

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호
(43) 공개일자
10-2005-0070301
2005년07월07일

(21) 출원번호
(22) 출원일자

10-2003-0099651
2003년12월30일

(71) 출원인
동우 화인켐 주식회사
전북 익산시 신흥동 740-30호
재단법인서울대학교산학협력재단
서울특별시 관악구 봉천동 산 4-2

(72) 발명자
김장주
서울특별시 양천구 목6동 신시가지 아파트 2단지 230동 404호
이창렬
서울특별시 관악구 봉천 7동 인현아파트 101동 408호
다스, 루파스리라기니
대한민국 광주광역시 북구 오룡동 1번지 500-712

(74) 대리인
최덕규
이혜진

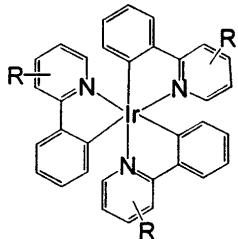
심사청구 : 있음

(54) 전기인광소자용 삼중항 발광체로서의 트리스-오소메탈이리듐 착화합물, 그 제조 방법, 및 이를 이용한 전기인광소자

요약

본 발명에 따른 고(高) 발광 이리듐(III) 오소메탈 착화합물은 전기인광소자의 발광층에 사용되는 것으로 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

[화학식 1]



상기식에서, R은 각각 알킬, 아릴 및 아릴 치환체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 피리딘 고리의 3, 4 또는 5번 위치에 치환될 수 있다.

상기 오소메탈 착화합물은 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 과 Hmpp의 몰비를 1 : 6으로 하고 반응 온도를 160 °C까지 점차적으로 증가시키면서 반응물의 교반에 의해 제조한다. *facial*-[$\text{Ir}(\text{mpp})_3$] (이하 " $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ "이라 함)의 수율을 60 %로 높이기 위하여 개시물질인 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 과 Hmpp의 비율을 1 : 12로 변화시키고, 반응시간에 따라 온도를 160 °C에서 220 °C로 변화시키는 것이 바람직하다.

내포도

도 1

색인어

이리듐, 오소메탈, 착화합물, OLED, 삼중향 발광체

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 화학 구조식을 나타낸 것이다.

도 2는 CD₂Cl₂ 용액에서의 *facial*-[Ir(mpp)₃]에 대한 300 MHz ¹H NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 10⁻⁴ M 디클로메탄 용액에서의 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 여기(excitation) 및 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 6 %의 *facial*-[Ir(mpp)₃]가 도핑된 PMMA 필름의 과도 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6는 *facial*-[Ir(mpp)₃]을 도핑한 CBP를 발광층으로 사용하여 제작된 전기인광소자의 단면도를 나타낸 것이다.

도 7는 CBP를 기반으로 하는 전기인광소자의 제조에 사용되는 물질의 에너지 준위를 나타낸 것이다.

도 8는 순수 *facial*-[Ir(mpp)₃]와 8 %의 *facial*-[Ir(mpp)₃]가 도핑된 CBP를 발광층으로 사용하여 제작된 전기인광소자의 전기발광(EL) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 도핑 농도에 따른 CBP 기반 전기인광소자의 전류밀도에 따른 외부 양자효율을 나타낸 것이다.

도 10은 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 도핑 농도에 따른 CBP 기반 전기인광소자의 전류밀도에 대한 휘도를 나타낸 것이다.

도 11은 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 도핑 농도에 따른 CBP 기반 전기인광소자의 전압에 대한 휘도를 나타낸 것이다.

도 12는 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 도핑 농도에 따른 CBP 기반 전기인광소자의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸 것이다.

도 13는 *facial*-[Ir(mpp)₃]을 도핑한 PVK를 발광층으로 사용하여 제작된 고분자 전기인광소자의 단면도를 나타낸 것이다.

도 14는 PVK를 기반으로 하는 전기인광소자의 제조에 사용되는 물질의 에너지 준위를 나타낸 것이다.

도 15는 10⁻⁴ M 디클로로메탄 용액내에서의 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 흡수 및 광발광 스펙트럼과 PVK의 광발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 16는 2 %의 *facial*-[Ir(mpp)₃]가 도핑된 PVK를 발광층으로 사용한 고분자 전기인광소자의 전기발광(EL) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 17는 2 %의 *facial*-[Ir(mpp)₃]가 도핑된 PVK를 발광층으로 사용한 고분자 전기인광소자의 전류밀도에 따른 양자효율을 나타낸 것이다.

도 18은 2 %의 *facial*-[Ir(mpp)₃]가 도핑된 PVK를 발광층으로 사용한 고분자 전기인광소자의 전류밀도에 대한 휘도 곡선을 나타낸 것이다.

도 19은 2 %의 *facial*-[Ir(mpp)₃]가 도핑된 PVK를 발광층으로 사용한 고분자 전기인광소자의 전압에 대한 휘도를 나타낸 것이다.

도 20은 2 %의 *facial*-[Ir(mpp)₃]가 도핑된 PVK를 발광층으로 사용한 고분자 전기인광소자의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 전기인광소자(electrophosphorescent light emitting diodes)와 같은 광전자 소자에 사용되는 발광 물질에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 평판 디스플레이 또는 다양한 전자 소자와 같은 장치에 적용될 수 있는 녹색 발광을 일으킬 수 있는 삼중항 발광체(triplet emitter)에 관한 것이다.

발명의 배경

유기 발광 소자(OLED)에서의 발광체로서의 발광물질:

발광물질이란 전자기 방사의 형태로 에너지를 흡수하고, 흡수된 에너지를 방출하는 물질을 말한다. 상온에서의 인광계 발광물질은 상당한 시간동안 흡수된 에너지를 저장하고, 그 에너지의 대부분을 자발적으로 방출한다. 이에 반해 형광계 발광물질의 경우, 여기(exciting) 발광 에너지에 노출시 자발적으로 흡수된 에너지를 매우 짧은 시간 내에 발광 에너지로 방출한다. 발광물질에 관한 기술분야에서 오랫동안 추구된 목표는 여러 과장에서 보다 효율적으로 발광하는 물질을 개발하는 것이다. 인광계 발광물질과 관련하여서는 주어진 발광물질의 양에 의해 흡수되고 방출되는 에너지의 양을 증가시키기 위한 연구가 계속적으로 진행되고 있다.

유기 발광 소자에서는 다양한 과장에서 효율적으로 빛을 내기 위해 형광계(C. H. Chen et. al., *Macromolecular Symposia*, 125, pp. 1-48, 1997) 및 인광계 발광물질(S. Hoshino et. al., *Appl. Phys. Lett.* 69, p. 224, 1996; M. A. Baldo et. al., *Appl. Phys. Lett.*, 75, pp. 4-6, 1999; T. Tsutsui et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L1502-L1504, 1999; C. Adachi et. al., *Appl. Phys. Lett.*, 77, pp. 904-906, 2000)을 함께 사용한다.

형광계 및 인광계 발광물질에서 여기된(excited) 상태의 분자인 엑시톤(exciton)은 각각의 경우에 서로 상이하다. 형광계 발광물질에서 빛을 방출하는 역할을 하는 엑시톤은 바닥상태(ground state)에서 대칭(symmetry)으로 배열하며, 스핀다중도(spin multiplicity)가 바닥상태와 같은 1의 값을 가진다.

반면, 인광계 발광물질에서 빛을 방출하는 엑시톤은 바닥상태에서 반대칭(anti-symmetry)으로 배열하며, 스핀다중도가 3의 값을 가진다. 여기서, 엑시톤은 형광계 및 인광계 물질에 대해 일중항(singlet) 및 삼중항(triplet)이라는 용어를 사용한다. OLED가 동작하는 동안, 전기적 여기과정(excitation)에서는 25 %의 일중항 엑시톤과 75 %의 삼중항 엑시톤을 생성한다. 따라서, 형광계 발광물질로 이루어진 OLED의 경우 많은 수의 삼중항 엑시톤을 이용하지 못하게 되고 열로 소비하게 된다.

그러나, 인광물질을 OLED에서 발광체로 사용할 경우, 일중항 및 삼중항 엑시톤 모두가 포스터(Foster) 및 텍스터(Dexter) 에너지 전달에 의해 발광에 사용될 수 있다. 이를 위하여 발광층으로 적절한 호스트에 도핑 되는 발광물질로 인광 유기분자를 사용한다.

벤조페논은 OLED에 적용되는 인광물질 중의 하나이다(S. Hoshino et. al., *Appl. Phys. Lett.* 69, p. 224, 1996). 벤조페논의 경우 인광을 내는 과정이 매우 느리며 온도에 크게 의존한다. 고온에서 벤조페논의 경우 분자의 진동과 결부되는 비발광 천이(nonradiative transition)가 강렬해진다. 따라서 상온에서의 인광을 무시해도 좋을 정도이나, 온도가 100 K까지 감소할 경우 양자효율이 상온에 비해 약 900 배까지 증가한다.

상온에서의 효율적인 인광을 위해서는 삼중항 엑시톤의 수명이 짧아야 한다. 최근 전이 금속 착화합물(complex)로 이루어진 인광계 발광물질이 삼중항 금속-리간드 전하이동 상태(triplet metal-to-ligand charge-transfer states)로부터 효율적으로 인광을 방출함으로써 관심을 끌고 있다. 삼중항 여기상태로부터 일일항 바닥상태로 전이되는 속도는 전하가 분리되는데 많은 시간이 필요함으로 인해 매우 느리지만, 원자번호가 큰 원소가 있을 경우 스핀 궤도 결합 상호작용이 촉진됨으로 인해, 일일항 여기상태에서 삼중항 여기상태로의 효율적인 상호 천이(cross-over)가 일어난다.

이러한 발광물질은 OLED의 발광층(emissive layer)에서 발광 게스트(guest) 물질로 사용된다. 여기서의 중금속 이온은 Ir(III), Pt(II), Os(III), Au(III)과 같은 전이금속 이온이다. 오스뮴 착화합물은 삼중항 상태의 감소로 인해 하나 또는 그 이상의 발광 가능한 경로가 중단되기 때문에 발광 효율이 떨어지는 단점이 있다(J. N. Demas and G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* 93, pp. 2841-2847, 1971). OLED에서의 오스뮴 착화합물의 응용은 Y. Ma 등에 의해 폴리(N-비닐 카바졸)(poly(N-vinyl carbazole))에 수개의 오스뮴 착화합물을 도핑한 것이 처음 소개되었다(Y. Ma et. al., *Synth. Met.* 94, p 245, 1998). 그러나, 이러한 오스뮴 착화합물을 발광물질로 사용한 전기인광소자의 경우 양자효율이 0.1 % 미만으로 매우 낮았다. 그 외 몇몇 Os(III) 착화합물이 상대적으로 높은 양자효율을 나타내었으나(X. Jiang et. al., *Appl. Phys. Lett.* 80, pp. 713-715, 2002; X. Jiang et. al., *Appl. Phys. Lett.* 81, pp. 3125-3127, 2002) 이를 발광층으로 하여 얻어진 양자효율은 형광물질을 발광체로 사용한 OLED에 비해 높지 않았다.

유기금속 Au(I) 및 Cu(I) 착화합물로 이루어진 전기인광소자가 같은 저자에 의해 보고 되었다(Y. Ma et. al., *Adv. Mat.* 11, p. 852, 1999). 두 가지 인광물질의 경우 효과적인 ISC(intersystem crossing)과 23 %와 42 %의 높은 PL 발광효율에도 불구하고 소자의 양자효율은 0.1 % 미만으로 매우 낮았다. 이와 같이 낮은 발광효율은 발광물질의 낮은 에너지 회수에 기인한 것이다(M. A. Baldo et. al., *Pure. Appl. Chem.* 71, pp. 2095-2106, 1999).

높은 효율의 전기인광소자는 PtOEP (2,3,7,8,12,13,17,18,-옥타에틸-21H,23H-포르핀 플래티늄(II))와 같은 Pt(II) 유기금속 착화합물을 사용하면서 처음 개발되었다. PtOEP의 경우 일중향 상태 (580 nm)에서는 어떠한 발광도 보여주지 않은 반면 삼중향 상태 (650 nm)에서는 효과적인 붉은색 인광을 보여주었다.(R. C. Kwong et. al., *Chem. Mater.* 11, pp. 3709-3713, 1999; D. F. O'Brien et. al., *Appl. Phys. Lett.* 74, pp. 442-444, 1999). 그러나 PtOEP는 상온에서 65 μ s의 긴 수명으로 인해 삼중향-삼중향 소멸(triplet-triplet annihilation)이 증가하게 되고, 이에 따라 전류 증가에 따라 양자효율이 급격히 감소하는 단점이 있다.

