예: 메톡시카르보닐아미노 등), 탄소수 7 내지 30의, 바람직하게는 7 내지 20, 더 바람직하게는 7 내지 10의 아릴옥시카르보닐아미노기(aryloxy carbonylamino group) (예: 페닐옥시카르보닐아미노 등), 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20, 더 바람직하게는 1 내지 12의 술폰아미노기(sulfonylamino group) (예: 메탄술폰아미노, 벤젠술폰아미노 등), 설파모일기(sulfamoyl group), 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20, 더 바람직하게는 1 내지 12의 알킬설파모일기(예: 메틸설파모일기, 디메틸설파모일, 페닐설파모일 등), 카바모일기(carbamoyl group), 탄소수 2 내지 30의, 바람직하게는 2 내지 20, 더 바람직하게는 2 내지 12의 알킬카바모일기(예: 메틸카바모일, 디에틸카바모일, 페닐카바모일 등), 탄소수 1 내지 30의, 바람직하게는 1 내지 20의, 더 바람직하게는 1 내지 12의 알킬티오기(alkylthio group) (예: 메틸티오, 에틸티오 등), 탄소수 6 내지 30의, 바람직하게는 6 내지 20, 더 바람직하게는 6 내지 12의 아릴티오기(arylthio group) (예: 페닐티오 등), 탄소수 1 내지 30의, 바람직하게는 1 내지 20, 더 바람직하게는 1 내지 12의 헤테로아릴티오기(heteroarylthio group) (예: 피리딜티오(pyridylthio), 2-벤지미다졸릴티오(2-benzimidazolylthio), 2-벤조옥사졸릴티오(2-benzoxazolylthio), 2-벤조티아졸릴티오(2-benzothiazolylthio) 등), 탄소수 1 내지 30의, 바람직하게는 1 내지 20, 더 바람직하게는 1 내지 12의 알킬술폰기(sulfonyl group) (예: 메실(mesyl), 토실(tosyl)), 탄소수 1 내지 30의, 바람직하게는 1 내지 20, 더 바람직하게는 1 내지 12의 알킬설피닐기(sulfinyl group) (예: 메탄설피닐, 벤젠설피닐), 우레이도기(ureido group), 탄소수 2 내지 30의, 바람직하게는 2 내지 20, 더 바람직하게는

2 내지 12의 알킬우레이도기(alkylureido group) (예: 메틸우레이도(methylureido), 페닐우레이도(phenylureido)), 탄소 수 1 내지 30, 바람직하게는 내지 20, 더 바람직하게는 1 내지 12의 포스포릭에시드 아미도기 (예 :포스포릭에시드 아미도, 디에틸포스포릭에시드아미도, 페닐포스포릭 에시드 아미도), 하이드록시기, 메르캅토기, 할로젠기(예: 불소, 염소, 브롬, 요오드), 시아노기, 술포기(sulfo group), 카르복실기, 니트로기, 하이드록사믹산기(hydroxamic acid group), 설피노기(sulfino group), 히드라지노기(hydrazino group), 이미노기(imino group), 탄소수 1 내지 30의, 바람직하게는 1 내지 12의 O, N, S와 같은 헤테로 원자를 한 개 이상을 포함하는 헤테로고리기(heterocyclic group)(aliphatic heterocyclic groups, heteroaryl groups)(예: 이미다졸릴(imidazolyl), 피리딜(pyridyl), 퀴놀릴(quinolyl), 퓨릴(furyl), 티에닐(thienyl), 피페리딜(piperidyl), 모르폴리노(morpholino), 벤조옥살릴(benzoxazolyl), 벤즈이미다졸릴(benzimidazolyl), 벤조티아졸릴(benzothiazolyl) 등), 탄소수 3 내지 40의, 바람직하게는 3 내지 30, 더 바람직하게는 3 내지 24의 알킬실릴기(예: 트리메틸실릴, 트리페닐실릴), 탄소수 2 내지 30의, 바람직하게는 2 내지 20의 알킬포스피노기(phosphino group) (예: 디메틸포스피노, 디페닐포스피노)의 치환기를 가질 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 특히 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[화학식 2]



