

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b><br><b>(12) 등록특허공보(B1)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <b>(45) 공고일자</b> 2013년06월18일<br><b>(11) 등록번호</b> 10-1275809<br><b>(24) 등록일자</b> 2013년06월11일                                                                                                                                     |
| <b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b><br><i>C07F 15/00</i> (2006.01) <i>C09K 11/06</i> (2006.01)<br><i>H05B 33/00</i> (2006.01)<br><b>(21) 출원번호</b> 10-2006-0012168<br><b>(22) 출원일자</b> 2006년02월08일<br>심사청구일자 2010년12월14일<br><b>(65) 공개번호</b> 10-2007-0080741<br><b>(43) 공개일자</b> 2007년08월13일<br><b>(56) 선행기술조사문헌</b><br>JP2004111379 A*<br>KR1020050045507 A*<br>KR1020060000776 A*<br>Youngmin You et al. J. AM. CHEM. SOC. 2005,<br>127, 12438-12439*<br>*는 심사관에 의하여 인용된 문헌 | <b>(73) 특허권자</b><br>삼성디스플레이 주식회사<br>경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)<br><b>(72) 발명자</b><br>변영훈<br>경기도 용인시 기흥구 예현로 15, SK아파트 104동<br>504호 (서천동)<br>김희경<br>경기 안양시 동안구 평촌동 삼성래미안아파트<br>105-1205<br>(뒷면에 계속)<br><b>(74) 대리인</b><br>리엔목특허법인 |

전체 청구항 수 : 총 7 항

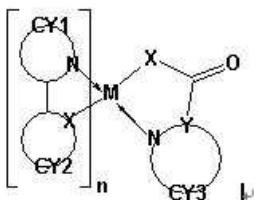
심사관 : 김수미

**(54) 발명의 명칭 전이금속 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자**

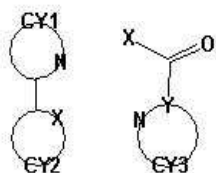
### (57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 시클로메탈화 전이금속 화합물을 제공한다:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,



M, , X, Y, CY1, CY2, CY3 및 n은 발명의 상세한 설명에 기재된 바와 동일하다.

본 발명에 따른 시클로메탈화 전이금속 화합물은 헤테로고리에 연결된 카르복실기 등을 가진 새로운 보조 리간드를 포함함으로써 3중항으로의 ISC(Intersystem Crossing) 후에, MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)를 통한 적색 영역의 인광을 효율적으로 발광할 수 있으며, 상기 전이 금속 화합물을 사용하여 제조된 유기 전계 발광 소자는 높은 발광 효율 및 외부 양자 효율 등의 향상된 발광 특성을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1c

|       |
|-------|
| 제2전극  |
| 전자주입층 |
| 정공저지층 |
| 발광층   |
| 정공주입층 |
| 제1전극  |

(72) 발명자

**루파스리라기니 다스**

경기도 수원시 영통구 영통로 498, 131동 1801호  
(영통동, 황골마을주공1단지아파트)

**권오현**

서울특별시 송파구 신천로 45, 장미아파트 22동  
703호 (신천동)

**류이열**

경기도 용인시 수지구 상현로 58, 금호베스트빌아  
파트 252동 1501호 (상현동)

**부용순**

경기 수원시 영통구 영통동 황골마을 벽산아파트  
337-1601

**타무라 시니치로**

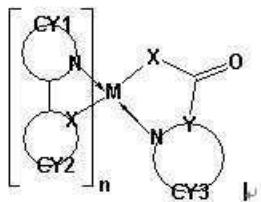
경기 성남시 분당구 금곡동 쌍용 아테나렉스  
102-802

# 특허청구의 범위

## 청구항 1

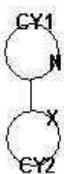
하기 화학식 1로 표시되는 시클로메탈화 전이금속 화합물:

<화학식 1>

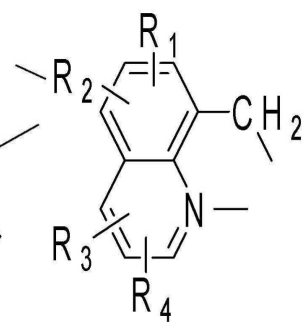
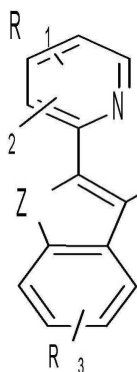
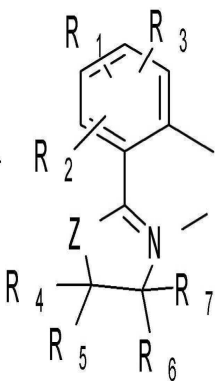
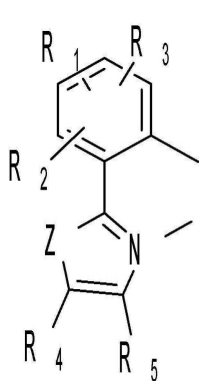
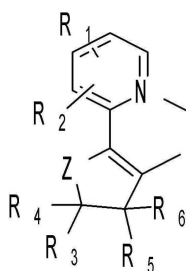
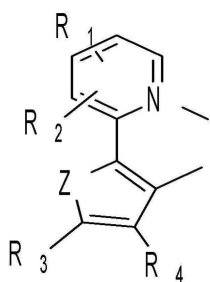


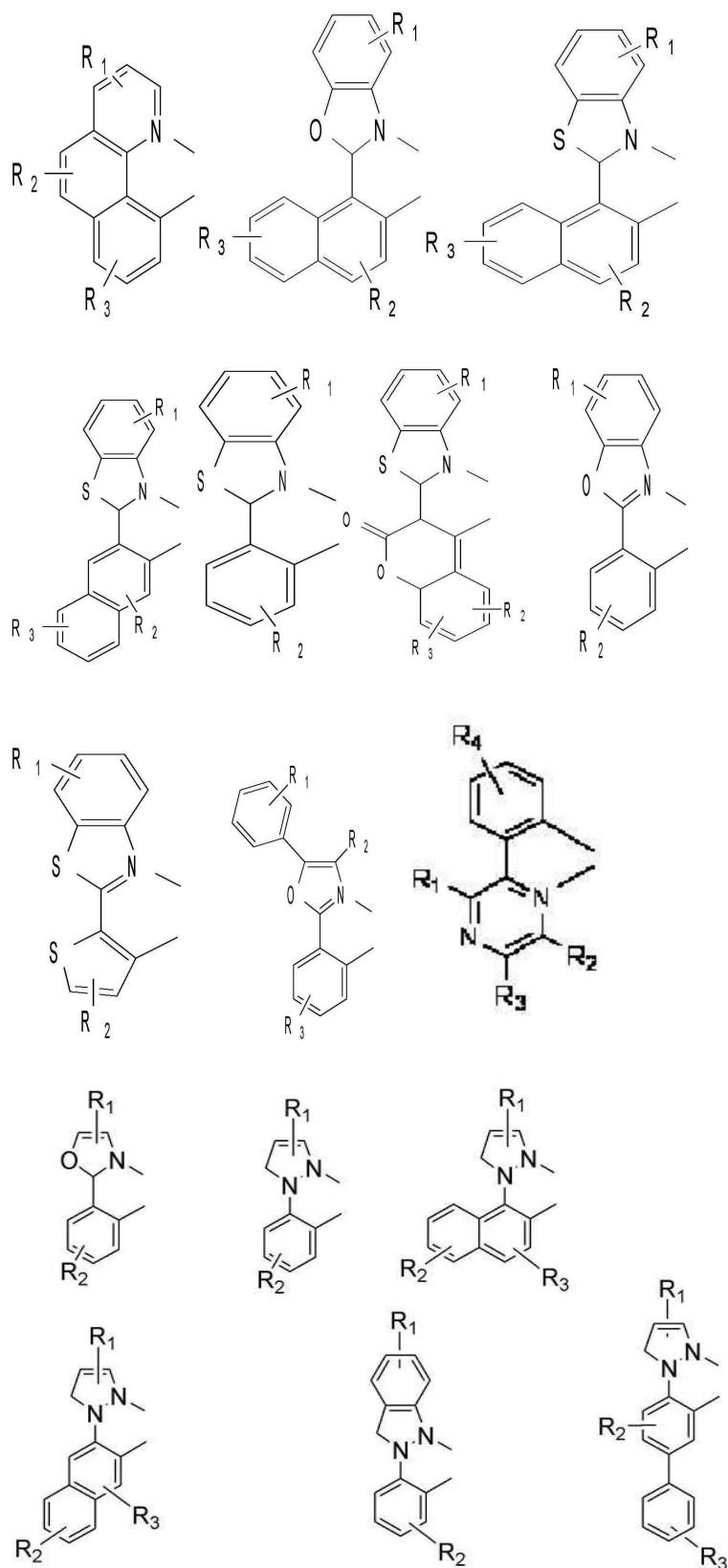
상기 화학식 1에서,

M은 전이금속이고,



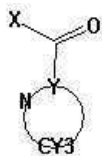
는 제 1 모노 음이온성 바이텐테이트 킬레이팅 리간드로서, 하기 화학식으로 표시되는 리간드들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,



