(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. 7
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003-0041972
(43) 공개일자 2003년05월27일

(21) 출원번호 10-2003-7002024
(22) 출원일자 2003년02월11일
번역문 제출일자 2003년02월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/25108
(87) 국제공개번호 WO 2002/15645
(86) 국제출원출원일자 2001년08월10일
(87) 국제공개일자 2002년02월21일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 리히텐슈타인, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 에쿠아도르, 필리핀,

AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,

OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘, 적도기네,

(30) 우선권주장
09/637,766 2000년08월11일 미국(US)
60/283,814 2001년04월13일 미국(US)

(71) 출원인
더 트러스티즈 오브 프린스턴 유니버시티
미국, 뉴저지주 08544, 프린스턴, 뉴사우쓰 빌딩, 폴쓰 플로어

유니버시티 오브 서던 캘리포니아
미국,캘리포니아 90089, 로스앤젤레스, 유니버시티 오브 서던 캘리포니아 파크

유니버샬 디스플레이 코포레이션
미국, 뉴저지 08618, 에윙, 필립스 블러바드 375

(72) 발명자
라만스키,세르게이
미국,캘리포니아91102,파사테나,#2,사우스그린우드블러바드112

톰슨,마크,이.
미국,캘리포니아92807,아나헤임,페이퍼크리크웨이4447

아다모비치,바딤

미국,캘리포니아90007,로스엔젤레스,30스트리트,1103더블유,아파트6

두로비치,피터,엘.
미국,캘리포니아90802,롱비치,1/2이.세컨드스트리트1723

아다치,치하야
일본,홋카이도066-0081,치토세,에이르주8-2-3

발도,마크,에이.
미국,뉴저지08540,프린스톤,페컬티로드,마기7브이

포레스트,스티븐,알.
미국,뉴저지08540,프린스톤,헌트드라이브148

쾅,레이몬드,씨.
미국,뉴저지08536,플레인스보로,퀘일릿지드라이브5109

(74) 대리인 박경재

심사청구 : 없음

(54) 유기 금속 화합물 및 방사-이동 유기 전기인광

요약

특히 가시 스펙트럼이 청색 영역에서, 개선된 전기발광을 생성하는 방사 인광 유기 금속화합물이 기술된다. 이러한 방상 인광 유기 금속 화합물을 채용하는 유기 발광 장치가 또한 기술된다. 약 초당 1 정도 이하의 붕괴속도 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 호스트 물질; 게스트 물질이 초당 약 1 x 10^{5} 또는 약 1 x 10^{6} 보다 큰 방사 붕괴 속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 호스트 물질에 분산된 게스트 물질을 포함하며, 여기서 호스트 물질의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위는 게스트 물질의 최저 삼중항 여기상태의 에너지 준위보다 작은 유기 발광층이 또한 기술된다.

명세서

기술분야

본 발명은 개선된 전기발광 특성을 갖는 유기 발광장치에 의거한 인광에 관한 것이다.

배경기술

유기발광 다이오드(OLEDs)의 기술은 급속한 개발이 진행되고 있다. OLEDs 은 통상, 단일항 상태(singlet states)로부터 발광되는, 전기적 여기(excited) 분자로부터 생성되는 전기발광(electroluminescence)을 이용한다. 단일항 여기 상태로부터의 이러한 복사 방출은 형광으로서 간주된다. 보다 최근의 실시는, 인광으로서 정의된 삼중항 상태로부터 발광하는 분자를 사용하여 보다 높은 힘 효율의 OLEDs가 제조될 수 있다는 것을 보여준다.

이러한 전기인광은 형광만을 생산하는 OLEDs에 대해서 가능한 것보다 실질적으로 더 높은 양자 효율을 갖는 인광성 OLEDs를 가능케 한다. 이것은, OLED 에서 생성된 엑시톤이, 실험 측정치 뿐만 아니라 단순 통계 논리(simple statistical arguments)에 따라, 삼중항 엑시톤으로서 75%와 단일항 엑시톤으로서 25%로 생산된다는 것을 이해하는 것을 기반으로 한다. 단일항 엑시톤들이 통상적으로 그 에너지를, 형광을 생산할 수 있는 단일항 여기 상태로 전이하는 반면에, 상기 삼중항 엑 시톤은 그 에너지를 삼중항 여기 상태로 보다 용이하게 전이할 수 있다. 상기 유기 분자의 최저 방사성 단일항 여기 상태는, 통상 최저 삼중항 여기 상태 보다 약간 더 높은 에너지에 있기 때문에, 상기 단일항 여기 상태는 내계(intersystem) 교차 프로세스에 의해, 상기 방사 삼중항 여기 상태로 진정되게 된다. 이것은, 모든 엑시톤 여기 에너지가 인광 방사로서 가용되는 삼중항 상태 여기 에너지로 변환되는 것을 의미한다. 따라서, 전기인광성 OL

EDs는, 상기 모든 엑시톤 여기 에너지가 전기인광으로서 가용되기 때문에 100%의 이론적인 양자 효율을 가지게 되는 것이다.

그 결과, 인광성 재료가, 발도(BALDO) 등의 네이쳐(Nature)지, [유기 전기발광장치로부터의 고 효율의 인광성 방사, vol. 395, 151-154, 1998 년 발행] OLED에 사용될 수 있다는 것이 발견된 이래, 현재, 보다 더 효율적인 전기인광성 재료를 탐색하는 것에 많은 관심을 나타내고 있다.

일반적으로, 유기 분자로부터의 인광성 방사는 형광성 방사 보다 덜 보편적이다. 그러나, 인광은, 적절하게 조건을 설정할 경우, 유기 분자로부터 관측된다. 란타니드(lanthanide) 소자에 조합된 유기 분자는 란타니드 금속에 편재된 여기 상태로부터 인광을 자주 발한다. 상기 유로퓸 케토네이트 복합물(europium diketonate complexes)은 이러한 유형의 종(species)들 중 하나의 그룹을 나타낸다. 유기 인광은, 종종 상당히 저온에서 비공유 전자쌍을 갖는 친핵체(heteroatoms)를 함유하는 분자에서 관측된다. 벤조페논과 2,2'-바이피리딘은 이러한 분자들이다. 인광은 높은 원자 번호의 원자에 가까운 유기 분자를 결합에 의해 형성함으로써, 형광 이상으로 증대된다. 중원자 효과(heavy atom effect) 이라 통칭되는 이러한 현상은, 스핀-궤도 커플링(spin-orbit coupling)이라 알려진 메카니즘에 의해 유발된다. 관련 인광성 전이는, 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐(III) 등과 같은 분자에서 관측되는, MLCT(metal-to-ligand charge transfer)이다.

다만, 통상 MLCT 상태로부터의 인광을 발하는 분자는, 비결합형 유기 리간드(ligand)로부터 관측되는 것 보다 낮은 에너지를 갖는 광을 발한다. 이러한 방사 에너지의 저하(lowering)는, 교란되지 않은 인광이 전형적으로 발생되는 가시 스펙트럼의 기술적으로 유용한 청색과 녹색에서 인광을 발하는 유기 분자의 개발을 어렵게 만든다.

보다 유효한 전기 인광(electrophosphorescent) 재료, 특히 상기 스펙트럼의 청색 영역에서의 방사를 제공하는 재료를 발견한다면 이것이 바람직한 일일 것이다.

상당히 유효한 청색, 녹색 및 적색의 전기인광(electrophosphorescence)의 인식은 소비전력의 저감과 함께 백색광 기구와 휴대용 전색상 디스플레이를 위한 필요조건이다. 근래, 고성능의 녹색과 적색의 유기 인광 장치는, 100%에 달하는 내부 양자 효율 (η int)을 유도하는 단일항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 획득하고 있음을 나타내고 있다. [Baldo, M. A., O'Brien, D. [F.,] You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., and Forrest, S. R., Nature (London), 395,151-154 (1998); Baldo, M. A., Lamansky, S., Burrows, P. E., Thompson, M. E., and Forrest, S. R., Appl. Phys. [LETT.,] 75,4-6 (1999); Adachi, C., Baldo, M. A., and Forrest, S. R., App. Phys. Lett., 77,904-906, (2000); Adachi, C., Lamansky, S., Baldo, M. A., Kwong, R. C., Thompson, M. E., and Forrest, S. R., App. Phys. [LETT.,] 78,1622-1624 (2001); and Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., and Forrest, S. R., Bull. Am. Phys. Soc., 46,863 (2001)] 참조. 녹색의 형광체를 사용하면, 팩(fac) 트리스(2-페닐피리딘)의 이리듐 ($Ir(ppy)_3$), 특히, 85%의 내적 양자 효율에 상응하는 17.6 ±0.5 % 의 외적 양자 효율(η_{ext})은, 광역의 에너지 갭 호스트 재료, 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1, 2, 4-트리아졸(TAZ)를 사용하여 실현된다. [Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., and Forrest, S. R., Bull. Am Phys. Soc., 46,863 (2001). Most recently, high-efficiency [(LLEXT = (7. 0I0.] 5) %) red electrophosphorescence was demonstrated employing bis (2- (2'-benzo [4,5-a] thienyl) pyridinato-N, [C3)] iridium (acetylacetonate) [[BTP2IR (ACAC)].] Adachi, C., Lamansky, S., Baldo, M. A., Kwong, R. C., Thompson, M. E., and Forrest, S. R., App. Phys. Lett., 78,1622-1624 (2001)] 참조.

이러한 후자의 경우의 각각에서, 고 효율은 호스트 단일항 상태와 삼중항 상태로부터 인광체 삼중항으로, 또는 상기 인광체에서의 직접적인 전하-트랩을 경유하는 에너지 전이에 의해 획득되어, 상기 여기 상태의 100% 까지 달성되게 된다. 이것은, 작은 분자 또는 고분자 유기 발광장치(OLEDs)에서의 형광체를 사용하여 기 대되는 것 이상의 상당한 개선이다. [Baldo, M. A., O'Brien, D. F., Thompson, M. E., and Forrest, S. R., Phys. Rev., B 60,14422-14428 (1999); Friend, R. H., Gymer, R. W., [HOLMES,] A. B., Burroughes, J. H., Marks, [R.] N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., Dos Santos, D. A., Bredas, J. L., Logdlund, M., Salaneck, W. R., Nature (London), 397,121-128 (1999); and Cao, Y, Parker, [1.] D., Yu, G., Zhang, C., and Heeger, A. J., Nature (London), 397,414-417 (1999). In either case, these transfers entail a resonant, exothermic process. As the triplet energy of the phosphor increases, it becomes less likely to find an appropriate host with a suitably high energy triplet state. See Baldo, M. A., and Forrest, S. R., Phys. Rev. B 62,10958-10966 (2000).] 참조.

어느 경우에서는, 이러한 전이는 공명의, 발열(exothermic) 프로세스를 따른다. 형광체의 삼중항 에너지가 증대함에 따라, 적절하게 높은 에너지 삼중항의 상태를 구비한 적절한 호스트를 찾는 것이 덜 선호하게 된다. [Baldo, M. A., and Forrest, S. R., Phys. Rev. B 62,10958-10966 (2000)] 참조. 상기 호스트에 요망되는 아주 큰 여기자(excitonic) 에너지는 이러한 재료 층이 OLED 구조에서 사용된 다른 재료와의 적절한 에너지 준위 배열를 갖지 않을 수 있고, 그에 따라, 보다 더 감소된 효율을 낳게 되는 것으로 사료된다. 상기 호스트의 전도성 및 에너지 전이(transfer) 사이에서의 이러한 경쟁(competition)을 저감하기 위해, 유효 청색 전기인광의 루트(route)는 상기 호스트의 근접 공명 여

기 상태로부터 상기 인광체 의 보다 높은 삼중항 에너지로의 흡열(endothermic) 에너지 전이를 포함한다. [Baldo, M. A., and Forrest, S. R., Phys. Rev. B 62,10958-10966 (2000); Ford, W. E., Rodgers, M. A. J., J. Phys. Chem., 96,2917-2920 (1992); and Harriman, A.; Hissler, M.; [KHATYR,] A.; Ziessel, R. [CHEM. COMMUN.,] 735-736 (1999)] 참조. 상기 전이에 소요되는 에너지가 상기 열적 에너지보다 상당히 크지 않으면, 이 프로세스는 상당히 효율적일 수 있다.

전류에 의해 여기될 때, 광을 발하는 박막 재료를 사용하는 유기 발광장치(OLEDs)는, 평판 디스플레이 기술의 점차적으로 보급된 형태로 이루어질 것으로 기대된다. 이것은, OLEDs가 셀폰, PDA, 컴퓨터 디스플레이, 차량의 정보 디스플레이, TV 모니터 뿐만 아니라, 범용 조명을 위한 광원을 포함하는 다양한 영역에서의 잠재적인 응용에 있기 때문이다. 밝은 색, 광역의 관람 각도, 동영상용 비디오와의 호환성, 넓은 온도 범위, 박형 및 간편한 구성 인자, 저전력의 충족, 및 잠재적인 저비용의 제조 프로세스에 기인하여, OLEDs 은 음극선관(CRT)와 액정 디스플레이(LCDs)를 위한 미래의 대체 기술로 인식되어, 현재 400만불 규모의 연간 전자 디스플레이 시장을 성장시키는 주요한 요인이 되는 것이다. 높은 조명 효율에 기인하여, 전기인광 OLEDs 은 백열등, 형광등, 특정 유형의 기구를 위한 램프를 대체할 수 있는 잠재력을 가지는 것임은 물론이다.

OLEDs 로부터의 광 방사는, 통상 형광이나 인광을 통한다. 여기에 사용된 바와 같이, 용어 '인광(phosphorescence)'은 유기 분자의 삼중항 여기 상태로부터의 방사를 나타하고, 용어 '형광(fluorescence)'은 유기 분자의 단일항 여기 상태로부 터의 방사를 나타낸다.

인광의 성공적 이용은 유기 전기 발광 장치를 위한 거대한 약속을 지지한다. 예를 들면, 인광의 이점은, 단일항 여기 상태 또는 삼중항 여기 상태와 같이 어느 한 상태를 형성하는 모든 여기자(excitons, EL 에서 정공과 전자 들을 재조합하여 형성됨)가 루미네센스(luminescence)에 더해질 수 있다는 것이다. 이것은, 유기 분자의 최저 단일항 여기 상태가 통상, 최저 삼중항 여기 상태 보다 약간의 높은 에너지에 있기 때문이다. 이는, 전형적인 인광성 유기 금속 화합물을 위해, 상기 최저 단일항 여기 상태가 상기 인광성이 제공되는 최저 삼중 여기 상태로 급속하게 쇠퇴될 수 있음을 의미한다. 반면에, 형광 장치에서의 여기자의 적은 퍼센트(약 25%) 만이 단일항 여기 상태로부터 획득되는 형광 루미네센스를 제공할 수 있다. 유기 분자의 최저 삼중항 여기 상태에서 제공되는 상기 형광 장치에서의 잔여 여기자는, 통상 상기 형광체가 제공되는 정력적으로 바람직하지 않은 더 높은 단일항 여기 상태로 변환되지는 않게 된다. 따라서, 이 에너지는 상기 장치를 히트-업하는 비복사 붕괴(decay) 프로세스에 영향을 받지 않게 된다.

본 발명은, 개선된 전기발광을 제공하는 방사 인광 유기 화합물, 이러한 방사 인광 유기금속 화합물을 이용하는 유기 발광장치, 및 이러한 유기발광장치의 용이한 제조 방법을 추구한다.

본 발명의 특정 실시예는, 가시 스펙트럼의 청색 영역에서 개선된 전기인광을 제공하는 방사성 인광 유기 화합물을 사용하는 OLEDs를 추구한다.

더욱이, 본 발명은, 일예로, 가시 스펙트럼의 청색 영역에서 개선된 전기발 광 특성을 구비한 유기 금속 화합물을 선택하는 방법을 지향한다.

본 발명은, 호스트 재료와 이 호스트 재료에 분사된 게스트 재료를 포함하는 유기 발광 층(layer)을 추구하고, 여기에서, 상기 게스트 재료는 대략 초당 1 X 10^{5} 또는 대략 초당 1 X 10^{6} 보다 큰 복사 붕괴 속도를 갖는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 상기 호스트 재료의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위는 상기 게스트 재료의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위보다 더 낮다. 상기 호스트 삼중 상태의 상기 복사 및 비복사 붕괴 속도(rate)의 합(sum)은 5 ×10^{3} /sec 를 넘지않는 것이 바람직하며, 보다 바람직하기로는, 1 ×10^{3} /sec 를 넘지않는 것이다.

또한, 본 발명은 1초당 대략 하나 이하의 붕괴 속도를 갖는 최저 삼중항 여기 상태를 갖는 호스트 재료; 초당 1 X 10^{5} 또는 대략 1 X 10^{6} 보다 큰 복사 붕괴 속도를 갖는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 상기 호스트 재료에 분산된 게스트 재료;를 포함하고, 상기 호스트 재료의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위가 상기 게스트 재료의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위 보다 더 낮은 것을 포함하는 유기 발광 층을 추구한다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 상세히 예시할 목적으로, 대표 실시예가 첨부 도면에 예시되고, 이것은 본 발명이 그 예시된 정밀한 배열 및 구성으로 제한할 의도로 개시된 것이 아님은 물론이다.

도 1a는 3개의 다른 이리듐-기반 형광체의 희석(10^{-5} M) 클로로포름 용액에서의 광발광(photoluminescent, PL) 스펙트럼; 이리듐(Ш) 비스(4, 6-디-플루오로페닐)-피리디나토-N, $C^{2'}$) 피콜리네이트(FIrpic) (커브 a); 비스(4, 6-디-플루오로페닐)-피리디나토-N, $C^{2'}$) 이리듐(아세틸아세토네이트)[FIrpic)[(커브 b); 및, 비스(2-페닐피리디나

토-N, C $^{2'}$) 이리듐 (아세틸아세토네이트) [ppy $_2$ Ir(acac)] (커브 c); 뿐만 아니라, 이러한 이리듐 복합체의 분자 구조: FIrpic (구조 a); FIr(acac) (구조 b); 및 ppy $_2$ Ir(acac) (구조 c)를 나타낸 도면이다.

도 1b는, 다음의 구조 : ITO/CuPc(10nm)/ α -NPD(30nm)/6%의 FIrpic(30nm)와 호스트 도핑된 CBP/BAlq(30nm) /LiF(1nm)/Al(100nm)를 갖는 전기발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 2는 다음의 OLED 구조를 위한 전류 밀도의 기능으로서의 파워(η_P : 속이 빈 원)과 외전 전기발광 양자(η_{ext} : 채워진 사각형): ITO/CuPc(10nm)/α-NPD(30nm)/ 6%의 FIrpic(30nm)로 도핑된 CBP 호스트 /BAlq(30nm) /LiF(1nm)/Al(100nm) 를 나타낸 도면이며, 도 2에의 인서트는 CBP 호스트와 FIrpic 게스트의 삼중항 상태의 에너지 준위를 나타낸 도표이다.

도 3은 T=100K 에서 질소 펄스 여기자(~500ps) 하에서의 규소 기판 상의 6%-FIrpic:CBP 필름(100nm 두께)의 과도 붕괴의 줄(streak) 이미지도이며, 또 10K 에서 획득되는 CBP 인광성 스펙트럼도 도시되어 있다.

도 4는, T=50, 100K, 200K 및 300K 에서 질소 펄스 여기자(~500ps) 하에서의 규소 기판 상의 100nm 두께의 6%-FIrpic:CBP 필름의 과도 발광 붕괴 특성을 나타낸 도면이며, 도 4의 인서트는 CBP 내에 도핑된 FIrpic의 상대 발광(PL) 효율(η_{PL})의 온도 의존성을 나타낸 것이다.

도 5a, 5b 및 5c는 본 발명에 따른 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드의 대표 실시예를 도시한 도면이다.

도 5d는 특정 치환기를 갖는 본 발명에 따른 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드의 대표 실시예를 도시한 도면이다.

도 6a 및 6b는 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드의 대표 실시예를 도시한 도면이다.

도 6c 는 본 발명의 특정 치환체를 가지는 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드의 특정 실시예이다.

도 7a 내지 7r은 방사 스펙트럼에 따른 인광성 유기금속 화합물의 대표 실시예를 도시한 도면이다.

도 8a 내지 8d는 이러한 화합물을 구비하는 상기 몇몇의 리간드를 따르는, 도 7a 내지 7r로부터의 인광성 유기금속 화합물의 화학 구조식이다.

도 9a 내지 9g는 기재된 대표 유기금속 화합물의 화학 구조식이다.

도 10은 Pt(ppy) $_2$ 와 Pt(ppy) $_2$ Br $_2$ 양쪽에 대한 방사 스펙트럼을 나타내고 있 고, 전자는 MLCT 전이로부터의 부분적인 녹색 방사를 부여하고, 후자는 삼중항 π-π * 전이로부터의 우선적인 청색 방사를 부여하며, Pt(ppy) $_2$ Br $_2$ 스펙트럼을 위해 관측된 구조는 리간드-집중 방사로 일관하고, 2개의 복합체에 대한 상기 발광체 수명은 4 마이크로초와 150 마이크로 초이다.

도 11은 (ppy)AuCl $_2$ 와 (ppy)Au(2, 2'비페닐렌)의 방사 스펙트럼을 도시한 플롯도이고, 이들은 리간드 삼중항 π-π * 전이로부터 방사한다.

도 12는 (C-N)Pt(acac) 복합물의 좌표를 제공하는 CIE 다이아그램이고, 모든 좌표는 4,5-F $_2$ ppy-EL을 제외한 용액 발광 측정치에 근거한 것으로 전기발광 스펙트럼에 상응하며, 상기 Ir(ppy) $_3$ 은 전기발광 스펙트럼이다.

도 13은 실온(RT)과 77K에서의 (4,6-F $_2$ ppy)Pt(acac)의 발광 방사 스펙트럼을 예시한 플롯도이고, 77K에서 취득한 여기자 스펙트럼과, 상기 동일 복합체를 위해 실온에서 취득한 흡수체 스펙트럼이 도시되어 있다.

도 14는 (ppy)Pt(acac), (4,5 dfppy)Pt(acac) 및 (4,5 dfppy)Pt(pico)의 정규 발광 방사 스펙트럼을 예시한 도면이다.

도 15는 typPy(acac), bzqPt(acac) 및 dfpPt(acac)의 정규 발광 방사 스펙트럼을 예시한 도면이다.

도 16은 (2-(4,5-F $_2$ 페닐)피리디나토) 백금(아세틸 아세토네이트)로 마련된 OLEDs 용 정규 전기발광 방사 스펙트럼을 예시한 도면이다. 상기 OLEDs는 ITO/PVK-PBD-도펀트/Alq $_3$ /Mg-Ag 층 구조를 가진다. 상기 PVK 층은 스핀 코팅에 의해 단일, 동질 층으로서 적층된다. PVK = 폴리비닐카바오졸 및 PBD = (4-비페놀)(4-테르트부틸)옥시디아졸. 상기 Alq $_3$ 및 Mg-Ag 층은 열적 증착에 의해 적층된다. 상기 OLED는 1.3%의 외적 효율을 가지고, 5 볼트의

전압에 턴온된다. 상기 EL 출력의 스펙트럼 뿐만 아니라, PL 신호가 개시되어 있다.

도 17은 본 발명을 위해 연구된 소정 재료의 분자 구조식과, 본 발명의 게스트-호스트 시스템에서의 삼중항 다이나믹 도면이다.

도 18은 유기 호스트 재료에서의 삼중 상태에 대한 전이 응답을 관측하는 데 사용된 전기발광장치의 구조도이다.

도 19는 본 발명에 따른 PtOEP와 함께, TPD, BCP, CBP 및 $Ir(ppy)_3$ 의 인광성 스펙트럼이다.

도 20은 본 발명에 따른 4개의 인광성 게스트-호스트 시스템의 전이 응답을 나타낸 도면이다.

도 21은 TPD에서의 8%의 $Ir(ppy)_3$ 의 전기발광 응답을 나타낸 도면이다.

도 22는 (a) 200Å, (b) 400Å, (c) 600Å, 및 (d) 800Å의 확산 거리에 대해 650nm로 기록된 Alq_3 에서의 PtOEP를 위한 정규 인광성 전이를 도시한 도면이다.

도 23은 (a) 200Å, (b) 400Å, (c) 600Å, 및 (d) 800Å의 확산 거리에 대 한 인광성 영역에서의 엑시톤 전류 입사를 나타낸 도면이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 기술하고 있다. 이들 실시예는 단지 예시를 위한 것으로 본 발명이 이 예시에 국한되는 것은 아니다.

본 발명의 인광성의 유기 금속 화합물은

(a) ir 와 같은 중전이 금속, 그러나 ir 에 한정되지 않고, MLCT 와 리간드 상태의 혼합물으로부터 실온에서 유효한 인광 방사를 제공하는 중전이 금속;

(b) 상기 금속이 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 전자 공여로 치환된 두자리 탄소-배위 리간드, 및/또는 비-치환된 리간드등에 대해, 가시 스펙트럼의 청색 녹색 또는 적색 영역에, 상기 방사를 전이하는 전자 끌기 치환체에 결합되고,

(c) 상기 금속이, 잘 특징된 진동전자 구조를 가지는 방사를 야기하도록, 치환되거나 비치환된, 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드에 결합된 것을 특징으로 한다.

탄소-배위 리간드는 탄소-금속 결합을 통해 상기 금속 원자에 결합되는 리간드이다. 당업자는, [Inorganic Chemistry, by Gary L. Miessler and Donald A. Tarr, 2nd edition, Prentice Hall, 1999]의 무기 화학 제하의 저술과 같이 무기 화합물의 엄격한 정의로서, 본 발명의 화합물은 금속-탄소 결합을 포함하기 때문에, 유기 화합물로서 여기에 참조된다.

본 발명에 따른 상기 인광성 유기금속 화합물은, 적어도 하나의 탄소-배위 리간드가 모노-음이온 리간드인 적어도 하나의 탄소-배위 리간드를 구비한다. 다시 말해서, 상기 금속 원자는 상기 적어도 하나의 탄소-배위 리간드의 하나의 탄소 원자에만 결합된다. 더욱이, 본 발명의 상기 적어도 하나의 모노-음이온, 탄소-배위 리간드는 두자리(bidentate) 리간드이다. 두자리 리간드는 중앙 원자, 이 경우 금속 원자에 부착하는 2개의 포인트를 구비한다. 따라서, 본 발명의 상기 인광성 유기금속 화합물은 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드를 구비한다.

상기 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드는 전자 공여 및/또는 비-치환된 리간드에 대해, 가시 스펙트럼의 청색 녹색 또는 적색 영역 어느 하나에, 상기 방사를 전이하는 전자 끌기 치환체와 치환된다. 특정 리간드 들에 사용된 특정 치환체는 방사에서의 설정 전이에 따라 다르다. 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드의 일반적으로 대표적인 실예는, 도 5a, 도 5b 및 도 5c에 리스트되어 있다. 게다가, 특정 치환기를 갖는 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드의 2개의 특정 실시예가 도 5d에 나열되어 있다. 도 5a, 도 5b 및 도 5c에서 알 수 있는 바와 같이, 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드는, 금속 원자와 질소, 유황 또는 산소의 그룹 사이의 배위(dative) 결합과 유기 금속 탄소 금속의 결합을 포함하는, 사이클로메탈레이티드(cyclometalated) 링을 형성할 수 있다. 상기 금속에 결합된 탄소 원자는 치환 도는 비치환, 포화 탄화수소의 일부; 치환 또는 비치환된 방향족 시스템 일예로, 페닐렌 또는 나프탈렌 화합물; 또는 일예로서 티오펜, 푸란, 피리딘 및 피롤을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로사이클(heterocyclic) 시스템으 로서 제공된다. 상기 금속 원자와 배위 결합으로 형성한

사이클로메탈레이티드 링에서의 그룹은, 치환 또는 비치환된 포화 탄화수소; 치환 또는 비치환된 방향족 시스템 일예로, 페닐렌 또는 나프탈렌 화합물; 또는 일예로, 티오펜, 푸란, 피리딘 및 피롤을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릭 시스템을 포함하도록 독립적으로 설정된다. 그러나, 이들 상술한 그룹들 중 하나는, 치환되어야만 한다. 왜냐하면, 상기 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드는 전자 공여 및/또는 상기 비치환된 리간드에 대하여 상기 방사를 전이하는 전자 끌기 치환체와 치환되기 때문이다.

본 발명의 바람직한 금속은, 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드와 상기 금속 원자와의 강력한 스핀-궤도 커플링을 제공하는 금속이다. 이러한 금속은, 특히, 특히 바람직한 금속인 Ir 및 Pt 와 더불어, Os, Ir, Pt, 및 Au 등과 같은 적어도 72 의 원자 번호를 갖는 중금속을 포함한다.

게다가, 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드에 결합되도록, 상기 유기금속 화합물의 금속 원자는, 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드에 결합된다. 상기 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드는 모노-음이온이 아닐 뿐만 아니라, 두자리도 아니고, 하나의 탄소-배위 리간드도 아니거나 그의 몇몇의 조합이다. 상기 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드는, 상기 방사에 있어, 잘 형성된 진동 진동 고조를 가지도록 하고, 통상의 대표적이 실예는 도 6a 및 도 6b에 나열되어 있다. 더욱이, 특정 치환기를 갖는 본원의 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간 드의 특정 예는, 도 6c에 나타나 있다.

본 발명의 유기금속 화합물의 일실시예에서, 상기 유기금속 화합물은, 특히 상기 탄소-배위 리간드가 모노-음이온 탄소-배위 리간드인, 단일 탄소-배위 리간드에 결합된 금속 원자를 포함한다. 상세히는, 상기 금속 원자는 상기 탄소-배위 리간드의 하나의 탄소 원자에만 결합된다. 따라서, 본 발명의 OLEDs 에 채용된 유기금속 화합물은, 탄소-배위 리간드이다. 따라서, 본 발명의 이러한 실시예에서, 상기 유기금속 화합물은 하나의 탄소-금속 결합 만을 포함한다.

본 발명의 동일한 실시예로는, 탄소-배위 리간드는 강력한 전하 전이 흡수 특성, 예를 들면, 적어도 1,000 L/mole-cm , 바람직하기로는 적어도 2,000 - 4,000 L/mole-cm의 몰 흡수력을 발현하는 리간드들로부터 선정된다. 이러한 흡수 밴드는 특성에서 주 리간드인 분자 궤도로부터 특성에서 주 금속인 궤도로의 전자 이동을 포함하거나, 또는, 특성에서 주 금속인 궤도로부터 특성에서 주 리간드인 분자 궤도로의 전자 이동을 포함한다 (Miessler 및 Tarr). 이러한 여기화 메카니즘은 리간드-투-금속 전하 이동(LMCT)으로서, 또는 금속-투-리간드 전하 이동(MLCT)으로 각각 나타나는 전하 이동 전이(charge transfer transition)를 가져온다. 전자(the former)는 상기 금속 원자의 부분적인 환원으로서 특징지워지고, 후자는 상기 금속 원자의 부분적인 산화로서 특징지워진다.

유기 금속 화합물의 높은 몰 흡수력을 부여하기 위한 탄소-배위 리간드의 선정은, OLED에 사용될 때, 고 효율의 전기발광을 제공하는 유기금속 화합물을 가져온다. 다만, OLED의 강한 흡수 종으로서 작용하는 것 보다는, 이 유기금속 화합물 은 전압이 OLED 양단에 인가될 때 제공되는 고 방사 여기 상태를 가진다. 이러한 리간드의 상기 높은 몰 흡수력은 OLED에서의 고 효율의 전기발광을 제공하는 리간드를 선정하는 데 사용된다. 이러한 리간드는 광 흡수 시, 억셉터 궤도를 이루는 상기 리간드에 대한 빈 파이(pi)-시메트리 궤도를 제공하도록 선정된다.