이러한 점들은 OLED가 짧은 전기적 폴스에 의해 강하게 여기될 것을 요구하기 때문에, 수동 구동형 디스플레이 장치와 관련하여 관심을 갖게 한다. 삼중향-삼중향 소멸은 삼중향 엑시톤의 농도의 제곱에 따라 증가하기 때문에(M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, New York, 1995) 전기인광소자에서 인광 소멸 속도보다 빠른 폴스를 주어야 효율이 심각할 정도로 감소하는 것을 피할 수 있다(M. A. Baldo et. al., *Pure. Appl. Chem.* 71, pp. 2095-2106, 1999).

짧은 수명을 가진 인광물질을 발광체로 사용함으로써 삼중향-삼중향 소멸과 발광층의 포화를 최소화할 수 있다. 이리듐(III) 착화합물의 경우 여기상태에서의 수명이 1~2 μ s 정도로 길지 않으므로 가장 효율적인 인광발광체로 알려져 있다(M. A. Baldo et. al., *Appl. Phys. Lett.* 75, pp. 4-6, 1999).

이리듐(III) 착화합물 색상변화는 이리듐(III) 착화물의 유기 리간드를 변화시킴으로써 청색에서 적색까지 가능하다.(S. Lamansky et. al., *J. Am. Chem. Soc.* 123, pp. 4304-4312, 2001).

발광층으로 Alq₃(tris-(8-히드록실퀴놀린)알루미늄(III))에 삼중향 발광체로서 플래티늄 옥타에틸포르피렌을 도핑한 전기인광소자의 결과가(M. A. Baldo et. al., *Nature*, 395, pp. 151-154, 1998; D. F. O'Brien et. al., *Appl. Phys. Lett.* 74, pp. 442-444, 1999; U.S. Patent No. 6,303,238 to Thompson et. al.) 발표된 이후 인광물질을 발광체로 사용한 전기인광소자에서의 발광효율을 증대시키기 위한 노력이 계속되어 왔다. 삼중향 발광체로서 *facial*-[Ir(ppy)₃]를 사용할 경우, 짧은 여기상태의 수명으로 인해 양자효율을 높일 수 있다.(M. A. Baldo et. al., *Appl. Phys. Lett.* 75, pp. 4-6, 1999; T. Tsutsui et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L1502-L1504, 1999; C. Adachi et. al., *Appl. Phys. Lett.* 77, pp. 904-906, 2000).

facial-[Ir(ppy)₃]가 도핑된 폴리비닐카바졸(PVK, polyvinylcarbazole)을 발광층으로서 이용한 고분자 전기인광소자가 보고 되었다.(Lee, C-L.; Lee, K. B.; Kim, J-J., *Appl. Phys. Lett.* 77, pp. 2280-2282, 2000). X. Gong은 트리스[9,9'-디헥실-2-(페리디닐-2')플루오린]이리듐(III), (Ir(DPF)₃)을 PVK와 전자 수송 분자인 2-(4-바이페니릴)-5-(t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD) 복합체 호스트에 도핑하여 고 효율 고분자 전기인광소자를 발표하였다.(X. Gong et. al., *Adv Mater.* 14, pp. 581-585, 2002). W. Zhu는 (W. Zhu et. al., *Appl. Phys. Lett.* 80, pp. 2045-2047, 2002) 인광발광체로 Ir(Bu-ppy)₃를 폴리(2-(6-시아노-6-메틸)-헵ти록시-1,4-페닐렌)(CNPPP)에 도핑한 고분자 전기인광소자가 Ir(ppy)₃를 인광 발광체로 CNPPP에 도핑한 소자보다 높은 양자효율을 나타냄을 보여주었다.

높은 도핑 수준에서의 이분자 상호작용에 기인한 빛의 자기 소광(self-quenching)의 감소는 피넨기(pinene group)(H. Z. Xie et. al., *Adv. Mater.* 13, pp. 1245-1248, 2001)나 플루오르 치환체 (F 또는 CF₃) (T. Wang et. al., *Appl. Phys. Lett.* 79, pp. 449-451, 2001)와 같이 입체적으로 제한된 스페이서를 도입함으로써 해결하고자 하였다.

미국특허 제 6,310,360호에서는 유기 발광 소자의 효율을 증대시키기 위해 ISC 촉진제를 사용하는 것에 대해 개시하고 있다. 또한 이러한 기술의 응용사례도 보고 되어 있다(M. Baldo et. al., et al., *Nature*, 403, pp. 750-753, 2000; B. W. D'Andrade et. al., *Appl. Phys. Lett.* 79, pp. 1045-1047, 2001).

OLED 배경기술의 발전:

Tang과 Van Slyke가 2층 유기 발광 소자로부터 효율적인 전기발광을 보고한 이후(C. W. Tang and S. A. Van Slyke, "Organic Electroluminescent Diodes," *Appl. Phys. Lett.* 51, pp. 913-915, 1987) 유기 발광 소자(OLED)는 디스플레이 분야에서 필수적인 변화로 받아들여지고 있다. 유기 발광 소자는 충분한 휙도, 넓은 색상 범위 및 작동 수명으로 LCD 기반의 풀컬러 평판 디스플레이를 대신할 실질적인 대안이 되고 있다.(S. R. Forrest et. al., *Laser focus world*, February 1995; J. R. Sheats et. al., "Organic Electroluminescent Devices," *Science*, 273, pp. 884-888, 1996; Z. Shen et. al., "Three-color Tunable Organic Light-Emitting Devices," *Science*, 276, pp. 2009-2011, 1997).

OLED는 가시광선 영역에서 투명한 다층 유기 박막으로 구성되어진다. 이렇게 함으로써 제조 공정이 간단하고, R-G-B 픽셀 크기를 최소화하며, 최대 색감을 가진, 적색(R), 녹색(G) 및 청색(B) 발광층을 수직으로 적층한 새로운 디스플레이 픽셀이 가능해진다.

미국특허 제 5,294,869호에서 C. W. Tang과 J. E. Liffman은 풀컬러 디스플레이를 구현하기 위하여 적색, 녹색 및 청색을 나란히 분리하여 사용하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 이러한 기술은 컬러 디스플레이에서 요구되는 해상도에 적합한 유기물층의 증착 후 패터닝 공정기술의 부족과 복잡한 적층구조 때문에 실현되지는 못하였다.

미국특허 제 5,707,745호에 대응되는 국제특허공개 WO 96/19792호에서는 투명 유기 발광 소자(TOLED)에 대해 개시하고 있다. 이 특허에서는 고해상도 실현 및 독립적으로 어드레스할 수 있는(addressable) 적층 R-G-B 픽셀의 구현 방법에 대하여 청구하고 있다. 이러한 TOLED는 71 % 이상의 투명도를 나타내며 양자효율이 1%에 근접하는 고 효율이면서

소자의 윗면과 바닥면 모두로부터 빛이 방출되는 특징을 가진다. 상기 특허의 경우 외부 전류원에 의해 발광강도(intensity) 및 색상이 독립적으로 변화될 수 있는 최초의 접적 OLED에 대해 개시하고 있다. 이 특허에서는 또한 작은 픽셀크기로 인해 최대한의 이미지 해상도를 나타내는 접약된 풀컬러 픽셀을 구현하는 최초의 아이디어를 제공하고 있다.

적층형(stacked) OLED(SOLED)는 특정 색상을 방출하고 여러 색상의 발광층의 상대적인 출력을 변화시킴으로써 독립적으로 어드레스 가능한 층으로 이루어진다.

OLED 기술은 이제 빠른 속도로 상용화 단계로 실현되고 있다. 풀컬러 평판 디스플레이 기술의 실현으로 모든 가시광선 영역에서 고효율의 표면 발광을 쉽게 얻을 수 있게 된다.

일반적인 2층 유기 발광 소자의 구조는 ITO(indium tin oxide)와 같은 투명전극이 코팅된 유리 기판과 ITO 기판 위에 정공수송층(hole transporting layer, HTL)이 있고, HTL위에 전자수송층(electron transporting layer, ETL)이, ETL 위에 일함수가 낮은(low work function) 금속이나 함금으로 이루어진 음극(cathode)이 마지막 층으로 되어 있다. 전기장을 걸어주게 되면, 정공(양전하) 및 전자(음전하)가 양극과 음극으로부터 주입되고, 이들이 각각 HTL과 ETL의 접합면에서 재결합(recombination)함으로서 빛을 발하게 된다. 이때 전자수송층 또는 정공수송층은 발광층으로서의 역할을 하기도 한다. 이러한 소자를 단일 혜테로구조(heterostructure)형 유기 발광 소자라고 한다.

여러 종류의 유기 발광 소자 중에서, 다층구조의 유기 발광 소자가 가장 좋은 성능을 나타낸다. 이와 같은 이중 혜테로구조의 유기 발광 소자는 GaAs 또는 InP를 사용하는 무기 LED와 유사한 구조를 가진다. 이중 혜테로구조의 유기 발광 소자는 투명전극으로 사용되는 ITO의 얇은 층이 코팅된 유리판 위에서 제조된다. ITO층 위에는 100~500 Å의 두께를 갖는 정공수송층(HTL)이 있고, 그 위에는 50~1000 Å 두께의 발광층(emissive layer, EL)과 100~500 Å 두께의 전자수송층(electron transporting layer, ETL)이 연속적으로 적층되어 있다. 맨 위의 전극은 ETL 위에 적층된다. 전극은 Mg:Ag와 같은 함금 또는 일함수가 낮은 칼슘이나 리튬을 일함수가 높은 금이나 은과 같이 사용한다. 발광층이 얇을 경우 필름의 형상이 파괴될 가능성 있는 반면 발광층의 두께가 두꺼울 경우 내부 저항의 증가로 인해 소자 작동시 전력소비가 증가하는 문제가 있다. 따라서 이러한 두 가지 문제를 해결하기 위해 일반적으로 발광층의 두께는 100~1,000 Å 범위로 유지된다.

미국특허 제5,294,980호에서는 ETL, EL 및 HTL 재료에 대하여 개시하고 있다. 전기발광효율을 증대시키기 위해서 EL층을 호스트 물질에 고순도의 형광 또는 인광 도편트(dopant)를 도핑하여 구성하는데, 이 경우 호스트는 정공수송 또는 전자수송층의 역할을 한다. 도편트를 이용한 유기 발광 소자의 경우 발광층의 도편트를 변화시킴으로써 색상을 조정할 수 있는 장점이 있다.

ITO 전극과 금속 전극 사이에 바이어스 전압을 가하면, 정공 수송층(HTL)은 정공의 주입 및 정공을 발광층으로 수송하는데 참여한다. 전자 수송층(ETL)은 금속 음극으로부터의 전자 주입에 참여하고 주입된 전자를 발광층(EL)으로 수송한다. 정공 및 전자는 발광층(EL)에서 재결합하여 투명전극인 ITO 표면을 통하여 빛을 방출하게 된다. 소자구조, 발광물질 및 색상에 의존하는 이러한 종류의 소자에서의 외부 양자 효율을 0.05~19 %이다.

발광층에서 발광 도편트 분자로부터 빛을 내는 정공과 전자의 재결합은 크게 3가지 과정에 의해 일어난다. 정공과 전자가 각각 정공 수송층 및 전자 수송층을 통해 발광층에 주입되면, 이들의 재결합에 의해 호스트 분자 내에 프렌켈 엑시톤(frenckel exciton)을 형성된다. 이때 생성된 엑시톤의 75 %는 삼중항(triplet) 엑시톤이고 25 %는 일중항(singlet) 엑시톤이다. 호스트 분자 내에 생성된 엑시톤은 호스트(host/donor)와 게스트(guest/acceptor) 분자 간에 쌍극자의 천이에 의해 게스트 물질로 전달된다. 이러한 분자간 쌍극자 천이 현상은 호스트와 게스트의 일중항 상태에서만 일어나며, 이러한 에너지 전달 과정을 포스터(Forster) 에너지 전달 과정이라 한다.(T. Forster, *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, Annalen der Physik*, 2, pp. 55-75, 1948). 포스터(Forster) 에너지 전달 과정은 도너(donor)의 여기 상태와 억셉터(acceptor)의 바닥상태 사이의 공명(resonance)을 필요로 한다. 따라서 이러한 바닥상태에서의 공명을 유지하기 위해, 억셉터의 흡수 스펙트럼은 도너의 방출 스펙트럼과 겹쳐야(overlap) 한다.

발광층의 도편트(게스트)가 트리스-오소메탈 이리듐(III)과 같이 전이금속을 포함하고 있는 분자일 경우, 도편트의 일일 항 MLCT 상태(¹MLCT, singlet metal-to-ligand charge-transfer state)의 파동함수는 중금속에 의한 강한 스핀 궤도 결합으로 인해 삼중항 MLCT 상태 (³MLCT, triplet metal-to-ligand charge-transfer state)의 파동함수와 중첩하게 된다. 포스터(Forster) 에너지 전달은 호스트(도너)의 일중항 상태와 게스트(억셉터)의 ¹MLCT 사이에서 일어나게 된다. 그 다음 삼중항은 일중항 상태로부터 ISC에 의해 에너지를 전달 받은 후 발광하게 된다. 그러나, 이러한 과정은 발광층의 억셉터가 형광 유기분자일 경우에는 가능하지 않다.