상기식중, M은 Ir, Pt, Rh 또는 Pd이며,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈는 서로에 관계없이 수소 원자 혹은 치환체로 알킬기, 알케닐, 할로젠, 아미노, 하이드록시기, 메르캅토기, 시아노, 술포닐, 설피닐등으로 이루어진 군으로부터 선택되고(이 때 R₁과 R₂, R₂와 R₃, R₃와 R₄, R₅와 R₆, R₆와 R₇, R₇와 R₈은 서로 연결될 수 있다),

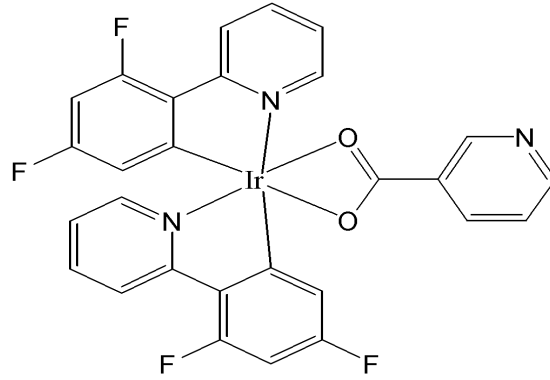
Y'는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기 화학식 2에서, M은 특히 Ir(이리듐)인 것이 바람직하다.

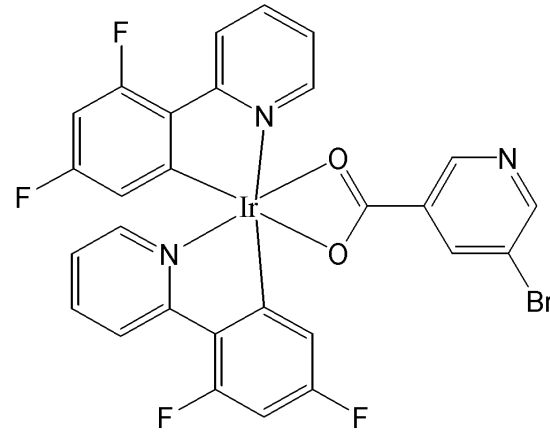
본 발명에 따른 화학식 1에 나타난 화합물들은 390nm에서 650nm 사이의 파장대에서 발광 특성을 가진다.

상기 화학식 2의 유기 금속 착물은 특히 하기 화학식 3 내지 6중에서 선택된 하나로 표시되는 이리듐 착물인 것이 바람직하다.