본 발명의 동일한 실시예에서, 상기 리간드는 강력한 금속-투-리간드 전하 이동(MLCT)의 흡수 밴드를 부여하도록, 바람직하게 선정된다. 이러한 리간드는, 광 흡수 시 억셉터 궤도를 이루는 상기 리간드에 대한 빈 반-결합 π^* 궤도를 제공하도록 선정된다. 본원의 대표적인 실시예로서, 상기 탄소-배위 리간드는 상술한 바와 같이 재료의 클래스로부터 선정된다. [Comprehensive Coordination Chemistry 제하의, Vols. 1-7, G. Wilkinson, Ed., Pergamon Press, 1987년] 참조.

본원의 동일한 실시예에서, 단일 모노-음이온 탄소-배위 리간드에 결합되는 것에 더하여, 상기 유기금속 화합물의 금속 원자는 각각이 모두 비-탄소-배위 리간드인 하나 이상의 부가 리간드에 결합된다. 비-탄소-배위 리간드는 상기 유기금속 화합물의 금속 원자로써 어떠한 금속-탄소 결합을 형성하지 않는 리간드이다. 또, 본 발명의 동일 실시예에서, 금속 투 리간드 전하 이동 복합물(MLCT)이 채용되는 데, 여기에서, 상기 비-탄소-배위 리간드는 , 상기 리간드가 상기 금속 원자로부터 이탈하는 전자를 인출하도록, 강력한 친전자성(electrophilic)을 갖춘 리간드이다. 또, 개별 비-탄소-배위 리간드는 예를 들어, 컴프리헨시브 코디네이션 케미스트리[Comprehensive Coordination Chemistry, Vols. 1-7, G. Wilkinson, Ed., Pergamon Press, 1987년]로부터 선정된다.

이론에 한정되도록 의도됨없이, 본 발명 실시의 OLEDs 를 위해 관측된 상기 개선된 전기발광 특성은 요인의 조합에 공헌됨은 물론이다. 예를 들면, 이러한 전기 인광 재료, 빈 π^* 궤도를 갖는 탄소-배위 리간드로써 금속-투-리간드 전하 이동(MLCT)를 형성하는 중금속의 선정은, 고 효율의 전기인광성 OLEDs를 제공함은 물론이다. 본 발명의 대표 유기금속 화합물의 상기 전기 발광성은 상기 탄소-배위 리간드의 여기 삼중항 상태와 상기 유기금속 화합물의 MLCT의 혼합에 의해 나타나는 웨이브 기능을 갖는 여기 상태로부터의 방사를 예시하는 진동 미세 구조를 나타내고 있다. 상기 복사 방사는 삼중항 여기 상태에 기인하고, 상기 방사는 인광성으로서 간주된다.

또, 고 에너지 복사 방사는, 상기 탄소-배위 리간드 상의 전자-인출 그룹을 포함하거나, 및/또는 강한 전자 인출 특성

을 갖도록 상기 비-탄소-배위 리간드를 선정함에 따라, 획득됨은 물론이다. 상기 고 에너지 복사 방사가 달성되는 방법에 대한 정밀한 이론에 국한되지 않고, 상기 전자-인출 그룹은 상기 리간드 및 금속 원자를 포함하는 최고위 점유 분자 궤도(HOMO)로부터 전자 밀도를 제거하는 경향이 있어, 상기 바닥 상태로부터 상기 여기 상태로의 전체 MLCT 전이 에너지가 증대하도록, 상기 바닥 상태와 상기 여기 상태의 상대적인 에너지 준위를 변경하게 됨은 물론이다. 따라서, 상기 바람직한 본 발명의 특정 실시예의 유기금속 화합물은, 강력한 전자-인출 특성을 갖는 비-탄소-배위 리간드 및/또는 탄소-배위 리간드에 대 한 강력한 전자-인출 그룹을 포함한다.

본 발명의 다른 실시예는, 단일 모노-음이온 탄소-배위 리간드를 갖는 방사 유기금속 화합물을 결합하는 OLEDs는, 비스-치환된 탄소-배위 리간드와의 화합물보다 더 높은 외적(external) 양자 효율을 갖는 것으로 판명된 것에 관한 것이다. 예를 들면, 상기 화학 구조[(ppy)Pt(acac)]를 갖는 화합물은 실온에서 강력한 인광성을 제공하는 것으로 드러났다. 반면에, 구조 [(Pt(ppy) $_2$]를 갖는 화합물은 실온에서 어떠한 가시적인 인광성을 제공하지 않는 것으로 판명되었다.

본 발명의 인광성의 유기 금속 화합물은, 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드와, 이리듐(Ir)과 같은 중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드를 구비한다. 예를 들면, 본원의 인광성 유기금속 화합물의 대표 실시예는, 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드(도 5a, 5b, 5c 및 5d)와, 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드(도 6a, 6b, 6c)와, 이리듐과 같은 중 전이 금속을 혼합함으로써 나타난다. 방사 스펙트럼들을 따르는, 본 발명의 인광성 유기금속 화합물의 대표 실시예는, 도 7a 내지 도 7r에 예시되고, 이것은 상기 대표 실시예에 국한될 목적으로 본 발명이 이해되어져서는 안된다.

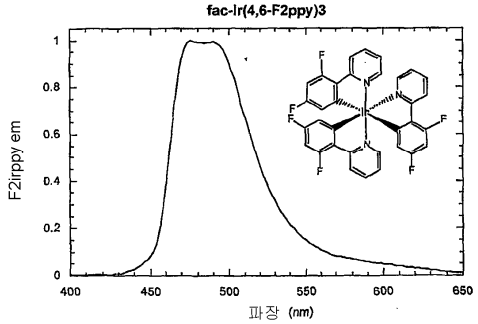
도 7a 내지 도 7r에 예시된 본 발명의 인광성 유기금속 화합물의 대표 실시예의 마련은, 첨부된 바와 같다.

2-(4,6-디플루오로페닐)피리딘의 합성

2-(4,6-디플루오로테닐)피리딘 리간드 프리커서(precusor)는 Synlett, 1999, 1, 45-48에 따라 Pd(OAc) $_2$ /PPh $_3$ 촉매와 K $_2$ CO $_3$ 염기를 사용하여 1,2-디메톡시에탄에서 2-브로모피리딘(Aldrich)와 4,6-디플루오로페닐붕산(Frontier Chemical)의 스즈키 커플링에 의해 제조된다.

fac-tris(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)이리듐(III)

Ir(acac) $_3$ 복합체는 16시간 동안 불활성 가스 대기하에서 180°C의 글리세롤에서 2-(4,6-디플루오로페닐)피리딘의 6당량으로 처리되었다. 실온으로 냉각이후, 물은 원생성물(crude product)을 침전시키기 위해서 반응 혼합물에 첨가된다. 솔벤트는 감소된 압력하에서 제거되며 크루드(crude) 황색 생성물은 반응하지 않은 피콜리닉산을 제거하도록 메탄올로 세정되었다. 원생성물은 솔벤트 증발 및 건조후 순 황색 fac-tris(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)이리듐(III)의 약 75%를 수율하도록 실리카:디클로로메탄 컬럼을 사용하여 플래시 크로마토그래프되었다.

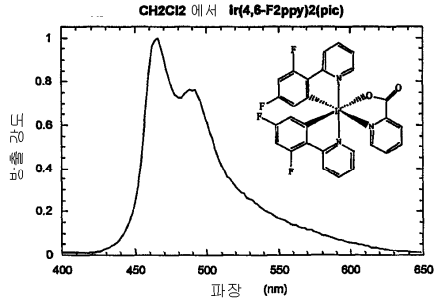


[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 의 합성

IrCl $_3$ · H $_2$ O 또는 임의의 다른 Ir(III) 종을 포함하는 모든 절차들은 화합물의 공기 안정성 대신에 불활성 가스 대기에서 수행되었으며, 주요 관심은 반응에 사용된 고온에서의 중간 복합체의 안정성과 산화 안정성이다. 일반식 *C-N* $_2$ Ir(μ-Cl) $_2$ Ir *C-N* $_2$ 의 사이클로메탈레이트된 Ir(III) μ-클로로 브리지 2량체는 16시간 동안 130°C에서 2-에톡시에탄올에서 2-(4,6-디플루오로페닐)피리딘)의 4당량으로 IrCl $_3$ · nH $_2$ O의 혼합물을 가열하여 합성된다. 그 생성물은 물의 첨가에 뒤이어 여과와 메탄올 세정에 의해 분리되었다. 90%를 수율한다.

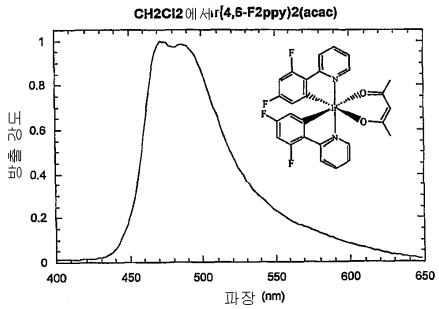
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(피콜리네이트)의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체는 16시간 동안 불활성 가스 대기하에서 환류 1,2-디클로로에탄에서 피콜리닉산의 2당량으로 처리되었다. 실온으로 냉각후, 솔벤트는 감소된 압력하에서 제거되었으며 크루드 황색 생성물은 반응되지 않은 피콜리닉산을 제거하도록 메탄올로 세정되었다. 원생성물은 솔벤트 증발 및 건조후 순 황색 (*C-N*) $_2$ Ir(pic)의 약 75%를 수율하도록 실리카:디클로메탄 컬 럼을 사용하여 플래시 크로마토그래프되었다.



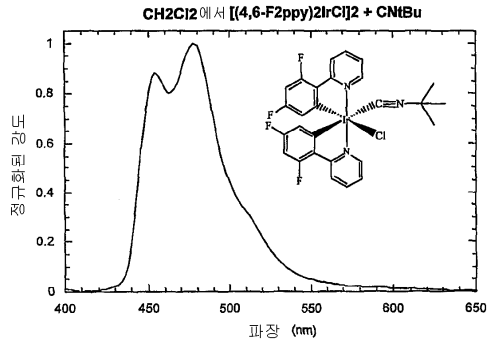
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(아세틸 아세토네이트)의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체는 16시간 동안 불활성 가스 대기하에서 환류 1,2-디클로로에탄에서 Na $_2$ CO $_3$ 의 10당량 및 2,4-펜타디온(pentadione)의 5당량으로 처리되었다. 실온으로 냉각후, 솔벤트는 감소된 압력하에서 제거되었으며 크루드 황색 생성물은 메탄올로 세정되었다. 원생성물은 솔벤트 증발 및 건조후 순 황색 (*C-N*) $_2$ Ir(acac)의 약 75%를 수율하도록 실리카:디클로로메탄을 사용하여 플래시 크로마토그래프되었다.



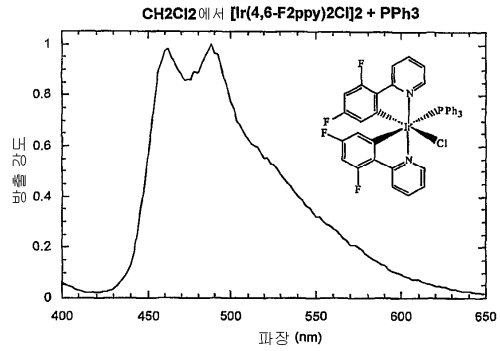
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(*tert* -부틸이소시아니드)클로라이드의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH $_2$ Cl $_2$ 용액에서 과량의 *tert* -부틸이소시아니드로 처리되었다.



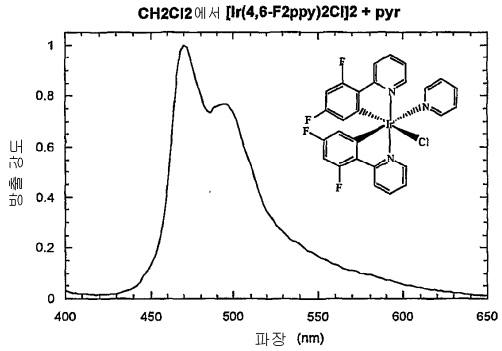
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(트리페닐포스핀)클로라이드의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH $_2$ Cl $_2$ 용액에서 과량의 트리페닐포스핀으로 처리되었다.



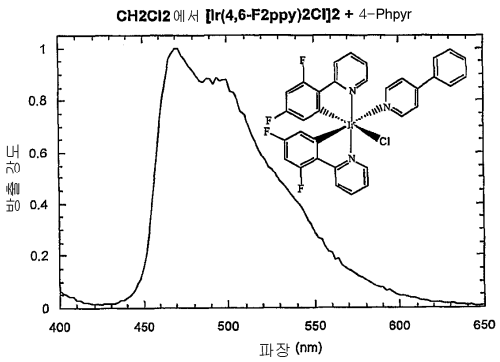
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(피리딘)클로라이드의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 피리딘으로 처리되었다.



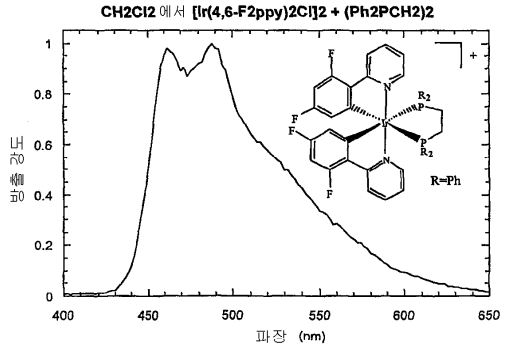
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(4-페닐피리딘)클로라이드의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 4-페닐피리딘으로 처리되었다.



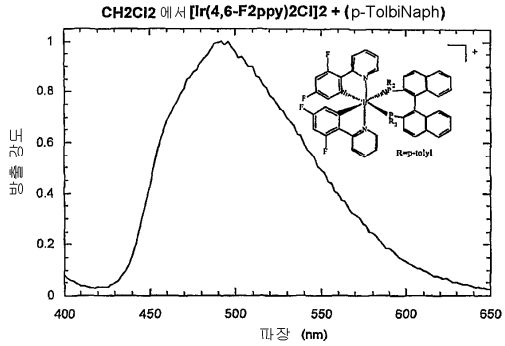
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(1,2-비스(디페닐포스피노)에탄)클로라이드의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$IrCl] $_2$ 복합체 (약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄으로 처리되었다.



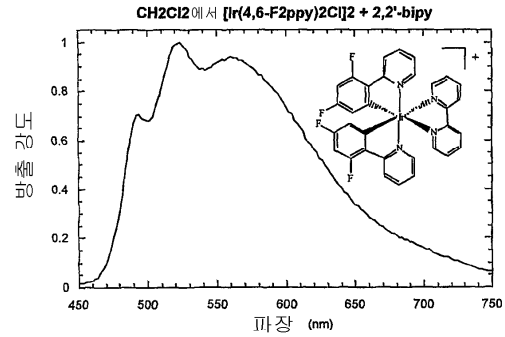
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)((R)-(+)-2,2'-비스(디-p-토릴포스피노)-1,1'-비나프틸)클로라이드의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 (R)-(+)-2,2'-비스(디-p-토릴포스피노)-1,1'-비나프틸 로 처리되었다.



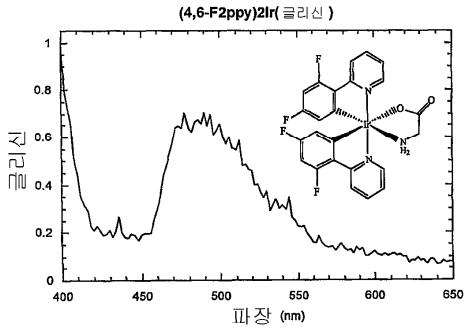
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(2,2'-비피리딘)클로라이드의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 2,2'-비피리딘(bipyridine)으로 처리되었다.



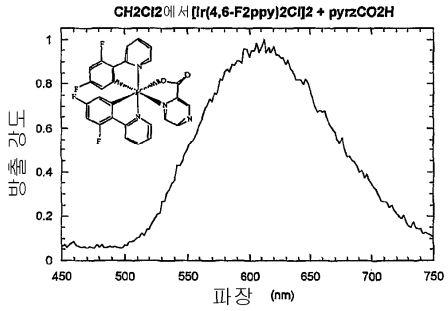
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(글리신)의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 글리신으로 처리되었다.



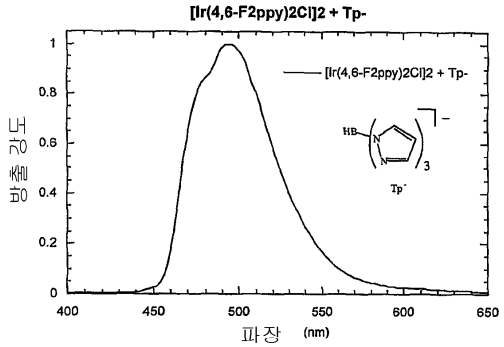
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(피라지네카르복실레이트)의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 피라지네카르복시산(pyrazinecarboxylic acid)으로 처리되었다.



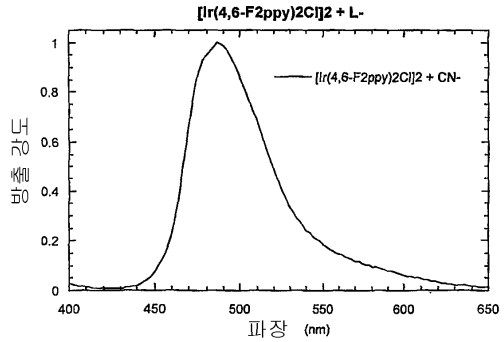
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(트리스(피라조릴)붕산염의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 포타슘 tris(피라조릴)붕산염으로 처리되었다.



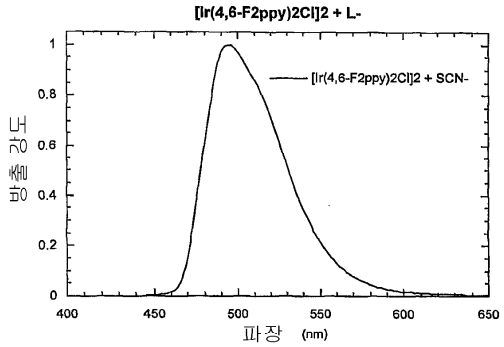
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(시아니드)의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 포타슘 시아니드로 처리되었다.



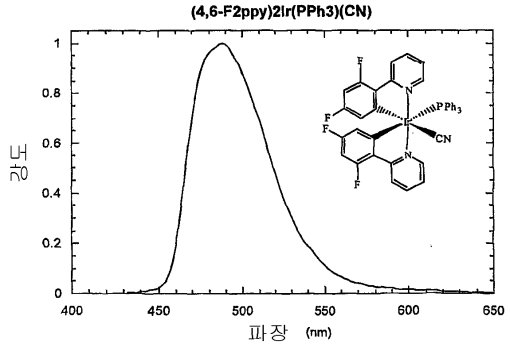
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(티오시아니드)의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 소듐 티오시아니드로 처리되었다.



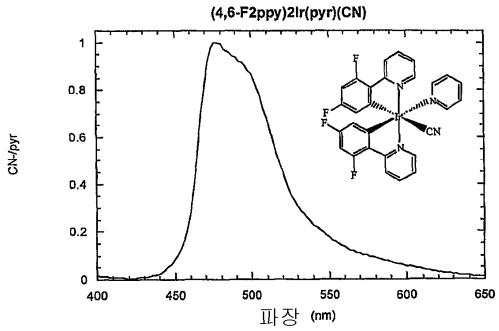
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(트리페닐포스핀)시아니드의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 트리페닐포스핀 및 포타슘 시아니드로 처리되었다.



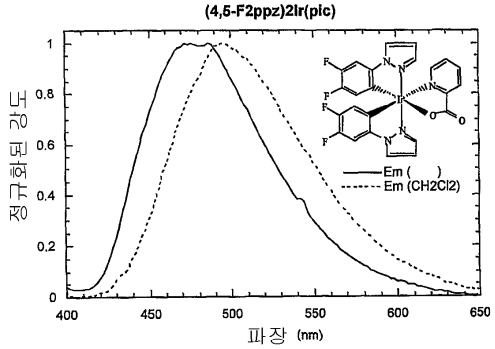
이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(피리딘)시아니드의 합성

[(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딜) $_2$ IrCl] $_2$ 복합체(약 0.002g)가 16시간 동안 2mL CH_2Cl_2 용액에서 과량의 피리딘 및 포타슘 시아니드로 처리되었다.



이리듐(III)비스(1-(4,5-디플루오로페닐)피라조릴-N,C $^{2'}$)(피콜리닉산)의 합성

일반식 $(C\text{-}N)_2Ir(\mu\text{-}Cl)_2Ir(C\text{-}N)_2$ 의 시클로메탈레이트된 Ir(III) μ-클로로 브리지 2량체는 16시간 동안 130℃에서 2-에톡시에탄올에서 1-(4,5-디플루오로페닐)피라졸)의 4당량을 지닌 $IrCl_3 \cdot nH_2O$의 혼합물을 가열함으로써 합성되었다. 원생성물은 물의 첨가에 뒤이어 여과 및 메탄올 세정에 의해 분리되었다. 원(crude) $[(1\text{-}(4,5\text{-}$디플루오로페닐)피라조릴$)_2IrCl]_2$ 복합체는 16시간 동안 불활성 가스 대기하에서 환류 1,2-디클로로에탄에서 피콜리닉산의 2당량으로 처리되었다. 실온으로 냉각후, 솔벤트는 감소된 압력하에서 제거되었으며 크루드 황색 생성물은 반응되지 않은 피콜리닉산을 제거하도록 메탄올로 세정되었다. 원생성물은 솔벤트 증발 및 건조후 순 무색 $(C\text{-}N)_2Ir(pic)$를 수율하도록 실리카:디클로로메탄 컬럼을 사용하여 플래시 크로마토그래프되었다.



도 7a-7r로부터의 인광 유기금속 화합물의 화학적 구조가, 이들 화합물을 포함하는 일부 리간드에 따라 도 8a-8d에 나타나있다.

본 발명의 대표적인 실시예 중 하나는 이리듐(III)비스(4,6-디-플루오로페닐)-피리디나토-N,C $^{2'}$)피콜리네이트(FIrpic)이고, 그것은 효율적인 청색 전기인광을 만들어내기 위하여 OLED에서 인광성 도펀트(dopant)로서 사용되었다. FIrpic의 합성은 다음과 같다. 2-(4,6-디플루오로페닐)피리딘 리간드 전구체는 Synlett, 1999, 1, 45-48에 따라서 $Pd(OAc)_2/PPh_3$ 촉매 및 K_2CO_3 염기를 사용하는 1,2-디메톡시에탄에서 4,6-디플루오로페닐보로닉 산(Frontier Chemical)과 2-브로모피리딘(Aldrich)의 스즈키 결합에 의하여 제조되었다. 다음, $[2\text{-}(4,6\text{-}$디플루오로페닐)피리딜$)_2IrCl]_2$이 합성되었다. $IrCl_3 \cdot nH_20$ 또는 다른 Ir(III) 종을 포함하는 모든 절차는 화합물의 대기 안정성에도 불구하고 불활성 가스 환경에서 수행되었고, 주요 관심사는 반응에 사용된 고온에서 그것들 의 산화 안정성 및 중간 복합체의 안정성이었다. 일반식 $C\text{-}N_2Ir(mu\text{-}Cl)_2IrC\text{-}N_2$ 의 시클로메탈레이티드 Ir(III) 디-클로로 브리지드 2량체는 16 시간 동안 130℃에서 2-에톡시에탄올(Aldrich Sigma)에서 $IrCl_3 \cdot nH_2O$(Next Chimica)와 2-(4,6-디플루오로페닐)피리딘) 4 당량의 혼합물을 가열함으로써 합성되었다. 산출물은 여과 및 메탄올 세척이 뒤따르는 물의 첨가에 의하여 단리되었고, 그 결과 90%의 산출이 되었다.

$(C\text{-}N)_2Ir(pic)$ 복합체를 합성하기 위한 일반적인 절차는 다음과 같다. $[(C\text{-}N)_2IrCl]_2$ 복합체는 16시간 동안 불활성 가스 환경 하에 환류 1,2-디클로로에탄에서 피콜리닉 산(Aldrich Sigma) 2 당량으로 처리되었다. 실내 온도로 냉각한 후, 용매는 감소된 압력 하에서 제거되었고 미정제 황색 산출물은 반응되지 않은 피콜리닉 산을 제거하기 위하여 메탄올로 세척되었다. 미정제 산출물은 용매 증발 및 건조 후 약 75%의 순황색 $(C\text{-}N)_2Ir(pic)$을 산출하기 위해 실리카:디클로로메탄 칼럼을 사용하여 속성 크로마토그래프되었다.

본 발명의 한 대표적인 실시예에서, 전도성 유기 호스트(conductive organic host)로부터 두 개의 모노-음이온, 두 자리, 탄소-배위 리간드로서 (시클로메탈레이티드) 두 개의 2-(4,6-디플루오르-페닐)피리딘 및 비-모노-음이온, 두

자리, 카본-배위 리간드로서 피콜리네이트 리간드를 가진 이리듐 복합체로 에너지 전달을 사용하는 청색 전기인광을 설명한다. Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Adachi, C., Burrows, P. E., Forrest, S. R., 및 Thompson, M. E., J. Am. Chem. Soc., (in press)를 참조하시오. 전자 끌기(electron withdrawing) 치환기인 플루오르 그룹의 도입은 삼중항 여기자 에너지의 증가 및 그 결과 Ir(ppy) $_3$ 와 비교하여 인광의 청색 이동을 증가시키게 된다. 이리듐(III)비스(4,6-디-플루오로페닐)-피리디나토-N,C ^{2})피콜리네이트(FIrpic)을 사용하여, (5.7±0.3)%의 최대 외부 양자 EL 효율(η_{ext}) 및 (6.3±0.3)lm/W의 발광력 효율(η_p)을 얻었다. 우리가 알고 있는 바로는, 이것은 효율적인 청색 전기인광의 최초 보고서이고(Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., 및 Forrest, S. R., Material Research Society, Fall Meeting Boston, MA, 1999; Wu, Q. G., Lavigne, J. A., Tao, Y., D'Iorio, M., 및 Wang, S. N., Inorg. Chem., 39, 5248-5254 (2000); 및 Ma, Y. G., Lai, T. S., 및 Wu, Y, Adv. Mat., 12, 433-435 (2000)을 참조하시오), 지금까지 보고된 최고의 청색 형광 방사체와 비교하여 효율의 상당한 진보를 나타낸다. Grice, A. W., Bradley, D. D. C., Bernius, M. T., Inbasekaran, M., Wu, W. W., 및 Woo, E. P., Appl. Phys. Lett., 73, 629-931 (1998); Hosokawa, C., Higashi, H., Nakamura, H., 및 Kusumoto, T., Appl. Phys. Lett., 67, 3853-3855 (1995); 및 Hosokawa, C., Eida, M., Matsuura, M., Fukuoka, K., Nakamura, H., 및 Kusumoto, T., Synth. Met., 91, 3-7 (1997)을 참조하시오.

도1a는 리간드 변경과 함께 스펙트럼 이동을 보여하는, 3개의 다른 이리듐- 계 인광체, 비스(2-페닐피리디나토-N,C $^{2'}$)이리듐(아세틸아세토네이트) [ppy $_2$ Ir(acac)] (곡선 c), 비스(4,6-디-플루오로페닐)-피리디나토-N,C $^{2'}$)이리듐(아세틸아세토네이트) [FIr(acac)] (곡선 b), 및 FIrpic (곡선 a)의 묽은 (10^{-5} M) 클로로포름 용액에서 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸다. 도1a는 또한 이들 이리듐 복합체의 분자 구조를 나타낸다: FIrpic (구조 a), FIr(acac) (구조 b), 및 ppy $_2$ Ir(acac) (구조 c). 무거운 금속 이리듐의 존재는 그 결과 강한 스핀-궤도 상호작용 및 금속 리간드 전하 이동이 되고, 방사성 삼중항 다양체(radiative triplet manifold)로 여기자의 빠른 계간전이(intersystem)을 허용한다. King, K. A., Spellane, P.J. 및 Watts, R, J., J. Am. Chem. Soc., 107, 1431-1432 (1985); 및 Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, L; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Mark E. Thompson, M.E. *Inorganic Chemistry* , 40, 1704-1711 (2001)을 참조하시오. 3개의 이들 복합체들 전부는 유체 용액에서 Φ_{pl} = 0.5-0.6의 고 광발광 효율을 제공한다. 2-페닐피리딘의 4,6-위치로 전자 끌기 플루오르 원자의 도입과 함께, 삼중항 여기 상태는 녹색 방사 ppy $_2$ Ir(acac)과 비교해서, FIr(acac)의 PL 피크에서 40nm의 청색 이동을 겪게 된다. 또한, FIr(acac)의 아세틸아세토네이트 리간드(acac)를 피콜리네이트(즉, FIrpic)로 교체하는 것은 그 결과 추가적인 20nm 청색 이동이 되었다.

유기발광장치(OLED)들은 20Ω/□ 면 저항이 있는 130nm 두께의 이리듐- 틴-옥사이드(ITO) 층으로 미리 코팅된 유리 기판 상에 성장었되고, 상기 기판은 그것이 증발 시스템으로 즉각 놓인 후, 용매로 그리스 제거되었고 UV-오존 환경에 5분 동안 노출되어 깨끗해졌다. $4x10^{-8}$ Torr의 기저 압력으로, 유기 및 금속 음극층들은 *in vacuuo* 마스크(mask) 교환 메카니즘을 사용하여 진공을 중단하지 않고 계속해서 성장되었다. 우선, 10nm-두께 구리 프탈로시아닌(CuPc) 홀(hole) 주입층 다음에 30nm-두께 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐(α-NPD) 홀 전달층(HTL)이 각각 놓였다. 다음에, 4,4'-N,N'-디카르바졸(CBP) 호스트에 도프된(doped) 6%-FIrpic으로 이루어진 30nm-두께 발광층(EML)은 열 공침법(co-deposition)에 의하여 제조되었다. 마지막으로, 30nm-두께 알루미늄(III) 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)4-페닐페놀레이트(BAlq) 층이 전자를 EML로 전달하고 주입하기 위하여 사용되었다. 직사각형 2mm x 2mm 개구를 가진 쉐도우 마스크(shadow mask)가 100nm-두께 Al 층이 뒤따르는, 1nm-두께 LiF 층으로 이루어진 음극을 한정하기 위해 사용되었다. 증착(deposition) 후, 상기 장치는 < 1ppm 산소 및 수분을 가진 질소 공기 하에서 UV-에폭시 수지를 사용하여 캡슐에 싸였다. 고 진공에서 전층(entire layer) 증착 과정을 수행하는 것이 고효율을 얻는데 중대하다는 것을 알았다. 피크 CBP 삼중항 파장(Baldo, M. A., 및 Forrest, S. R., Phys. Rev. B 62, 10958-10966 (2000)을 참조하시오)이 FIrpic에 대한 λ = 475nm [2.62±0.10)eV]와 비교해서, λ = 484nm [2.56±0.10)eV]으로 주어지면(도3에서 스펙트럼 참조), 흡열 전달 과정은 중간 에너지의 비방사성 결함 상태(nonradiative defect states)의 존재에 의하여 쉽게 중단될 수 있다. 산소 또는 물의 도입은 그러한 결함의 원인일 수 있다. 실제로, 제조 과정의 어떤 점에서 진공을 중단하고 공기 또는 정제된 질소(< 1ppm 산소 및 수분)에 노출하는 것은 여기서 보고된 값 이하에서 둘 중 적어도 한 요소의 효율이 감소하는 결과가 된다. 유사한 환경 반응성이 종래의 발열 에너지 전달 메카니즘을 사용하는 녹색 및 적색 전기인광 OLED에 관해서는 관찰되지 않는다.