또 다른 에너지 전달 과정으로 덱스터(Dexter) 에너지 전달(D. L. Dexter et. al., *J. Chem. Phys.* 21, pp. 836-850, 1953)이라는 것 있다. 호스트에서 생성된 엑시톤은 게스트 분자로 확산될 수 있으며, 이 경우 확산거리는 호스트와 게스트의 분자 궤도의 겹침(overlap)에 의존한다. 생성된 삼중항 엑시톤의 확산 길이(약 1400 Å)는 일중항 엑시톤의 확산 길이(약 200 Å)보다 길며 이러한 엑시톤 확산 과정 동안 호스트(도너)와 게스트(억셉터)의 대칭은 변하지 않는다. 이와 같은 덱스터(Dexter) 에너지 전달은 호스트의 삼중항 엑시톤이 게스트의 삼중항으로 전달되게 한다. 따라서 인광물질을 발광층의 게스트로 도핑할 경우, 형광 호스트의 삼중항 에너지가 게스트에 전달될 수 있으며, 그 결과로 호스트의 삼중항 엑시톤은 비 발광소멸로 소비되지 않는다. Os(II), Ir(III), 및 Pt(II)와 같은 중금속을 포함한 유기금속 착화합물은 ³MLCT 상태로부터 효율적으로 발광하기 때문에 발광층의 도편트로서 적합하다. 호스트 및 게스트 분자의 삼중항 성질에 따라 소자의 배열을 최적화함으로써 외부 양자효율을 개선할 수 있다.

세 번째 과정은 도편트 분자 자체 내에서의 전자와 정공의 재결합에 의한 빛의 발생이다. 유기 발광 소자에서 도편트 분자는 스스로 몇몇 전하 캐리어를 막으며 이렇게 생성된 도편트 분자내의 전하 캐리어는 반대 전하와 결합하여 엑시톤을 형성, 빛을 내며 바닥상태로 전이한다.

따라서 유기 발광 소자의 성패는 발광물질의 특성과 소자 구조의 최적화와 같은 핵심 기술에 달려있다. 소자 효율과 관련된 소자 구조의 최적화는 적절한 정공 수송, 정공 주입, 전자 수송, 전자 주입, 정공 블로킹, 전자 블로킹, 엑시톤 블로킹 물질의 사용이다. 그러나 에너지 전달을 이용한 유기 발광소자(전기인광소자)에서의 소자 특성 향상의 핵심은 OLED의 발광 층을 구성하는 적합한 호스트와 게스트 물질의 선정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 짧은 삼중향 엑시톤의 수명으로 인해 효율적인 삼중향 발광을 하는 높은 스핀 궤도 결합 상수를 갖은 전이금속과 유기 리간드로 구성되어진 전기인광소자용 발광체인 트리스-오소메탈 이리듐(III) 착화합물에 대한 정보를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 523 nm에서 강한 녹색 빛을 방출하고, 다층 전기인광소자에서 발광층의 도펜트(dopant)로 사용될 수 있는 인광 착화합물, *facial*-[Ir(mpp)₃](mpp는 3-메틸-2-페닐피리딘의 음이온)을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 신속한 인광 소멸 과정을 통해 소자의 발광이 이루어는 고 효율, 고 휘도의 전기인광소자를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 일중향 및 삼중향 엑시톤으로부터 에너지를 받기에 충분하고 광발광 방사로서 에너지를 방출하는 인광계 물질로 이루어진 전기인광소자를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에서 합성된 인광계 착화합물을 사용함으로써 형광계 물질이 발광층의 물질로서 사용됨으로써 비발광 에너지 전달과 비발광 전이 과정을 통해 종래의 유기발광소자에서 낭비되고 있는 삼중향 상태 엑시톤의 에너지를 사용할 수 있는 전기인광소자를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 523 nm에서 녹색 발광을 낼 수 있고, 호스트 물질로서 쌍극성 특성의 CBP(4,4'-*N,N'*-dicarbazole-biphenyl)(C. Adachi et. al., *Organic Electronics*, 2, pp. 37-43, 2001)를 사용하고, 게스트 물질로서 본 발명의 트리스-오소메탈 이리듐(III) 착화합물을 사용한 전기인광소자를 제공하기 위한 것이다. 이러한 호스트-게스트 조합은 지금까지 보고된 유사한 소자(M. A. Baldo et. al., *Appl. Phys. Lett.* 75, pp.4-7, 1999)와 비교해 보았을 때 가장 높은 양자효율을 얻을 수 있는 전기인광소자를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 2-페닐피리딘의 피리딘 고리의 3번 위치에 메틸 치환체를 도입함으로써 인광물질의 여기상태의 수명을 줄여 발광 효율을 증가시켜 2 %의 낮은 도핑농도에서도 100,000 cd/m² 이상의 휘도를 나타내는 전기인광소자를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 쌍극성 호스트 물질인 CBP에 도핑되었을 때 0.1 mA/cm² 전류밀도에서 10 %의 외부 양자효율을 나타내고, 삼중향-삼중향 소멸 또는 발광층의 포화로 인한 영향을 받지 않으며, 외부 양자 효율이 0.1~1.0 mA/cm²의 전류범위에서 일정하고 그 이상에서는 매우 천천히 감소하는 전기인광소자를 제공하기 위한 것이다.

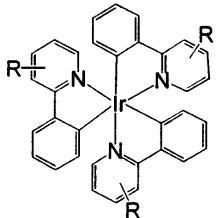
본 발명의 또 다른 목적 및 이점은 본 발명의 상세한 설명으로부터 명확해질 것이다.

발명의 구성 및 작용

발명의 요약

본 발명에 따른 고(高) 발광 오소메탈 이리듐(III) 착화합물은 전기인광소자의 발광층에 사용되는 것으로 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

[화학식 1]



상기식에서, R은 각각 알킬, 아릴 및 아릴 치환체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 피리딘 고리의 3, 4 또는 5번 위치에 치환될 수 있다.

상기 오소메틸 착화합물은 Ir(acac)₃과 Hmpp의 몰비를 1 : 6으로 하고 반응 온도를 160 °C까지 점차적으로 증가시켜가며 교반에 의해 반응시킨다. 반응 중 누른빛을 띠는 녹색 생성물이 분리될 때 상기 반응물에 염산을 첨가한다. 얻어진 반응물을 유리 플릿(glass frit)을 이용하여 진공 여과하고, 물, 에테르 또는 에틸 알콜을 이용하여 세척, 건조한다. 상기 건조 생성물은 디클로로메탄을 용이제(溶離劑, eluent)로서 사용한 실리카 칼럼(column)에 의해 최종적으로 정제된다.

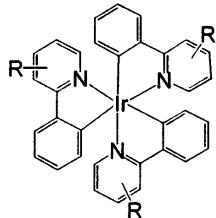
facial-[Ir(mpp)₃](이하 "Ir(mpp)₃"이라 함)의 수율을 60%로 높이기 위하여 개시물질인 Ir(acac)₃과 Hmpp의 비율을 1 : 12로 변화시키고, 반응시간에 따라 온도를 160 °C에서 220 °C로 변화시키는 것이 바람직하다.

발명의 구체예에 대한 상세한 설명

본 발명은 고(高) 발광 오소메틸 이리듐(III) 착화합물을 합성하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 의한 이리듐(III) 금속 착화합물은 여기상태에서의 인광 소멸 속도가 디스플레이 소자의 요건을 충족시킬 만큼 충분히 빠른 인광 발광체이다.

전기인광소자의 발광층에 사용되는 본 발명에 따른 인광계 이리듐(III) 금속 착화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

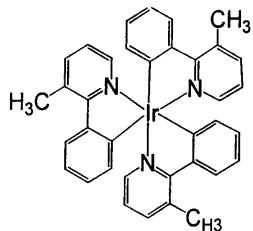
[화학식 1]



상기식에서, R은 각각 알킬, 아릴 및 아릴 치환체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 피리딘 고리의 3, 4 또는 5번 위치에 치환될 수 있다.

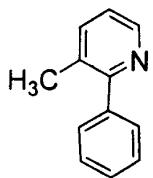
특히, *facial*-[Ir(mpp)₃]은 하기 화학식 2의 구조를 갖는다:

[화학식 2]



상기 *facial*-[Ir(mpp)₃]를 높은 수율로 합성하기 위한 조건을 연구하게 된 데에는 두 가지 동기가 있다. 첫째, Ir(mpp)₃의 경우 호스트 물질에 도핑 되었을 경우 피리딘 고리의 3번 위치에 있는 메틸 치환체에 의한 직접 또는 간접 영향으로 인하여 보다 나은 인광계 발광체가 될 수 있고, 둘째, 하기 화학식 3으로 주어지는 입체적으로 다른 구조를 갖는 Hmpp가 이리듐(III)과 배위 결합할 수 있다는 것이다.

[화학식 3]



본 발명에 따른 *facial*-[Ir(mpp)₃]을 높은 수율로 얻기 위한 반응 조건을 연구하는 이유는 상기 착화합물이 매우 효율적인 인광계 발광물질이고 디스플레이 소자에 사용될 수 있는 전기인광소자로부터 밝은 녹색 발광을 제공할 수 있기 때문이다.

상기 *facial*-[Ir(mpp)₃]와 유사한 오소메탈(orthometalated) 이리듐(III) 착화합물인 *facial*-[Ir(ppy)₃]는 트리스-아세틸아세토네이토 이리듐(III) [Ir(acac)₃]으로부터 합성된다. Watts의 저서(R. J. Watts et. al., *Inorg. Chem.* 30, pp. 1685-1687, 1991)에 따르면 *facial*-[Ir(ppy)₃]를 얻기 위해서는 300 °C의 높은 반응온도가 요구되어지는데, 이는 아릴피리딘 음이온에 의한 아세틸아세토네이트 리간드의 치환이 고온에서 이루어지기 때문이다. 이러한 조건은 해당 온도에서 아릴피리딘의 안정성을 요구한다. 그러나 3-메틸-2-페닐피리딘(Hmpp)의 경우 300 °C의 반응온도에서는 안정하지 않기 때문에 안정성 측면에서 아세틸아세토네이트 리간드를 mpp로 성공적으로 치환하기 위해서 낮은 온도가 필수적이다. 이러한 아릴피리딘 리간드의 착화합물화 능력(complexing ability)은 리간드의 이온화 전위, 전자친화도 및 입체형태에 관계된다. Ir(III)와 착화합물을 형성할 때의 리간드의 입체형태는 자유리간드의 평형상태 배열과는 다른 모습을 보이게 되는데 이는 착화합물을 쉽게 형성하기 위해 퀄레이트 고리의 입체적인 변형을 일으키기 때문이다.

오소메탈화(orthometalation) 과정에서의 C-H 결합 활성화(bond activation)는 이리듐(III) 금속 착화합물의 합성에 있어 필수적인 조건이다. C-H 결합 활성화에 의하여 피리딘 고리의 질소 원자에 결합한 오소(ortho) 수소는 양성자(H⁺)로서 제거되어 탄소 원자가 음전하를 띠게 한다. 이렇게 음전하를 띤 탄소는 이리듐(III)에 메탈화한다. 이러한 C-H 결합 활성화의 조건은 아릴 피리딘의 종류에 따라 상이한데, 이는 C-H 결합 활성화의 백분율과 그 결과로서 생기는 오소메탈화가 리간드의 입체적 및 전기적 두 가지 요건에 의존하기 때문이다. 입체적인 효과는 전기적인 효과와 관련이 있고 그 반대의 경우도 마찬가지이다. 따라서, 적절한 반응온도 및 C-H 결합 활성화 조건은 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 합성에 있어서 중요한 요소이다.

본 발명에서는 3-메틸-2-페닐피리딘 리간드에서 3번 위치의 메틸기와 6'번 위치의 수소가 서로 오소(ortho) 관계에 있으므로 인해 리간드 분자의 입체변형을 일으키게 되며, 이러한 메틸 치환체에 의한 구조 변화는 피리딘 및 페닐 고리 사이의 비편재화도(the extent of delocalization)에 영향을 미치게 된다. 따라서 이러한 피리딘 리간드로의 메틸 치환체의 도입은 오소메탈 이리듐(III) 착화합물의 에너지 준위 및 광학적, 전기적 특성에 영향을 미치게 한다.

치환된 페닐피리딘과 치환되지 않은 페닐피리딘 착화합물을 비교해보면, 금속 중심(metal center) 및 MLCT 상태가 치환된 착화합물이 치환되지 않은 착화합물보다 높은 에너지 상태에 있음을 알 수 있으며 이러한 효과는 금속 중심상태에서 보다 크게 나타난다.