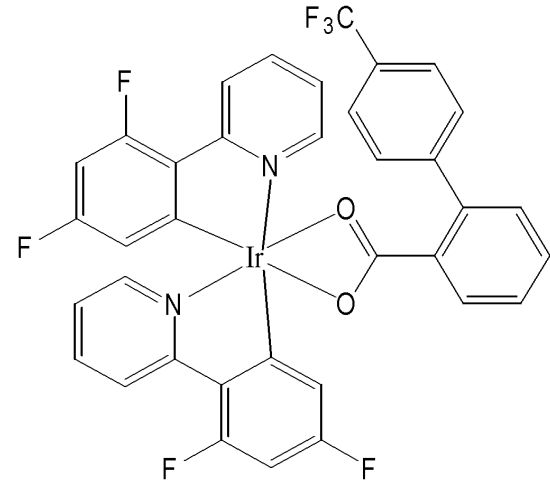
화학식 3

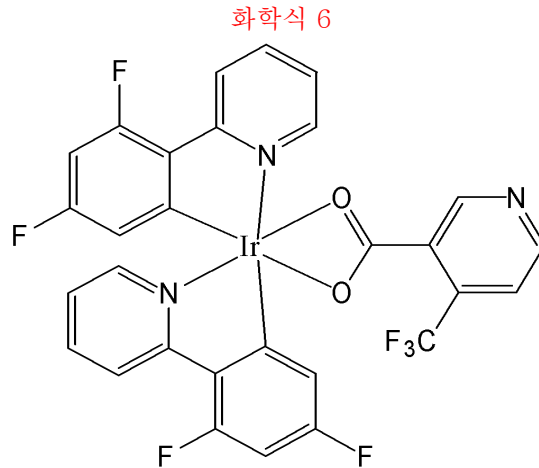


화학식 4



화학식 5





본 발명의 유기 전계발광 소자는 상기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물을 이용하여 유기막 특히, 발광층을 형성하여 제작된다. 이 때 상기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물은 발광층 형성물질인 인광 도판트 재료로서 매우 유용하며, 청색 파장 영역에서 우수한 발광 특성을 나타낸다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물의 함량은 발광층의 발광재료의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 30 중량%인 것이 바람직하다. 그리고 이러한 유기 금속 착물을 발광층에 도입하고자 하는 경우에는 진공증착법, 스퍼터링법, 프린팅법, 코팅법, 잉크젯방법, 전자빔을 이용한 방법 등을 이용할 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물을 인광 도판트로 사용하는 경우, 호스트로 사용될 수 있는 물질로는 유기 전계 발광 소자용 발광층 형성시 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 그 구체적인 예로서 PVK(poly(vinylcarbazole), CBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl), 4,4'-비스[9-(3,6-비페닐카바졸릴)]-1-1,1'-비페닐{4,4'-비스[9-(3,6-비페닐카바졸릴)]-1-1,1'-비페닐}, 9,10-비스[(2',7'-t-부틸)-9',9''-스피로비플루오레닐 (spirobifluorenyl)안트라센, 테트라플루오렌(terfluorene) 등이 있다.

여기에서 유기막의 두께는 50 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 여기에서 상기 유기막으로는, 발광층이외에 전자전달층, 정공전달층 등과 같이 유기 전계발광 소자에서 한 쌍의 전극 사이에 형성되는 유기 화합물로 된 막을 지칭한다.

이러한 유기 전계발광 소자는 통상적으로 알려진 양극/발광층/음극, 양극/버퍼층/발광층/음극, 양극/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/음극 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

이때 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤 (polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 정공전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리트리페닐아민 (polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 전자전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸 (polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

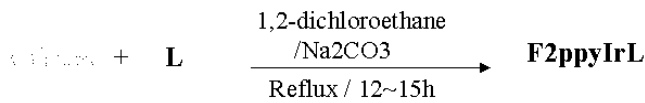
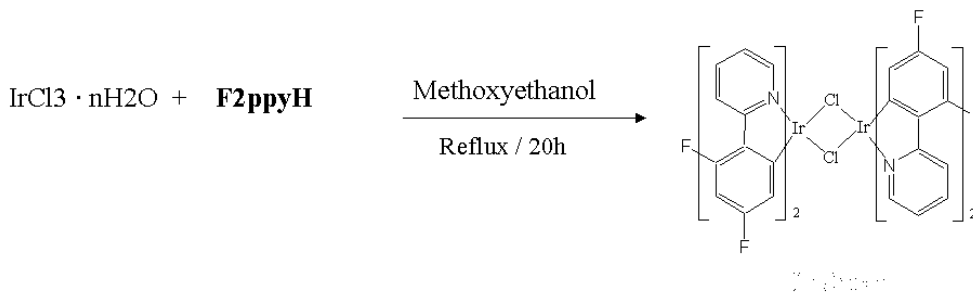
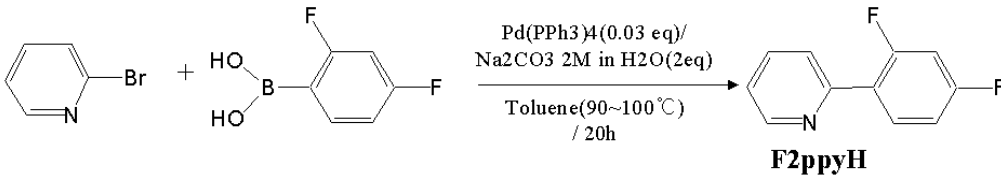
상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF, BaF₂ 또는 MgF₂ 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

본 발명의 유기 전계발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 재료를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

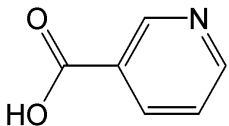
이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 보다 구체적으로 설명하기로 하되, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

[실시예]

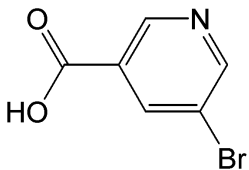
하기 실시예에서 이리듐 착물은 슈렌크(Schlenk) 기술 또는 글러브 박스(Glove box) 기술을 사용하여 수분이나 산소 분위기를 배제한 질소 분위기 상태에서 실시하여 제조하였고, 하기 반응식에 그 합성경로가 순차적으로 기술되어 있다.