도1b는 다음 OLED 구조의 전기발광 스펙트럼을 나타낸다: ITO/ CuPc(10nm)/ α-NPD(30nm)/ 6% FIrpic으로 도프된 CBP 호스트(30nm)/ BAlq(30nm)/ LiF(1nm)/ Al(100nm). 상기 EL 스펙트럼은 PL 스펙트럼형과 일반적으로 합치하는 λ_{max} = 475nm의 피크 파장에서 최대치 및 λ_{sub} = 495nm 및 540nm에서 추가적인 서브-피크를 가진다. FIrpic OLED에 대한 (x = 0.16, y = 0.29)의 국제 조명 위원회(CIE) 좌표는 녹색 (Ir(ppy) $_3$)(x = 0.28, y = 0.62) 및 적색 (Btp $_2$ Ir(acac))(x = 0.67, y = 0.33) 전기인광 장치의 좌표 함께 도1b의 삽입도에 도시된다. 리간드의 분자 디자인을 통하여 청색에서 색 순도를 더 전환하는 것은 비디오 디스플레이에 대한 국제 텔리비젼 표준 위원회(NTSC) 권장 청색(삽입도에서 최저점)에 보다 가깝게 일치하는 것이 일어나는 것을 여전히 필요로 한다.

도2는 다음 OLED 구조에 대한 전류 밀도의 함수로서 외부 전기발광 양자(η_{ext} : 채워진 사각형) 및 파워(η_p : 속빈 원형) 효율을 나타낸다: ITO/ CuPc(10nm)/ α-NPD(30nm)/ 6% FIrpic에 도프된 CBP 호스트(30nm)/ BAlq(30nm)/ LiF(1nm)/ Al(100nm). 최대 η_{ext} = (5.7±0.3)%(30%의 내부 효율에 상응) 및 (6.3±0.3)lm/W의 발광 파워

효율(η_p)은 각각 J = 0.5mA/㎠ 및 0.1mA/㎠에서 달성된다. 삼중항-삼중항 전멸(annihilation)에 이전에 귀착된 증가하는 전류와 함께 상기 장치가 η_{ext}에 있어서 점차적인 감소를 나타내는 동안에 (Adachi, C., Baldo, M. A., 및 Forrest, S. R., J. Appl. Phys., 87, 8049-8055 (2000); Baldo, M. A., Adachi, C., 및 Forrest, S. R., Phys. Rew. B 62, 10967-10977 (2000); 및 Adachi, C., Kwong, R. C., 및 Forrest, S. R., Organic Elctronics, 2, (2001) (in press)를 참조하시오), η_{ext} = 3.0%인 6400cd/㎡의 최대 발광은 J = 100mA/㎠의 고 전류에서 달성되었다. 이들 값은 유사한 청색 방사 스펙트럼을 가진 형광 장치에 대한 η_{ext} = 2.4%에 필적한다. Hosokawa, C., Higashi, H., Nakamura, H., 및 Kusumoto, T., Appl. Phys. Lett., 67, 3853-3855 (1995)을 참조하시오. 도2에서 삽입도는 CBP 호스트 및 FIrpic 게스트의 삼중항 준위의 에너지 준위 도식을 나타낸다. CBP 및 FIrpic 삼중항 준위의 에너지 정렬 때문에, 발열 및 흡열 전달이 가능할 수 있다. 여기서, k_g 및 k_b는 게스트 (인광체) 및 호스트 분자 상에서 삼중항들의 방사 붕괴율이고, CBP 및 FIrpic 사이의 발열(정방향)(k_F) 및 흡열(역방향)(k_R) 에너지 전달율이 또한 표시된다. CBP 호스트의 삼중항 에너지 준위 (2.56±0.10)eV가 (2.62±0.10)eV에서 FIrpic의 그것보다 약간 적기 때문에(도2의 삽입도), FLrpic로부터 CBP로 발열 에너지 전달이 추단된다. 작은 J에서 뚜렷 한 롤-오프(roll-off)는 종래의 전기인광의 특성이 아님을 주목하시오. 이것은 에너지 소산 경로의 존재로 역방향 에너지 전달의 감도를 나타내고, 삼중항의 밀도가 이들 와류 메카니즘을 채우기에 너무 낮을 경우 비방사성 삼중항 재결합을 통하여 효율을 감소시킨다. 게다가, 불안정한 홀 및 EML로 전자 주입는 롤 오프에 대해 또한 설명이 될 수 있다.

도3은 T=100K, 질소 펄스 여기(500ps) 하에서 Si 기판 위 6%-FIrpic:CBP 필름(100nm 두께)의 과도 붕괴의 줄무늬 상을 나타낸다. 두가지 별개의 붕괴 과정, 즉발 및 지체 인광은, 그것들의 광발광 스펙트럼과 함께 설명된다: 점선=즉발 및 실선=지체. 10K에서 얻어진 CBP 인광 스펙트럼이 또한 나타난다. FIrpic의 즉발 인광 외에 또, CBP 삼중항 수명에 뒤따르는 τ 10ms 동안 지속되는 매우 긴 붕괴 성분이 있다. 즉발 인광은 FIrpic의 용액 인광 수명보다 다소 짧은 수명을 가진다 (2μsec). 늦은 성분의 PL 스펙트럼이 FIrpic PL의 그것과 부합하기 때문에, 이것은 FIrpic에서 CBP로 발열 에너지 전달이란 결론을 지지한다. 다음에 삼중항 상태는 CBP 호스트 분자들을 통하여 이동하고 결국 FIrpic로 흡열적으로(endothermally) 역전달되고, 그 결과 관찰된 지체 인광이 된다. 여기 상태의 수명이 상당히 다르기 때문에, $k_h << k_g$, (k_h 및 k_g는 각각 호스트 및 게스트 분자 상에서 삼중항의 방사 붕괴율이다), 희망했던 것처럼, 삼중항 여기자 붕괴는 FIrpic에서 비롯된다. 여기서, 즉발 방사 스펙트럼에서 λ_{max} = 400nm에 중심이 있는 저 밀도 청색 방사는 FIrpic의 과도 붕괴보다 상당히 짧은 과도 수명 << 100ns 과 함께, CBP의 형광으로 인한 것이다. 유사한 과정이 피렌(pyrene) 3중합으로부터 긴 Ru-MLCT 여기 상태 수명에 이르는, Ru-MLCT 여기 상태로 에너지 전달에 대하여 관찰되어 왔다. Ford, W. E., Rodgers, M. A. J., J. Phys. Chem., 96, 2917-2920 (1992); Harriman, A.; Hissler, M.; Khatyr, A.; Ziessel, R. *Chem. Commun.* , 735-736 (1999)를 참조하시오.

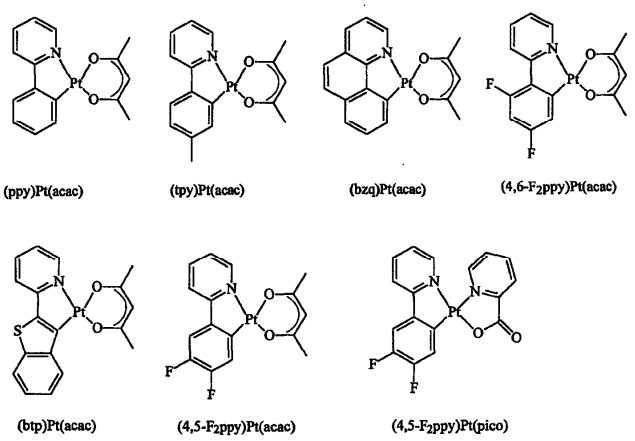
도4는 T=50K, 100K, 200K 및 300K에서 질소 펄스 여기(500ps) 하에 Si 기판 위 100nm 두께 6%-FIrpic:CBP 필름의 과도 광발광 붕괴 특성을 나타낸다. 도4의 삽입도는 CBP에 도프된 FIrpic의 상대적인 광발광(PL) 효율(η_{PL})의 온도 의존성을 나타낸다. 온도가 50K에서 200K으로 증가됨에 따라 η_{PL}은 약간 증가한 후, 그것은 한층 더 높은 온도에서 한 차례 다시 감소한다. 과도 붕괴 특성은 또한 온도 의존적이다. 특히, 비지수적 붕괴 시간에 상당한 감소는 T=50K 및 100K에서 관찰되었다. T=300K에서 200K까지 η_{PL}의 상승은 FIrpic의 비방사성 붕괴의 억제 때문이다. 그러나, T 200K 이하 η_{PL}의 감소는 방사성 3중체 여기자의 손실에 이르는, CBP에서 FIrpic로 에너지 전달의 흡열 과정의 지연의 표시이다. T=300K에서 지체 성분을 관찰하지 못하기 때문에, CBP에서 FIrpic로 에너지 전달은 열 보조에 대하여 매우 효율적이다. 대조적으로, Ir(ppy)$_3$:CBP의 PL 강도는 낮은 온도에서 그러한 느린 요소에 대한 증거 없음과 함께 온도 의존성이 없음을 나타내고, 그 낮은 삼중항 에너지 게스트 시스템에서 역방향 에너지 전달의 부재를 시사한다.

전술한 바와 같이, 인광체 분자로서 FIrpic를 사용하는 효율적인 청색 전기인광을 여기서 설명해 왔다. 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐(CBP) 전도성 호스트 분자의 에너지에 관련되어 있는 인광체 삼중항 상태의 유사한 에너지 때문에, 인광체로부터 호스트로 에너지의 발열 전달, 그리고 호스트로부터 다시 인광체로 다음 흡열 전달이 분명히 관찰된다. 이 삼중항 에너지 전달 과정을 사용하여, 고 에너지, 인광체의 청색 삼중항 상태로부터 방사할 수 있다. 흡열 에너지 전달의 존재는 CBP 및 FIrpic의 저온 인광 스펙트럼, 그리고 T 200K에서 CBP:FIrpic의 빛방광 강도에 있어서 최대치의 출현에 의하여 확인된다. 이 과정을 채택하여, (5.7±0.3)%의 매우 높은 최대 외부 양자 효율 및 (6.3±0.3)lm/W의 발광력 효율이 달성된다. 전기발광(EL) 스펙트럼은 λ_{sub} =495nm 및 540nm에서 추가 피크와 함께 (x = 0.16, y = 0.29)의 국제 조명 위원회(CIE) 좌표에 따라서, λ_{max} =470nm의 파장에서 최대치를 갖는다.

본 발명의 유기금속 화합물의 다른 대표적인 실시예는 효율적인 인광을 주는 새로운 종류의 백금 복합체를 지향한다. 대표적인 복합체는 단일 유기금속 리간드(시클로메탈레이티드)와 (아세틸아세토네이트 같은) 이자배위자 배위 리간드를 가진다. 이들 복합체의 몇몇 예는 그것들의 스펙트럼과 함께 아래에 주어진다. 이들 복합체로부터의 방사 스펙트럼은 인광 전달에서 강한 리간드 π-π* 특성과 일치하는, 전자진동의 미세 구조를 보여준다. 강한 리간트 π-π* 특성은 아래에 나타난 스펙트럼에서 보는 바와 같이, 방사 에너지가 리간드의 동일성에 강하게 의 존한다는 사실과 또한 일치한다. 이들 복합체로부터의 방사는 금속의 혼합물로부터 리간드 전하 이동(MLCT) 및 리간드계 변화로의 결과이다. 상기 MLCT는 계간 전이 및 인광의 효율을 높이는데 중대하다. 상기 방사는 Pt 이온과 리간드 사이의 시클로메탈레이티드 리간드 및 MLCT에 의하여 좌우된다. 방사 스펙트럼은 아래에 (ppy)PtX 복합체에 대하여 보는 바와 같이, 아세틸아세토네이트 리간드(acac)를 피콜리닉 산(pico)으로 바꾸는 것에 의하여 아주 조금 영향을 받는다. 이러

한 소 이동(minor shift)은 MLCT에서 적색 이동 및 방사 스펙트럼에서 상응하는 적색 이동에 이르는, pico 리간드에 의한 Pt계 HOMO 준위에서 이동에 기인하여 대부분 일어날 것이다.

이들 복합체 중 하나는, 예컨대 (2-(4,5-F_2-페닐)피리디나토)Pt(아세틸아세토네이트), 폴리머 OLED에서 인광 도펀트로서 사용되었고 광발광 스펙트럼과 일치하는 방사 스펙트럼과 1.3%의 외부 양자 효율을 주었다.



본 발명의 대표적인 전기인광 화합물로서, 탄소-배위 리간드는 금속 원자와 질소, 황 또는 산소 그룹, 예컨대, 여기서 Pt(ppy)(acac) 또는 (ppy)Pt(acac)로서 인용된 Pt(II)-(2-페닐피리디나토-N,$C^{2'}$)(아세틸아세토네이트), 사이의 유기금속성 탄소-금속 결합 및 배위 결합을 포함하는 시클로메탈레이티드 고리를 형성한다. 금속에 결합된 탄소 원자는 치환된 또는 치환되지 않은, 포화된 탄화수소; 치환된 또는 치환되지 않은 방향계, 예컨대, 페닐렌 또는 나프탈렌 화합물; 또는 예컨대, 치환된 또는 치환되지 않은 티오펜, 푸란, 피리딘 및 피롤을 포함할 수 있는, 치환된 또는 치환되지 않은 이종환식계(heterocyclic system);의 부분으로서 존재할 수 있다. 금속 원자와 배위 결합을 형성하는 시클로메탈레이티드 고리에 있는 그룹은 치환된 또는 치환되지 않은, 포화된 탄화수소; 치환된 또는 치환되지 않은 방향계, 예컨대, 페닐렌 또는 나프탈렌 화합물; 또는 예컨대, 치환된 또는 치환되지 않은 티오펜, 푸란, 피리딘 및 피롤을 포함할 수 있는, 치환된 또는 치환되지 않은 이종환식계(heterocyclic system);를 또한 포함하기 위해 독자적으로 선택될 수 있다.

본 발명의 대표적인 화합물의 제조는 다음과 같이 이뤄졌다. K_2PtCl_4 또는 다른 Pt 종을 포함하는 모든 절차는 화합물의 대기 안정성에도 불구하고 불활성 가스 환경에서 수행되었고, 주요 관심사는 그것들의 산화 안정성 및 반응에서 사용된 고온에서 중간 복합체의 안정성이었다. NMR 스펙트럼들은 달리 지정되지 않았다면 Bruker AMX 360 MHz 또는 500 MHz 기계에 기록되었다. 고체 시료 MS 스펙트럼들은 전자 충격 이온화 및 모델 5873 질량 감응 검출기와 함께 Hewlett Packard GC/MS 기계를 사용하여 측정되었다. 고분별능 질량 분석법은 프린스톤 대학교 Frik Chem 실험실에서 행해졌다. 원소 분석 데이타는 어바나-샴페인, 일리노이 대학교 미량분석 실험실에서 기록되었다.

연구에 사용된 시클로메탈레이티드 탄소, 질소 리간드 (C,N)을 포함하는 구조 [Pt(C-N)(μ-Cl)$_2$Pt(C-N)]의 Pt(II) μ-클로로브리지드 2량체들은 Cave G.W.V., Fanizzi F.P., Deeth R.J., Errington W., Rourke J.P., Organometallics 2000, 19, 1355에 따라서 제조되었다.

백금(II)(2-페닐피리디나토-N,$C^{2'}$)(아세틸 아세토네이트)[Pt(ppy)(acac)]. Pt(ppy)(μ-Cl)$_2$Pt(ppy) 2량체 100mg, 2,4-펜타네디온 25mg 및 무수 탄산나트륨 85mg이 15시간 동안 불활성 가스 환경 하에서 2-에톡시에탄올 8ml에 100°C에서 환류되었다. 건조 및 속성 크로마토그라피(실리카/디클로로메탄) 후 산출된 미정제 산출물을 실내 온도로 냉각, 차가운 물의 추가 및 여과하여 밝은 황녹색 고체를 얻었다(36% 수율). ^{1}H NMR(360MHz, 아세톤-d_6), ppm: 9.00(d, 1H, J 5.8Hz), 8.02(dt, 1H, J 1.6, 7.4Hz), 7.89(d, 1H, J 7.9Hz), 7.57(dd, 1H, J 1.6, 7.4Hz), 7.51(dd, 1H, J 1.6, 7.9Hz), 7.32(dt, 1H, J 1.6, 6.8Hz), 7.11(dt, 1H, J 1.6, 7.9Hz), 7.04(dt, 1H, J 1.6, 7.4Hz), 5.55(s, 1H), 1.96(s, 3H), 1.95(s, 3H). 도12, 합성물 번호 5를 참조하시오. 도9(a)를 또한 참조하시오.

백금(II)(2-(p-톨릴)피리디나토-N,$C^{2'}$)(아세틸 아세토네이트)[Pt(tpy)(acac)]. Pt(tpy)(μ-Cl)$_2$Pt(tpy) 2량체 100mg, 2,4-펜타네 디온 25mg 및 무수 탄산나트륨 85mg이 15시간 동안 불활성 가스 환경 하에서 2-에톡시에탄올 8ml에 100°C에서 환류되었다. 건조 및 속성 크로마토그라피(실리카/디클로로메탄) 후 산출된 미정제 산출물을 실내 온도로 냉각, 차가운 물의 추가 및 여과하여 밝은 황녹색 고체를 얻었다(42% 수율). ^{1}H NMR(360MHz, $CDCl_3$), ppm: 8.94(d, 1H, J 5.9Hz), 7.74(t, 1H, J 6.8Hz), 7.53(d, 1H, J 7.8Hz), 7.39(s, 1H), 7.30(d, 1H, J 7.8Hz), 7.04(t, 1H, J 6.8Hz), 6.88(d, 1H, J 7.8Hz), 5.45(s, 1H), 2.00(s, 3H), 1,98(s, 3H), 1.95(s, 3H). 도12, 합성물 번호 1을 참조하시오. 도9(b)를 또한 참조하시오.

백금(II)(7,8-벤조키오놀리나토-N,C $^{3'}$)(아세틸 아세토네이트)[Pt(bzq)(acac)]. Pt(bzq)(μCl)$_2$Pt(bzq) 2량체 100mg, 2,4-펜타네디온 25mg 및 무수 탄산나트륨 85mg이 15시간 동안 불활성 가스 환경 하에서 2-에톡시에탄올 8ml에 100℃에서 환류되었다. 건조 및 속성 크로마토그라피(실리카/디클로로메탄) 후 산출된 미정제 산출물을 실내 온도로 냉각, 차가운 물의 추가 및 여과하여 밝은 황색 고체를 얻었다(27% 수율). ^{1}H NMR(360MHz, 아세톤-d$_6$), ppm: 9.13(d, 1H, J 5.4Hz), 8.25(d, 1H, J 8.3Hz), 7.75(m, 2H), 7.50-7.57(m, 3H), 7.44(dd, 1H, J 5.4, 5.4Hz), 5.52(s, 1H), 2.04(s, 6H). 도12, 합성물 번호 2를 참조하시오. 도9(c)를 또한 참조하시오.

백금(II)(2-벤질피리디나토-N,C $^{2'}$)(아세틸 아세토네이트)[Pt(bzpy)(acac)]. Pt(bzpy)(μ-Cl)$_2$Pt(bzpy) 2량체 100mg, 2,4-펜타네디온 25mg 및 무수 탄산나트륨 85mg이 15시간 동안 불활성 가스 환경 하에서 2-에톡시에탄올 8ml에 100℃에서 환류되었다. 건조 및 속성 크로마토그라피(실리카/디클로로메탄) 후 산출된 미정제 산출물을 실내 온도로 냉각, 차가운 물의 추가 및 여과하여 밝은 누르스름한 녹색 고체를 얻었다(20% 수율). ^{1}H NMR(500MHz, CDCl$_3$), ppm: 8.88(d, 1H), 7.71(t, 1H), 7.35-7.43(m, 2H), 7.13(t, 1H), 6.98-7.02(m, 2H), 6.91(t, 1H), 5.49(s, 1H), 4.16(s, 2H), 1.96(s, 3H), 1.95(s, 3H).

백금(II)(2-(2'-씨에닐)피리디나토-N,C $^{3'}$)(아세틸 아세토네이트)[Pt(thpy)(acac)]. Pt(thpy)(μCl)$_2$Pt(thpy) 2량체 100mg, 2,4-펜타네디온 25mg 및 무수 탄산나트륨 85mg이 15시간 동안 불활성 가스 환경 하에서 2-에톡시에탄올 8ml에 100℃에서 환류되었다. 건조 및 속성 크로마토그라피(실리카/디클로로메탄) 후 산출된 미정제 산출물을 실내 온도로 냉각, 차가운 물의 추가 및 여과하여 밝은 오렌지색 고체를 얻었다(20% 수율). ^{1}H NMR(500MHz, CDCl$_3$), ppm: 8.78(d, 1H), 7.67(t, 1H), 7.46(d, 1H), 7.26(d, 1H), 7.17(d, 1H), 6.86(t, 1H), 5.46(s, 1H), 1.98(s, 3H), 1,95(s, 3H).

백금(II)(2-(2'-(4'5'-벤조티에닐)피리디나토-N,C $^{3'}$)(아세틸 아세토네이트)[Pt(btp)(acac)]. Pt(bpt)(μ-Cl)$_2$Pt(bpt) 2량체 100mg, 2,4-펜타네디온 25mg 및 무수 탄산나트륨 85mg이 15시간 동안 불활성 가스 환경 하에서 2-에톡시에탄올 8ml에 100℃에서 환류되었다. 건조 및 속성 크로마토그라피(실리카/디클로로메탄) 후 산출된 미정제 산출물을 실내 온도로 냉각, 차가운 물의 추가 및 여과하여 오렌지-적색 고체를 얻었다(20% 수율). ^{1}H NMR(360MHz, CDCl$_3$), ppm: 8.90(d, 1H, J 5.9Hz), 8.75-8.79(m, 1H), 7.77-7.81(m, 1H), 7.71(dt, 1H, J 1.5, 7.8Hz), 7.27-7.34(m, 3H), 6.95(dt, 1H, J 1.5, 6.8Hz), 5.54(s, 1H), 2.08(s, 3H), 2.01(s, 3H). 도12, 합성물 번호 3을 참조하시오. 도9(e)를 또한 참조하시오.

백금(II)(2-(4'6'-디플로우로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(아세틸 아세토네이트)[Pt(4,6-F$_2$ppy)(acac)]. Pt(4,6-F$_2$ppy)(μ-Cl)$_2$Pt(4,6-F$_2$ppy) 2량체 131mg, 2,4-펜타네디온 43mg 및 무수 탄산나트륨 109mg이 15시간 동안 불활성 가스 환경 하에서 2-에톡시에탄올 10ml에 100℃에서 환류되었다. 건조 및 속성 크로마토그라피(실리카/디클로로메탄) 후 산출된 미정제 산출물을 실내 온도로 냉각, 차가운 물의 추가 및 여과하여 밝은 황색 고체를 얻었다. ^{1}H NMR(360MHz, 아세톤-d$_6$), ppm: 9.06(dt, 1H, J 1.0, 5.9Hz), 8.08-8.13(m, 1H), 8.01(dt, 1H, J 1.5, 8.3Hz), 7.38-7.43(m, 1H), 7.05(dd, 1H, J 2.4, 9.3Hz), 6.69-6.76(m, 1H), 5.61(s, 1H), 2.01(s, 3H), 1.99(s, 3H). 도12, 합성물 번호 4을 참조하시오. 도9(d)를 또한 참조하시오.

백금(II)(2-(4'5'-디플로우로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(아세틸 아세토네이트)[Pt(4,5-F$_2$ppy)(acac)]. Pt(4,5-F$_2$ppy)(μ-Cl)$_2$Pt(4,5-F$_2$ppy) 2량체 68mg, 2-피콜리녹 산 36mg 및 무수 탄산나트륨 57mg이 15시간 동안 불활성 가스 환경 하에서 2-에톡시에탄올 5ml에 100℃에서 환류되었다. 건조 및 속성 크로마토그라피(실리카/디클로로메탄) 후 산출된 미정제 산출물을 실내 온도로 냉각, 차가운 물의 추가 및 여과하여 밝은 황색 고체를 얻었다. ^{1}H NMR(360MHz, 아세톤-d$_6$), ppm: 8.99(d, 1H, J 5.7Hz), 8.06(dt, 1H, J 2.3, 8.0Hz), 7.90(d, 1H, J 8.0Hz), 7.62-7.68(m, 1H), 7.37(tt, 1H, J 1.7, 5.7Hz), 7.20-7.25(m, 1H), 5.58(s, 1H), 1.99(s, 3H), 1.98(s, 3H). 도12, 합성물 번호 6을 참조하시오. 도9(f)를 또한 참조하시오.

백금(II)(2-(4'5'-디플로우로페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(2-피콜리나토)[Pt(4,5-F$_2$ppy)(pico)]. Pt(4,5-F$_2$ppy)(μ-Cl)$_2$Pt(4,5-F$_2$ppy) 2량체 69mg, 2-피콜리녹 산 30mg 및 무수 탄산나트륨 52mg이 15시간 동안 불활성 가스 환경 하에서 2-에톡시에탄올 5ml에 100℃에서 환류되었다. 건조 및 속성 크로마토그라피(실리카/디클로로메탄) 후 산출된 미정제 산출물을 실내 온도로 냉각, 차가운 물의 추가 및 여과하여 밝은 황색 고체를 얻었다. ^{1}H NMR(500MHz, CDCl$_3$), ppm: 9.15(d, 1H, J 5.6Hz), 9.05(d, 1H, J 5.6Hz), 8.08-8.21(m, 2H), 7.89(td, 1H, J 1.2, 8.0Hz), 7.68-7.71(m, 1H), 7.54(d, 1H, J 8.0Hz), 7.32-7.36(m, 1H), 7.12-7.20(m, 2H). 도12, 합성물 번호 7을 참조하시오. 도9(g)를 또한 참조하시오.

백금(II)(2-(4'-시아노페닐)피리디나토-N,C $^{2'}$)(아세틸 아세토네이트)[Pt(cppy)(acac)]. Pt(cppy)(μ-Cl)$_2$Pt(cfppy) 2량체 69mg, 2-피콜리녹 산 58mg 및 무수 탄산나트륨 52mg이 15시간 동안 불활성 가스 환경 하에서 2-에톡시에탄올 5ml에 100℃에서 환류되었다. 건조 및 속성 크로마토그라피(실리카/디클로로메탄) 후 산출된 미정제 산출물을 실내 온도로 냉각, 차가운 물의 추가 및 여과하여 밝은 황색 고체를 얻었다. ^{1}H NMR(360MHz, 아세톤-d$_6$), ppm: 9.07(dt, 1H, J 1.0, 5.9Hz), 8.14(dt, 1H, J 1.5, 7.8Hz), 8.05(dt, 1H, J 1.0, 8.3Hz), 7.77-7.79(m, 2H), 7.46-7.50(m, 1H), 7.43(dd, 1H, J 1.5, 8.3Hz), 5.61(s, 1H), 2.01(s, 6H).

OLED 제조 및 시험 . 폴리머 블렌드 OLED들은, 유리 기판으로 코팅되고 진공-증착된(vacuum-deposited) 알루미늄(III) 트리스(8-하이드록시키놀리네이트)로 씌워진, 패턴되어 미리-클리닝되고(pre-cleaned) 산소 플라즈마 처리된 인듐 주석 옥사이드(ITO) 및/또는 각각 단층과 헤테로구조 구조체에 대한 Mg:Ag(10:1 중량비) 음극(500Å) 상의 클로로포름 용액으로부터의 스펀 코트(spun coat)였다. 전형적으로, 7.5ml의 클로로포름 용액은 PVK 100mg, PBD 40mg 및 (45F $_2$ ppy)Pt(acac) 2.5mg을 포함하였다. 선택된 스핀코팅(spincoating) 상태(3000 RPM, 40 s, Specialty Coating Systems, Inc.)는 타원법(ellipsometry)에 의하여 측정됐을 때(He:Ne 레이저로 장비된 루돌프 자동 타원계), 1300±20Å-두께 PVK:PBD:염료 필름이 되었다. 스피닝(spinning)에 앞서, 상기 용액은 0.2㎛ 필터를 통하여 여과되었다. 트리스(8-하이드록시퀴놀린) 알루미늄(III)(Singma-Aldrich, Inc)(Alq $_3$)는 사용에 앞서 승화되었다. 장치 상의 모든 측정은 대기 내 실내 온도에서 실행되었다. 장치 전류-전압 및 광 강도 특성들은 Newport 1835-C Optical Meter에 연결된 Keithley 2400 SourceMeter/2000 Multimeter와 함께 National Instruments에 의한 LabVIEW ™ 프로그램을 사용하여 측정되었다.

OLED를 제작하는 기술분야에서 당업자에게 알려진 다른 방법들이 사용될 수 있다.

인광 물질이 매우 효율적인 OLED에서 방사 물질로서 사용될 수 있다는 발견 때문에, 보다 효율적인 전기인광 물질 및 그러한 물질을 포함하는 OLED 구조를 찾는데 현재 많은 관심이 있다. 인광 도펀트, *fac* 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy) $_3$)을 사용하는 고효율 유기광 방사 장치(OLED)는 몇몇 다른 전도 호스트 물질을 사용하여 설명되어 왔다. 예컨대, M. A. Baldo et al., Nature, vol. 395,151 (1998); D. F. O'Brien et al., Appl, Phys. Lett., vol. 74, 442 (1999); M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett., vol 75,4 (1999); T. Tsutsui et al., Japanese. J. Appl. Phys., Part 2, vol. 38, L1502 (1999); C. Adachi et al., App. Phys. Lett., vol. 77,904 (2000); M. J. Yang et al., Japanese J. Appl. Phys., Part2, vol. 39, L828 (2000); 및 C. L. Lee et al., Appl. Phys. Lett., vol. 77,2280 (2000)를 참조하시오. 녹색-방사 Ir(ppy) $_3$ 의 금속-리간드 전하 전달 상태의 삼중항 준위는 2.5eV와 3.0eV 사이이므로, 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐(CBP) 같은, 약 400nm에서 피크 파장을 가진 깊은 청색 플루오로포어는 삼중항 에너지 전달 및 여기자 한정 매질로서 적당하다. CBP에서 6%에서 10%-Ir(ppy) $_3$ 를 사용하여 효율적인 Ir(ppy) $_3$ 인광에 이르렀다. 도펀트와 호스 사이의 에너지 공명에 더하여, 호스트 층에 전하 캐리어 주입 및 전달의 제어가 방사성 여기자의 효율적인 형성을 달성하기 위하여 필요하다고 믿어진다. 고 전기인광 효율은 2,9-디메틸-4,7-디페닐-페난트롤린(BCP) 전자 전달 및 여기자 차단층과 함께 CBP에 도프된 Ir(ppy) $_3$ 을 사용하여 달성되어 왔다. M.A. Baldo et al. Appl. Phys. Lett., vol. 75,4(1999). 그 장치에 있어서, 도프된 CBP 층은 전달 홀(hole)로 쉽게 발견된다.

화합물 4,4',4'-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민('m-MTDATA')는 트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄('Alq $_3$ ')으로 구성된 전자 전달층으로부터 형광이 얻어지는 전기발광 OLED에서 홀 주입 물질용으로 개시되었다. Shirota et al., Appl. Phys. Lett., vol.65 no. 7,807 (1994)를 참조하시오.