2-페닐 피리딘의 피리딘 고리의 3번 위치로의 메틸기의 치환은 HOMO 및 ³MLCT 에너지 준위에 변화를 가져오게 되며, 이것은 전기인광소자에서 호스트에서 게스트로의 에너지 전달에 영향을 미치게 된다. 전기 발광에서 유발되는 Ir(mpp)₃ 의 한 액시톤 트랩(trap)은 두 개의 고리 사이의 비편재화 감소로 인해 변화될 것으로 기대된다. 또한, 메틸기의 도입은 이리듐(III) 분자에서의 분자 패키징 상태(packaging)를 변화시킬 수 있으며, 또한 자기 소광(self-quenching)을 감소시킬 수도 있다. 한편, 착화합물의 녹는점 감소는 박막 증착을 위한 승화에도 도움이 된다. 하기 실시 예에서는 이러한 점에 대해 명확하게 보여줄 것이다.

전기인광소자의 삼중항 발광체로서 *facial*-[Ir(mpp)₃]와 같은 인광계 화합물을 선택하는 경우의 장점은 아래의 두 가지 중요한 사실에 기인한다. 첫째, 여기상태에서의 광발광(photoluminescence) 수명이 *facial*-[Ir(ppy)₃] 보다 현저하게 작다는 점이다. *facial*-[Ir(mpp)₃]의 과도 수명(transient lifetime)은 940 μs이고 *facial*-[Ir(ppy)₃]의 과도 수명은 1540 μs이다. 따라서, *facial*-[Ir(mpp)₃]이 *facial*-[Ir(ppy)₃]에 비하여 거의 40 % 정도 작은 수명을 가진다. 여기상태에서의 발광수명이 감소는 발광총의 포화 및 삼중항-삼중항 충돌에 의한 소멸을 줄여줌으로써 고효율 전기인광소자의 구현을 가능하게 한다.

facial-[Ir(mpp)₃]와 같은 인광계 화합물을 사용함으로써 얻을 수 있는 두 번째 이점은, 발광이 삼중항 상태에서 일어나며, 이러한 삼중항 상태로부터의 발광이 스핀 케도 결합으로 인해 메리디안(meridianial) 구조보다는 페이셜 구조(facial geometry)의 분자에서 더욱 효율적으로 일어난다는 점이다. 또한, 세 개의 오소메탈화 리간드의 배위(coordination)는 이러한 착화합물로의 발광에서의 MLCT 특성을 증가시키며 이로 인해 발광 효율을 더욱 높게 해준다. 삼중항 상태로 여기될 수 있는 분자는 형광계 발광체의 비발광 삼중항 상태로부터 에너지 전달 가능성을 제공한다. *facial*-[Ir(mpp)₃]의 인광을 이용할 경우 상대적으로 짧은 여기상태의 수명으로 인해 스위칭 시간이 약 10 μs보다 빠르지 않은 수동 구동형 디스플레이 소자나, 스위칭 시간이 단지 10 μs인 등동 구동형 디스플레이 소자에 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 화학식 2의 구조를 갖는 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 합성 방법은 다음과 같다.

우선, Ir(acac)₃(트리스-아세틸아세토네이토 이리듐(III), trisacetylactonato iridium(III))을 3구 반응 플라스크 내에서 가스를 제거한 글리세롤에 첨가한다. 상기 플라스크를 히팅 맨틀 캄(heating mantle cum) 교반기 내에 두고 플라스크 내의 내용물의 온도가 80 °C에 이를 때까지 5 °C/min의 속도로 천천히 온도를 증가시키면서 마그네틱 비드(magnetic bead)를 이용하여 교반한다. 반응 온도가 80 °C 이내로 유지되는 동안 반응 플라스크 내의 글리세롤에 함유된 Ir(acac)₃ 용액에 Hmpp를 한 방울씩 첨가시킨다.

처음에는 Ir(acac)₃과 Hmpp의 비율을 몰비로 1 : 6으로 하고 반응 온도를 160 °C까지 점차적으로 증가시킨다. 이 후 플라스크 내의 반응 혼합물은 160 °C 하에서 24시간동안 교반된다. 누른빛을 띠는 녹색 생성물이 분리될 때 반응 플라스크를 냉각시키고 염산을 첨가한다. 염어진 반응물은 유리 프릿(frit)을 이용하여 진공 여과하고, 물, 에테르 또는 에틸알콜로 세척한 후 진공 오븐에 건조시킨다. 상기 건조 생성물은 디클로로메탄을 용이제(溶離劑, eluent)로 사용한 실리카 칼럼(column)에 의해 최종적으로 정제된다. 노란색 고체가 분리되어 나오면 용매는 진공 소산된다. 화학적으로 정제된 노란색 물질은 최종적으로 290 °C 하에서 승화 과정에 의해 물리적으로 정제된다. 이때의 수율은 40 %로 나타난다.

facial-[Ir(mpp)₃](이하 "Ir(mpp)₃"이라 함)의 수율을 60 %로 높이기 위하여 다음과 같은 방법을 행한다.

개시물질인 Ir(acac)₃과 Hmpp의 비율을 변화시키고, 반응시간에 따라 온도를 160 °C에서 220 °C로 변화시켰다. 개시물질의 동일한 비율 하에서 온도를 증가시키면 수율은 20 %까지 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 최대수율은 Ir(acac)₃과 Hmpp의 비율이 몰비로 1 : 12이고, 반응온도가 220 °C 일때 24 시간의 반응시간 하에서 얻을 수 있다. 통상 이리듐 화합물이 생성되기 위해서는 반응시간을 길게 할 필요가 있는데(V. Balzani et. al., *Coord. Chem. Rev.* 132, pp.1, 1994; S. Serroni et. al., *J. Am. Chem. Soc.* 116, pp. 9086-9091, 1994) 이는 다른 입체구조를 가진 2-페닐피리딘과 3-메틸-2-페닐피리딘의 상이한 반응성에 기인한 것이다. 230 °C 이상에서는 반응물의 해리가 일어나는데, 이는 Hmpp의 낮은 안정성 때문인 것으로 추정된다.

본 발명은 하기의 실시 예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시 예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허 청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

화학식 2의 구조를 갖는 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 합성:

본 발명에 따른 화학식 2의 구조를 갖는 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 합성 방법은 다음과 같다.

우선, 0.1 g의 Ir(acac)₃ (트리스-아세틸아세토네이토 이리듐(III), trisacetylactonato iridium(III))을 3구 반응 플라스크 내에서 가스를 제거한 글리세롤 10 mL에 첨가한다. 3구 플라스크의 하나의 입구(neck)에는 나선 역류 콘덴서를 장착하고, 다른 하나의 입구에는 3-메틸-2-페닐피리딘(Hmpp)를 함유한 깔때기를 추가로 끼운다. 세 번째 입구에는 슈렌크 배열(Schlenck arrangement)을 통해 아르곤 가스의 통로가 되는 튜브를 연결한다. 전체 배열은 반응하는 동안 공기가 없는 상태를 유지하기 위해 슈렌크 라인(Schlenk line)에 연결된다. 반응시간 동안 아르곤 분위기를 유지하기 위해 아르곤 가스의 연속적인 흐름은 플라스크와 역류 콘덴서를 통해 지나간다.

다음, 상기 플라스크를 히팅 맨틀 캠(heating mantle cum) 교반기 내에 두고 플라스크 내의 내용물의 온도가 80 °C에 이를 때까지 5 °C/min의 속도로 천천히 온도를 증가시키면서 마그네틱 비드(magnetic bead)를 이용하여 교반한다. 반응 온도가 80 °C 이내로 유지되는 동안 반응 플라스크 내의 글리세롤에 함유된 Ir(acac)₃ 용액에 Hmpp를 한 방울씩 첨가시킨다.

처음에는 Ir(acac)₃과 Hmpp의 비율을 몰비로 1 : 6으로 하고 반응 온도를 160 °C까지 점차적으로 증가시킨다. 이 후 플라스크 내의 반응 혼합물을 160 °C 하에서 24 시간동안 교반시킨다. 누른빛을 띠는 녹색 생성물이 분리될 때 반응 플라스크를 냉각시키고 1 N의 HCl 100 mL를 반응 플라스크에 첨가한다. 그 다음 유리 프릿(frit)을 이용하여 얻어진 반응물을 진공 여과하고, 물, 에테르 또는 에틸 알콜을 이용하여 세척한 후 진공 오븐에 건조시킨다. 상기 건조 생성물은 디클로로메탄을 용이제(溶離劑, eluent)로 사용한 실리카 칼럼(column)에 의해 최종적으로 정제된다. 노란색 고체가 분리되어 나오면 용매는 진공 소산된다. 화학적으로 정제된 노란색 물질은 최종적으로 290 °C 하에서 승화 과정에 의해 물리적으로 정제된다. 이 경우의 수율은 40 %로 나타났다.

60 %의 수율로 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 합성:

본 발명에 따른 인광물질인 *facial*-[Ir(mpp)₃](이하 "Ir(mpp)₃"이라 함)의 수율을 60 %로 높이기 위하여 다음과 같이 실시한다.

개시물질인 Ir(acac)₃과 Hmpp의 비율을 변화시키고, 반응시간에 따라 온도범위를 160 °C에서 220 °C로 변화시킨다. 개시물질의 동일한 비율 하에서 온도를 증가시키면 수율이 20 %까지 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 최대수율은 반응물질의 비율을 몰비로 1 : 12로 하였을 때, 220 °C의 온도에서 24 시간동안 반응시켰을 때 얻을 수 있었다. 통상 이리듐 화합물이 생성되기 위해서는 반응시간을 길게 할 필요가 있는데(V. Balzani et. al., *Coord. Chem. Rev.* 132, pp.1, 1994; S. Serroni et. al., *J. Am. Chem. Soc.* 116, pp. 9086-9091, 1994) 이는 다른 입체구조를 가진 2-페닐피리딘과 3-메틸-2-페닐피리딘의 상이한 반응성에 기인한 것이다. 230 °C 이상에서는 반응물의 해리가 일어나는데, 이는 Hmpp의 낮은 안정성 때문인 것으로 추정된다.

facial-[Ir(mpp)₃]의 ¹H NMR 스펙트럼과 원소 분석:

상기에서 제조된 *facial*-[Ir(mpp)₃]의 ¹H-NMR 스펙트럼과 원소 분석 결과는 합성된 물질이 페이셜 구조(facial structure)라는 것에 대한 실증값을 제시한다.

원소 분석: 계산값 : C, 62.05; H, 4.3; N, 6.03.

측정값 : C, 62.35; H, 4.24; N, 5.17, M.P. 335 ??.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂), ppm: 7.94(d, 1H, J=7.86), 7.45 (d, 1H J=7.32), 7.40 (d, 1H J=7.95), 6.87 (t, 1H J=8.25), 6.77 (m, 3H), 2.80(s, 3H)(도 2).

도 2에서 보는 바와 같이 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 합성된 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 가 페이셜(facial) 구조라는 것을 확인해주고 있다. 비착화 Hmpp 리간드는 87.19~8.61의 범위에서 8개의 방향족 프로톤에 대해, 62.35에서 메틸 프로톤에 대해 각각 화학적 이동(chemical shift)이 나타났다. $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 경우 66.7~8.0에서 7 개의 프로톤에 대해, 62.80에서 세 개의 메틸 프로톤에 대해 다중항을 각각 나타내었다. 상기 스펙트럼은 또한 67.94, 7.45, 7.40 및 6.87에서 네 개의 공명을 나타내었으며, 테트라메틸실란(TMS)에 대한 7 개의 방향족 프로톤을 6.81~6.73의 범위에서 다중항으로 나타내었다. 전체 스펙트럼은 오소메틸화 리간드(3-메틸-2-페닐파리디네이토-N,C^{2'})의 페이셜 배열을 나타내는 방향족 프로톤에 대한 7개의 결합 스판이 할당되어 있다. 리간드의 메리디안(meridianial) 배열은 트리스-결합 착화합물에 대해 21 개의 결합 스판을 유발한다. 착화합물의 3개의 리간드는 분자의 3면 대칭구조로 인해 자기적으로 등가이다. 상기 착화합물에서의 메틸 프로톤의 정배위 이동은 페닐 고리보다 피리딘 고리가 더 높은 작용성을 갖는 것을 알려준다(F. O. Garces et. al., *Magnetic Resonance in Chemistry*, 31, pp. 529~536, 1993).

*facial-[Ir(mpp)₃]*의 광물리적 성질과 에너지 준위:

상기에서 제조된 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 광물리적 성질과 에너지 준위, 그리고 그 이유는 다음과 같다.