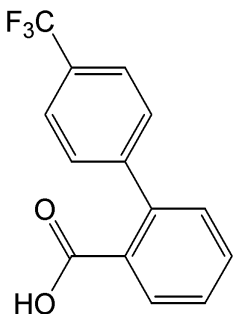
L 이 하기 구조식으로 표시되는 경우(Nico, 화학식 3의 화합물)



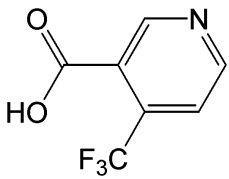
L이 하기 구조식으로 표시되는 경우(Nico(Br), 화학식 4의 화합물)



L이 하기 구조식으로 표시되는 경우(CF3PhBen, 화학식 5의 화합물)



L이 하기 구조식으로 표시되는 경우(CF3Nico, 화학식 6의 화합물)



1) 화합물 (F2ppyH)의 제조

500mL 가지 달린 플라스크에 19.85g(1.25×10^4 mmol)의 2-브로모피리딘(2-bromopyridine), 25.00g(1.58×10^4 mmol)의 2,4-다이플루오로페닐보론익 에시드(2,4-difluorophenyl boronic acid), 100mL의 톨루엔, 에탄올 48 mL 및 물 95 mL로 만든 2M 탄산나트륨 용액을 부가하고, 이를 질소 분위기하, 상온에서 교반하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 4.53g(3.92mmol)의 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(0)을 넣고 질소 분위기하에서 빛을 차단한 채 15시간 동안 환류하였다.

상기 반응이 완결되면 반응 혼합물의 온도를 상온으로 조절한 후, 에틸아세테이트와 물을 이용하여, 추출한 후 유기층을 받아내어 이를 여러차례 처리하였다. 이어서, 용매를 제거 한 후 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(톨루엔 : 헥산 = 10 : 1)로 분리하여, 갈색의 액체를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ppm}) : 8.69[\text{d}, 1\text{H}], 8.03[\text{m}, 1\text{H}], 7.70[\text{m}, 2\text{H}], 7.27[\text{m}, 1\text{H}], 7.00[\text{m}, 2\text{H}]$

2) 화합물 (Ir 다이머)의 제조

J. Am. Chem. Soc., Vol.106, P.6647(1984)에 언급된 방법으로 합성하였다.

3) 화학식 3으로 표시되는 이리듐 착물의 제조

상술한 2)에서 합성한 다이머 중간체(1-2) 0.536g(0.5mmol), 니코틴산(Nicotinic acid) 0.148g(1.2mmol), 중탄산나트륨(Na_2CO_3) 0.105g(1mmol)을 넣고 플라스크 안의 공기를 질소로 치환시켰다. 이어서, 반응 혼합물에 디클로로에탄 60mL를 부가하고 질소 분위기하에서 상온에서 교반하다가 15 시간동안 환류하였다. 메틸렌 클로라이드와 헥산으로 재결정하여 노란색의 파우더를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ppm}) : 9.35[\text{d}, 1\text{H}], 9.0\sim 8.0[\text{m}, 6\text{H}], 7.87[\text{m}, 2\text{H}], 7.48[\text{m}, 2\text{H}], 7.14[\text{t}, 1\text{H}], 7.40[\text{m}, 2\text{H}], 5.72[\text{m}, 1\text{H}], 5.53[\text{m}, 1\text{H}].$

4) 화학식 4로 표시되는 이리듐 착물의 제조

상기 2)에서 합성한 다이머 중간체(1-2) 0.536g(0.5mmol), 5-브로모니코틴산(5-Bromo nicotinic acid) 0.242g(1.2mmol), 중탄산나트륨(Na_2CO_3) 0.105g(1mmol)을 넣고 플라스크 안의 공기를 질소로 치환시킨 후 디클로로에탄 60mL를 넣고 질소 분위기하에서 상온에서 교반하다가 15 시간동안 환류하였다. 메틸렌클로라이드와 헥산으로 재결정하여 노란색의 파우더를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ppm}) : 10.79[\text{d}, 1\text{H}], 9.24[\text{d}, 1\text{H}], 9.0\sim 7.6[\text{m}, 7\text{H}], 7.42[\text{m}, 1\text{H}], 6.98[\text{m}, 1\text{H}], 6.44[\text{m}, 2\text{H}], 5.78[\text{m}, 1\text{H}], 5.61[\text{m}, 1\text{H}].$