4개의 과정이 호스트와 게스트 분사 사이 에너지 전달의 전체적인 효율을 결 정한다: 게스트 및 호스트 상의 여기자 완화율, 각각 k $_G$ 및 k $_H$, 그리고 게스트 및 호스트 사이 정방향 및 역방향 삼중항 전달율, 각각 k $_F$ 및 k $_R$. 여기자-형성 과정의 부재 시, 속도 방정식은

$$\frac{dG}{dt} = -k_G G - k_R G + k_P H,$$

$$\frac{dH}{dt} = -k_H H - k_P H + k_R G, \quad (1)$$

이고, 여기서 G 및 H는 게스트 및 호스트 삼중항 여기자의 밀도이다. 방정식 (1)의 해식은 복지수적 감쇠한다(biexponetial decays).

$$G,H = A_1 \exp[k_1 t] + A_2 \exp[-k_2 t], \quad (2)$$

본 발명의 다양한 실시예에서, 사용된 물질은 (a) N $_1$ N'-(디페닐-N $_1$.비스(3-메틸페닐)-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), (b) 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(바토쿠프로인 또는 BCP), (c) 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐(CBP), (d) Alq $_3$, (e) *fac* 트리스(2-페닐피리딘)이리듐[Ir(ppy) $_3$] [14] 및 (f) 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀 백금(II)(PrOEP)이다. 이들 물질 중에, TPD 및 CBP는 주된 홀-전달 물질이고 Alq $_3$; 및 BCP는 전자-전달 물질이다. 2개의 인광체는 게스트, 인광 수명이 -0.4μs이고 510nm에서 방사하는 Ir(ppy) $_3$, 인광수명이 -100μs [3] 이고 650nm에서 방사하는 id 및 PrOEP로서 또한 사용된다.

본 발명에 따라서, 보다 빠른 인광율은 더 좋은 방사 결과를 산출할 수 있다. 본 발명의 일실시예는 다른 것들 중에서, 다음 관계와 관련이 있다: k_phos*exp(-델타_G/kT)>k_호스트. k_phos는 인광율이고, 그것은 본 발명에서 약 1 x 1

0 ^{5}/sec 및/또는 1 x 10 ^{6}/sec보다 크다. 델타_G는 자유 에너지에 있어서 차이고, 그것은 이 경우에 호스트 및 게스트 3중체 사이의 에너지 차와 실질상 같다. kT는 열 에너지이고 전형적인 장치 작동 온도에서 약 0.025eV이다. k_호스트는 호스트 붕괴율이다; 본 발명의 어떤 실시예에서, k_호스트는 약 5 x 10 ^{3}/sec 보다 적게 대등한, 방사 및 비방사 붕괴율과 등량이다. 그러므로, 확인된 관계 내에서, 즉, k_phos*exp(델타_G/kT)>k_호스트, k_phos가 약 1 x 10 ^{5}/sec, kT가 약 0.025 eV, 그리고 k_호스트는 약 5 x 10 ^{3}/sec이면, 델타_G는 약 0.075 ev보다 작다. 이 특별한 경우에 있어서 델타_G에 대한 외부 경계는 델타_G가 약 .17 eV보다 작다는 것일 수 있다. 외부한계 결정은 안정성 같은 요인 때문에 사용되는 호스트 물질의 타입을 참조하여 만들어 질 수 있다. 또한, 보다 큰 삼중항 에너지 준위를 가진 호스트는 장비 전압을 증가시킬 수 있다.

또한, 본 발명의 실시예에서, 총체적인 삼중항 붕괴율은 다른 손실을 최소하기 위하여 너무 작아서는 안된다. 본 발명의 다른 실시예에서, k_phos는 약 1 x 10 ^{6}/sec, k_호스트는 약 1 x 10 ^{3}/sec이고 델타_G는 약 0.17 eV보다 작다. 본 발명 의 다른 실시예에서, k_phos는 약 1 x 10 ^{6}/sec, k_호스트는 약 5 x 10 ^{3}/sec이고 델타_G는 약 .17 eV보다 작다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, k_phos는 약 1 x 10 ^{6}/sec, k_호스트는 약 1 x 10 ^{3}/sec이고 델타_G는 약 0.075 eV보다 작다. 더 많은 실시예들이 이 관계에 기초할 수 있다.

본 발명의 일실시예에서, 도17은 연구된 물질의 분자 구조를 나타낸다: (a) TPD (N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]4,4'-디아민, (b) BCP (2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린), (c) CBP (4.4'-N.N'-디카르바졸-비페닐(CBP), (d) Alq $_{3}$ 트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄, (e) Ir(ppy) $_{3}$ *fac* 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 및 (f) PtOEP 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H.23H-포르핀 백금(II). 또한, 도17(g)는 본 발명의 게스트 호스트 시스템에서 삼중항 역학관계를 나타낸다. 도17(g)는 Gibb's 자유 에너지 변화(ΔG) 및 분자 오버랩에 의해 결정되는 각각 k $_{F}$ 및 k $_{G}$ 인 정방향 및 역방향 전달율을 나타낸다. 게스트 및 호스트 삼중항 상태로부터의 붕괴율은 각각 k $_{G}$ 및 k $_{H}$ 로 나타낸다.

본 발명의 단순화된 OLED 구조는 유기 홀 트래핑 물질이 방사가 유기 분자의 삼중항 여기 상태로부터 발생되는 인광성 방사 게스트 물질(phosphorescent emissive guest material)인 OLED 구조에 대해 설명된다. 그러므로, 본 발명의 대표적인 실시예들이 인광성 유기 물질을 전자 이송 호스트 물질의 방사 게스트 물질 로서 사용하여 본문에 예시 및 기술되고 있지만, 본 발명의 전체 범위는 전자 이송 호스트 물질의 방사 물질로서 형광성(fluorescent) 물질을 또한 포함할 수 있다.

도18에서, 전기발광 장치들의 구조는 유기 호스트 물질의 삼중항 확산의 과도 응답(transient response)을 관측하기 위해 사용된다. 전자 및 홀 이송 층들은 각각 ETL 및 HTL로 명칭된다. 각 물질에 대해 획득된 최고 점유 분자 궤도(HOMO;highest occupied molecular orbital)는 그 이온화 전위(IP)에 상응한다. 최저 비점유 분자 궤도(LUMO;lowest unoccupied molecular orbital)는 흡수 스펙트럼으로부터 결정되는 광학 에너지 갭에 IP를 더한 것과 등가이다. 전체 결합된 장치들의 에너지의 상대적인 배열은 도시된 것들과 상이할 것이다. 두 개의 장치들이 도시되어 있다:도18(a)에서는, 호스트가 우선적으로 전자들을 이송시키고 여기자 형성 지대는 호스트와 α-NPD 사이의 계면에 위치된다: 도18(b)에서는, 호스트가 우선적으로 홀들을 이송시키고 여기자 형성이 호스트와 BCP 사이의 계면에 있다. 두 장치들 모두에서, 삼중항(triplet)이 인광성 염료에 도달하기 이전에 호스트를 통해 확산되도록 강제된다. 전기적 여기 동안 형성된 단일항(singlet)이 호스트내에 형광을 야기시켜, 삼중항 역학(dynamics)이 형광과 인광 사이의 지연으로 반영된다.

Alq $_{3}$ 를 호스트로 채용하는 전기발광 장치에 대해서, 여기자 형성 지대는 HTL과 Alq $_{3}$ 의 계면에 위치된다. HTL 호스트 물질의 경우에, 여기자 형성 지대는 HTL과 BCP사이의 계면에 위치된다. 여기자 확산을 연구하기 위해, 호스트 물질의 비도핑 층들이 여기자 형성 계면과 인광성 층 사이에 삽입되었다. 도18에 도시되는 바와 같이, 삼중항은 도핑된 발광, 또는 '삼중항 감지(triplet sensing)' 층에 의해 포획(captured)되기 이전에 이런 비도핑 지대를 통해 확산되도록 강제된다. 또한 도18에 도시된 바와 같이, 호스트 및 게스트 물질들에 대한 에너지 레벨들이 제안된다. 진공과 관계된 전자 에너지 레벨들은, 각 물질에 대한 이온화 전위로부터 결정되는 바와 같이, 최저 비점유 분자 궤도(LUMO)에 의해 표시되고 홀의 에너지 레벨들은 최고 점유 분자 궤도(HOMO)에 의해 주어진다. HOMO-LUMO 갭이 흡수 스펙트럼으로부터 결정되는 바와 같이, 광학 에너지 갭과 등가임이 본문에서 가정될 수 있다. 이런 가정하에서, LUMO는 이동 전자에 대한 최저 전도 레벨로서 필수적으로 작용하지는 않는다. 본문에 도시되지는 않았지만, 이종계면(heterointerfaces)들에서의 전하 재분배 및 분극 효과들은 상이한 물질들이 접촉될 때 상대적인 에너지 레벨 배열을 변경시킬 것으로 기대된다.

PL 스펙트럼의 최고 에너지 피크로부터 측정된 삼중항 에너지들 및 감쇠 수명(decay lifetime)이 표1에 요약되어 있다. 삼중항 에너지들로부터, 삼중항 변환에 관한 자유에너지(free energy) 변화 Δ G 는 호스트 및 게스트 물질들의 결합을 위해 계산될 수 있다. 게스트 물질들 PtOEP 및 Ir(ppy) $_{3}$ 가 주어진다면, Δ G 의 크기 및 부호를 기반으로 여러 호스트 및 게스트를 분류하는 것이 가능하다(도17참고). 본 발명의 일실시예에 있어서, Δ G ≪0일 때, 게스트 분자들의 삼중항들이 강하게 한정되는 게스트-호스트 결합들은 CBP의 PtOEP 및 TPD의 PtOEP를 포함한다. 이런 경우들에서, 게스트 및 호스트 삼중항 에너지들은 비공진(nonresonant)되고; 그래서 k $_{F}$ ≫ k $_{R}$ 이지만, 두 개의 속도(

rate)는 이들의 공진 최대치보다 훨씬 작다.

본 발명의 다른 실시예로서, $\Delta G < 0$일 때, 약한 삼중항 한정의 두 가지 실시예들이 존재한다: Alq_3의 PtOEP 및 CBP의 $Ir(ppy)_3$. $k_F > k_R$일 때, 시스템은 공진에 근접하고, 게스트 및 호스트 삼중항 모두의 큰 개체군(population)이 존재한다. 본 발명의 다른 실시예에서, $\Delta G > 0$일 때, TPD의 $Ir(ppy)_3$에서, 삼중항이 $k_R > k_F$로 호스트에 주로 위치할 것으로 기대된다. 본 발명의 다른 실시예에서, $\Delta G >> 0$일 때, Alq_3의 $Ir(ppy)_3$는 $Ir(ppy)_3$ 삼중항($k_R > k_F$에 상응하는)의 Alq_3 퀀칭(quenching) 때문에 극히 불충분한 인광을 나타내고 더 고려되지 않을 것이다.

본 발명의 다른 실시예에 있어, 인광성의 효율은 호스트 및 게스트 종류의 삼중항의 생성 속도에 의존한다. 예를 들면, 여기자들의 부피가 게스트 분자 종들상에 형성되면, 비록 삼중항이 단지 약하게 한정될지라도 효과적인 인광이 가능할 수 있다. 그러므로, 특정 전기형광성 게스트-호스트 시스템을 이해하기 위해, 여기자 형성의 위치를 인지할 필요가 있다. 이것은 형광성 과도현상(transient)의 분석을 통해 결정될 수 있다. 도18의 구조의 형광성 물질은 여기자 형성 지대로부터 변위될 수 있어, 삼중항이 재결합 이전에 수백 옹스트롬의 유기물질을 가로질러 확산되도록 한다. 확산 시간을 측정하기 위해, 먼저 짧은 전기 펄스를 인가하고 ETL/HTL 계면에 단일항 및 삼중항 여기자들을 발생시킨다. 여기자들의 형성은 전류 과도현상을 불러일으키고 호스트 물질의 단일항으로부터 과도 인광을 측정하여 관측된다. 이때 전기적 여기가 중지된 이후에, 인광과 형광의 개시 사이의 지연이 측정된다. 전하 또는 삼중항 확산은 지연에 대한 책임이 있지만, 전하 확산이 트랩들을 방전하고 나머지 전하들을 일소(sweep out)하기 위해 여기 펄스에 이어지는 역방향 바이어스를 인가하여 효과적으로 '턴 오프'될 수 있다. 그러므로, 유사한 지연 인광(delayed phosphorescence)이 역방향 바이어스의 존재 및 부재에서 관측되면, 게스트 분자들의 전하 트래핑이 커져야 한다. 표1을 참고할 수 있다.

[표 1]

물질 삼중항 에너지 및 상온 삼중항 수명.

물질	삼중항 에너지 (± 0.1 eV)	삼중항 수명
PtOEP	1.9	1.10 ± 10㎲
$Ir(ppy)_3$	2.4	0.8 ± 0.1 ㎲
CBP	2.6	>1s
BCP	2.5	<10 ㎲
TPD	2.3	200 ± 50 ㎲
Alq_3	2.0	25 ± 15 ㎲

삼중항 전송(triplet transfer)의 가능성이 전자 및 홀 전송 가능성의 결과에 비례하기 때문에, 삼중항 확산이 전하 이송 보다 느린 속도로 발생할 것으로 기대된다. 그러나, 전하 확산이 인광 감쇠를 좌우하는 경우에 조차도, 추가적인 삼중항 확산 시간이 여전히 있을 수 있다. 예를 들어, 삼중항 이송의 지연 또는 다양한 종류(species)는 인광성 분자상에 국부화(localization) 이전에 다른 거리 이상 확산될 수 있다. 그래서, 지연된 인광이 역방향 바이어스에 의해 제거되는 이런 시스 템들에서, 전하 트래핑이 중요하다고 결론지어질 수 있지만, 고속 삼중항 확산이 또한 발생하는 것이 가능하다.

형광성 게스트-호스트 시스템들과는 달리, 표2에 요약된 인광성 시스템들은 게스트로부터 호스트로의 에너지 이송을 필요로 하지 않는다(즉, $\Delta G < 0$). 호스트에 최소 삼중항 손실이 주어지면, 이완 경로만이 게스트로부터 인광될 수 있고, TPD의 $Ir(ppy)_3$에서 관측되는 바와 같이, $\Delta G < 0$을 갖는 인광성 OLED의 전체 전기발광 양자 효율은 3%로 될 수 있다. 그러한 시스템에서, 여기자들은 주로 호스트에 위치하고 결국 방사 이전에 인광성 게스트 부위로 이송된다. $\Delta G < 0$을 갖는 게스트-호스트 결합체는 일반적으로 호스트에서 손실을 최소화하여 우수한 성능을 나타내지만, $\Delta G < 0$을 갖는 시스템들은 블루 인광물질 같은 고 에너지 삼중항 방사체들에 대해 사용될 수 있다.

TPD의 $Ir(ppy)_3$와 유사하게, 호스트로부터 게스트까지의 삼중항 확산은 Alq_w의 PtOEP에 대해 관측된다. Alq_3의 여기자 이송의 과도 분석으로부터, 이송이 전하 이송고 유사한 움직임으로 분산될 것 같다. 그럼에도 불구하고, 비분산 시스템으로서 그것에 접근시, $D_r = (8\pm5)X10^{-8}$ $cm^{2/5}$ 의 확산 계수 및 r=(25±15)μs의 삼중항 수명을 얻을 수 있다.

[표 2]

전기인광성 양자 효율 및 물질 결합체 범위의 여러 특성.

게스트 (수명)	호스트	ΔG (± 0.1 eV)	호스트 수명	방사 수명 (μs)	게스트 상의 트랩핑	EL 양자효율
(110 ± 10 μs)	CBP	-0.7	>1 s	80 ± 5		6%
	$Ir(ppy)_3$	-0.5	<0.1 μs	80 ± 5	?	3%
	TPD	-0.4	200 ±50 μs	80 ± 5	Yes	3%
	Alq_3	-0.1	25± 15 μs	40± 5	No	3%
$Ir(ppy)_3$ (0.8 ± 0.1 μs)	CBP	-0.2	>1 s	0.4± 0.50	Yes	8%
	TPD	+0.1	200±50 μs	15± 2	No	3%
	Alq_3	+0.4	25± 15 μs	<0.1	?	<0.1%

녹색 인광성 물질 $Ir(ppy)_3$ 을 채용하는 모든 게스트-호스트 시스템들은 인광성 게스트에 약한 삼중항 한정을 나타낸다, 즉, △G 0. 실제로, $Ir(ppy)_3$ 로부터 CBP까지의 역 이송은 발광 효율의 일부 손실 및 0.8 내지 0.4μs의 인광성 수명의 감소에 대해 확실히 책임이 있다. 이것에도 불구하고, 다수의 여기자들이 전하 트래핑에 이어지는 $Ir(ppy)_3$ 에 직접 형성되기 때문에, 8%의 외부 양자 효율이 CBP [4] 에 도핑된 $Ir(ppy)_3$ 로부터 얻어졌다. 특히, CBP의 깊은 HOMO 레벨은 인광성 게스트에 홀 트래핑을 자극하는 것이 나타난다. 개선의 여지가 있지만, 인광성 효율의 적어도 부가적인 배가가 우측 호스트 물질이 주어진다면 가능해야한다.

임의의 상기 층들 및 물질들에 대한 증착 기술은 당업계에 잘 공지되어 있다. 예를 들어, OLED 층들을 증착하는 대표적인 방법은 폴리머 LED가 사용되는 경 우 열증착 또는 스핀 코팅에 의한 것이고; 금속층들을 증착하는 대표적인 방법은 열 또는 전자빔 증착에 의한 것이며; 인듐 주석 산화물을 증착하는 대표적인 방법은 전자빔 증착 또는 스퍼터링에 의한 것이다.

본 발명은 또한 안정적이고, 효율적이며, 고 휘도, 단색, 다색, 또는 천연색, 임의 크기의 플랫 패널 디스플레이를 제공하기 위하여 사용될 수 있다. 그런 디스플레이들에 생성된 이미지들은 개별적인 OLED들의 크기에 따라 임의의 해상도의 천연색 텍스트 또는 일러스트레이션이 될 수 있다. 본 발명의 디스플레이 장치들은 그래서 광고등과 신호등, 컴퓨터 모니터, 전화기 같은 통신장치, 텔레비젼, 광 면적 벽 스크린, 및 경기장 스크린을 포함하는 매우 다양한 응용들에 적합하다. 본문에 기술된 구조들은, 예를 들어, 광 방사 장치내 다수의 픽셀들 또는 단일 픽셀의 플랫 패널 백라이트 장치의 일부로 포함된다. 더욱이, 본문에 기술된 구조들은 레이저 장치의 일부로서 사용될 수 있다. 일반적으로 OLED들과 그리고 특히 통상적인 무기 LED들에 관련하여 비교될 때, 인광성-기반 OLED들에 대해 가능한 매우 고 발광 효율 때문에, 본 발명의 인광성-기반 OLED들은 또한 조명 응용들을 위한 광원으로 사용될 수 있다. 그러한 광원들은 특정 유형의 조명 응용물들을 위해 통상적인 백열등 또는 형광등을 대체할 수 있다. 그러한 인광-기반 OLED들은 예를 들어, 소정 색상의 조명을 발생시키는 큰 평면 광원에 사용될 수 있다.

호스트 물질이 전자 이송체인 경우, 그것은 전자 이송층(ETL)으로 사용되고 도18(a)의 구조에 채용된다. 호스트 물질들이 사용되면, Alq_3 , 및 BCP 필름들이 ETL 로서 작용할 수 있고; 나머지 물질들은 우세한 홀 컨덕터들이며 홀 이송층(HTL)으로 사용될 수 있다. 이런 물질들에 대해, 광폭 에너지 갭(wide-energy-gap) 볼(bole) 및 여기자-차단 물질은 HTL 내에 여기(excitation)를 포함할 필요가 있다. 이런 목적을 위해, 도18(b)에 도시된 구조에 BCP를 사용했다. BCP는 전자들을 전도시키지만 홀들이 ETL에 주입되는 것은 차단한다.

장치들은 고 진공(≈ 10^{-6} Torr)하에서 소스 물질들의 열 증착을 통해 제조되었다. 연속적인 증착에서, 홀 이송 물질은 ITO로 코팅된 예비세정된 유리 기판상에 증착되었다. 이것 후에 호스트 물질의 증착이 이루어졌다. 호스트가 또한 HTL이었기 때문에, 120 Å 두께 BCP 차단 층이 채용되었다. 모든 장치들이 1000 Å 두께 20:1 Mg:Ag 음극으로부터 방사 영역을 분리하기 위해 Alq_3 ETL을 채용해서, 금속 음극에 의해 생성된 미세공동내에 보다 알맞게 발광 영역을 위치시켰다. 장치들은 Mg-Ag 음극을 산화로부터 보호하기 위해 Ag의 500 Å 두께층을 증착시킴으로써 완성되었다. 금속 증착은 1mm 직경 개구들의 배열을 갖는 새도우 마스크에 의해 구획된다.

일시 측정은 실험하에서 장치에 협소(200ns) 전압 펄스를 인가하고 스트리크 카메라(streak camera)로의 방사를 결합하여 얻어진다. 이런 펄스 폭은 인광물질의 방사 속도 이하이고, 50Ω 부하에 대해 및 통상적인 1nF의 캐패시턴스가 50ns인 OLED의 충전시간 이상이 되도록 선택된다. 일부 경우에 있어, 샘플이 전기 펄스에 이어지는 10V 역방향 바이어스 하에 위치된다. 외부 EL 양자 효율 측정은 검정용 실리콘 광검출기의 표면상으로 완성된 OLED를 직접 위치시켜 순방향(보는 방향)으로 방사된 모든 광자들을 포획함으로써 이루어졌다. 모든 측정들은 진공 폐쇄-사이클 냉

동장치에서 이행되는 저온 상태의 측정들을 제외하고는 대기에서 이행되었다.

호스트 물질들, TPD, CBP 및 Alq_3는 인광성이고 경쟁 열 활성화된 비발광 감쇠 처리 때문에 상온에서 적거나 또는 무시해도 좋은 인광을 처리한다. 분자내 경로들에 추가하여, 이러한 비발광 처리(nonradiative process)는 소실 전이(dissipative transition)가 뒤이어서 발생하는 부위를 검출하기 위해 삼중항 확산을 포함한다. 온도를 감소시키는 것은 광자 보조 감쇠 및 삼중항 확산의 속도를 저하시키고 T=10K에서의 TPD, CBP 및 BCP에 대한 인광성 PL 스펙트럼이 도19에 PtOEP 및 $Ir(ppy)_3$의 상온 스펙트럼과 함께 도시되어 있다. 확장된 샘플링 이후에, 상온 인광성 스펙트럼 및 TPD 및 CBP에 대한 수명을 얻는 것이 가능했다. 이런 측정들은 이런 물질들의 삼중항 수명이 상온에서 상대적으로 길기:각각 200±50μs 및 > 1s이기 때문에 가능하다. 실질적으로, 자외선 여기 하에서, 약한 오렌지색 CBP 인광이 상온에서 나안으로 보여진다. 대조적으로, BCP의 삼중항 수명은, 짧은 삼중항 수명이 물리적 또는 화학적 결함에 대한 에너지 이송을 통해 지배될수 있지만, 온도가 10K에서 1s 로부터 상온에서 < 10μs 까지 증가함에 따라 빠르게 감소된다.

어떤 인광도 10K의 낮은 온도에서도 Alq_3로부터 관측되지 않았다. 하이드록시퀴놀린 착화물(hydroxyquinoline complexes)의 연구에서, 볼라디니 (Ballardini)등은 Pb, Bi, Rh, Ir, 및 Pt로서 하이드록시퀴놀린 착화물의 인광성 스펙트럼을 관측할 수 있었지만, Alq_3로부터 인광성 방사를 관측하는데 유사하게 성공하지 못했다. 이런 후자의 물질들은 590-650nm의 삼중항 방사를 모두 보였고, Alq_3의 삼중항 에너지가 이런 범위내에 또한 있는 확실하진 않지만, 도19의 다른 호스트 물질들의 스펙트럼으로부터 크게 적색편이(red-shifted) 된다.

도20에, 네개의 전기인광성 물질 시스템의 과도 응답들이 도시되어 있다. 도20(a)의 장치는 600 Å 두께 Alq_3 확산층 및 Alq_3에 도핑된 8% PtOEP(8% PtOEP:Alq_3)의 인광성 감지층으로 구성되어 있다. PtOEP:Alq_3 과도현상은 Alq_3의 삼중항 확산때문에 지연된 인광을 확실하게 보여주고 또한 역방향 바이어스가 빈 트랩들에 인가될 때 최소 변화를 보여준다. 그러나, 도20(b)에서, 8% PtLOEP:CEP 방사층을 사용하는 유사한 구조가 역방향 바이어스가 인가될 때 지연된 인광을 보여주는데 실패함을 관측할 수 있다. 역방향 바이어스가 없으면, 감쇠 수명이 400 Å 두께 확산층을 가로지르는 전자들의 이송 때문에 증가된다, 도20(d)참고. 여기서, 관측된 $Ir(ppy)_3$의 수명은 1μs의 그 고유 발광 감쇠보다 크게 길어진 15μs이다. TPD의 $Ir(ppy)_3$ 내지 $Ir(ppy)_3$의 전하 트래핑의 명백한 부재와 함께 주어지는 것은 $Ir(ppy)_3$ 인광의 속도 제한 단계이다.

모든 시스템들은 역방향 바이어스의 부재시 지연된 인광을 나타내지만; 단지 (a)PtOEP:Alq_3 및 (d)$Ir(ppy)_3$=TPD는 강한 음 바이어스의 존재시에 지연된 인광을 나타낸다. 그러므로, 삼중항 에너지 이송이 이들 시스템에 존재하지만 다른 시스템들, (b)PtOEP:CBP 및 (c)$Ir(ppy)_3$:CBP는 인광성 분자상에 직접접인 여기자 형성 및 전하 트래핑에 의해 좌우되며, CBP의 깊은 HOMO 레벨은 호스트로서 그것이 사용될 때 게스트상에 홀 트래핑을 만든다. 본문에 그 전체가 참고로 인용되는, 엠. 에이. 발도 및 에스. 알. 포레스트의, 물리학 리뷰 B, 62권, no. 16(2000)의 *Transient analysis of organic electrophosphoresence:I Transient analysis of triplet energy transfer* 로 명칭된 논설의 Sec. VII에서, OLED들의 매우 고효율의 인광성 방사를 발생시키기 위한 수단으로 트래핑 및 에너지 전송의 상대적인 장점을 논의 한다. 이것의 나머지 및 이하 섹션에서, 에너지 전송을 나타내는 이런 시스템들:그중에서도 PtOEP: Alq_3 및 $Ir(ppy)_3$:TPD에 집중한다.

도20(d)에서, $Ir(ppy)_3$:TPD의 지연 인광의 피크는 여기 이후에 100μs 동안 발생한다. 여기자 형성 계면을 발광 지대로부터 분리하는 층이 없는 $Ir(ppy)_3$:TPD 장치를 시험하는 경우, 지연된 인광이 부재하고 전기 여기 이후 관측된 수명이 15±2μs임을 발견한다(도21(a)참고). 일부 TPD 형광을 포함하는 초기 피크를 제외하면, 감쇠가 단일지수함수적(monoexponential)이고 완전히 $Ir(ppy)_3$ 방사로 구성된다. 10%$Ir(ppy)_3$:TPD의 PL 감쇠는 초기 피크가 EL 감쇠에서 발견되는 것 이상인 것과 달리 길게 생존하며 TPD로부터 아무런 방사도 관측되지 않는다.

도 20(d), 21(a), 및 21(b)의 데이타는 단지 1 μs 인 $Ir(ppy)_3$의 자연 인광 수명과 비교되어야 한다. TPD 및 $Ir(ppy)_3$의 수명과 상대적인 인광 스펙트라로부터 기대되는 것처럼, 이들 데이타들은 TPD 분자에 연장된 기간동안 머무르는 삼중체에 의해서 설명될 수 있다. 순(forward)전환(k_F)속도는 느리며(~15μs), TPD 에서 $Ir(ppy)_3$의 인광 수명을 지배한다. 관측된 15 μs $Ir(ppy)_3$ EL 붕괴가 또한 PL 응답에서 관측되기 때문에, 광여기 후 TPD 에서 충분한 수의 삼중항이 존재하여야 한다. 즉 $k_R \gg k_F$. TPD 에서 $Ir(ppy)_3$의 EL 양자 효율은 η-3% 이며, 이는 삼중항이 인에 연장된 기간동안 머무는 것이 에너지적으로 바람직하지 않다해도 효율적인 전자인광이 가능하다는 증거를 제공한다.

도 20 에서는, 4 개의 전형적인 인광 게스트-호스트 시스템의 순간 응답이 도시된다. PtOEP 과도현상이 λ = 650 ± 10 nm 에서 기록되었으며, $Ir(ppy)_3$ 과도현상이 λ = 530 ± 30 nm 에서 기록되었다. 순간 붕괴에서 초기피크들은 그들이 단일항 엑시톤(exciton)의 형성을 기록하는 관심 파장에서의 호스트 인광이다. 삼중항 에너지 전이는 (a)에서 PtOEP:Alq_3에 의해서 나타난다. 이러한 과도현상들은 Alq3 에서 삼중항 확산에 기인한 강력한 지연된 인광을 나타내며, 또한 역 방향 바이어스가 빈 트랩에 적용될 때 최소한의 변화를 보여준다. 이 장치는 600-A-두께 Alq_3 확산층과 Alq_3에서 8 % PtOEP 의 인광 감지층(sensing layer)을 가진다. 그러 나, (b)에서, PtOEP 상의 전하 트랩핑(tr

apping)이 충분하다는 것을 가르키며, 역방향 바이어스가 적용될 때, PtOEP:CBP가 지연된 인광을 보여주는데 실패하는 것이 관측된다. 이 장치는 400-A-두께 CBP 층을 가지며, CBP 에서 8 % PtOEP 의 인광 감지층을 가진다. 유사하게, (c)에서 Ir(ppy) $_3$:CPB 의 순간 응답은 또한 Ir(ppy) $_3$ 에의 전하 트랩핑을 나타낸다. 이 장치는 500-A-두께 CBP 층을 가지며, CBP 에서 6 % Ir(ppy) $_3$ 의 인광 감지층을 가진다. Ir(ppy) $_3$ 로의 에너지 전이가 Ir(ppy) $_3$:tpd(d) 에서 관측된다. 여기서 Ir(ppy) $_3$ 의 관측된 수명은 1 μs 의 자연적인 복사 수명보다 충분히 긴 15 μs이다. TPD 에서 Ir(ppy) $_3$ 에 트랩핑하는 전하의 명백한 부재를 함께 고려한다면, 이러한 긴 수명은 TPD 로부터 Ir(ppy) $_3$ 로의 에너지 전이가 Ir(ppy) $_3$ 인광에서의 율속단계임을 가르킨다. 이 장치는 200-A-두께 TPD 층을 가지며, TPD 에서 6 % Ir(ppy) $_3$ 의 인광 감지층을 가진다. 각각의 순간 측정의 강도가 임의적임을 주목하라.

도 21 은 (a) TPD 에서 8 % Ir(ppy) $_3$ 의 전자발광 응답을 보여준다. 장치는 확산층을 함유하지 않고, Ir(ppy) $_3$ TPD 의 수명(15 μs)이 Ir(ppy) $_3$ 의 자연적인 복상 수명(~ 1μs) 보다 유의하게 길다. 응답에서 초기 피크는 T = 292 K 및 T= 200 K 로부터의 인광에 주로 기인한다. 저온에서 수명이 증가하고, 열적으로 활성화된 공정과 일치한다. 그러나, EL 응답과는 달리, 광발광 응답에서 초기 과도현상은 전적 으로 광여기된 Ir(ppy) $_3$ 로부터의 방출로 이루어진다.