도 3에서 도시된 흡수 스펙트럼은 중금속 이온에 의한 고 스판 케도 결합을 갖는 착화합물의 전형적인 형태를 보여준다. 330 nm 이하에서의 흡수 스펙트럼은 전이금속 화합물의 높은 흡광계수에 기초한 금속 섭동(metal-perturbed) 리간드 중심 흡수에 기인한 것이다(G. Calogero, et al., *Inorg. Chem.* 34, pp. 541~545, 1995). 330 nm 이상의 흡수 스펙트럼은 전하 전달에 의한 흡수 파장이다. 390 nm 및 465 nm에서의 흡수 스펙트럼의 경우 10^3 정도의 흡광계수를 가짐으로 각각 $^1\text{MLCT}$ 및 $^3\text{MLCT}$ 전이에 속한다(M. G. Colombo et. al., *Inorg. Chem.* 34, pp. 3081~3087, 1993).

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 와 비교하여 단파장쪽으로의 이동(청색이동)을 야기 시킨 메틸기의 효과는 흡수 스펙트럼에서 보듯이 리간드 중심 및 전하 전달 흡수파장에서 유사하게 나타난다. (Watts et. al., *Inorg. Chem.*, 30, pp. 1685~1687, 1991). $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 와 비교하였을 때 상대적으로 낮은 MLCT 흡수계수는 치환된 메틸기의 σ -도너 및 π -억셉터의 서로 상반된 특성에 기인한 것이다.(R. J. Watts et. al., *Inorg. Chem.*, 11, p. 1474, 1972). 방향족 고리로의 메틸기 도입에 의한 전자적 효과는 피리딘 고리의 σ -도너 세기를 증가시켜 이리듐(III) 중심의 전자밀도가 증가시킨다. 이러한 전기적 효과는 전이금속화합물에서의 MLCT 전이를 촉진된다. 증가된 피리딘 고리의 σ -도너의 세기는 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 NMR 스펙트럼에서 메틸 프로톤의 양의 CIS(배위 유발 이동, coordination induced shift)값에 의하여 보완된다(F.O. Garces et. al., *Magnetic Resonance in Chemistry*, 31, p. 529, 1993). π -억셉터 세기를 감소시키는 상대 작용(counter acting) 역시 중요하다. 메틸기 도입에 의한 입체적 효과는 mpp 리간드를 비틀어 두개의 방향족 고리를 평면구조로 부터 벗어나게 함으로써 전이 금속화합물의 σ -도너 능력과 비편재화 능력을 감소시켜 이리듐(III) 중심으로의 전자전달을 힘들게 한다.

이러한, 두가지 서로 상반되는 효과는 고준위 HOMO (4.93 eV), $^3\text{MLCT}$ (2.56 eV) 및 $^1\text{MLCT}$ (1.74 eV)에 의해서 나타난다. 물질의 HOMO값은 UPS(ultraviolet photoelectron spectroscopy, 자외선 광전자 분광법) 측정으로부터 얻은 것이다. $^3\text{MLCT}$ 및 $^1\text{MLCT}$ 값은 발광 및 흡수 스펙트럼으로부터 각각 얻을 수 있다. $^3\text{MLCT}$ 상태의 에너지는 다음과 같이 얻는다. $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 에 의해 방출되는 삼중항 에너지는 1240 nm (1eV)을 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 최대 발광 파장 (523 nm)으로 나누어 줌으로 얻을 수 있다. 이때 방출된 에너지 값을 eV 단위로 한다. $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 분자는 523 nm에서 최대 발광에 관련된 2.37 eV의 삼중항 에너지를 갖는다. $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 $^3\text{MLCT}$ 상태의 에너지는 대응하는 HOMO 값에서 삼중항 에너지 값을 빼줌으로써 얻을 수 있으며, 이에 따라 $^3\text{MLCT}$ 상태의 에너지는 2.56 eV이다.

Hay는 그의 저서(P. J. Hay et. al., *J. Phys. Chem. A.* 106, pp. 1634~1641, 2002)에서 380 nm (3.26 eV) 및 425 nm (2.5 eV)의 흡수 스펙트럼 (R. J. Watts, et al., *Inorg. Chem.* 30, pp. 1685~1687, 1991)에 대응하는 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 의 일중항 상태의 여기 에너지에 대해 언급하고 있다. 따라서, *facial-Ir(ppy)₃*의 가장 높은 에너지의 일중항 상태는 3.26 eV 만큼 HOMO 준위로부터 여기되는 것에 대응된다.

이와 유사한 방법으로 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 가장 높은 에너지의 일중항 상태는 3.19 eV (388 nm) 만큼 HOMO 준위로부터 여기되는 것에 대응된다. 따라서, $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 $^1\text{MLCT}$ 상태의 에너지는 HOMO 값인 4.93 eV에서 3.19 eV를 빼줌으로써 얻을 수 있다. 이 값보다 더 높은 에너지 상태는 어느 정도 $^1\text{MLCT}$ 특성을 가지더라도 대부분이 리간드 중심 상태이다 (P. J. Hay et. al., *J. Phys Chem. A.* 106, pp. 1634~1641, 2002).

도 4에 도시된 바와 같이, $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 는 상온에서 분말상 또는 용액에서 모두 높은 휘도를 나타내었다. 최대 발광파장은 523 nm 이었으며, ppy 착화합물에 비해 10 nm 만큼 장파장 쪽으로 이동(bathochromic shift)하였다. 이와 같은 광발광의 장파장쪽 이동은 흡수 스펙트럼에서도 동일하게 나타난다.

최대 발광파장인 523 nm을 이용하여 얻은 광발광 여기 스펙트럼(도 4)은 465 및 310 nm 주위에서 약한 강도의 피크(peak)를 나타내었으며 401 nm에서 바닥상태로부터의 강한 여기상태(excitation)를 나타내었다. 이러한 형태는 흡수 스펙트럼에서의 $^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$, 및 리간드 중심 전이의 형태와 유사하다. 401 nm에서의 강한 여기 피크는 일중항 MLCT 상태에서의 ISC에 의한 삼중항 MLCT 상태로의 전자전이 및 이에 따른 삼중항 MLCT 상태로부터의 발광에 기인한 것이다.

통상적으로 오소메틸 착화합물은 $^3\text{MLCT}$ 및 $^3\pi-\pi^*$ 의 혼합 상태로부터 빛을 방출한다. (B. Schimdt et. al., *Inorg. Chem.* 33, pp. 9~14, 1994; M. G. Colombo et. al., *Inorg. Chem.* 33, pp. 545~550, 1994; M. G. Colombo et. al.,

Inorg. Chem. 32, pp. 3088-3092, 1993). 삼중향 발광 및 $^3\text{MLCT}$ 흡수 사이의 에너지 차이는 57 nm 이하인데 이는 이것 은 삼중향 발광이 MLCT 여기 상태로부터 지배적으로 일어난다는 것을 암시한다. (S. Lamansky et. al., *J. Am. Chem. Soc.* 123, pp. 4304-4312, 2001). PL 스펙트럼에서 어떠한 진동에 의한 다른 발광이 없는 것은 MLCT 상태에서의 발광 이 상온에서 주위 에너지 상태와의 균형에 의한 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 주요한 발광과정임을 나타낸다.

입체적인 상호작용은 고리 사이의 비편재화의 감소와 발광 파장의 감소에 의한 π -대칭 리간드 궤도를 포함한 여기상태의 에너지에 영향을 줄 것으로 예상된다 (H. H. Jaffe et. al., M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York, chapter 15, 1962). Rh(III) 친화합물에서도 유사한 현상이 제안된 바 있다 (R. J. Watts et. al., *J. Am. Chem. Soc.* 96, pp. 4334, 1974). 분말시료의 광발광 스펙트럼은 용액상태의 광발광 스펙트럼에 비해 20 nm 장파장 쪽으로 이동되었으며 FWHM 역시 20 nm 증가되었다.

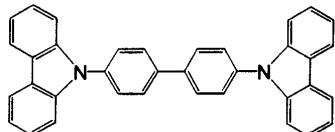
도 5에서의 과도 PL 스펙트럼은 단일 지수함수 곡선형태를 나타내었으며 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 가 인광이라는 직접적 증거를 보여준다. 6 %의 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 를 도핑한 PMMA 필름을 사용하여 측정한 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 여기상태에서의 수명은 $0.94 \pm 0.1 \mu\text{s}$ 이었으며, 이는 동일한 조건에 의해 얻어진 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ($1.5 \pm 0.1 \mu\text{s}$) 보다 짧은 시간을 나타내었다.

여러 가지의 메틸 및 페닐기가 치환된 바이피리딘 및 펜안트롤린 이리듐(III) 친화합물의 여기상태 수명에 대한 연구가 진행되었으며, 이로 부터 이리듐(III) 친화합물의 여기상태에서의 수명은 리간드 중심 및 MLCT의 발광 상태로의 기여 정도에 의해 좌우되는 것으로 생각할 수 있다 (R. J. Watts et. al., *Inorg. Chem.* 11, pp. 1474-1483, 1972). 따라서 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 경우, 치환체인 메틸기에 의해 발광상태에서의 MLCT 중심의 기여도가 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 보다 크다는 것을 알 수 있다. 여기상태에서의 수명 및 발광상태의 소광 속도 상수(quenching rate constant)를 감소시키고 양자효율을 증가시키는 데 있어서 치환체의 영향이 관찰되고 있다 (R. J. Watts et. al., *Inorg. Chem.* 11, pp. 1474-1483, 1972).

전기인광소자의 적층구조:

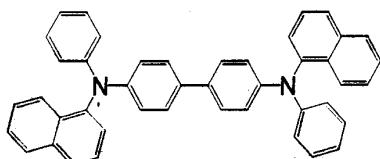
OLED의 여러 층은 ITO로 코팅된 유리기판 위에 적층된다. 도 6은 제조된 전기인광소자의 구조에 대해 도시하고 있다. 하기 화학식 4의 구조를 갖는 트리아릴아민 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 쌍극 캐리어(bipolar carrier) 수송 물질인 CBP는 호스트 물질로 사용된다 (C. Adachi et. al., *Organic Electronics*, 2, pp. 37-43, 2001). CBP는 HOMO 값이 (6.3 eV)로 도편트인 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 HOMO (4.93 eV) 값보다 크기 때문에 호스트로 사용한다. CBP의 삼중향 에너지(인광 에너지)는 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 삼중향 에너지보다 큰데, 이것은 CBP에서 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 로 삼중향 이동이 가능하다는 것을 의미한다.

[화학식 4]



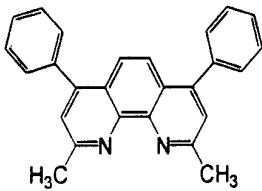
ITO로 코팅 처리된 유리 기판은 아세톤과 2-프로판올을 이용하여 초음파 소닉을 이용하여 세척하였다. 화학적 방법에 의해 처리되지 못한 유기물을 제거하기 위해 ITO를 UV-오존 플라즈마에 노출시켜 표면처리를 수행하였다. CBP를 호스트로 사용한 OLED는 다음과 같이 제작한다. 정공주입층 (HTL)은 하기 화학식 5의 구조를 갖는 40 nm 두께의 α -NPD 필름으로서, 고 진공 열증착에 의해 ITO 표면에 적층된다.

[화학식 5]

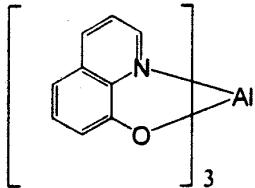


인광계 발광물질이 도핑된 호스트 층은 α -NPD 층 위에 고 진공 열증착 법에 의해 증착된다. $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 도핑 농도는 호스트인 CBP에서 대해 각각 2 %, 5 %, 및 8 %였다. 하기 화학식 6의 구조를 갖는 10 nm 두께의 BCP (2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린) 층은 엑시톤 방어 및 전자 수송층으로서 적층되며 그 위에는 하기 화학식 7의 구조를 갖는 40 nm의 Alq_3 (트리스-(8-히드록실퀴논)알루미늄(III))층이 전자 수송층으로서 적층된다.

[화학식 6]



[화학식 7]



마지막으로, 20 nm의 Ag층이 덮인 Mg:Ag층 (100 nm)이 열증착에 의해 세도우 마스크(shadow mask)를 통해 음극으로서 적층된다. 제조된 OLED 소자는 ITO/a-NPD(40 nm)/CBP-Ir(mpp)₃(20 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag(100 nm)/Ag(20 nm)의 구조를 가진다.

도 7은 본 발명에 따른 OLED 소자의 제조에 사용된 물질의 에너지 준위를 나타낸 것이다.

전기인광소자의 성능:

다음으로 본 발명에 따른 전기인광소자의 성능에 대하여 설명한다.