5) 화학식 5로 표시되는 이리듐 착물의 제조

상기 2)에서 합성한 다이머 중간체 0.536g(0.5mmol), 4'-(트리플루오로메틸)-2-비페닐카르복실산 0.319g(1.2mmol), 중탄산나트륨(Na₂CO₃) 0.105g(1mmol)을 넣고 플라스크 안의 공기를 질소로 치환시킨 후 디클로로에탄 60mL를 넣고 질소 분위기에서 상온에서 교반하다가 15 시간동안 환류하였다. 메틸렌클로라이드와 헥산으로 재결정하여 노란색의 파우더를 얻었다.

¹H-NMR(CD₂Cl₂, ppm) : 8.55[d, 2H], 8.22[d, 2H], 7.83[t, 2H], 7.77[d, 1H], 7.20~7.40[m, 9H], 6.31[m, 2H], 5.38[m, 2H].

6) 화학식 6으로 표시되는 이리듐 착물의 제조

상기 2)에서 합성한 다이머 중간체 0.536g(0.5mmol), 4-(트리플루오로메틸) 니코틴산 0.229g(1.2mmol), 중탄산나트륨(Na₂CO₃) 0.105g(1mmol)을 넣고 플라스크 안의 공기를 질소로 치환시킨 후 디클로로에탄 60mL를 넣고 질소 분위기에서 상온에서 교반하다가 15시간동안 환류 하였다. 메틸렌클로라이드와 헥산으로 재결정하여 노란색의 파우더를 얻었다.

¹H-NMR(CD₂Cl₂, ppm) : 9.11[d, 1H], 9.0~7.7[m, 7H], 7.58[d, 1H], 7.32[t, 1H], 7.05[t, 1H], 6.35[m, 2H], 5.55[m, 1H], 5.45[m, 1H].

상기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물들의 광학적 특성을 UV 흡수 스펙트럼(UV-VIS spectrum), PL (photoluminescence)과 시간 지정 순간 PL(Time reserved transient PL) 통해 감쇠시간(decay time) 측정을 통하여 알아보았다. 이 때 측정은 모두 상온에서 실행하였고 시간 지정 순간 PL은 337 nm의 laser(N₂, pulse width : 800ps)를 이용하여 측정하였고, PL 장비는 ISSPC 분광형광계(Spectrofluorometer)를 사용하였다.

PL 측정 시료는 다음과 같이 준비하였다.

용액은 시료를 메틸렌클로라이드에 10⁻⁴ M 농도로 희석하여 준비하였고, 필름 PL은 PMMA(polymethylmetacrylate)에 시료를 5 중량%로 혼합하고, 클로로벤젠 1wt% 용액을 만들어서 스핀코팅하였다.

상기 화합물의 PL 값을 하기 표 1에 나타내었고 도 1a 내지 도 4에 PL 스펙트럼을 나타내었다.

[표 1]

구분	PL λ _{max} (nm) : 용액 ^a	PL λ _{max} (nm): 필름 (PMMA) ^b
화학식 3 [F2ppyIrNico]	468	470
화학식 4 [F2ppyIrNico(Br)]	470	464
화학식 5 [F2ppyIrCF3PhBez]	480	470
화학식 6 [F2ppyIrCF3Nico]	468	470

a: 10⁻⁴ M 메틸렌클로라이드 용액

b: 폴리메틸메타크릴레이트에 5 wt% 도핑

합성된 유기금속 착물은 모두 필름 상태나 용액상태에서 PL의 최대 피크의 파장 값이 거의 일치하였다.

또한, 합성된 유기 금속 착물의 발광층에의 적용 가능성을 알아보기 위해 호스트 물질로 PVK를 사용하여 F2ppyIrNico을 PVK에 5와 10wt%로 각각 혼합하고 이를 클로로벤젠 1wt% 용액으로 만들어서 스핀코팅하였다. (도 1(b) 참조)

PVK에 도핑하여 PL을 측정 한 결과, PVK의 PL 피크는 보이지 않고 F2ppyIrNico 화합물의 PL 피크만 나타나는 것으로 보아 PVK에서 F2ppyIrNico로 에너지 전이가 잘 일어나서 거의 F2ppyIrNico의 발광만 일어남을 알 수 있었다.