도 22 는 (a) 200 λ, (b) 400 λ, (c) 600 λ 및 (d) 300 Å 의 확산거리에 대해 650 nm 에서 기록된 Alq3 에서 PtOEP 에 대한 정규화된, 인광 과도현상을 보여준다. 또한 확산계수가 D = (8±5)x10 μs cm ^{2} / $_5$, 그리고 Alq $_3$ 에서 여기자 수명이 r=25 ± 15μs 로 주어진 삼중항의 비분산적 확산에 기초하여 계산된 과도 현상(부드러운 곡선)을 보여준다.

도 23 은 (a) 200 Å, (b) 400 Å, (c) 600 Å 및 (d) 800 Å(점들) 확산거리에 대한 인광 영역에서의 여기자 전류 투사를 보여준다. 전류는 도 22 에서의 트레이스(trace)들로부터 PtOEP의 인광 붕괴를 풀어냄으로서 계산될 수 있다. 여기자 형성 농도가 L-120 Å(Ref.21)의 특징적 거리를 가지는 HTL/ETL 계면으로부터의 거리와 함께 지수적으로 감소한다고 가정하면서, 비분산 행동을 가정하면, 가장 좋은 맞춤이 또한 나타난다. 도 22 에서의 부드러운 곡선은 이들을 PtOEP 인광 붕괴와 얽힘으로서 계산된다.

앞의 작업들은 Alq $_3$ 에서 삼중항의 존재를 보여주며, 도 22 및 도 23 에서 시간과 거리의 함수로서 확산하는 삼중항의 행동을 연구한다. 8 % PtOEP:Alq3 로 이루어진 층들이 전자인광을 통해서 삼중항을 추적하기 위해서 사용되지만; 그러나 이 연구에서 성장된 다른 장치들과 비교하여, 여기서 우리는 Alq $_3$ 간격판 층의 두께를 변화시키고, 인광 붕괴 과도현상에서 변화를 관측한다. 도 22 는 λ=650 nm 에 서 (a) 200Å, (b)400 Å, (c)600 Å 및 (d)800 Å 두께의 간격판층을 가진 OLED 에 대한 PtOEP 인광의 정규화된 과도현상 응답을 보여준다. 모든 트레이스(trace)들은 역 방향 바이어스하에서 지연된 인광을 나타내며, 삼중항 확산의 존재를 나타낸다.

이들 지연된 응답들은 인광 감지층에서 삼중합 도착 속도의 PtOEP 의 인광 붕괴와의 얽힘으로 이해될 수 있다. 관측된 붕괴로부터 PtOEP 의 인광 수명을 풀어냄으로서, 각 장치의 인광 감지층으로 진입하는 삼중항 여기자 전류를 추출할 수 있다. 여기자 전류는 초기 형광 파형(spike)을 제거하고, 부드럽게 한후, PtOEP의 형광 붕괴를 풀어냄으로서 도 22 의 데이타로부터 계산된다.

도 23 에서 데이타 점들에 의해서 보여지는 삼중항-여기자 전류는, 확산 방정식에 의해서 맞추어질 수 있다.

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\psi}{\tau} + D\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (8)$$

도 23 의 실선에 의해서 보여지는 것처럼, 맞춤은 Alq $_3$ 삼중항의 수명 그리고 또한 그들의 확산계수(Dr)에 대한 값을 얻기 위해서 사용된다. 마지막으로, 대조로서, 예측된 여기자 전류는 PtOEP 인광 붕괴와 다시감시고, 도 22 의 측정된 과도현상(실선)과 비교된다. 이러한 맞춤을 위해서, 우리는 여기자 생성 영역이 각 장치에 있어서 동일하고, 여기자 농도가 L~120 Å 의 특징적 거리를 가지는 HTL 계면으로부터의 거리와 함께 지수적으로 감소한다는 것을 가정한다. 풀리는 여기자 전류에서 r~0 에서 관측되는 파형(spike)은 인광 영역내에서 형성되는 과량 삼중항에 기인하며, 잔류 전하 트랩핑의 존재를 가르킬 수 있다.

도 22 와 도 23 으로부터, 우리는 단순한 이론이 관측된 PtOEP:Alq $_3$ 시스템의 과도 붕괴에 대한 적절한 어림잡음을 제공한다는 것을 발견한다. 그럼에도 불구하고, D r 의 단독 값이 주어지면, 인광 과도현상에서의 초기의 급격한 증가와 또한 이들의 긴 꼬리를 재생하는 것은 불가능하다. 그래서, 전하 이송과 유사하게, 데이타는 분산적 여기자 전송에 대한 증거를 제공하며, 이는 여기자 트랩의 존재 또는 무정형 Alq $_3$ 필름내에서 분자 형상에서의 변화로부터 야기되는 확산 계수의 분산에 기인한다.

데이타는 두개의 체제로 포함된다: 짧은 확산 거리에 대해서, Dr 는 관측된 여기자 전류를 결정하며, 긴 거리에서는 전류는 여기자 수명 r 에 의해서 제한을 받는다. 200 Å 또는 400 Å의 간격판(spacer)층 두께를 가지는 장치에 대한

맞춤(pit)으로부터, Dr (8 200 또는 400 Å±5)x10 $^{-8}$ cm $^{2/5}$ 을 얻었고, 600- 및 800-Å 장치에 대한 맞추므로부터, 확산 거리 Ld = 140 ±90 Å 를 얻기위해서 함께 고려되는 r=25 ±15 μs 의 여기자 수명을 얻는다. 이것은 앞서 ^{2} J = 6.5 mA/cm ^{2} 에서 계산된 길이보다 작지만, 그러나, 200 m 여기 펄스동안에 가해진 전류 밀도는 충분히 높다(J~2500 mA/cm ^{2}). 고 인젝션 준위에서 증가된 삼중항-삼중항 폐지와 삼중함-전하 운반 소멸은 확산 거리에서의 관측되는 감소를 야기한다.

앞에서, 단일항 여기자 확산 계수는 Alq_3 에서 Ds =(1.2±0.8)X10 $^{-5}$ cm $^{2/5}$ (Ref.22)및 Ds= 2.6 X 10 $^{-4}$ cm $^{2/5}$ (Ref.23)으로 측정되었다. 삼중항의 확산계수는 전형적으로 단일항보다 낮은데 이는 공여와 수용 전이가 비허가되기 때문이다.

발명의 다른 구체예는 게스트 물질의 최저 삼중항 여기 상태와 상응하는 게스트 물질의 진정 상태 사이의 에너지 차가 청색광 방출을 위해 약 420 nm - 480 nm 의 상응하는 파장을 가지는 유기 광 방출층을 포함한다.

본 발명의 다른 구체예는 게스트 물질의 최저 삼중항 여기 상태와 상응하는게스트 물질의 진성 상태 사이의 에너지 차이가 아쿠아-청색 광 방출 위한 약 480 nm - 510 nm 의 상응하는 파장을 가지는 유기 광 방출층을 포함한다.

본 발명의 다른 구체예는 호스트 물질이 약 470 nm 에 상응하는 에너지차를 가지는 밴드갭을 가지며, 게스트 물질이 약 450 nm 의 에너지 준위에서 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 유기 광 방출층을 포함한다.

본 발명의 다른 구체예는 복수의 게스트 물질이 호스트물질에 분산되어 있는 유기 광 방출 층을 포함한다.

본 발명에 따라서, 인광 청색 방출에서의 피크는 470 nm 이하의 파장에서 바람직하게 생성되며, 보다 바람직하게는 ~ 450 nm 이다.

당업자는 여기서 기술되고 도시되는 구체예에 대한 다양한 변형을 인식할 수 있다. 그러한 변형들은 본 발명의 정신과 영역에 포함된다고 의도된다. 즉, 발명이 어떤 실시예와 관련하여 상세하게 기술되어 있다 하더라도, 청구항의 정신과 영역에 발명의 다른 실시예가 존재한다는 것이 당업자에 의해서 인식될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

금속-대-리간드(metal-to-ligand) 전하 전이와 π-π * 리간드 상태의 혼합물로부터 실온에서 효과적인 인광 방출을 생산하는 중전이 금속;

적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드가 전자 공여 치환체 및 전자 끌기 치환체 중 적어도 하나에 의해서 치환되고,

비-치환된 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드에 관하여, 전자 공여 치환체 및 전자 끌기 치환체 중 적어도 하나가 방출을 가시 스펙트럼의 청색, 녹색 또는 적색 영역으로 이동시키는,

중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드; 그리고

적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드는 잘 특징된 진동전자 구조를 가지는 방출을 야기시키는,

중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드;

로 이루어진 유기금속 화합물을 포함하는 방출층을 포함하는 유기 발광 장치.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 중 전이 금속은 Os, Ir, Pt 및 Au 로 이루어진 그룹에서 선택되는 유기 발광 장치.

청구항 3.

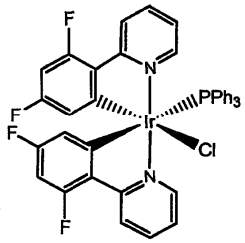
중 전이 금속;

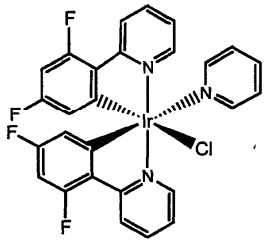
중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드; 및

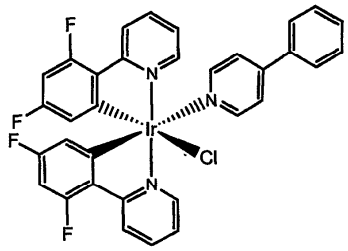
중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드;

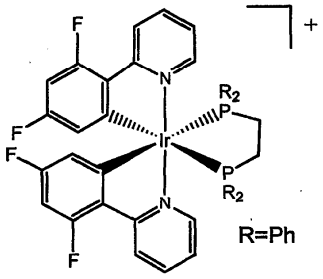
로 이루어진 유기 금속화합물을 포함하는 방사층을 포함하며,

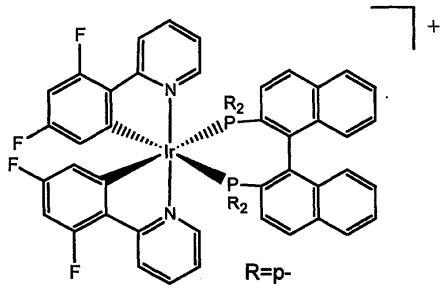
여기서 유기 금속 화합물은 하기로 이루어진 그룹에서 선택되는 식에 의해 표시되는 화학 구조를 가지는 유기 발광 장치:

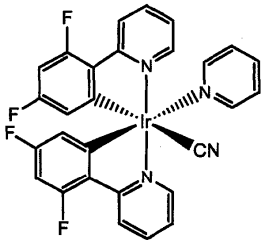


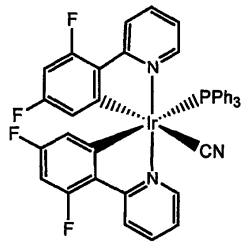


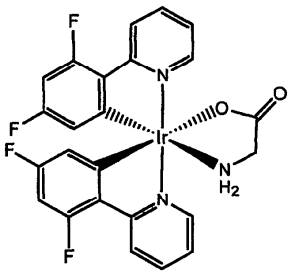


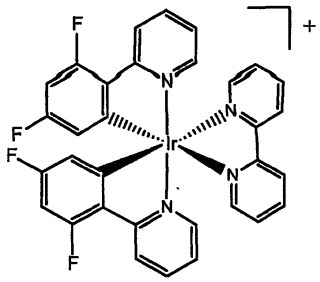


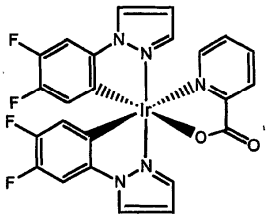

F
N
Ir
F
F
P
R2
P
R2
N
F
R=p-
+

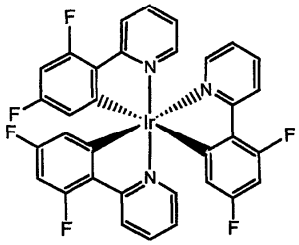

F
N
Ir
F
F
N
CN
N
F

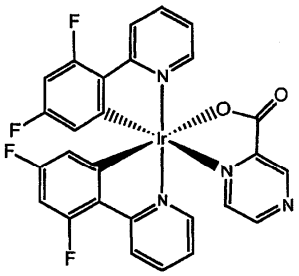

F
N
Ir
F
F
PPh3
CN
N
F

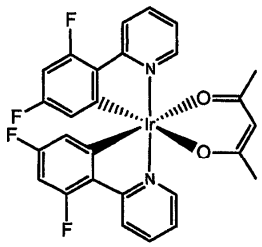

F
N
Ir
F
F
O
O
N
H2
N
F

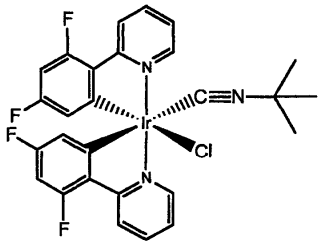

F
N
Ir
F
F
N
N
N
F
+

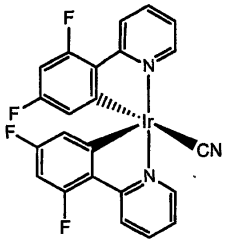

F
N
N
F
F
Ir
N
F
O
O
N
N
F

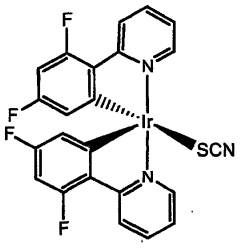


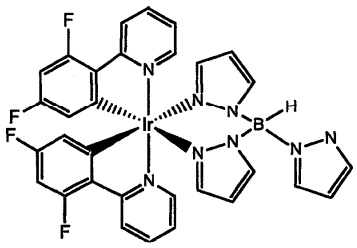
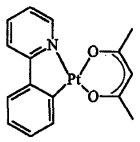
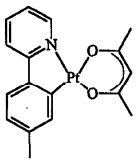
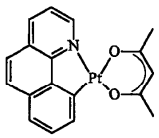
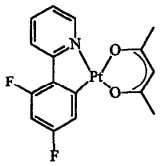
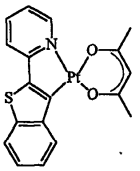
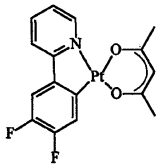
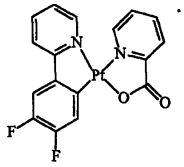










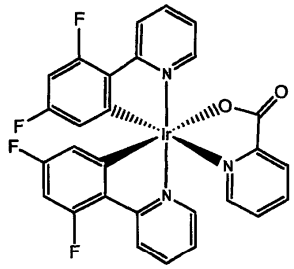
청구항 4.
중 전이 금속;

중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드; 및

중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드;

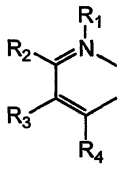
로 이루어진 유기 금속화합물을 포함하는 방사층을 포함하며,

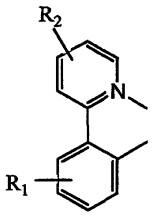
여기서 유기 금속 화합물은 하기 식에 의해 표시되는 화학 구조를 가지는 유기 발광 장치:

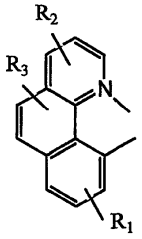


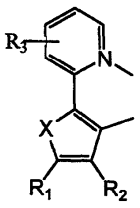
청구항 5.
제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드가

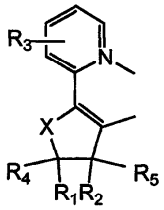
하기로 구성된 그룹으로부터 선택되는 유기 발광 장치:

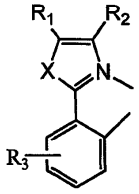


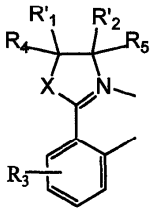


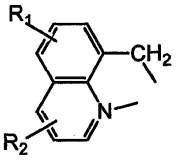


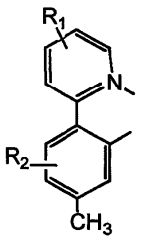


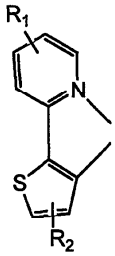


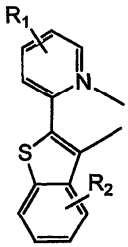


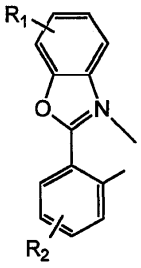


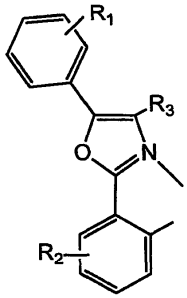


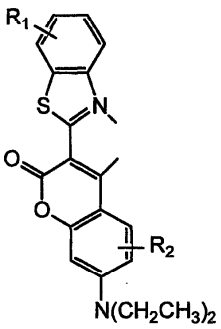


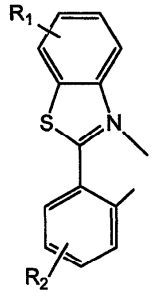


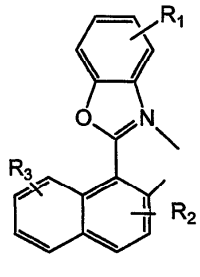


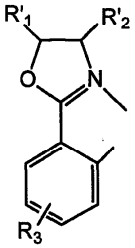


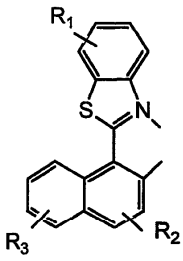
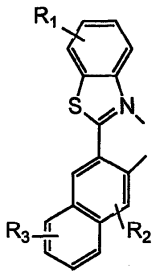
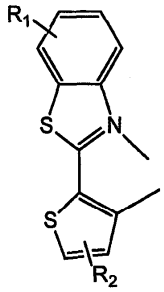


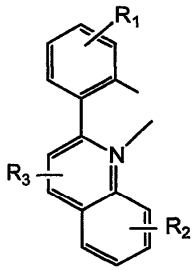









,

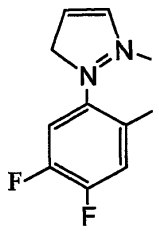
여기서 X = S, O, NR; 그리고

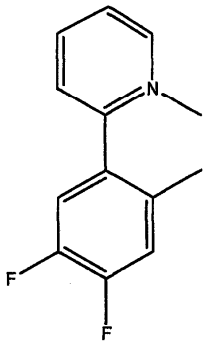
R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 는 독립적으로, 수소, 할로겐, 알킬, 아릴, 또는 아릴렌; 그리고

R'_1 및 R'_2 는, 함께, 아릴일 수 있다.

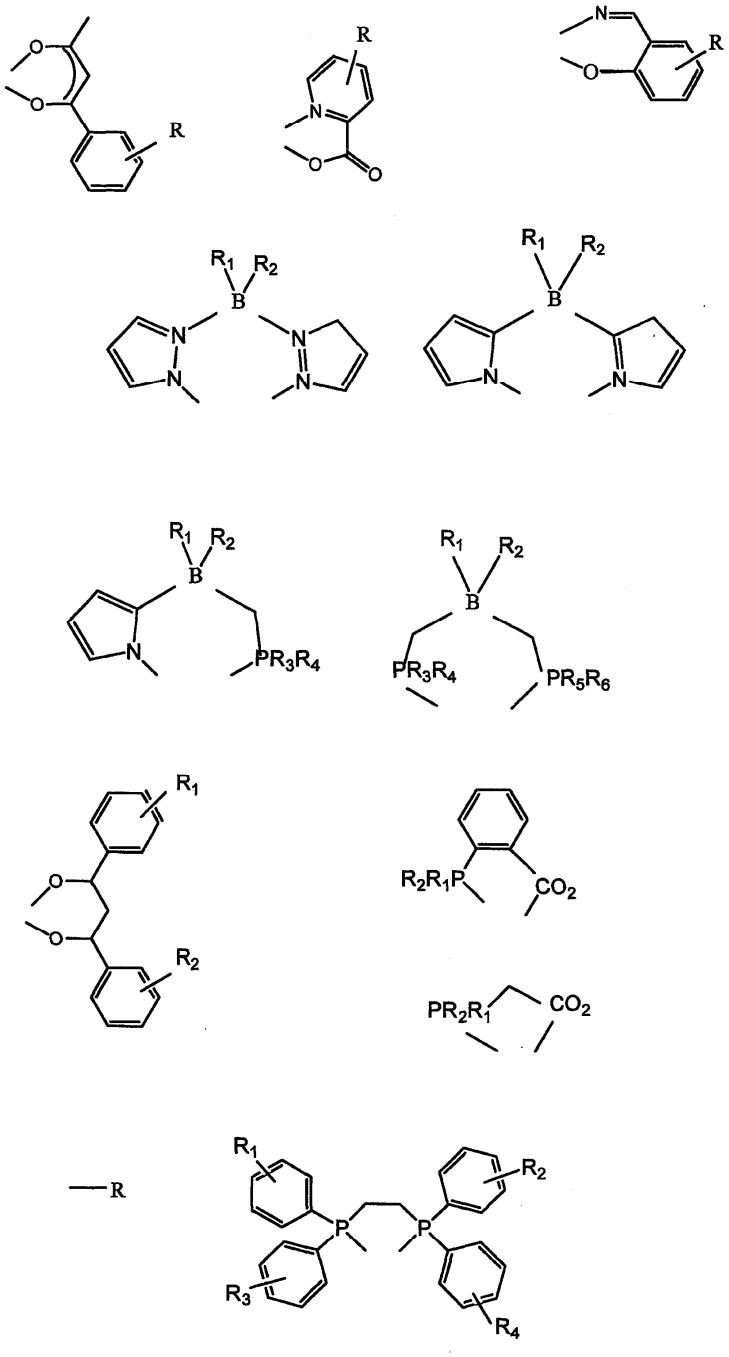
청구항 6.
제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드가

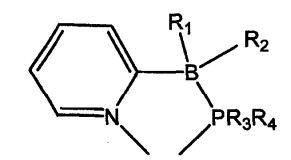
하기로 구성된 그룹에서 선택되는 유기 발광장치:

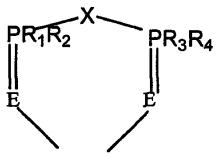



.

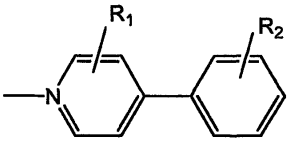
청구항 7.
제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드가 하기로 구성된 그룹에서 선택되는 유기 발광장치:

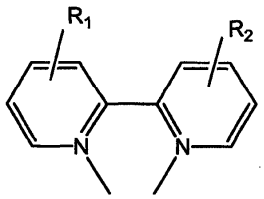


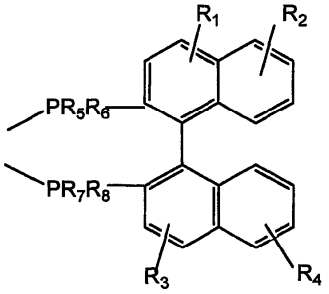


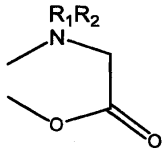


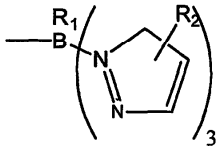
X = CH, N
E = O, S, Se, Te

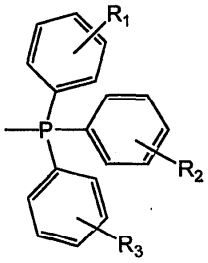




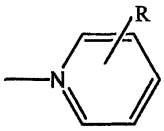






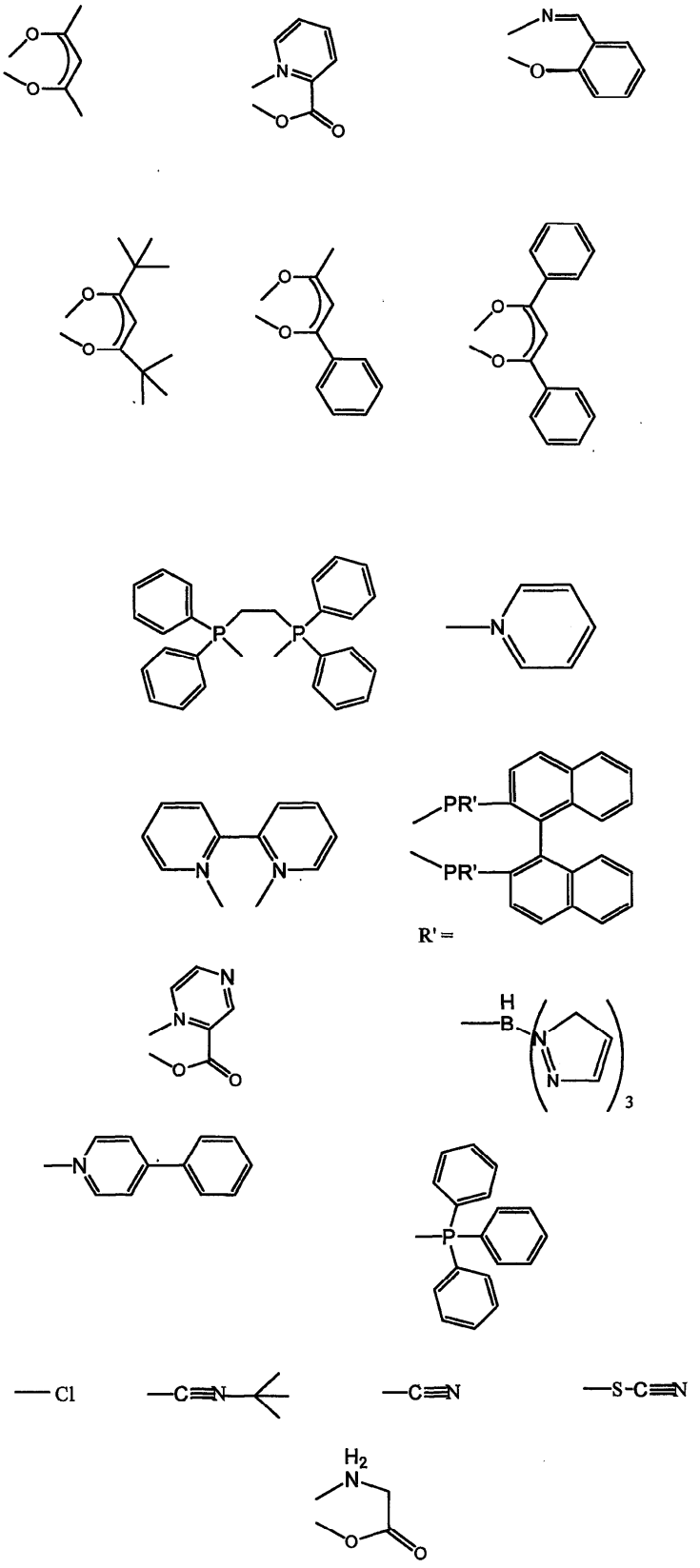


및



여기서 R, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 및 R8 은 독립적으로, 수소, 할로겐, 알킬 또는 아실이다.

청구항 8.
제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드가 하기 그룹으로부터 선택되는 유기 발광장치:

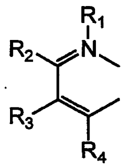
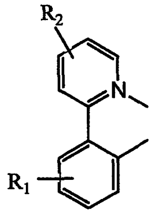
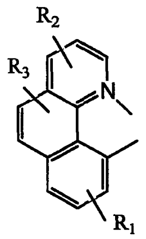
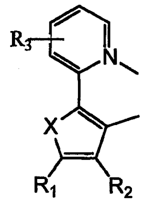
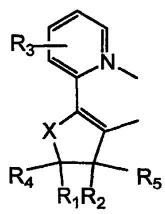
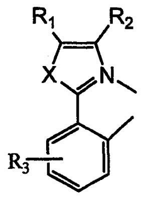
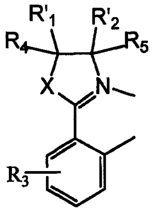
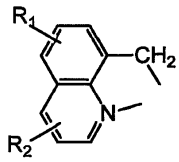
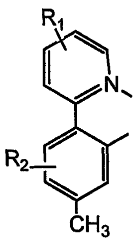
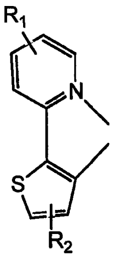
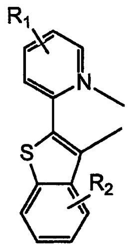
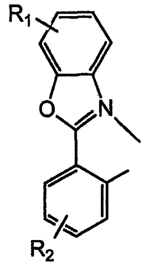
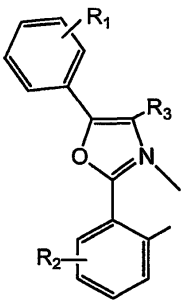
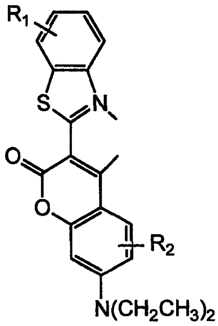
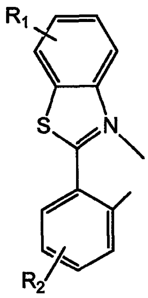
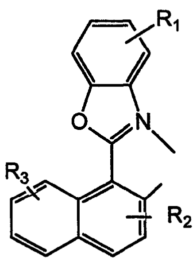
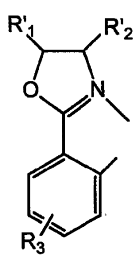


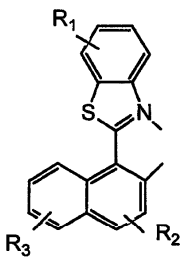
...

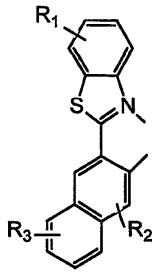
청구항 9.