순방향 바이어스가 인가되면 정공은 a-NPD 층에 의해 수송되어 Ir(mpp)₃ 가 도핑된 발광층인 CBP로 주입된다. 전자는 Alq₃로 이루어진 전자 수송층으로 주입된 후, BCP층을 통과한다. BCP 층의 경우 정공과 엑시톤을 이동은 잘 막아주지만, HOMO 에너지가 CBP 보다 높기 때문에 전자의 이동은 막지 못하며 이에 따라 주입된 전자는 발광층으로 이동한다. CBP의 경우 쌍극성은 나타내므로 분자 내에서 효과적으로 정공과 전자를 모두 수송할 수 있다. 이와 같이 주입된 전자와 정공은 호스트인 CBP에서 재결합하여 일중향 및 삼중향 엑시톤을 생성한다. 생성된 엑시톤 에너지는 포스터(Forster) 및/또는 텍스터(Dexter) 전달에 의해 도편트로 전달된다.

도 8은 호스트가 없이 단지 Ir(mpp)₃만을 발광층으로 사용한 소자와 Ir(mpp)₃가 도핑된 CBP 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. Ir(mpp)₃가 도핑된 CBP 소자의 경우 호스트인 CBP에서의 발광은 전혀 관찰되지 않았으며, 단지 인광 물질인 Ir(mpp)₃에서의 발광만이 나타났다. 이는 호스트인 CBP로부터 게스트인 Ir(mpp)₃로의 효과적인 에너지 전달이 일어남을 알려준다. Ir(mpp)₃으로 제작된 소자에서의 EL 스펙트럼은 용액상태의 Ir(mpp)₃의 PL 스펙트럼에 비해 다소 장파장 쪽으로 이동하여는데 이는 분자간 응집(intermolecular aggregation)에 기인한 것이다.

도 9은 Ir(mpp)₃의 도핑 농도에 따른 CBP 기반 전기인광소자의 전류밀도에 따른 외부 양자 효율을 나타낸 것이다. Ir(mpp)₃가 도핑된 CBP 소자의 최대 외부 양자효율(n_{ex})은 약 10 %로 *facial*-[Ir(ppy)₃]를 인광 발광체로 사용한 소자에 (C. Adachi et. al., *Appl. Phys. Lett.* 77, pp. 904-906, 2000) 비해 높은 값을 나타내었다. n_{ex} 는 0.1 mA/cm²의 전류 범위에서 거의 일정하게 나타났다. 전류가 증가함에 따라 n_{ex} 는 삼중향-삼중향 소멸이나 발광층의 포화로 인해 점차 감소하였다. 이러한 현상 인광물질을 발광체로 사용하는 유기 발광 소자에서 관찰되는 가장 바람직하지 않은 현상이다. 그러나, Ir(mpp)₃의 경우 상대적으로 짧은 여기상태의 수명으로 인해 다른 인광물질에 비해 상대적으로 전류밀도 증가에 따른 양자효율의 감소가 서서히 일어난다. 본 발명의 이러한 특성은 수동 구동형 소자에서 요구되는 조건을 만족시켜 준다.

도 10은 Ir(mpp)₃의 도핑 농도에 따른 CBP 기반 전기인광소자의 전류밀도에 따른 휘도(brightness)를 나타낸 것이다. 2 %의 낮은 도핑 농도에서 100,000 cd/m² 이상의 매우 높은 휘도가 얻어졌다. 지금까지의 어떤 소자에서도 2 %의 낮은 도핑농도에서 이보다 높은 휘도를 얻을 수 없었다. 8 % Ir(mpp)₃가 도핑된 CBP 소자의 휘도의 경우 측정단위의 한계를 많이 초과하여 측정할 수 없었다.

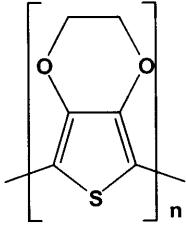
도 11에는 Ir(mpp)₃의 도핑 농도에 따른 CBP 기반 전기인광소자의 전압에 따른 휘도를 나타낸 것이다. 이 때 측정된 최대 휘도는 100,000 cd/m²이다.

도 12은 Ir(mpp)₃의 도핑 농도에 따른 CBP 기반 전기인광소자의 전류밀도-전압 곡선을 나타낸 것이다. 이 경우 소자의 켜짐 및 구동전압은 10 V의 범위 내에 있음을 알 수 있는데, 이러한 켜짐 및 구동전압은 OLED 소자를 픽셀 단위로 구성한 디스플레이를 작동하기에 적합한 전압 값이다.

다중 고분자 전기인광소자의 구조:

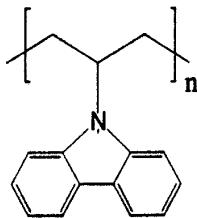
여기서는 하기 화학식 8의 구조를 갖는 PEDOT(폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜))로 이루어지는 정공수송물질로 구성되는 다중 OLED 배열 구조에 대하여 설명한다.

[화학식 8]



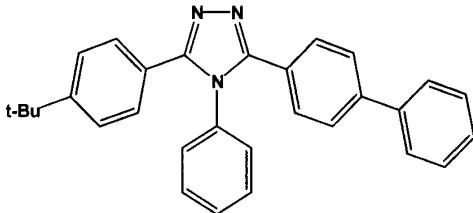
여기서는 또한 하기 화학식 9의 구조를 갖는 PVK와 같은 정공수송 물질을 인광계 호스트의 호스트 물질로 사용하였다.

[화학식 9]



여기서는 또한 하기 화학식 10의 구조를 갖는 TAZ (J. Kido et. al., Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 32, pp. L917-L920, 1993)와 같은 전자 전달물질을 엑시톤 방어 및 전자 수송층으로서 사용하였다.

[화학식 10]



PVK는 고분자 유기 발광 소자(POLED)에서 널리 사용되는 고분자 중의 하나이다. PVK의 경우 유기용매에 대한 좋은 용해성, 높은 유리전이온도, 뛰어난 막질형성 성질, 넓은 에너지 캡 (HOMO 5.4 eV 및 LUMO 1.9 eV) 및 우수한 정공 이동도 ($\sim 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$) 등의 장점이 있다. (W. D. Gill et. al., J. Appl. Phys., 43, 5033, 1972).

PVK를 기반으로 하는 전기인광소자는 ITO/PEDOT(40 nm)/PVK-Ir(mpp)₃(2 %)(20 nm)/TAZ(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Mg:Ag(100 nm)/Ag(20 nm)와 같은 구조를 가진다(도 13). 발광 물질인 Ir(mpp)₃가 도핑된 PVK는 정공 수송 물질인 PEDOT 이 코팅되어진 ITO 위에 스핀 코팅되어 진다. 그 외 다른 층들은 고진공 열증착에 의해 발광층 위로 적층되어 진다. 화학식 10의 TAZ은 큰 밴드 캡을 가지기 때문에 엑시톤 블로킹 물질 뿐만 아니라 정공 블로킹 물질로도 사용되어 진다. 도 14는 PVK를 기반으로 하는 전기인광소자 제조에 사용된 물질의 에너지 준위를 나타낸 것이다.

PVK 기반의 고분자 전기인광소자의 성능:

다음은 PVK를 기반으로 한 전기인광소자의 작동성능에 대한 것이다.

도 13과 도 14은 *facial*-[Ir(mpp)₃]이 도핑된 PVK를 발광층으로 사용하여 제작된 고분자 전기인광소자의 단면도와 고분자 전기인광소자의 제작에 사용된 물질의 에너지 준위를 나타낸 것이다.

도 15은 Ir(mpp)₃의 흡수 및 광발광 스펙트럼과 PVK의 광발광 스펙트럼을 보여준다.

그럼에서 보는 바와 같이, 게스트인 $\text{Ir}(\text{mpp})_3$ 의 흡수스펙트럼과 호스트인 PVK 방출스펙트럼의 중첩이 일어난다. 이러한 호스트와 게스트의 스펙트럼 중첩은 호스트와 게스트 사이의 포스터 에너지 전달의 첫째 조건을 만족한다.

도 16은 2% *facial*-[Ir(mpp)₃]이 도핑된 PVK를 발광층으로 사용한 고분자 전기인광소자의 전기 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 경우 고분자 전기인광소자의 전기 발광 스펙트럼(EL)은 PL 스펙트럼과 같이 523 nm에서 Ir(mpp)₃의 최대 EL 방출을 보여준다.

전류밀도에 따른 전기인광소자의 외부 양자수율을 도 17에 나타나있다. 최대 양자수율은 2 %의 $facial\text{-}[Ir(mpp)_3]$ 이 도핑된 PVK 소자의 경우 72 cd/m^2 에서 4.5 %로 나타났다. 도 18에서 보는 바와 같이 2 % $facial\text{-}[Ir(mpp)_3]$ 이 도핑된 PVK 소자의 경우 최대 휘도는 전류밀도 474 mA/cm^2 및 23.4 V 에서 $25,000\text{ cd/m}^2$ 로 높게 나타났다.

도 19는 전압에 따른 휘도의 변화를 도시한 것이다. 23.4 V의 전압에서 $25,000 \text{ cd/m}^2$ 이상의 휘도를 얻을 수 있다. 소자의 작동전압(turn-on voltage)은 10 V이다(도 20).

발명의 효과

본 발명은 일중항 상태로부터 기여하는 삼중항 방출 상태를 만들고 삼중항 엑시톤의 짧은 수명으로 인한 효율적인 발광을 만들기 위해, 높은 스펀 케도 결합 상수를 갖는 전이금속과 유기 리간드를 포함하는 유기 발광 소자용 삼중항 발광체로서의 트리스-오소메탈 이리듐 착화합물을 제공하고, 고양자효율과 고휘도를 달성하기 위한 소자의 요구 조건에 따르는 신속한 인광 소멸 과정을 통해 소자의 발광이 이루어는 OLED를 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

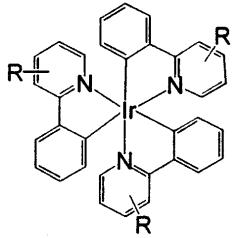
본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 구조를 갖고 유기 발광 소자용 삼중항 발광체로서 사용하기 위한 트리스-오소메탈 이리듐 착화합물:

[화학식 1]

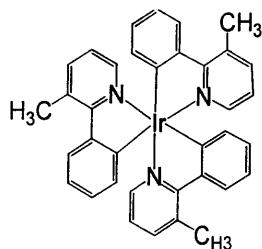


상기식에서, R은 각각 알킬, 아릴 및 아릴 치환체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 피리딘 고리의 3, 4 또는 5번 위치에 치환됨.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 R은 모두 메틸기이고 피리딜 고리의 3번 위치에 치환되는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 2의 구조를 갖고 유기 발광 소자용 삼중향 발광체로서 사용하기 위한 트리스-오소메탈 이리듐 착화합물:

[화학식 2]



청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 착화합물은 523 nm에서 녹색 발광을 내는 것을 특징으로 하는 트리스-오소메탈 이리듐 착화합물.

청구항 4.

Ir(acac)₃(트리스아세틸아세토네이트 이리듐(III), trisacetylactonato iridium(III))과 Hmpp(3-메틸-2-페닐피리딘)의 몰비를 1 : 6 내지 1 : 12의 범위로 하고 반응 온도를 220 °C까지 점차적으로 증가시키면서 교반하면서 반응시키고;

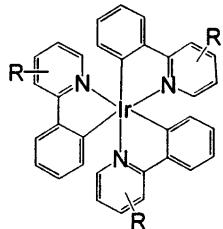
누른빛을 띠는 녹색 생성물이 분리될 때 상기 반응물에 염산을 첨가하고;

상기 반응물을 여과하고;

상기 여과물을 물, 에테르 또는 에틸 알콜로 세척하여 건조시키고; 그리고

상기 건조 생성물은 용이제(溶離劑, eluent)로서 디클로로메탄을 사용한 실리카 칼럼(column)에 의해 정제하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 유기 발광 소자용 삼중향 발광체로서 사용하기 위한 트리스-오소메탈 이리듐 착화합물의 제조 방법:

[화학식 1]

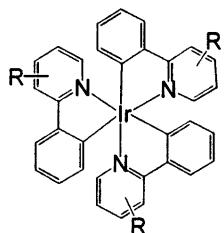


상기식에서, R은 각각 알킬, 아릴 및 아릴 치환체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 피리딘 고리의 3, 4 또는 5번 위치에 치환됨.

청구항 5.

하기 화학식 1의 구조를 갖는 트리스-오소메탈 이리듐 착화합물을 삼중향 발광체로 사용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 전기인광소자:

[화학식 1]



상기식에서, R은 각각 알킬, 아릴 및 아릴 치환체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 피리딘 고리의 3, 4 또는 5번 위치에 치환됨.

청구항 6.