한편, 합성된 유기금속 착물의 발광 감쇠 시간을 메틸렌클로라이드 $10^{-4}M$ 용액상에서 측정하였다. 결과는 하기 표 2와 도 5에 나타내었다.

[표 2]

구분	PL $\lambda_{max}(nm)$	감쇠 시간 (μsec)
화학식 3 [F2ppyIrNico]	468	0.135
화학식 4 [F2ppyIrNico(Br)]	470	0.374
화학식5 [F2ppyIrCF3PhBez]	480	0.250
화학식 6 [F2ppyIrCF3Nico]	468	0.420

상기 표 2의 발광 감쇠 시간이 μsec 단위로 측정되는 것으로부터 상기 화합물의 PL은 인광임을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 카르복실산 계열 화합물을 보조리간드(ancillary ligand)로 하는 새로운 유기 전계 발광 소자용 유기 금속 착물을 제공하며, 상기 화합물들은 청색 파장 영역에서 높은 발광 특성을 나타내고 있다. 이는 유기 전계 발광 소자의 발광층 물질인 인광 도판트 재료로서 매우 유용하다.

도면의 간단한 설명

도 1a는 본 발명에 따른 화학식 3의 화합물의 UV 흡수 스펙트럼(UV-VIS spectrum)과 PL (photoluminescence spectrum) 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 1b는 본 발명에 따른 화학식 3의 화합물로 된 필름 상태의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 2는 본 발명에 따른 화학식 4의 화합물의 UV 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

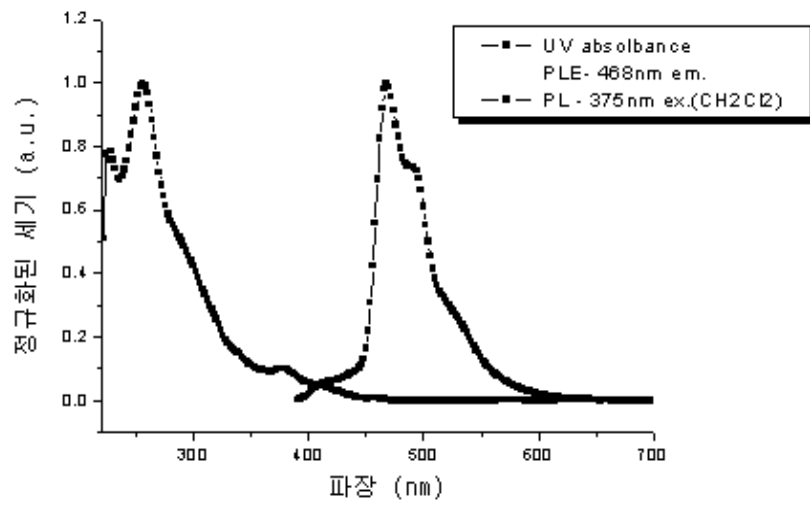
도 3은 본 발명에 따른 화학식 5의 화합물의 UV 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 4는 본 발명에 따른 화학식 6의 화합물의 UV 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 나타낸 것이고,

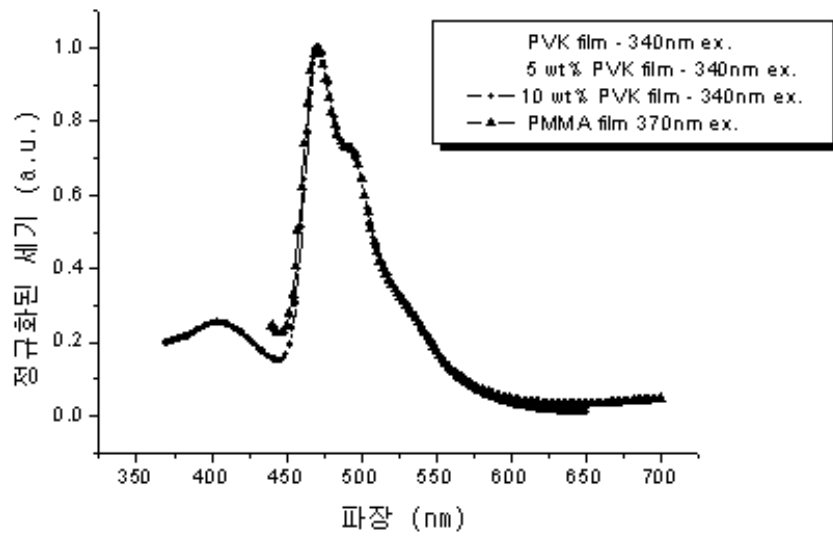
도 5는 본 발명에 따른 화학식 3의 화합물의 CH_2Cl_2 용액상에서의 발광 감쇠 시간을 측정한 것이다.