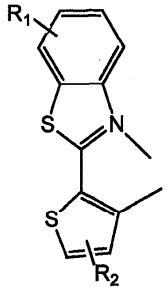
Os, Ir, Pt 및 Au 로 구성된 그룹으로부터 선택되는 중 전이금속;

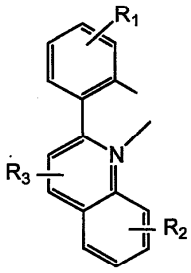
적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드가 하기로 이루어진 그룹에서 선택되며,







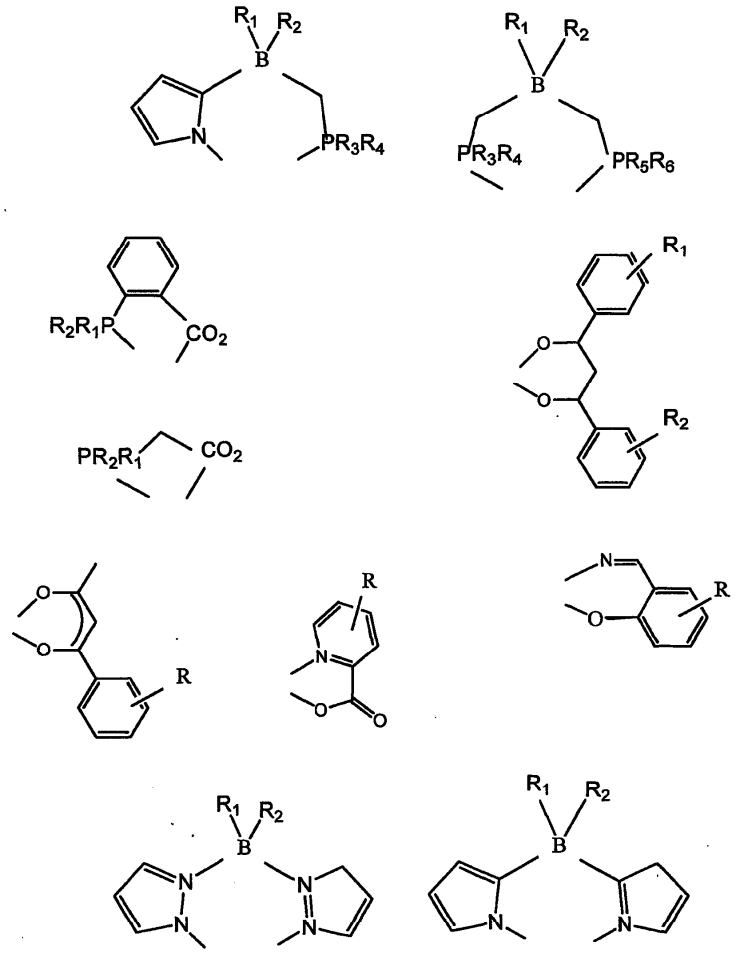


,

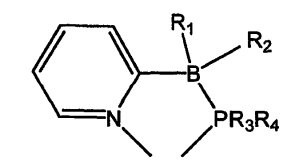
여기서 X = S, O, NR; 그리고 R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 는 독립적으로, 수소, 할로겐, 알킬, 아릴, 또는 아릴렌; 그리고 R'_1 및 R'_2 는, 함께, 아릴인,

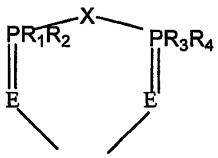
중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드; 그리고,

적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드가 하기로 이루어 진 그룹에서 선택되며,

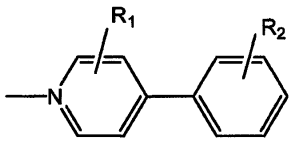


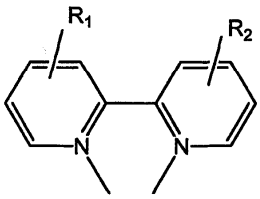
89

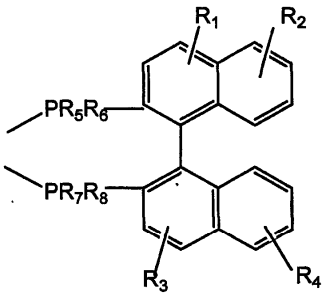


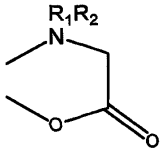


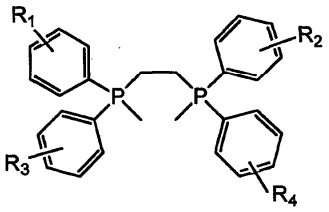
X = CH, N
E = O, S, Se, Te

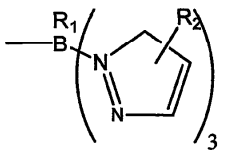


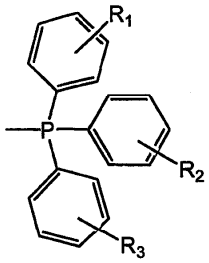




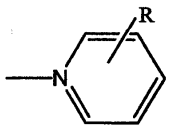








and



여기서 R, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 및 R8 은 독립적으로, 수소, 할로겐, 알킬 또는 아실인,

중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드;

로 이루어진 유기 금속화합물을 포함하는 방출층을 포함하는 유기 발광 장치.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 방출층이

초당 1 이하의 제 1 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 호스트 물질을 더 포함하며;

여기서 유기금속 화합물은 호스트 물질에 분산된 게스트 물질로 존재하며, 유기 금속 화합물은 약 초당 $1x10^{5}$ 보다 큰 복사 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여 기 상태를 가지며, 그리고

여기서 호스트 물질의 최저 삼중항 여기상태의 에너지 준위가 유기 금속 화합물의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위보다 낮은;

유기 발광 장치.

청구항 11.
제 2 항에 있어서, 방출층이

초당 1 이하의 제 1 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 호스트 물질을 더 포함하며;

여기서 유기금속 화합물은 호스트 물질에 분산된 게스트 물질로 존재하며, 유기 금속 화합물은 약 초당 $1x10^{5}$ 보다 큰 복사 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 그리고

여기서 호스트 물질의 최저 삼중항 여기상태의 에너지 준위가 유기 금속 화합물의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위보다 낮은;

유기 발광 장치.

청구항 12.
제 3 항에 있어서, 방출층이

초당 1 이하의 제 1 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 호스트 물질을 더 포함하며;

여기서 유기금속 화합물은 호스트 물질에 분산된 게스트 물질로 존재하며, 유기 금속 화합물은 약 초당 $1x10^{5}$ 보다 큰 복사 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 그리고

여기서 호스트 물질의 최저 삼중항 여기상태의 에너지 준위가 유기 금속 화합물의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위보다 낮은;

유기 발광 장치.

청구항 13.
제 4 항에 있어서, 방출층이

초당 1 이하의 제 1 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 호스트 물질을 더 포함하며;

여기서 유기금속 화합물은 호스트 물질에 분산된 게스트 물질로 존재하며, 유기 금속 화합물은 약 초당 $1x10^{5}$ 보다 큰 복사 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 그리고

여기서 호스트 물질의 최저 삼중항 여기상태의 에너지 준위가 유기 금속 화합물의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위보다 낮은;

유기 발광 장치.

청구항 14.
제 5 항에 있어서, 방출층이

초당 1 이하의 제 1 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 호스트 물질을 더 포함하며;

여기서 유기금속 화합물은 호스트 물질에 분산된 게스트 물질로 존재하며, 유기 금속 화합물은 약 초당 $1x10^{5}$ 보다

큰 복사 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 그리고

여기서 호스트 물질의 최저 삼중항 여기상태의 에너지 준위가 유기 금속 화합물의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위보다 낮은;

유기 발광 장치.

청구항 15.
제 6 항에 있어서, 방출층이

초당 1 이하의 제 1 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 호스트 물질을 더 포함하며;

여기서 유기금속 화합물은 호스트 물질에 분산된 게스트 물질로 존재하며, 유기 금속 화합물은 약 초당 $1x10^{5}$ 보다 큰 복사 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 그리고

여기서 호스트 물질의 최저 삼중항 여기상태의 에너지 준위가 유기 금속 화합물의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위보다 낮은;

유기 발광 장치.

청구항 16.
제 7 항에 있어서, 방출층이

초당 1 이하의 제 1 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 호 스트 물질을 더 포함하며;

여기서 유기금속 화합물은 호스트 물질에 분산된 게스트 물질로 존재하며, 유기 금속 화합물은 약 초당 $1x10^{5}$ 보다 큰 복사 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 그리고

여기서 호스트 물질의 최저 삼중항 여기상태의 에너지 준위가 유기 금속 화합물의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위보다 낮은;

유기 발광 장치.

청구항 17.
제 8 항에 있어서, 방출층이

초당 1 이하의 제 1 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 호스트 물질을 더 포함하며;

여기서 유기금속 화합물은 호스트 물질에 분산된 게스트 물질로 존재하며, 유기 금속 화합물은 약 초당 $1x10^{5}$ 보다 큰 복사 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 그리고

여기서 호스트 물질의 최저 삼중항 여기상태의 에너지 준위가 유기 금속 화합물의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위보다 낮은;

유기 발광 장치.

청구항 18.
제 9 항에 있어서, 방출층이

초당 1 이하의 제 1 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 호스트 물질을 더 포함하며;

여기서 유기금속 화합물은 호스트 물질에 분산된 게스트 물질로 존재하며, 유기 금속 화합물은 약 초당 $1x10^{5}$ 보다 큰 복사 붕괴속도를 가지는 최저 삼중항 여기 상태를 가지며, 그리고

여기서 호스트 물질의 최저 삼중항 여기상태의 에너지 준위가 유기 금속 화합물의 최저 삼중항 여기 상태의 에너지 준위보다 낮은;

유기 발광 장치.

청구항 19.
제 10 항에 있어서, 유기금속 화합물의 최저 삼중항 여기상태와 유기금속화합물의 상응하는 진정 상태 사이의 에너지 차가 청색 광 방출에 상응하는 약 420 nm 에서 480 nm 사이의 파장을 가지는 유기 발광장치.

청구항 20.
제 10 항에 있어서, 유기금속 화합물의 최저 삼중항 여기상태와 유기금속화합물의 상응하는 진정 상태 사이의 에너지 차가 아쿠아-청색 광 방출에 상응하는 약 480 nm 에서 510 nm 사이의 파장을 가지는 유기 발광장치.

청구항 21.
제 10 항에 있어서, 호스트 물질은 약 470 nm 에 상응하는 에너지 차를 가지는 밴드갭(bandgap)을 가지며, 그리고 유기금속 화합물은 약 450 nm 의 에너지 준 위에서 최저 삼중항 여기 상태를 가지는 유기발광 장치.

청구항 22.
제 10 항에 있어서, 호스트 물질은 전자 전송층인 유기발광장치.

청구항 23.
제 10 항에 있어서, 호스트 물질은 일차적으로 홀전송을 통해서 전자를 전도하는 유기발광장치.

청구항 24.
제 10 항에 있어서, 호스트 물질과 유기금속 화합물 붕괴속도의 비는 적어도 약 1:1000 에서 약 5:1000 인 유기발광 장치.

청구항 25.
제 10 항에 있어서, 호스트 물질은 TPD 인 유기발광장치.

청구항 26.
제 10 항에 있어서, 복수의 유기금속 화합물들이 호스트 물질에 분산된 유기발광장치.

청구항 27.
금속-투-리간드 전하 전이와 Π-Π * 리간드 상태의 혼합물로부터 실온에서 효과적인 인광 방출을 생산하는 중전이 금속;

중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드,

여기서 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드가 전자 공여 치환체 및 전자 끌기 치환체 중 적어도 하나에 의해서 치환되고,

여기서 비-치환된 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드에 관하여, 전자 공여 치환체 및 전자 끌기 치환체 중 적어도 하나가 방출을 가시 스펙트럼의 청색, 녹색 또는 적색 영역으로 이동시키며; 그리고

중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드,

여기서 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드는 잘 특징된 진동전자 구조를 가지는 방출을 야기;

를 포함하는 유기금속 화합물.

청구항 28.
제 27 항에 있어서, 중 전이 금속은 Os, Ir, Pt 및 Au 로 이루어진 그룹에서 선택되는 유기 발광 장치.

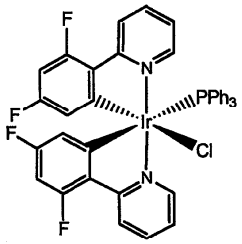
청구항 29.
중 전이 금속;

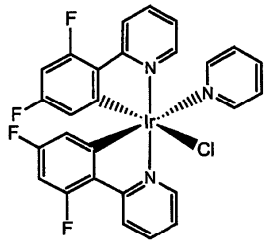
중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드; 그리고

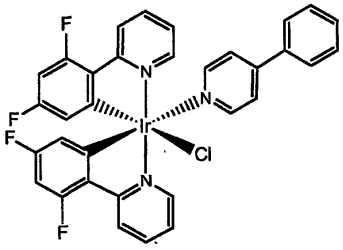
중 전이 금속에 결합된 적어도 하나의 비-모노-음이온, 두자리, 탄소-배위 리간드;

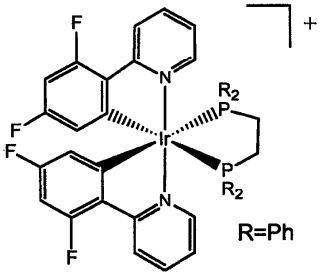
를 포함하며,

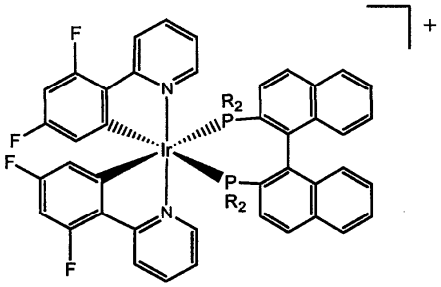
여기서 유기 금속 화합물은 하기로 구성된 그룹에서 선택되는 식에 의해서 표현되는 화학 구조를 가지는 유기 금속화합물:

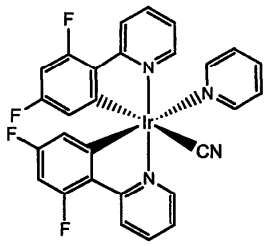


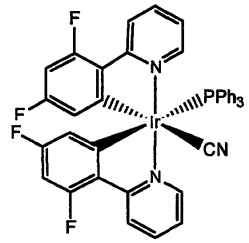


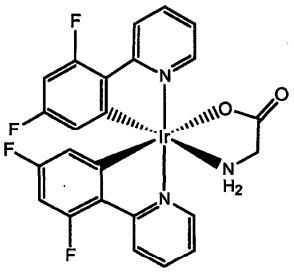


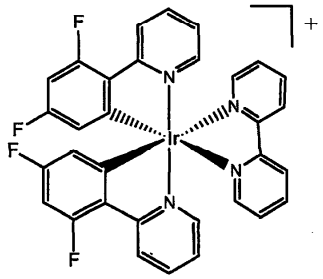


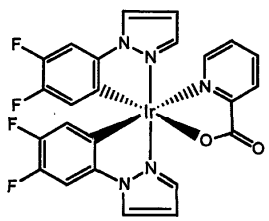


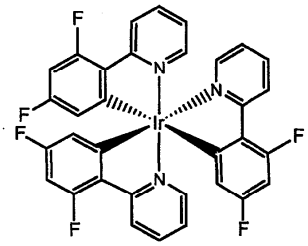


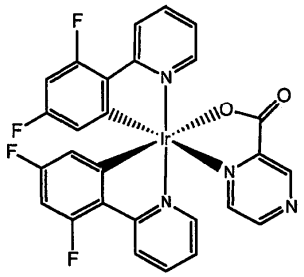


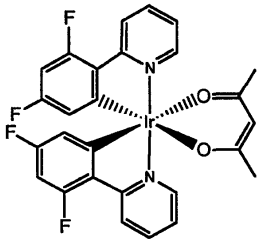


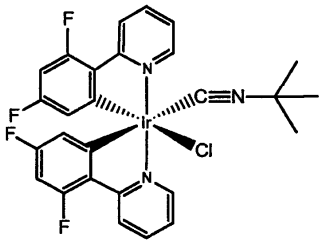


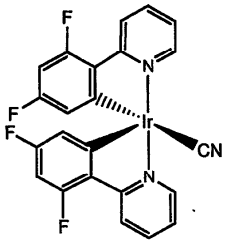


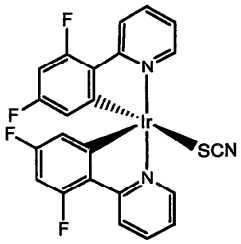


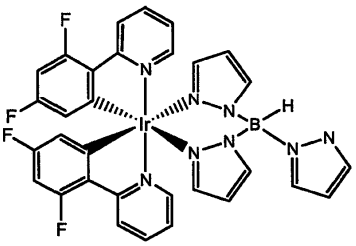


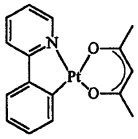


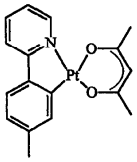


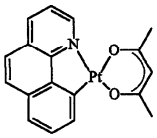


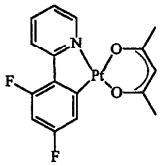


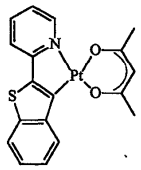


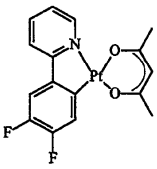


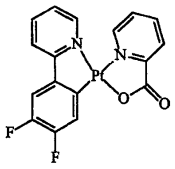






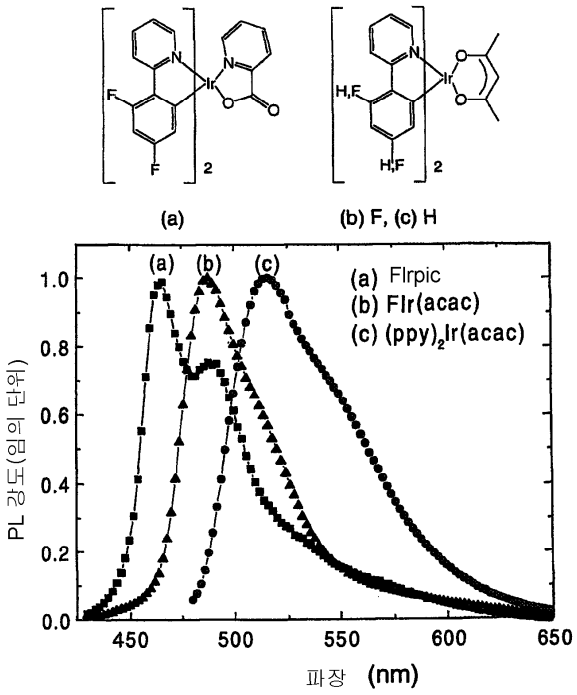




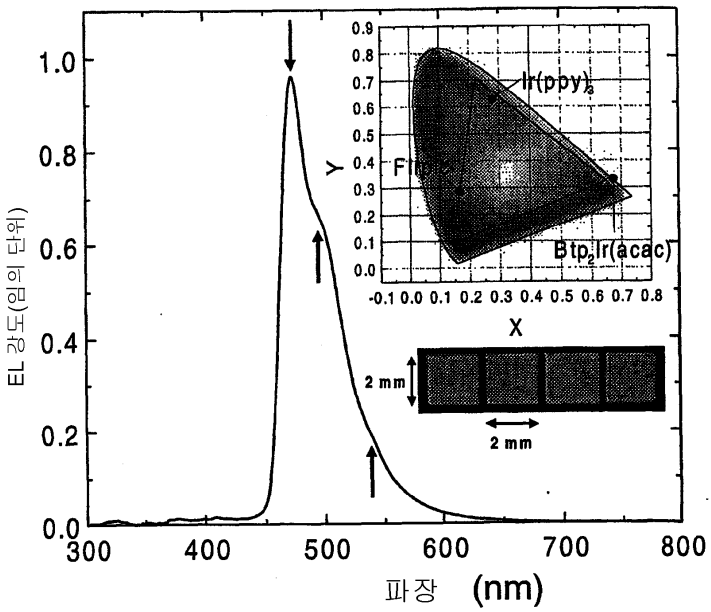


도면

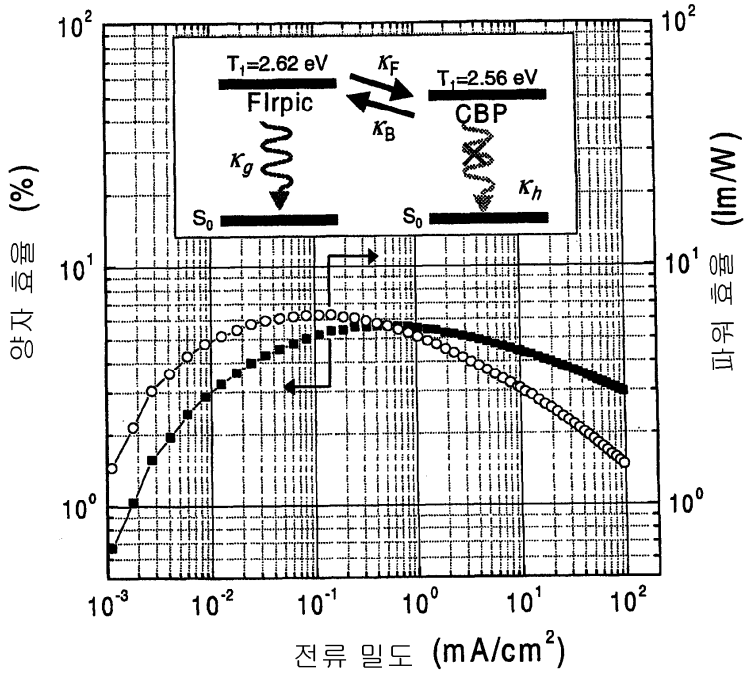
도면1a


(a)
(b) F, (c) H
(a) FIrpic
(b) FIr(acac)
(c) (ppy)2Ir(acac)
PL 강도(임의 단위)
파장 (nm)

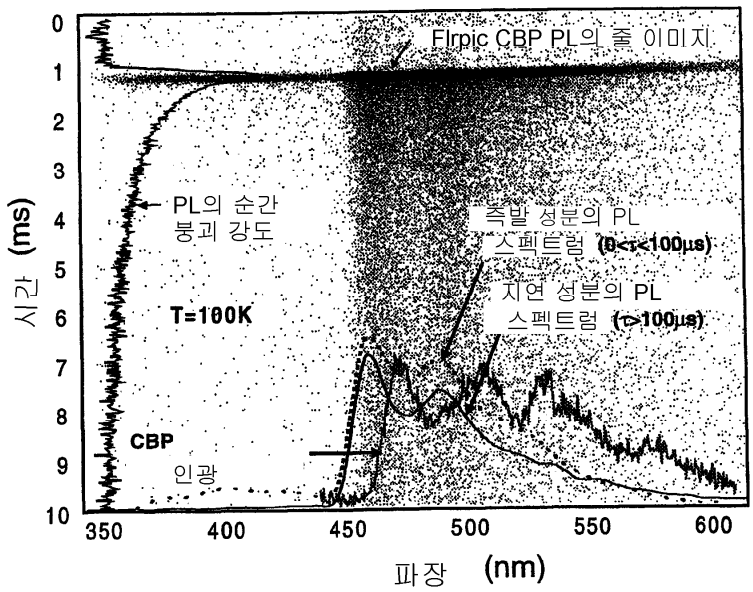
도면1b


Ir(ppy)3
Btp2Ir(acac)
X
Y
2 mm
2 mm
EL 강도(임의 단위)
파장 (nm)

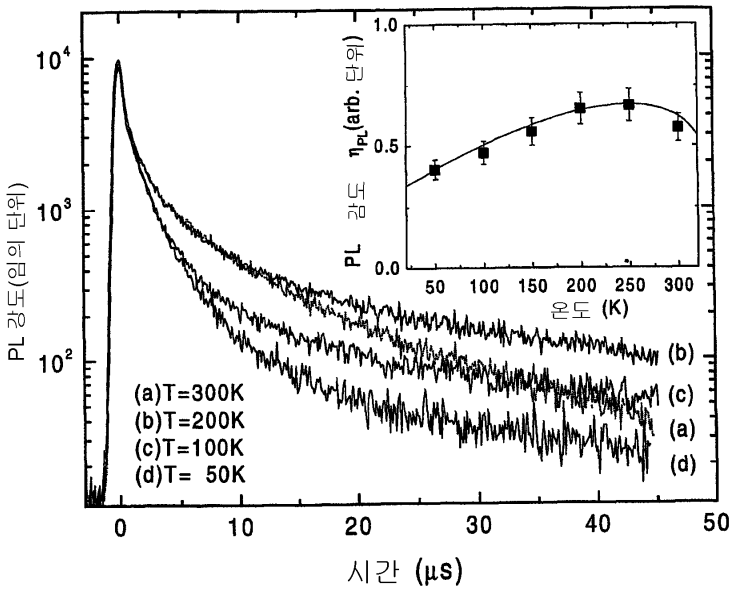
도면2


T1=2.62 eV
FIrpic
T1=2.56 eV
CBP
κF
κB
κg
κh
S0
S0
양자 효율 (%)
파워 효율 (lm/W)
전류 밀도 (mA/cm2)

도면3

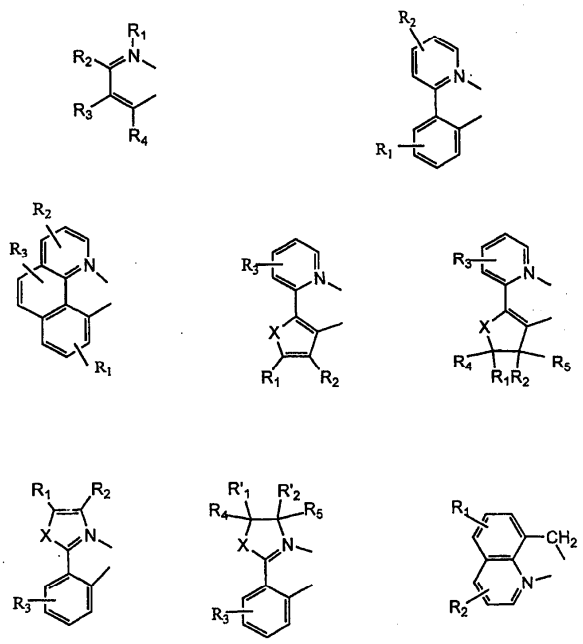

FIrpic CBP PL의 줄 이미지
PL의 순간
붕괴 강도
T=100K
CBP
인광
즉발 성분의 PL
스펙트럼 (0<τ<100μs)
지연 성분의 PL
스펙트럼 (τ>100μs)
시간 (ms)
파장 (nm)

도면4



도면5a

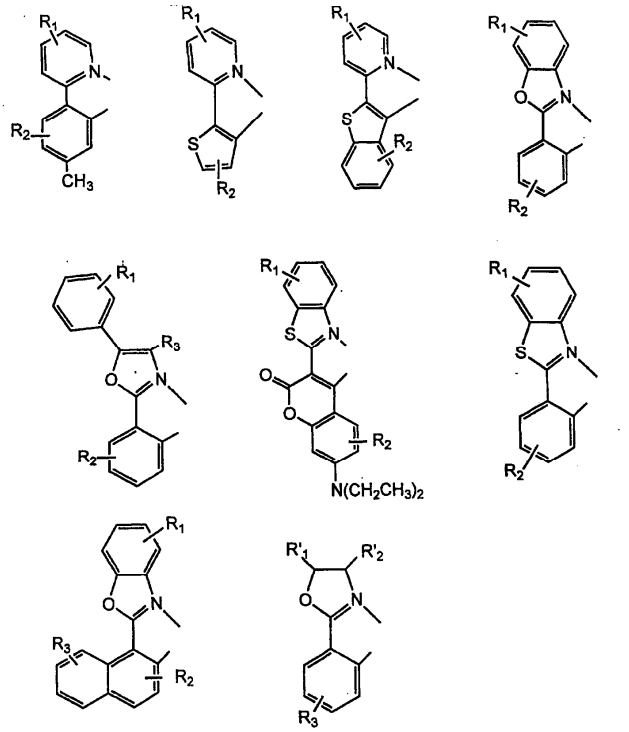
일반 모노-음이온, 두자리, 탄소 배위 리간드들-I



x = S, O, NR; 그리고 R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 들은 독립적으로, 하이드로젠, 할로겐, 알킬, 아릴 또는 아릴렌이며; 그리고 R'_1 및 R'_2 는 함께 아릴일 수 있다.

도면5b

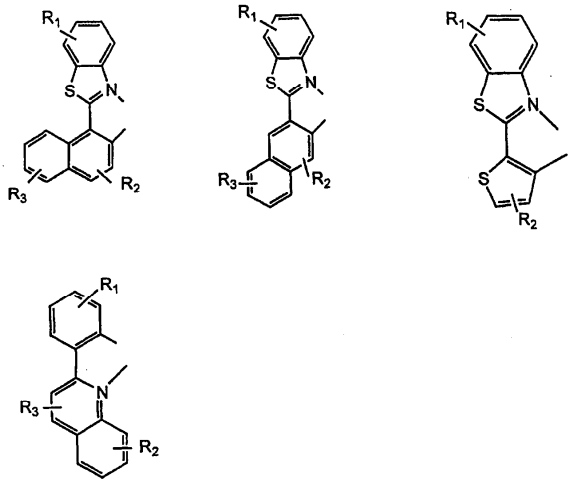
일반 모노-음이온, 두자리, 탄소 배위 리간드들-II



x = S, O, NR; 그리고 R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 들은 독립적으로, 하이드로젠, 할로겐, 알킬, 아릴 또는 아릴렌이며; 그리고 R'_1 및 R'_2 는 함께 아릴일 수 있다.

도면5c

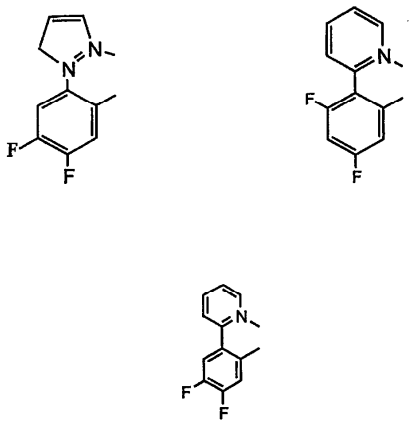
일반 모노-음이온, 두자리, 탄소 배위 리간드들-III



x = S, O, NR; 그리고 R_1, R_2, R_3, R_4 및 R_5 들은 독립적으로, 하이드로젠, 할로겐, 알킬, 아릴 또는 아릴렌이다.

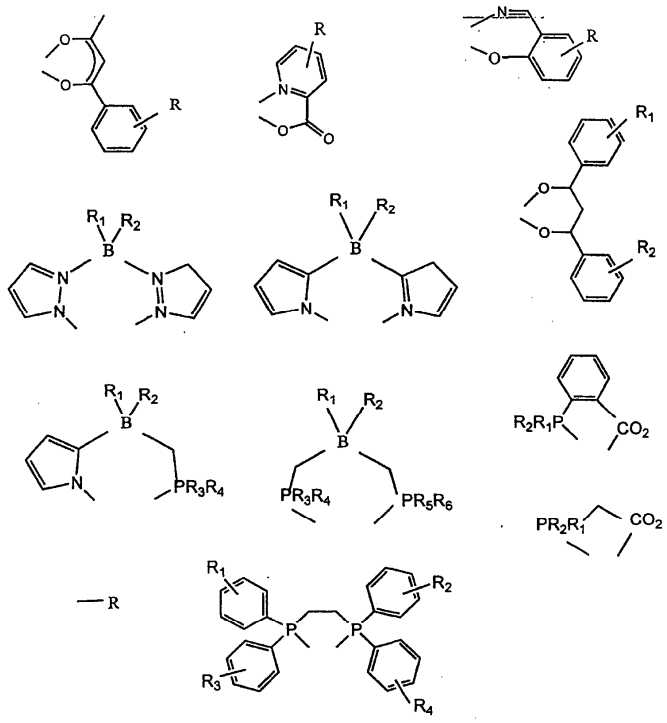
도면5d

특이 모노-음이온, 두자리, 탄소 배위 리간드들-I



도면6a

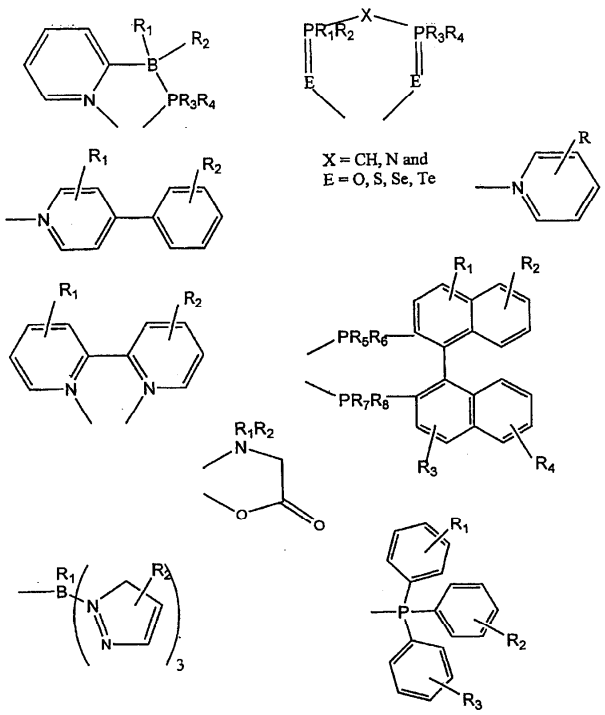
일반 비모노-음이온, 두자리, 탄소 배위 리간드들-I



R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 및 R_6 들은 독립적으로, 하이드로젠, 할로겐, 알킬, 또는 아릴이다.