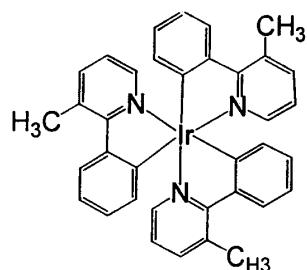
제5항에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 쌍극성 호스트(host) 물질로서 CBP(4,4'-*N,N'*-dicarbazole-biphenyl)를 사용하고, 게스트(guest) 물질로서 상기 트리스-오소메탈 이리듐 착화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 7.

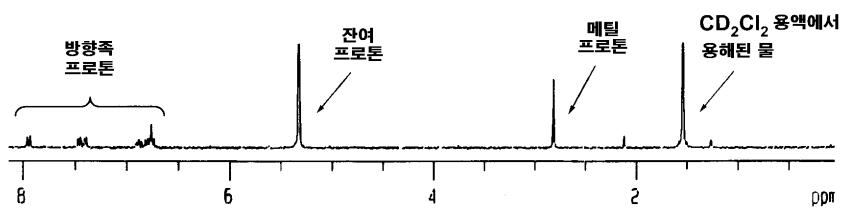
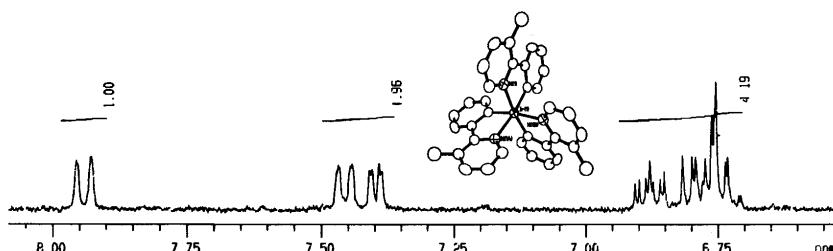
제5항에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 3000 mA/cm²의 전류에서 2 %의 낮은 농도의 발광 물질 도핑에 의해서도 100,000 cd/m² 이상의 휘도를 나타내는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