도면

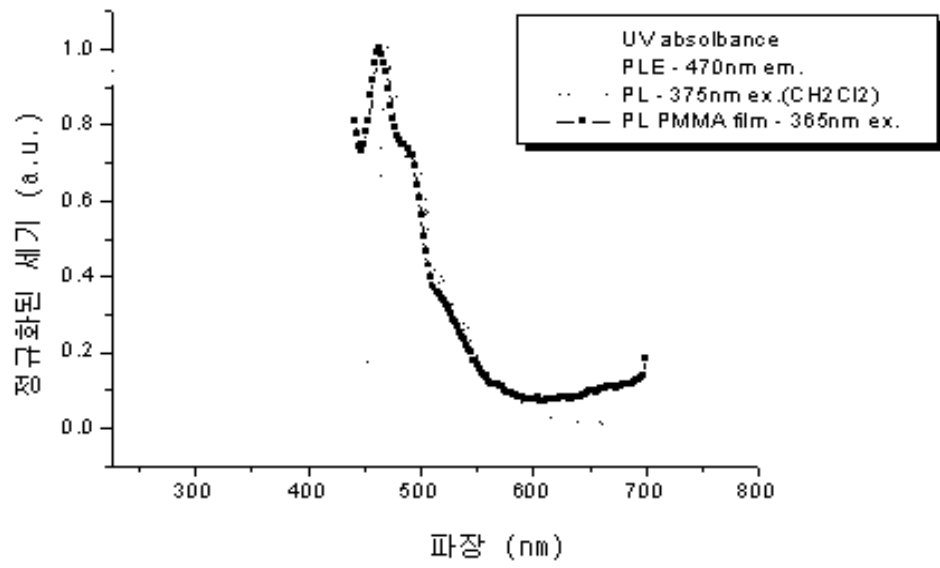
도면1a



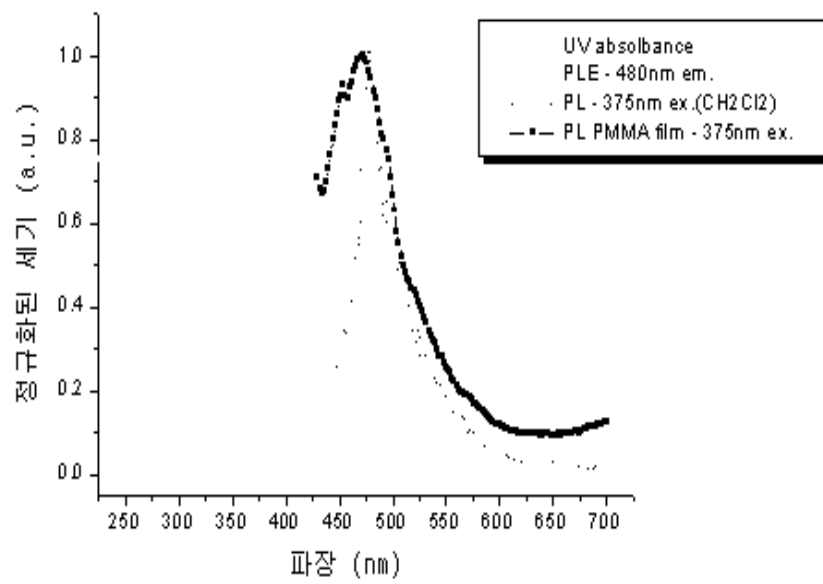
도면1b



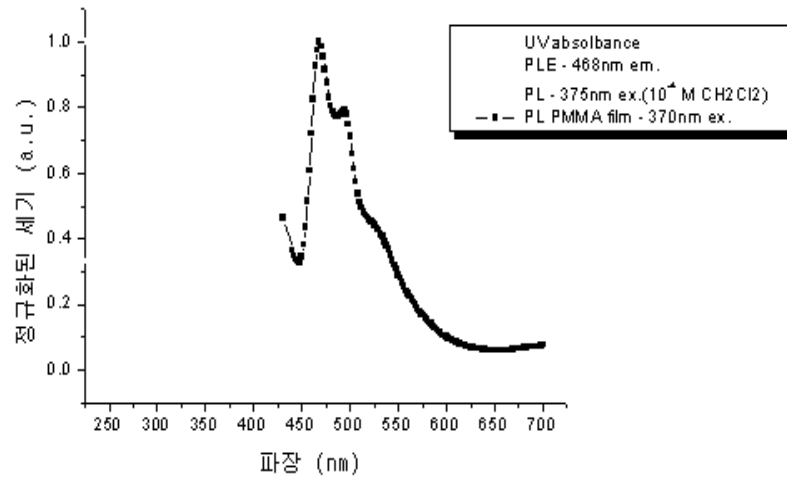
도면2



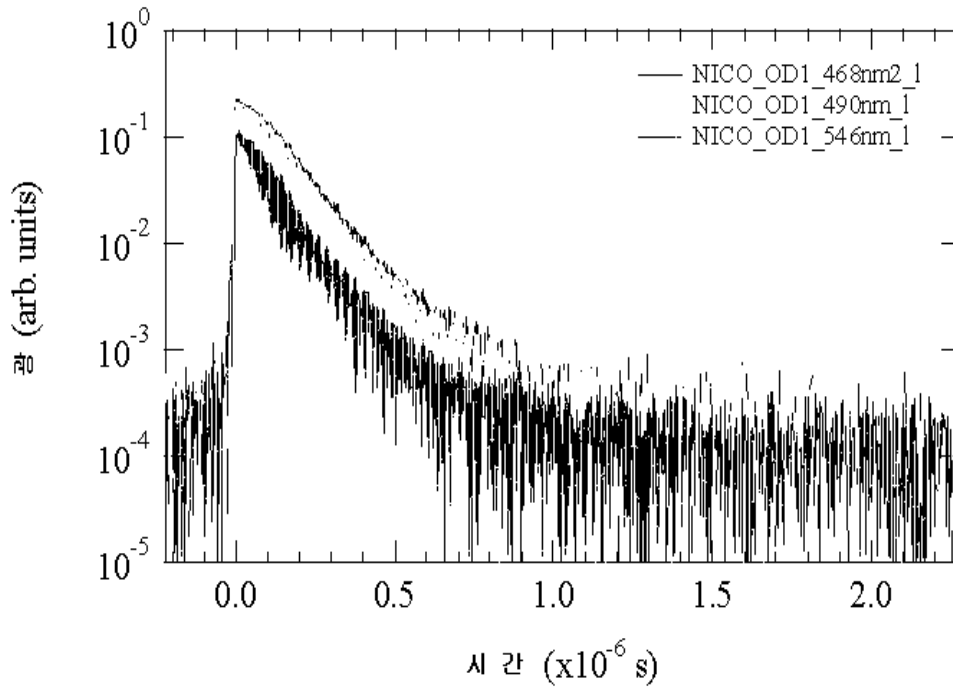
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	有机金属配合物和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100682858B1	公开(公告)日	2007-02-15
申请号	KR1020030042129	申请日	2003-06-26
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	SON HAEJUNG 손해정 HAN EUNSIL 한은실 LEE JONGHYOUP 이중협 PU LYONGSUN 부용순 CHANG SEOK 장석 LYU YIYEOL 류이열 RUPASREERAGINI DAS 루파스리라기니다스		
发明人	손해정 한은실 이중협 부용순 장석 류이열 루파스리라기니다스		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C63/70 C07D213/02 C07D213/26 C07D213/44 C07F15/00 H05B33/12 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C09K11/06 Y10S428/917 H05B33/14 H01L51/5016 C09K2211/185		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR1020050001794A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

包含羧酸作为辅助配体的有机金属配合物, 和使用其的有机电致发光器件。有机金属配合物由于其在蓝色波长范围内的高发光度而可用作有机电致发光器件的磷光掺杂剂材料。