도면6b

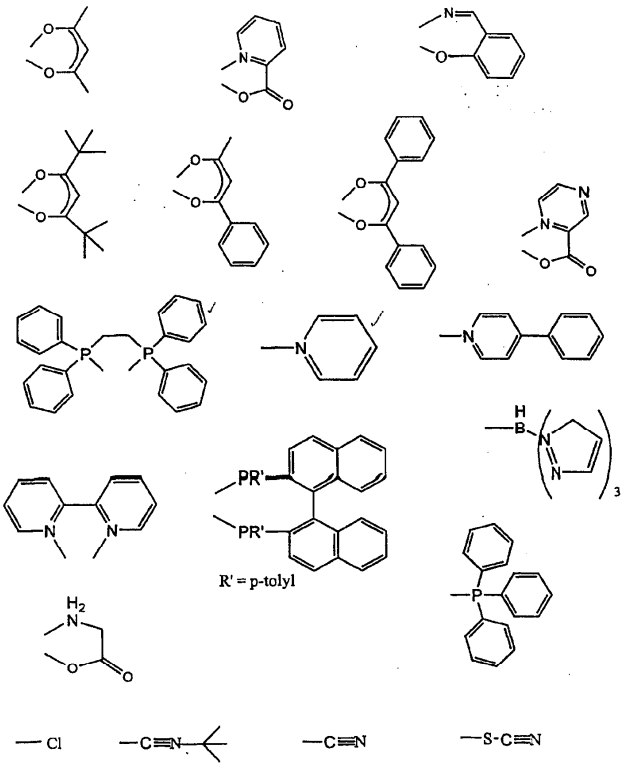
일반 비모노-음이온, 두자리, 탄소 배위 리간드들-II



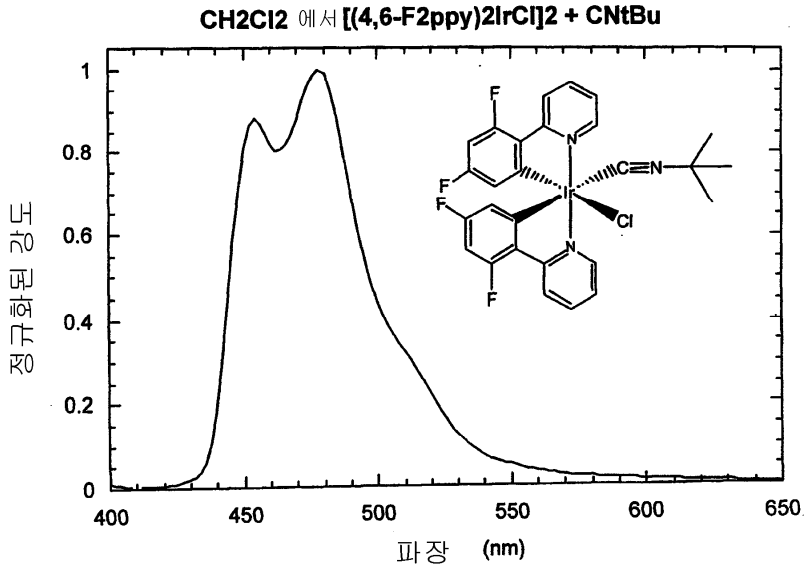
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 들은 독립적으로, 하이드로젠, 할로겐, 알킬, 또는 아릴이다.

도면6c

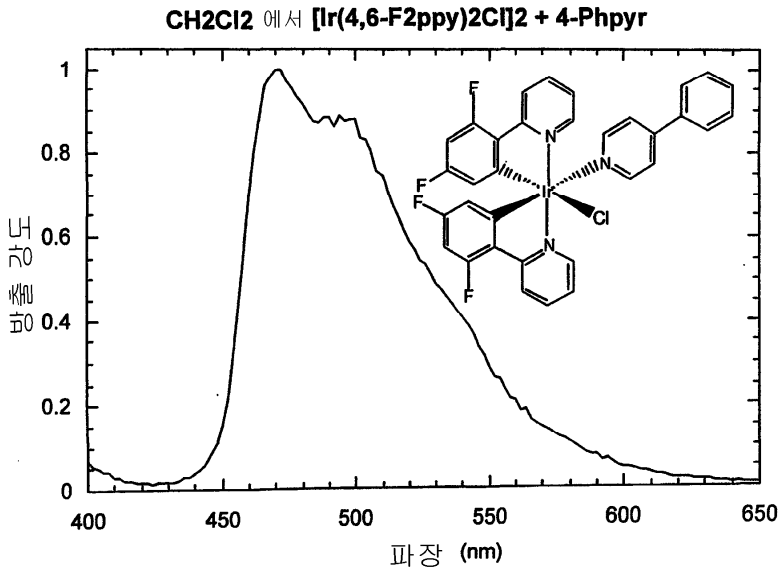
특이 비모노-음이온, 두자리, 탄소 배위 리간드들



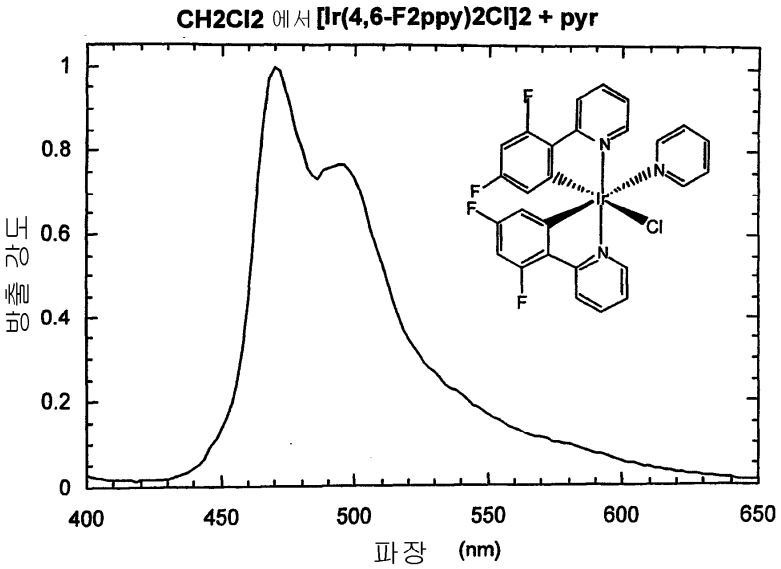
도면7a



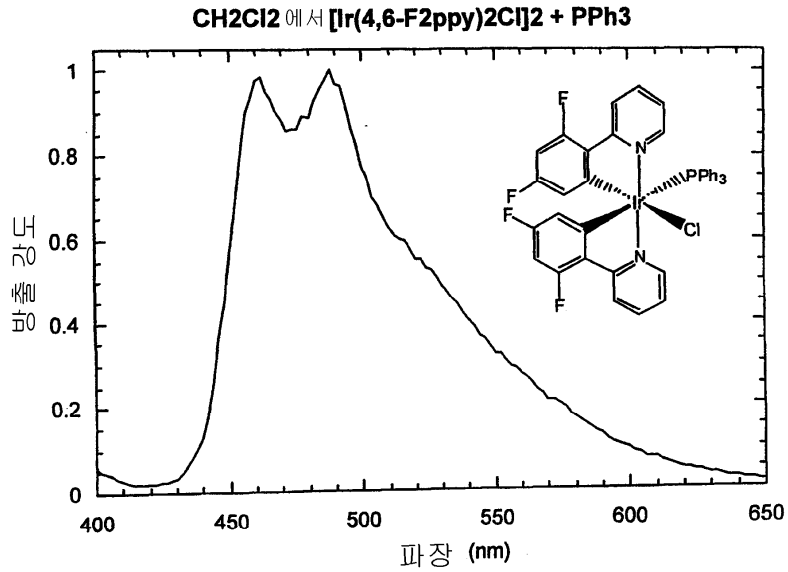
도면7b


CH2Cl2 에서 [Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + 4-Phpyr
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)
F
N
Ir
Cl

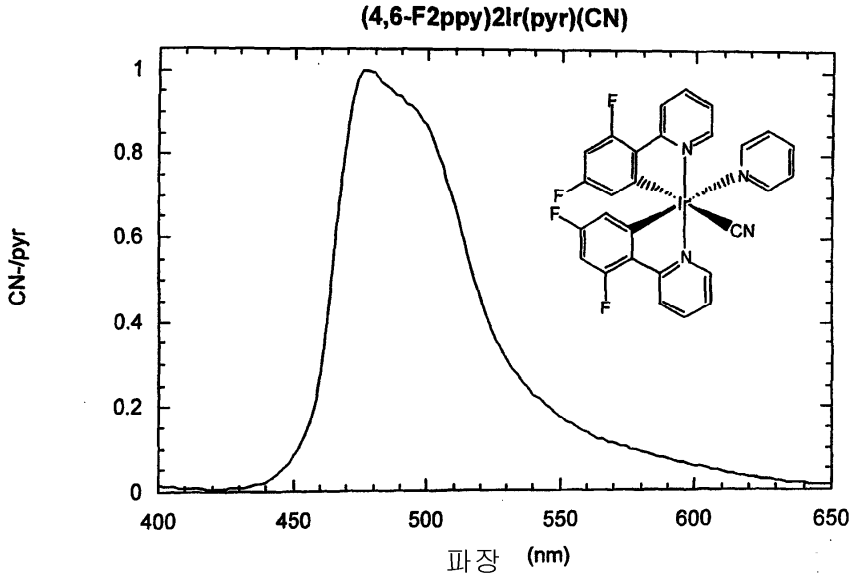
도면7c


CH2Cl2 에서 [Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + pyr
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)
F
N
Ir
Cl

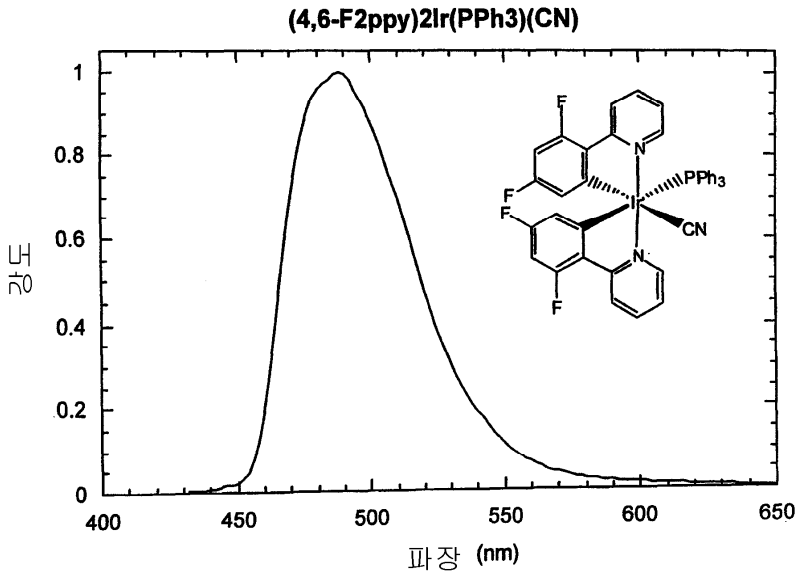
도면7d


CH2Cl2 에서 [Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + PPh3
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)
F
N
PPh3
Ir
Cl

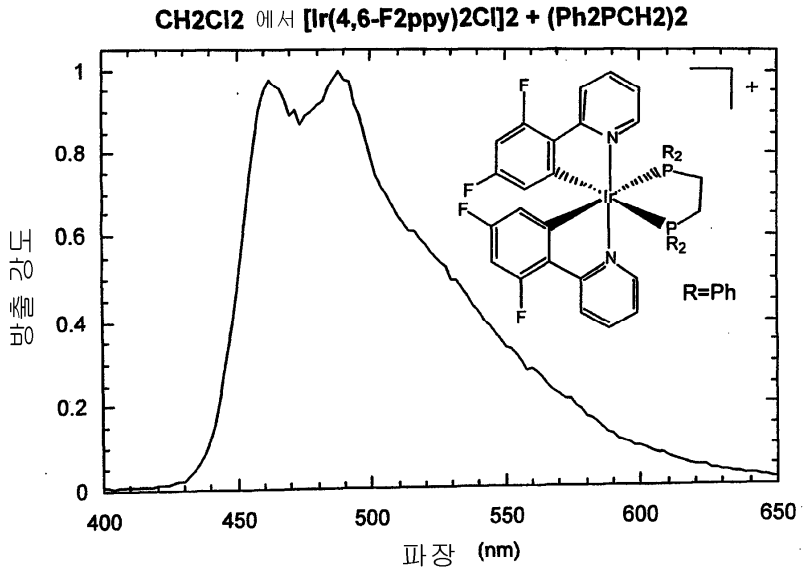
도면7e


(4,6-F2ppy)2Ir(pyr)(CN)
CN-/pyr
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)
F
N
Ir
CN

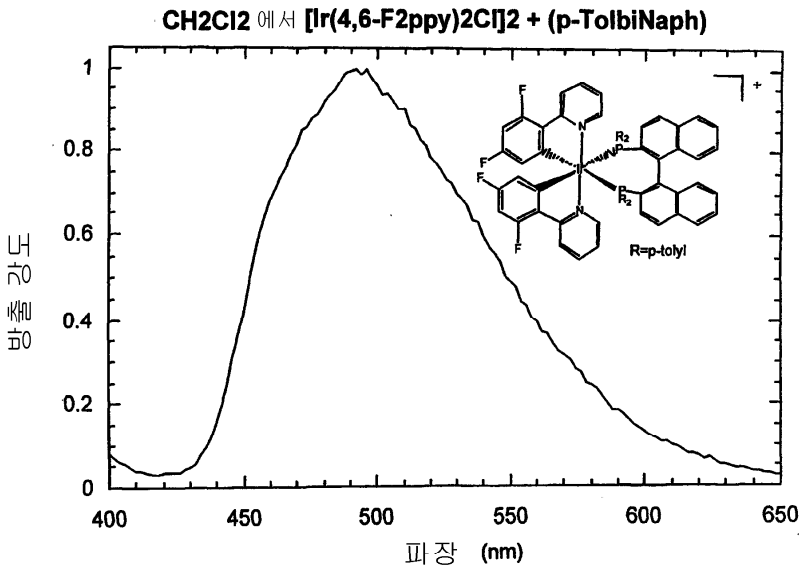
도면7f


(4,6-F2ppy)2Ir(PPh3)(CN)
강도
파장 (nm)
PPh3
CN

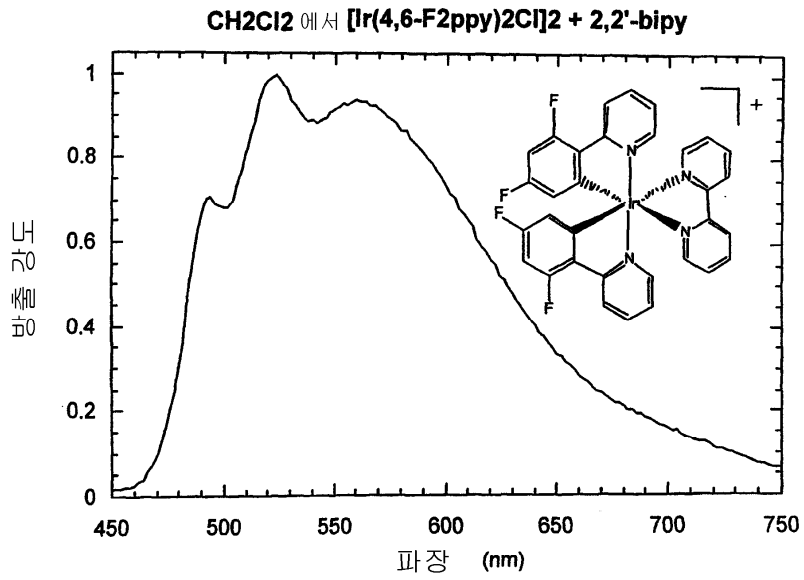
도면7g


CH2Cl2 에서 [Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + (Ph2PCH2)2
방출 강도
파장 (nm)
R=Ph

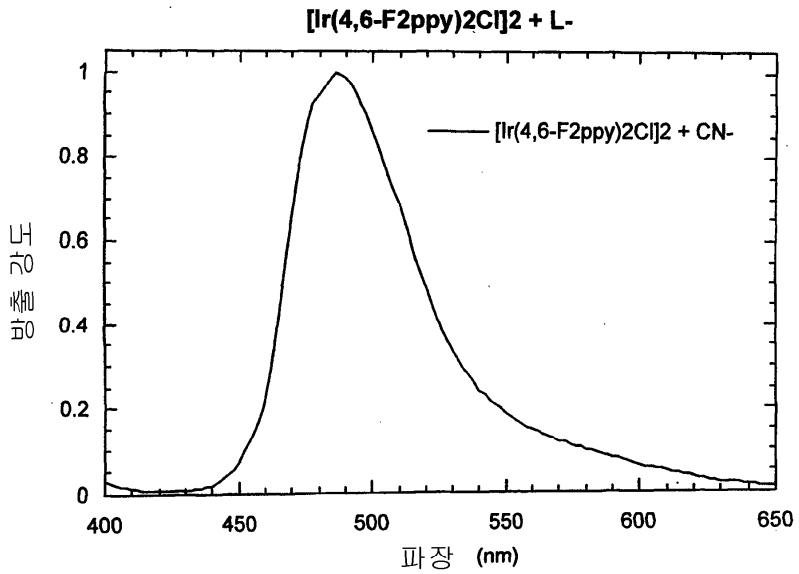
도면7h


CH2Cl2 에서 [Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + (p-TolbiNaph)
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)
R=p-tolyl

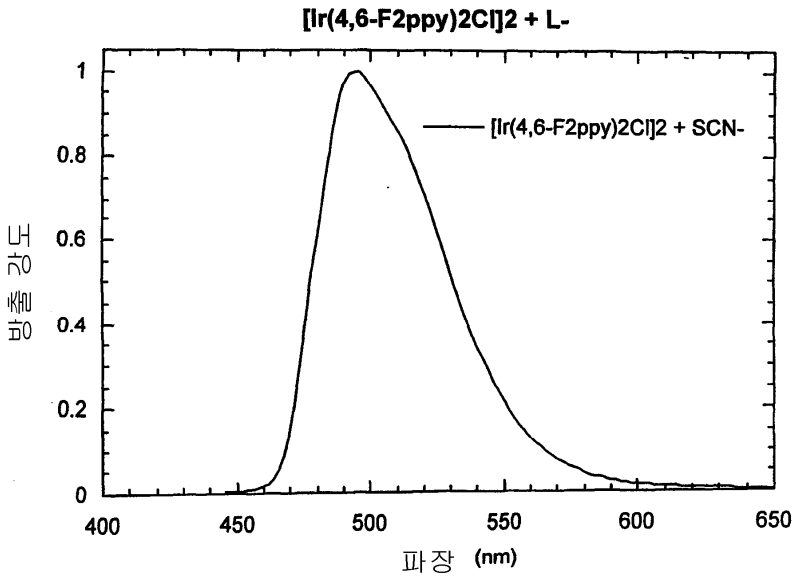
도면7i


CH2Cl2 에서 [Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + 2,2'-bipy
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
450
500
550
600
650
700
750
파장 (nm)

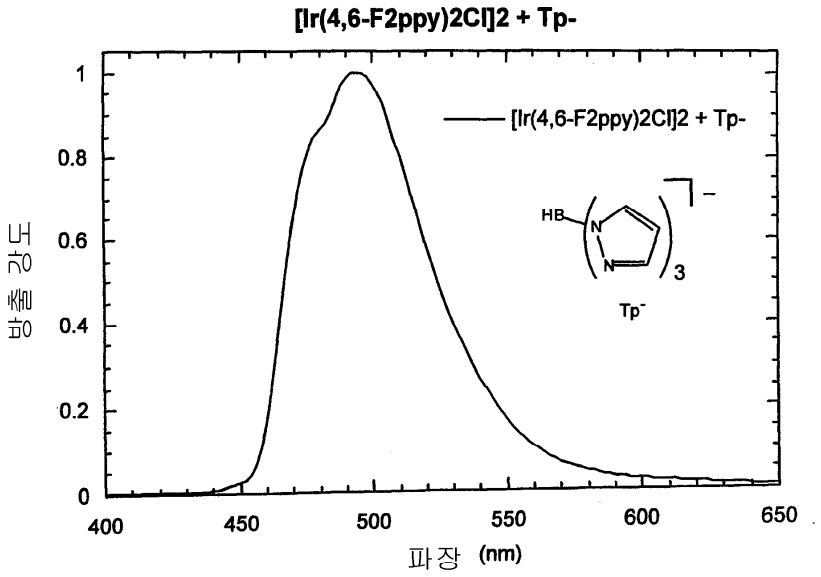
도면7j


[Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + L-
[Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + CN-
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

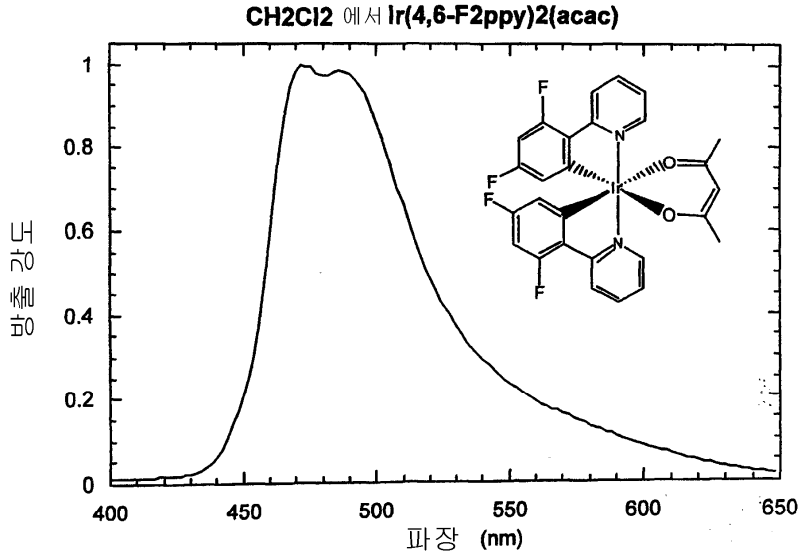
도면7k


[Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + L-
[Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + SCN-
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

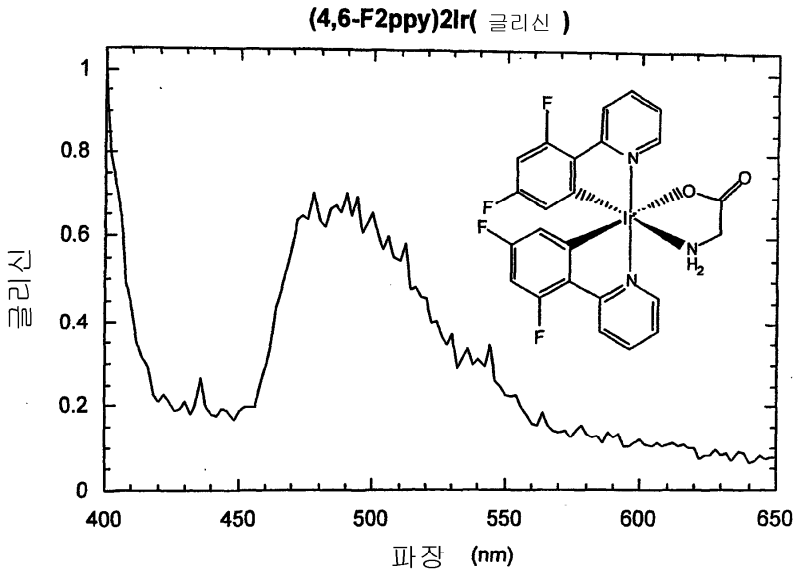
도면7l


[Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + Tp-
[Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + Tp-
HB
N
N
3
Tp-
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

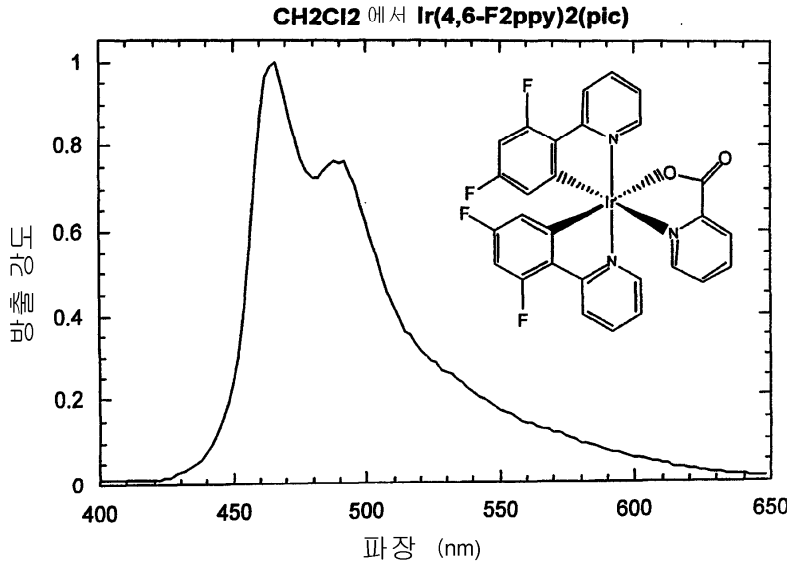
도면7m


CH2Cl2 에서 Ir(4,6-F2ppy)2(acac)
F
N
O
Ir
F
F
O
N
F
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

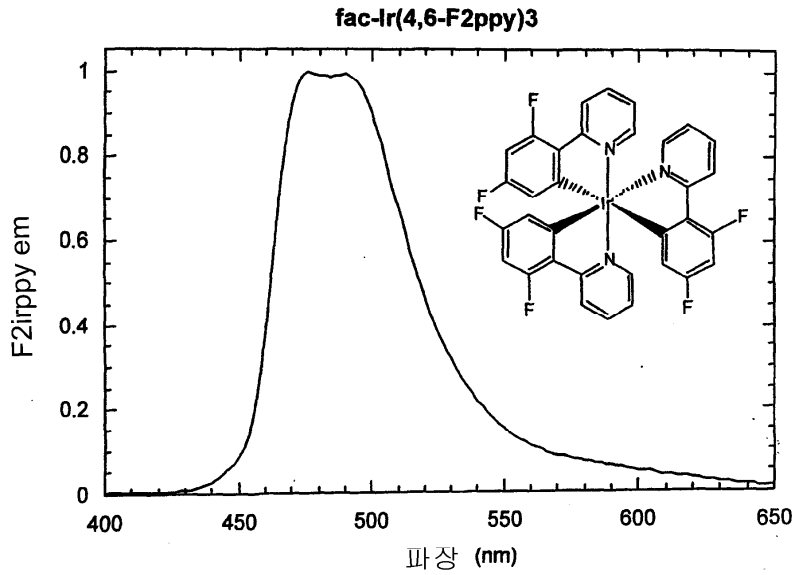
도면7n


(4,6-F2ppy)2Ir(글리신)
글리신
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)
F
N
O
Ir
N
H2

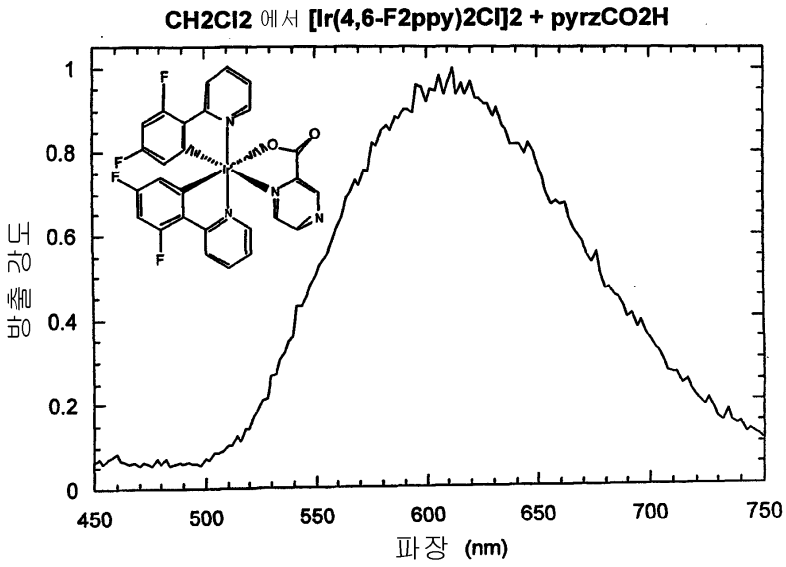
도면7o


CH2Cl2 에서 Ir(4,6-F2ppy)2(pic)
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)
F
N
O
Ir

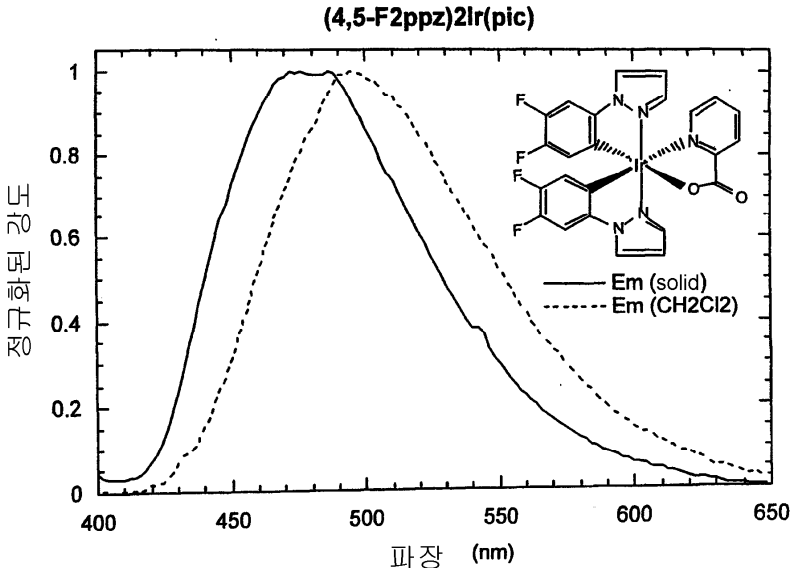
도면7p


fac-Ir(4,6-F2ppy)3
F2irppy em
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)
F
N
Ir

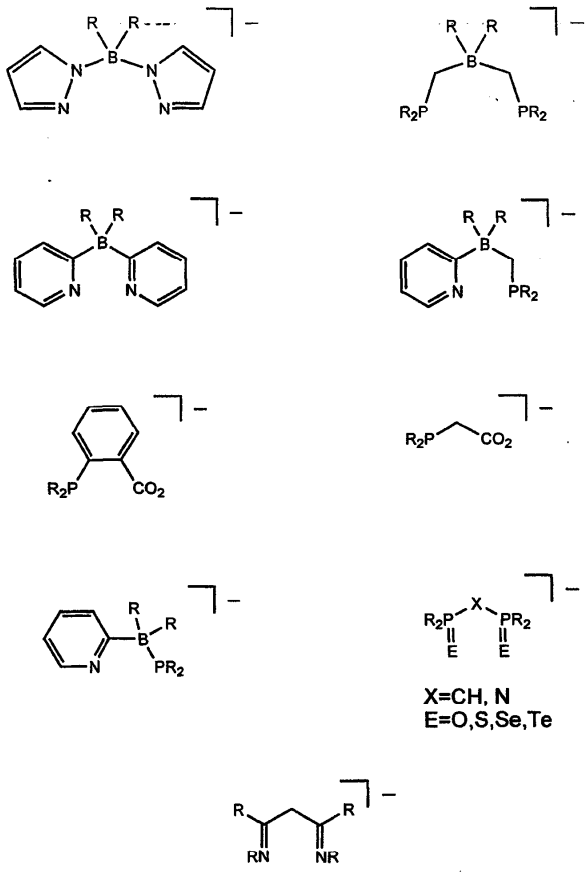
도면7q


CH2Cl2 에서 [Ir(4,6-F2ppy)2Cl]2 + pyrzCO2H
방출 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
450
500
550
600
650
700
750
파장 (nm)
F
N
O