도면

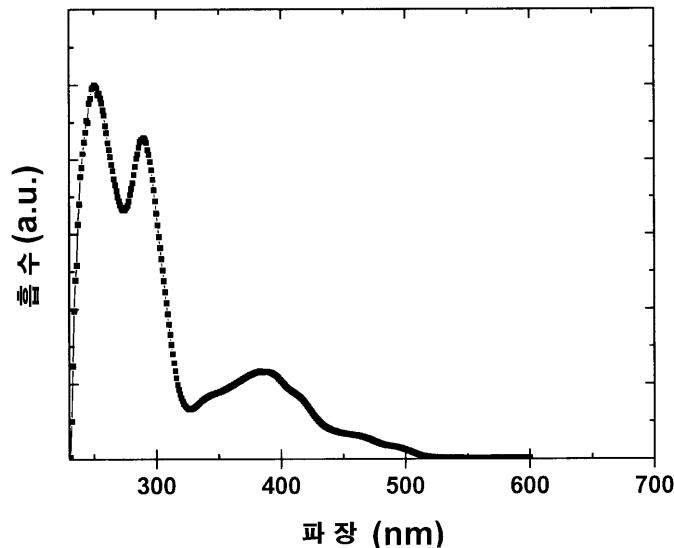
도면1



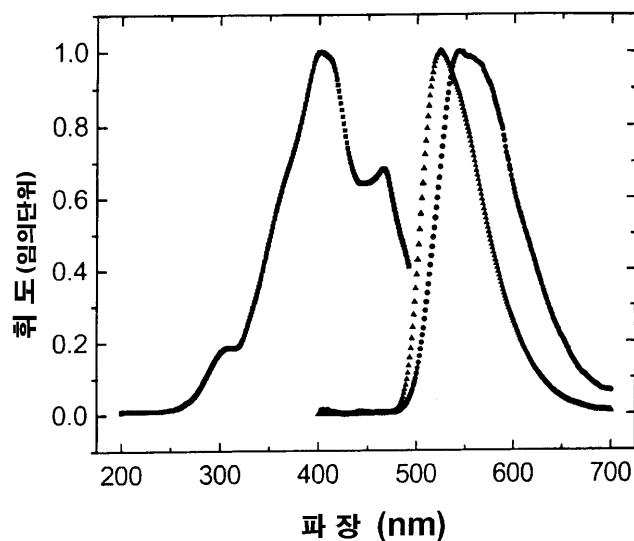
도면2



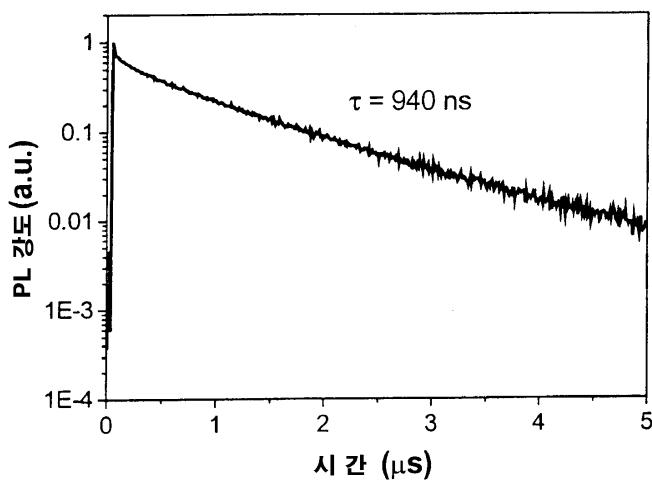
도면3



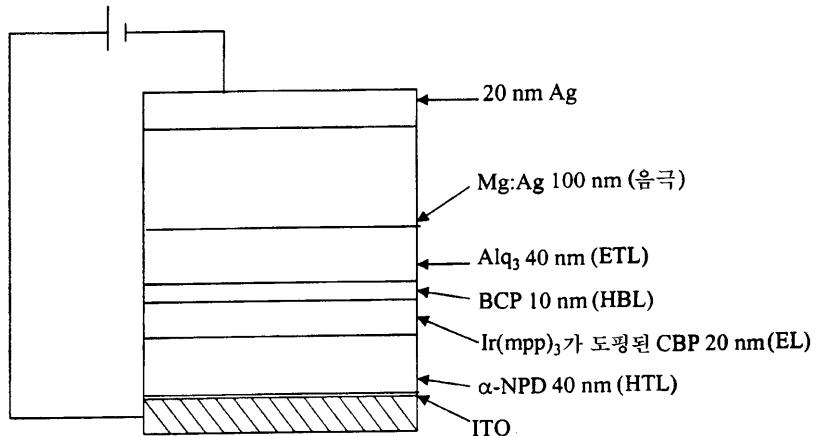
도면4



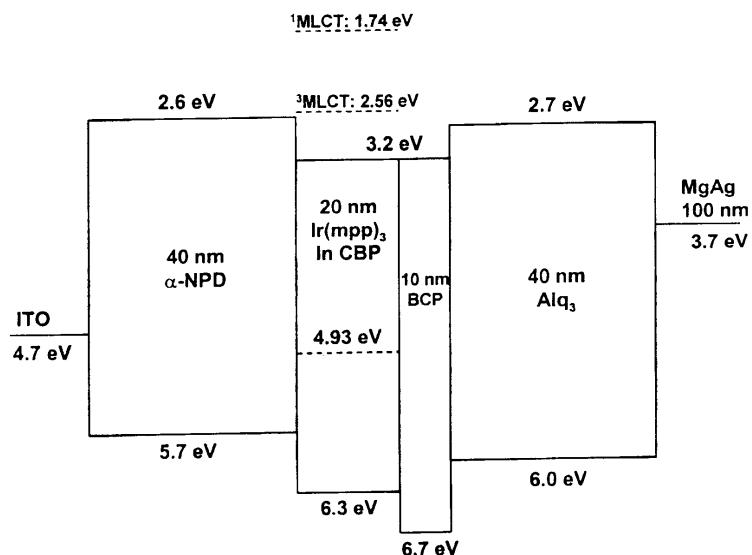
도면5



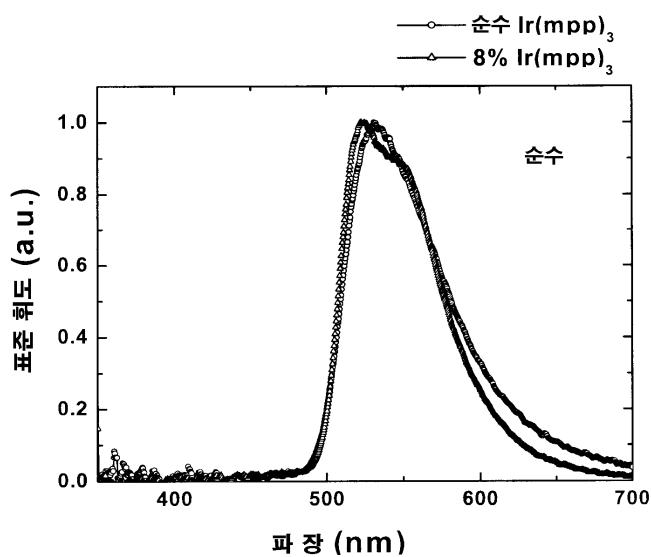
도면6



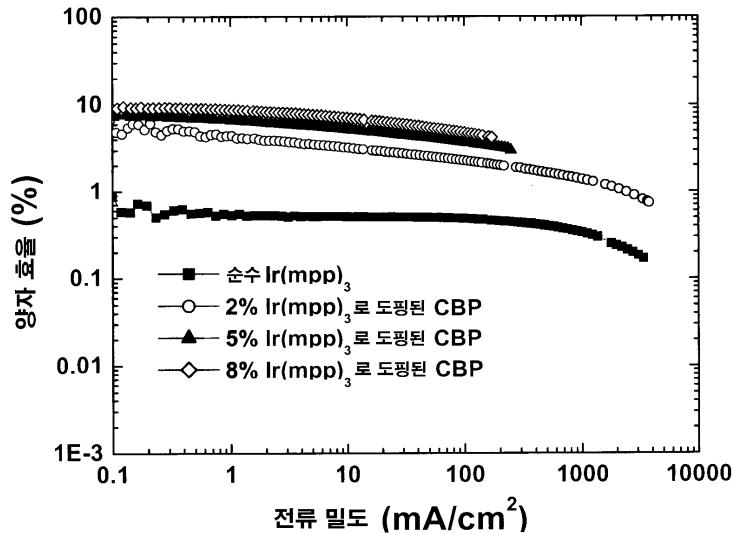
도면7



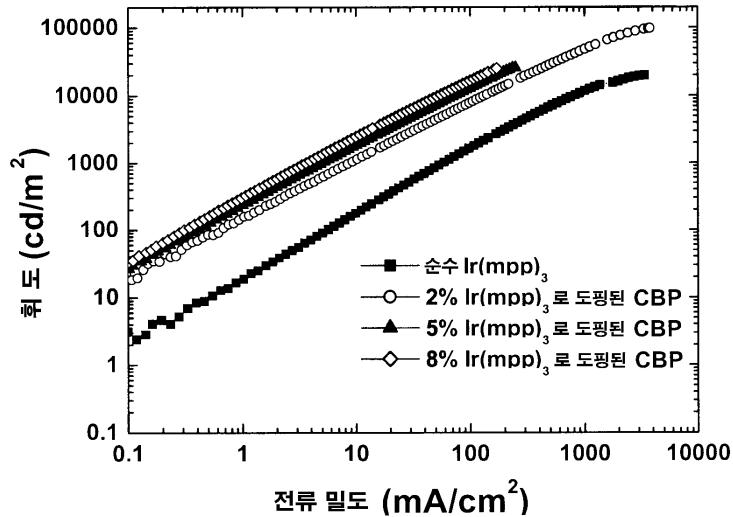
도면8



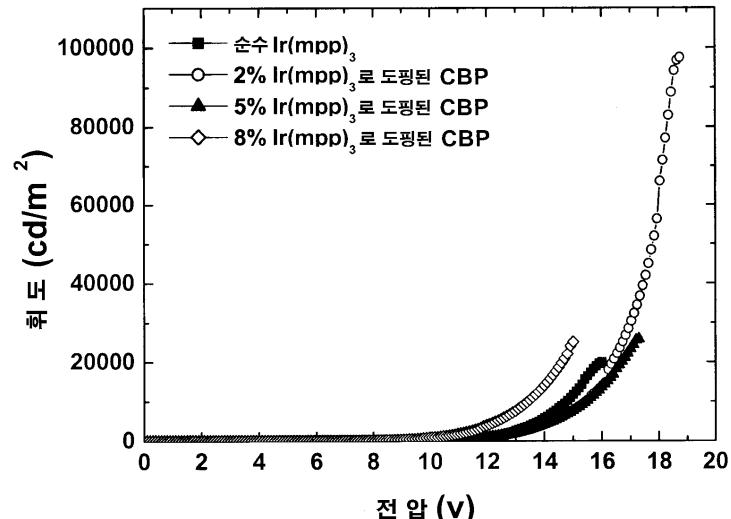
도면9



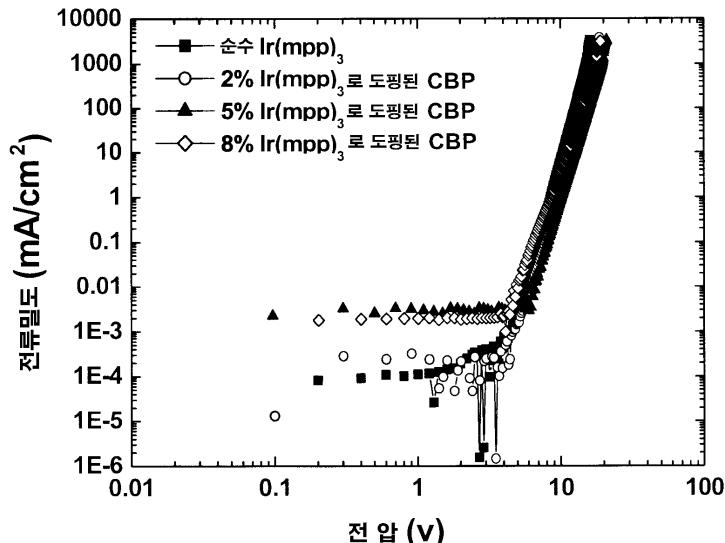
도면10



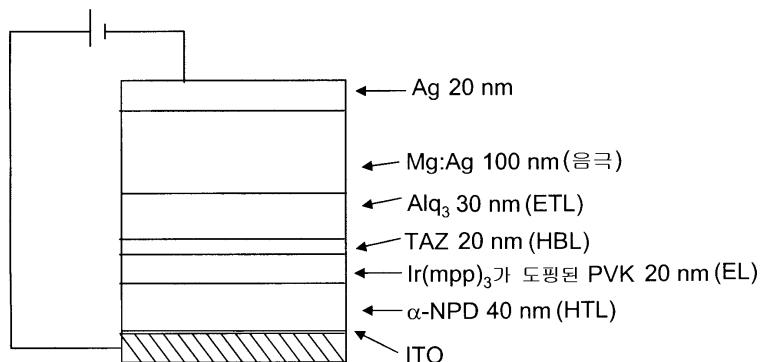
도면11



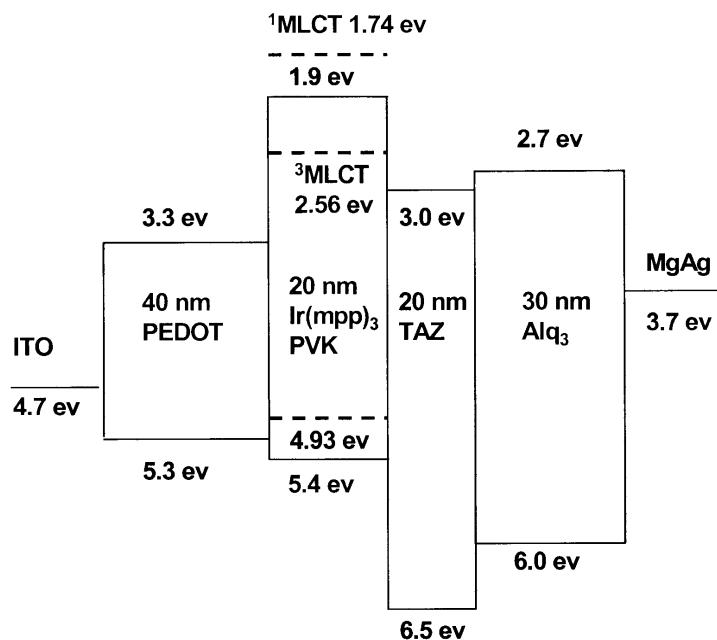
도면12



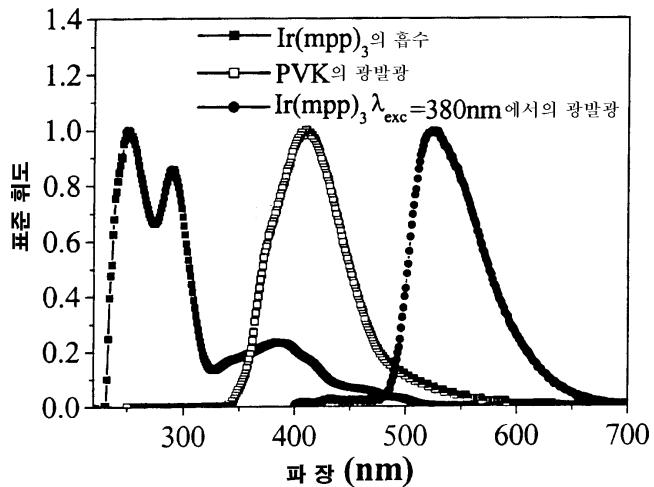
도면13



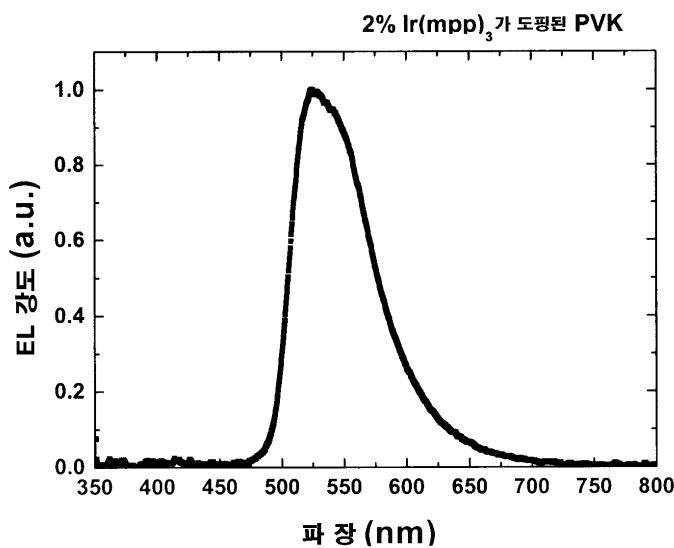
도면14



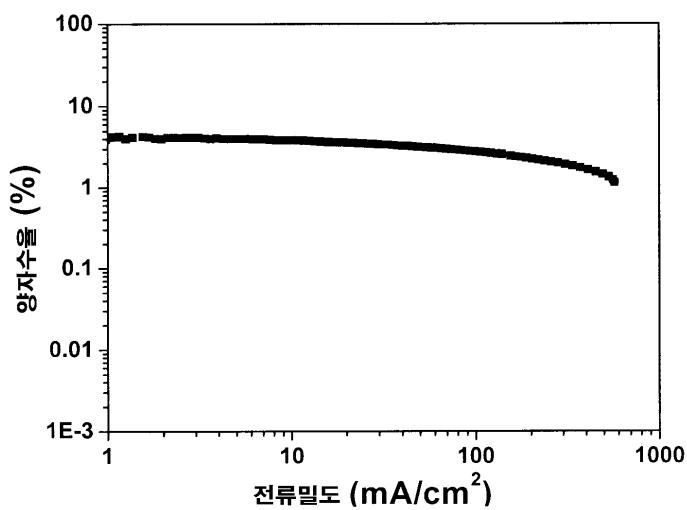
도면15



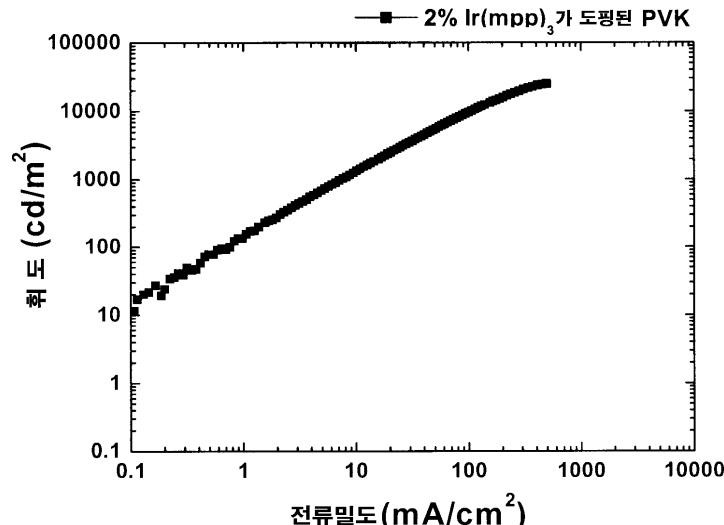
도면16



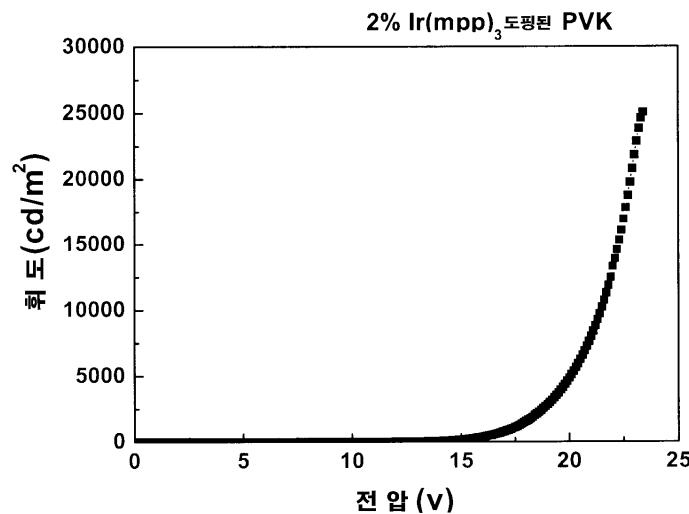
도면17



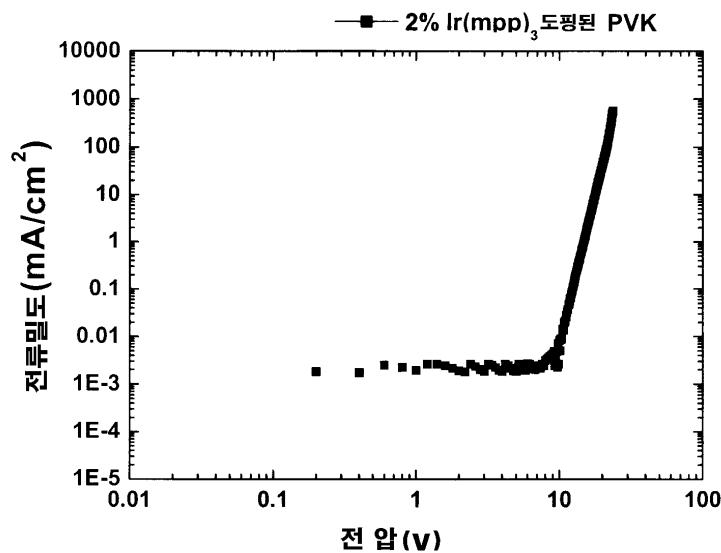
도면18



도면19



도면20



| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 三羟基肟络合物作为电致磷光装置的三重态发光材料及其制备方法和用途 | | |
| 公开(公告)号 | KR1020050070301A | 公开(公告)日 | 2005-07-07 |
| 申请号 | KR1020030099651 | 申请日 | 2003-12-30 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 东友精细化工有限公司 首尔大学校产学协力团 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 东宇精细化工有限公司 首尔国立大学产学合作基金会基金会 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 东宇精细化工有限公司 首尔国立大学产学合作基金会基金会 | | |
| [标]发明人 | KIM JANGJOO 김장주 LEE CHANGLYOUNG 이창령 DAS RUPASREERAGINI 다스루파스리라기니 | | |
| 发明人 | 김장주 이창령 다스,루파스리라기니 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 | | |
| CPC分类号 | C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 Y10S428/917 | | |
| 代理人(译) | CHOI , DUK KYU LEE HYE JIN | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

本发明的高萃取铱(III)邻位金属配位化合物具有下述化学式1的结构，用于电致发光二极管的发光层：[化学式1]式中，选自R包含各自的烷基和芳基取代基的基团。并且它可以在3个吡啶环，4个或5个位置被取代。当Hmpp和Ir(acac)₃的摩尔比为1:6的正金属配合物同时将反应温度逐渐升高至160°C时，摩尔比随着反应物的混合而制备。面部的产量-[Ir(mpp)(SB)₃(/SB)](在下文中称为“Ir(mpp)₃()”)可以被认为是希望温度根据在160°C至220°C的反应时间内，Ir(acac)₃和作为起始原料的Hmpp升至60%的比率变为1:12。铱，正金属，络合物，OLED，三重态发光体。