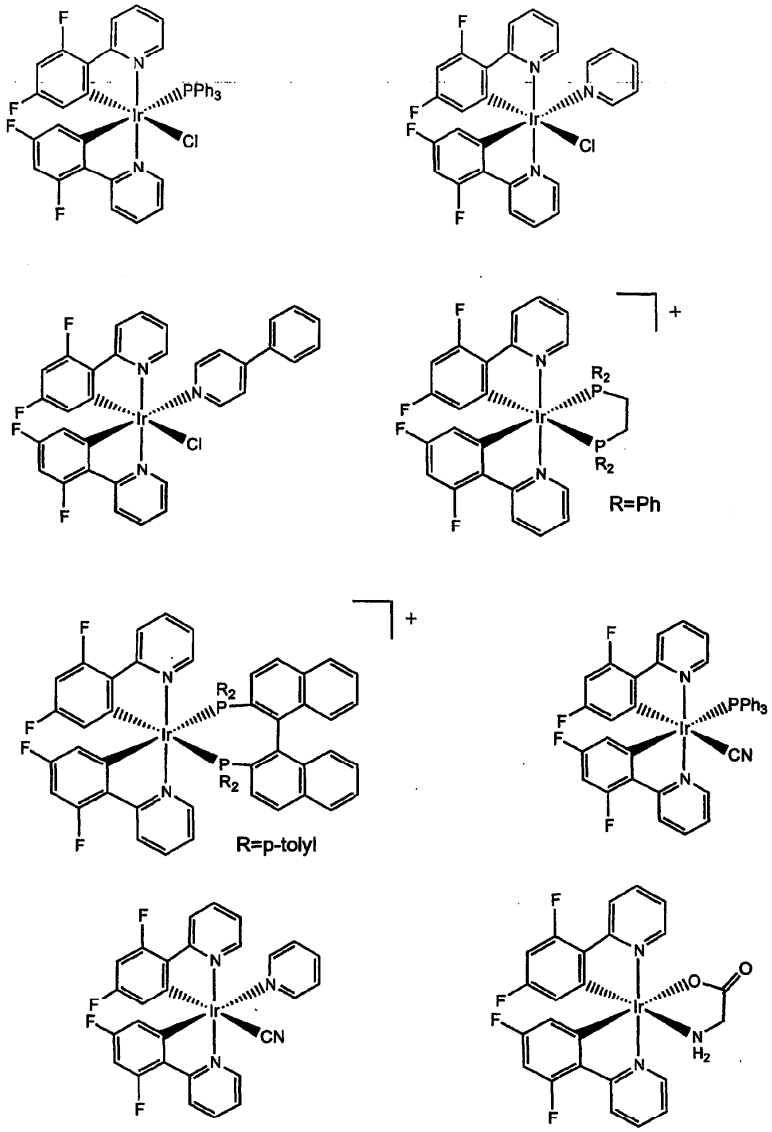
도면7r


(4,5-F2ppz)2Ir(pic)
정규화된 강도
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)
Em (solid)
Em (CH2Cl2)

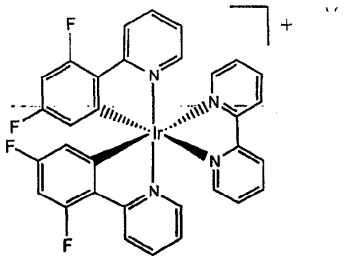
도면8a

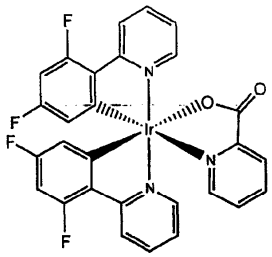

X=CH, N
E=O,S,Se,Te

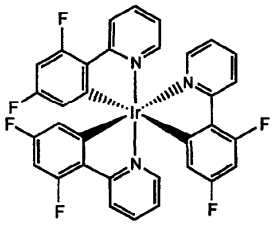
도면8b

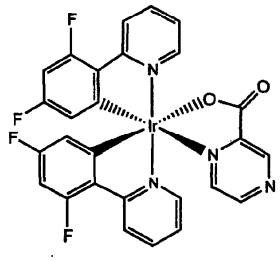


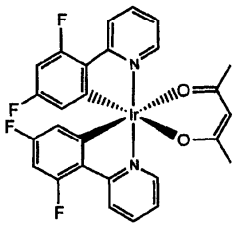
도면8c

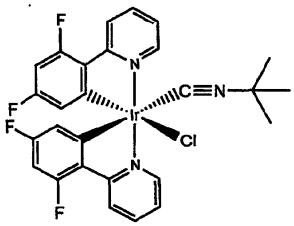


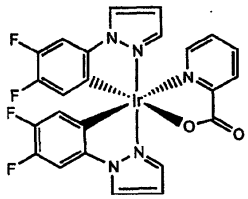




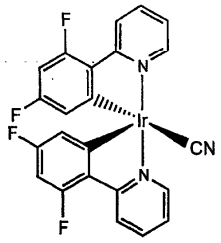


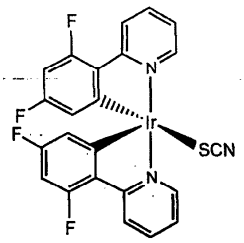


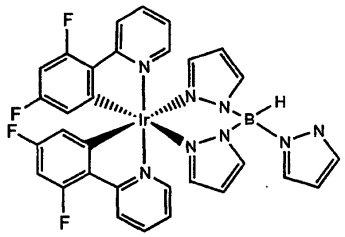




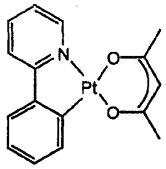
도면8d





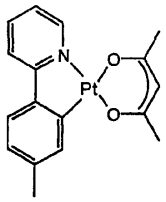


도면9a



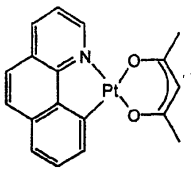
(ppy)Pt(acac)

도면9b



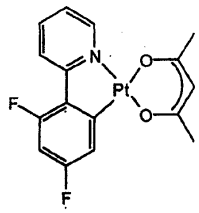
(tpy)Pt(acac)

도면9c



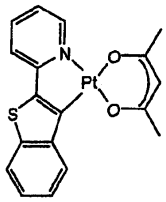
(bzq)Pt(acac)

도면9d



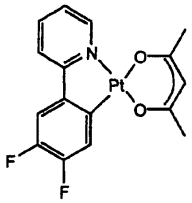
(4,6-F_2ppy)Pt(acac)

도면9e



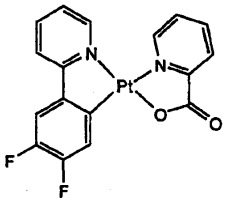
(btp)Pt(acac)

도면9f



(4,5-F_2ppy)Pt(acac)

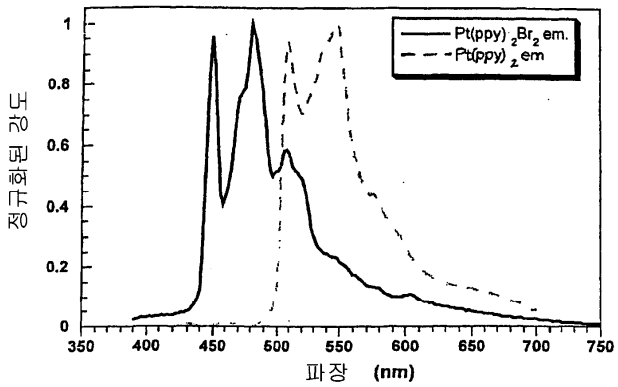
도면9g



(4,5-F_2ppy)Pt(pico)

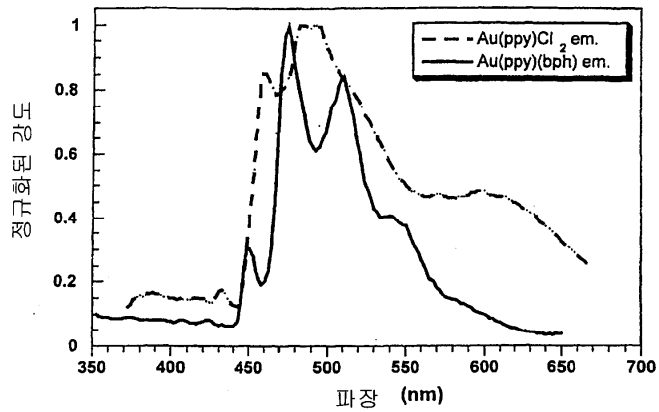
도면10

이 방출 스펙트럼은 $Pt(ppy)_2$ 및 $Pt(ppy)_2Br_2$ 의 스펙트라를 나타낸다. 전자는 부분적으로 MLCT 를 형성하는 녹색 방출을 하며, 후자는 삼중한 $\pi-\pi^*$ 전이로부터 압도적으로 청색 방출을 한다. $Pt(ppy)_2Br_2$ 스펙트럼에 대해 관측된 구조는 리간드 집중 방출과 일치한다. 두 복합체의 발광 수명은 4 및 150 μs 이다.

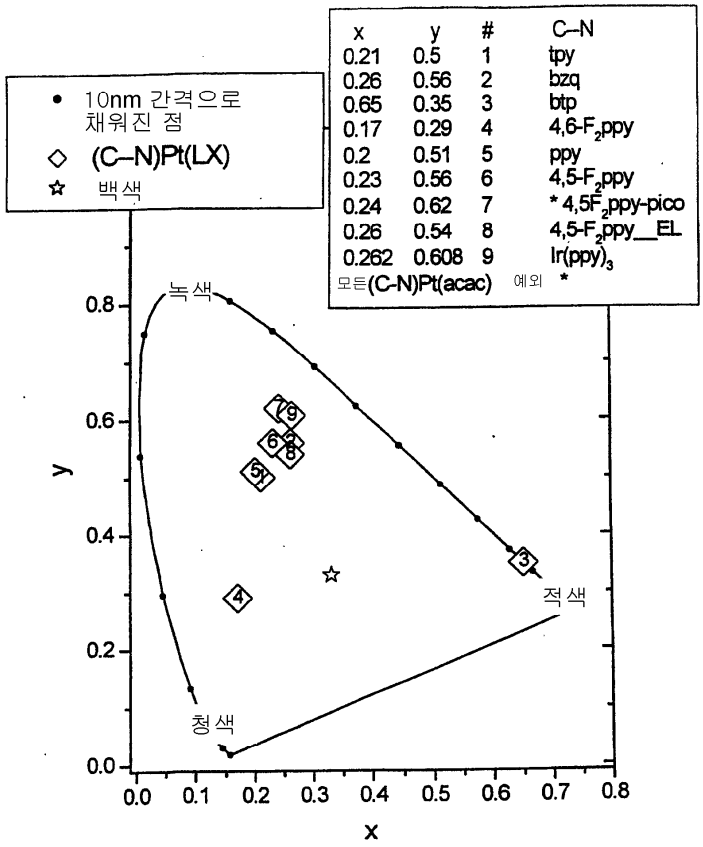


도면11

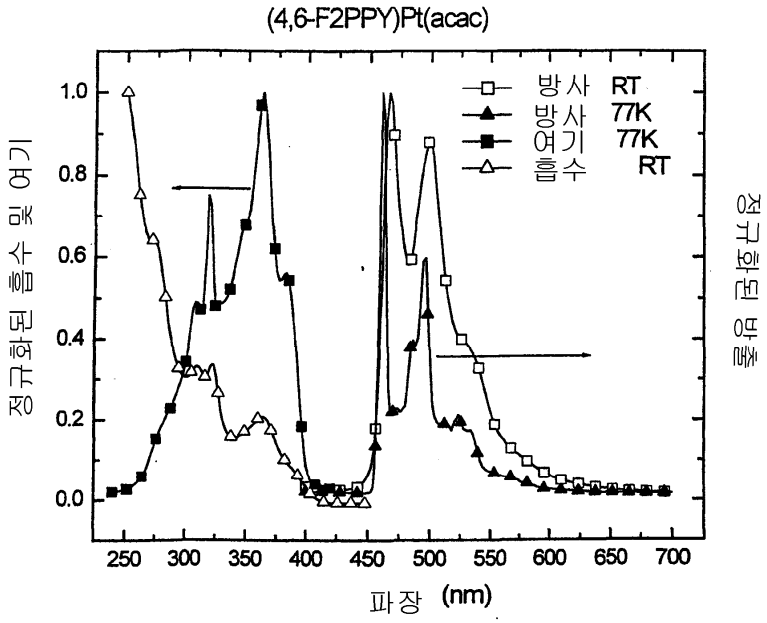
이 플롯은 $(ppy)AuCl_2$ 및 (ppy)A 2,2'-비스페닐렌)의 방출 스펙트라를 나타낸다. 양자는 리간드 삼중체 $\pi-\pi$ 전이로부터 방출한다.



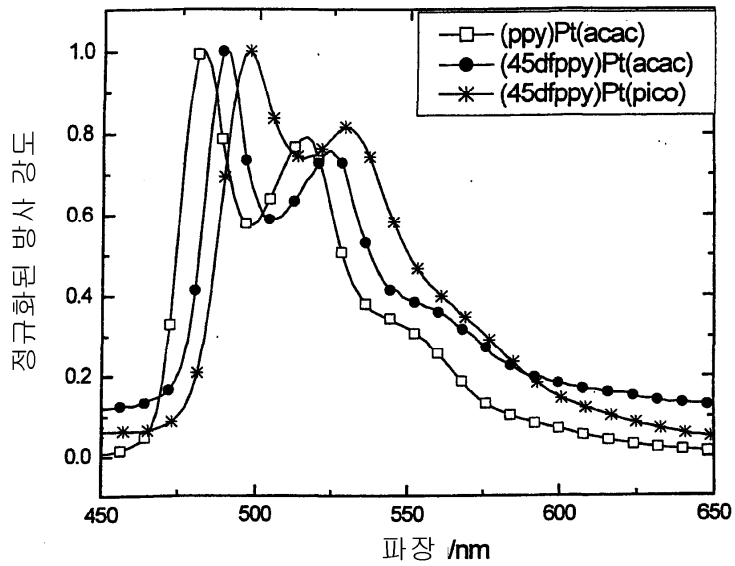
도면12


10nm 간격으로 채워진 점
(C-N)Pt(LX)
백색
x y # C-N
0.21 0.5 1 tpy
0.26 0.56 2 bzq
0.65 0.35 3 btp
0.17 0.29 4 4,6-F2ppy
0.2 0.51 5 ppy
0.23 0.56 6 4,5-F2ppy
0.24 0.62 7 * 4,5F2ppy-pico
0.26 0.54 8 4,5-F2ppy__EL
0.262 0.608 9 Ir(ppy)3
모든(C-N)Pt(acac) 예외 *
녹색
적색
청색
x
y

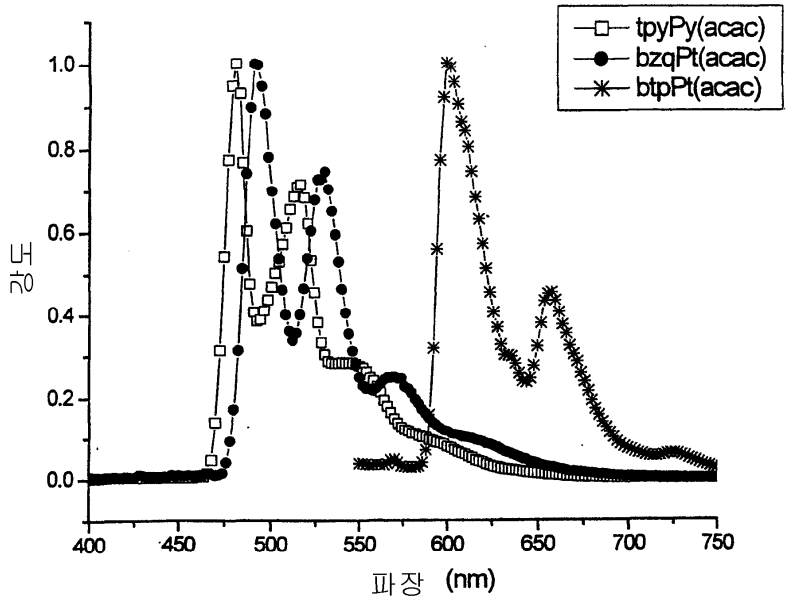
도면13


(4,6-F2PPY)Pt(acac)
방사 RT
방사 77K
여기 77K
흡수 RT
정규화된 흡수 및 여기
정규화된 방출
파장 (nm)

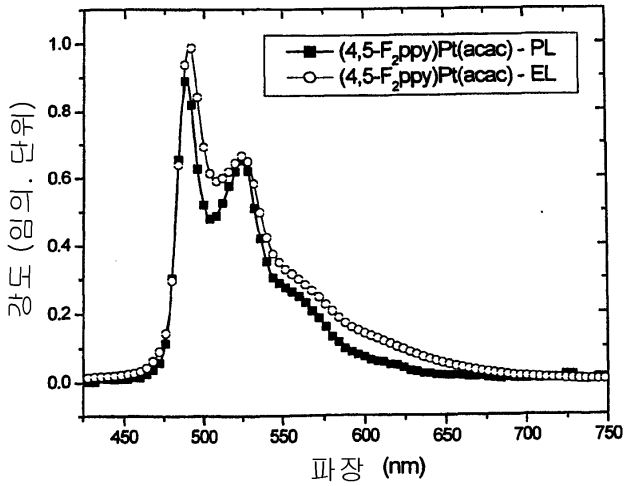
도면14


(ppy)Pt(acac)
(45dfppy)Pt(acac)
(45dfppy)Pt(pico)
정규화된 방사 강도
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
450
500
550
600
650
파장 /nm

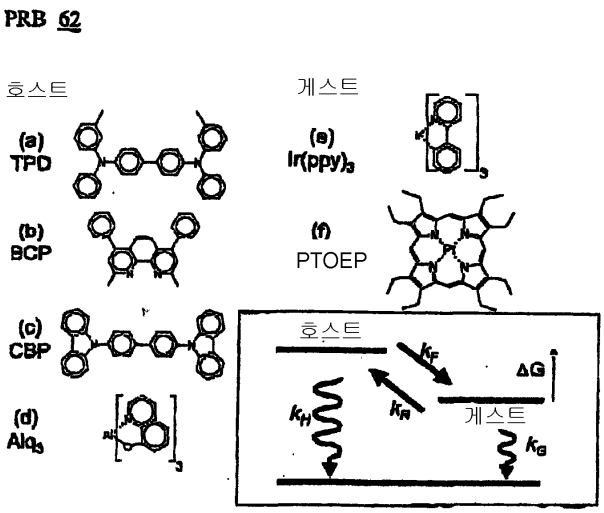
도면15


tpyPy(acac)
bzqPt(acac)
btpPt(acac)
강도
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
450
500
550
600
650
700
750
파장 (nm)

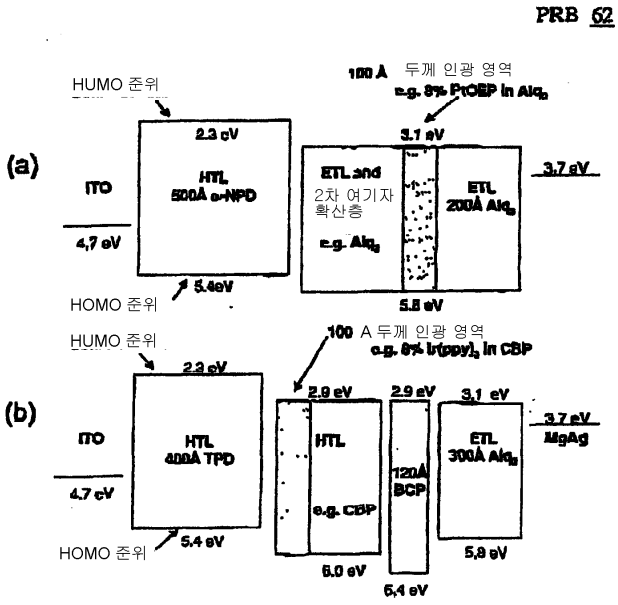
도면16



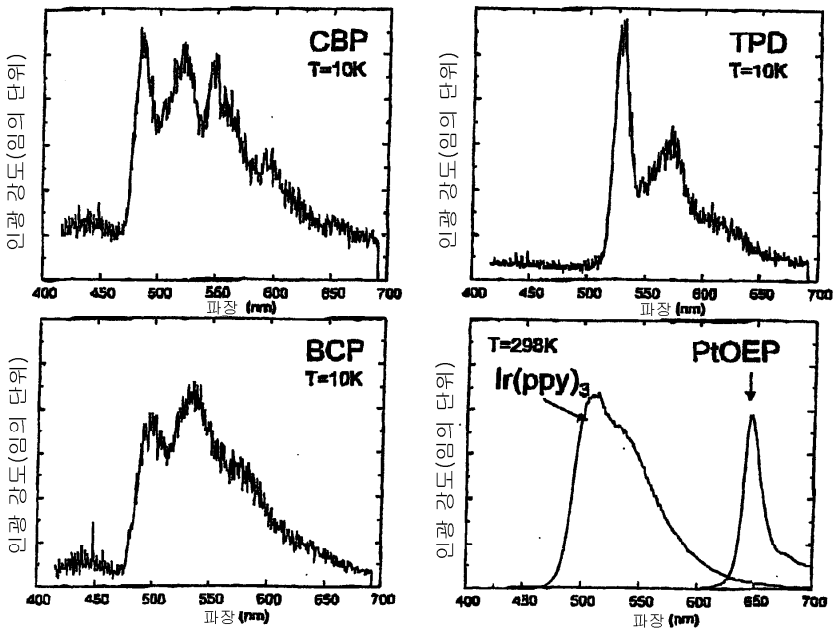
도면17



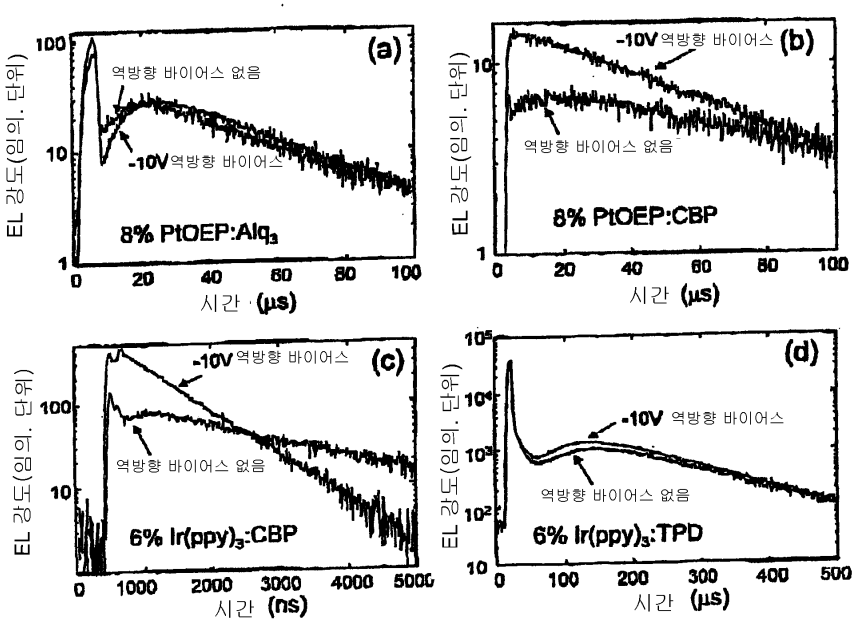
도면18



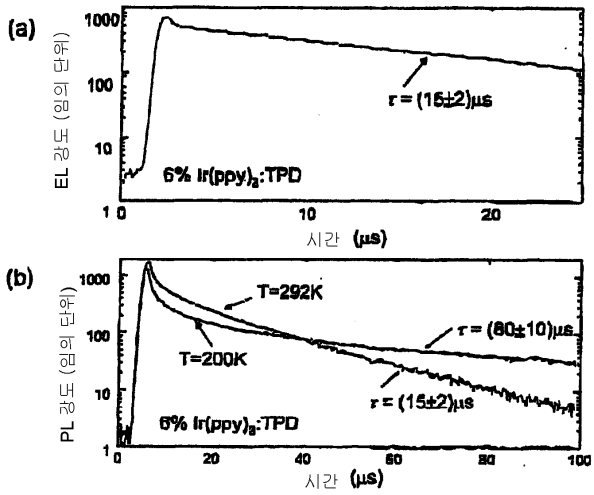
도면19


CBP
T=10K
TPD
T=10K
BCP
T=10K
T=298K
Ir(ppy)3
PtOEP
인광 강도(임의 단위)
파장 (nm)

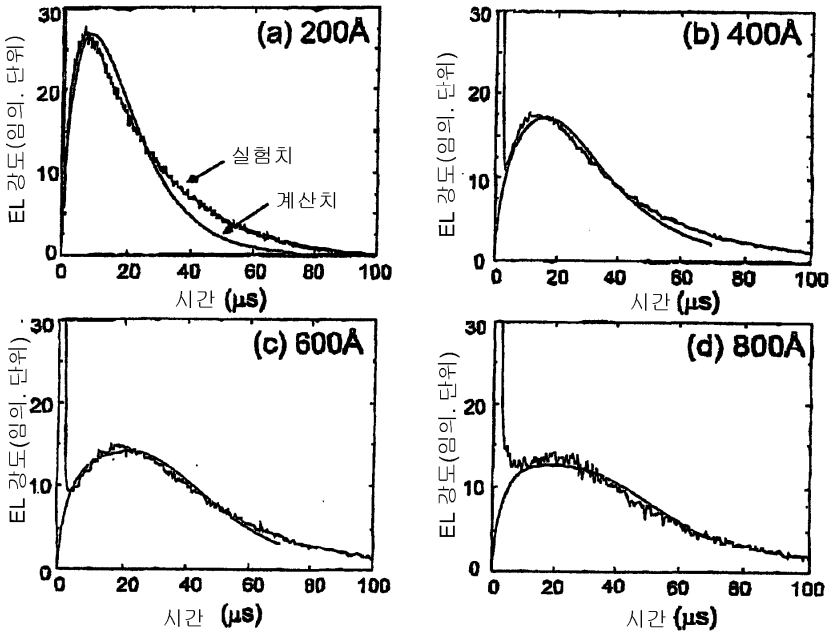
도면20


(a)
역방향 바이어스 없음
-10V 역방향 바이어스
8% PtOEP:Alq3
(b)
-10V 역방향 바이어스
역방향 바이어스 없음
8% PtOEP:CBP
(c)
-10V 역방향 바이어스
역방향 바이어스 없음
6% Ir(ppy)3:CBP
(d)
-10V 역방향 바이어스
역방향 바이어스 없음
6% Ir(ppy)3:TPD
EL 강도(임의. 단위)
시간 (μs)
시간 (ns)

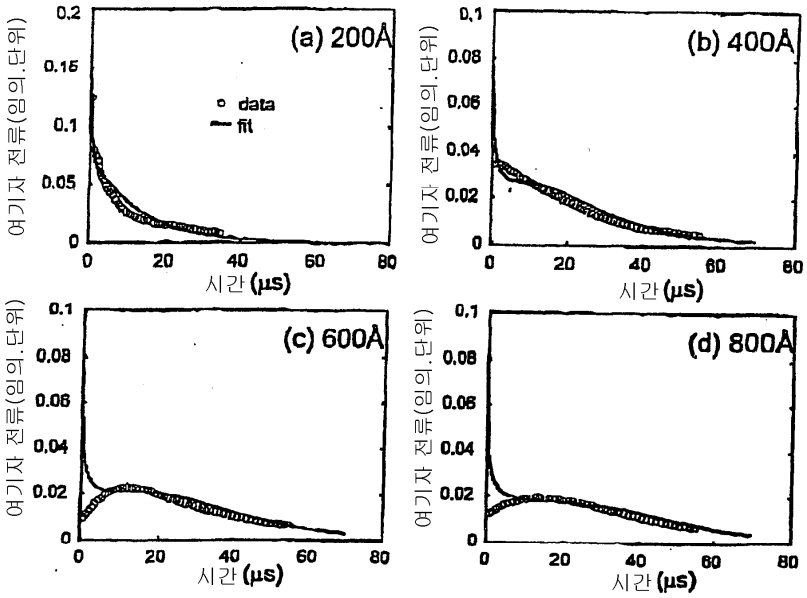
도면21


(a)
EL 강도 (임의 단위)
1000
100
10
1
0
10
20
τ = (15±2)μs
6% Ir(ppy)3:TPD
시간 (μs)
(b)
PL 강도 (임의 단위)
1000
100
10
1
0
20
40
60
80
100
T=292K
T=200K
τ = (80±10)μs
τ = (15±2)μs
6% Ir(ppy)3:TPD
시간 (μs)

도면22


(a) 200Å
실험치
계산치
EL 강도(임의. 단위)
시간 (μs)
(b) 400Å
EL 강도(임의. 단위)
시간 (μs)
(c) 600Å
EL 강도(임의. 단위)
시간 (μs)
(d) 800Å
EL 강도(임의. 단위)
시간 (μs)
0
10
20
30
40
60
80
100

도면23


(a) 200Å
data
fit
(b) 400Å
(c) 600Å
(d) 800Å
여기자 전류(임의.단위)
시간 (μs)
0
20
40
60
80
0.2
0.15
0.1
0.05
0.08
0.06
0.04
0.02

专利名称(译)	有机金属化合物和辐射转移有机电致磷光		
公开(公告)号	KR1020030041972A	公开(公告)日	2003-05-27
申请号	KR1020037002024	申请日	2001-08-10
[标]申请(专利权)人(译)	普林斯顿大学 受托人来更惊喜的普林斯顿大学 环球展览公司 南加利福尼亚大学		
申请(专利权)人(译)	더트러스티즈오브프린스턴유니버시티 夏洛特，显示鼻捕法 大学出来的加利福尼亚.		
当前申请(专利权)人(译)	더트러스티즈오브프린스턴유니버시티 夏洛特，显示鼻捕法 大学出来的加利福尼亚.		
[标]发明人	LAMANSKY SERGEY 라만스키세르게이 THOMPSON MARK E 톰슨마크이 ADAMOVICH VADIM 아다모비치바딤 DJUROVICH PETER L 두로비치피터엘 ADACHI CHIHAYA 아다치치하야 BALDO MARC A 발도마크에이 FORREST STEPHEN R 포레스트스티븐알 KWONG RAYMOND C 쾅레이몬드씨		
发明人	라만스키,세르게이 톰슨,마크,이. 아다모비치,바딤 두로비치,피터,엘. 아다치,치하야 발도,마크,에이. 포레스트,스티븐,알. 쾅,레이몬드,씨.		
IPC分类号	H01L51/00 C07F15/00 H01L51/30 C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 H01L51/0084 C09K11/06 H01L51/0087 C07F15/0086 H01L51/5016		
代理人(译)	PARK，KYUNG JAE		
优先权	09/637766 2000-08-11 US 60/283814 2001-04-13 US		
其他公开文献	KR100884039B1		

外部链接 Espacenet

摘要(译)

特别地，在可见光谱中是蓝色区域，公开了产生改进的电致发光的辐射磷光有机金属化合物。此外，还描述了使用该簇绒磷光有机金属化合物的有机发光装置。包括具有最低三重激发态的主体材料和客体材料。并且此处描述了小有机发光层的主体材料的最低三重激发态的能级，而不是客体材料的最低三重激发态的能级。具有最低三重激发态的主体材料具有小于每秒的崩塌率。客体材料具有最低的三重激发态，其中每秒的客体材料具有比白热x 10 5或白热x 10 6大的辐射衰减速度并且分散在主体材料中。