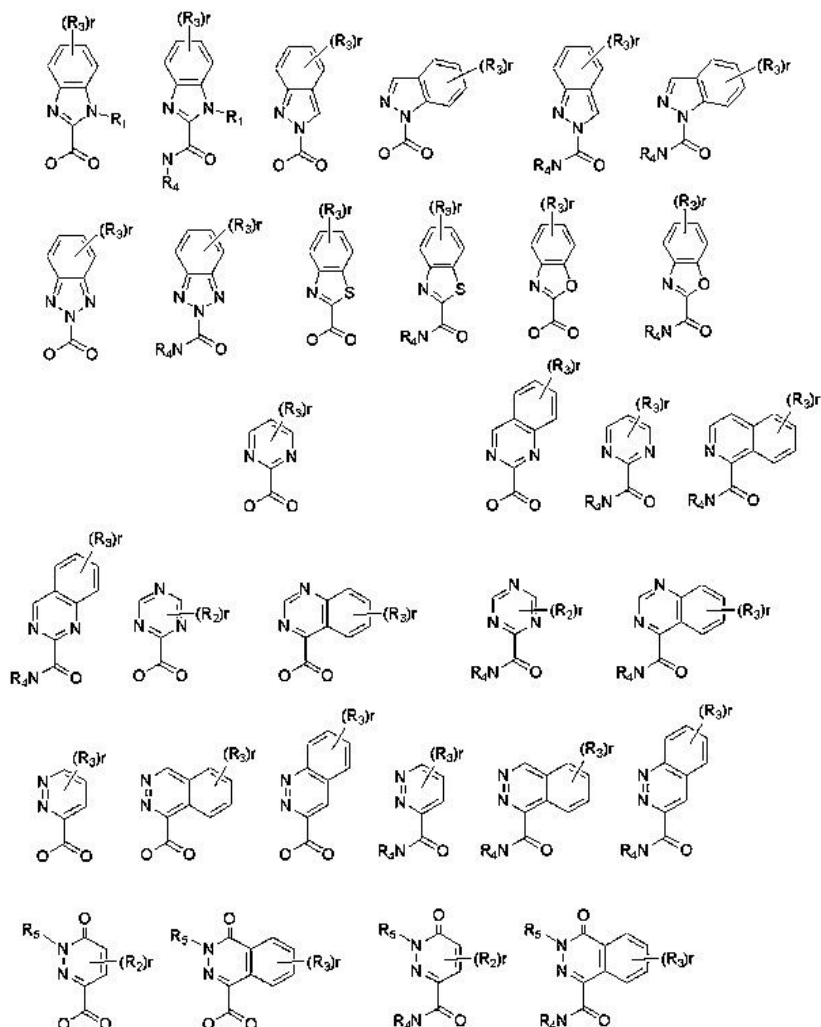


상기 식에서 Z는 S, O 또는  $NR_8$ 이고,

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  및  $R_8$ 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠,  $CF_3$ , CN, 실릴, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 일 수 있으며, 인접한 R들은 서로 융합(fused)되어 5각 내지 7각의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,



는 제 2 모노 음이온성 바이덴테이트 킬레이팅 리간드로서 상기 제 2 모노음이온성 바이덴테이트 리간드는 하기 화학식으로 표시되는 리간드들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,



상기 식들에서, r은 0 내지 5의 정수이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub>는 각각 독립적으로 할로젠, CF<sub>3</sub>, CN, 실릴, 알킬, 아릴, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기이고, 또한 아릴을 포함하는 치환체의 경우에는 각각의 링에 할로젠, CF<sub>3</sub>, CN, 실릴, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기의 치환체가 가능하며, 인접한 R들은 서로 융합(fused)되어 5각 내지 7각의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고,

X 및 Y는 각각 독립적으로 C, S, O 또는 N이고,

n은 1 또는 2이다.

## 청구항 2

삭제

## 청구항 3

삭제

## 청구항 4

삭제

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 M이 Ru, Rh, Os, Ir, Pt 또는 Au인 것을 특징으로 하는 시클로메탈화 전이 금속 화합물.

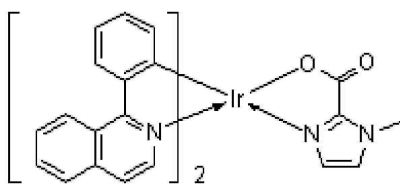
### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 M이 Ir인 것을 특징으로 하는 시클로메탈화 전이 금속 화합물.

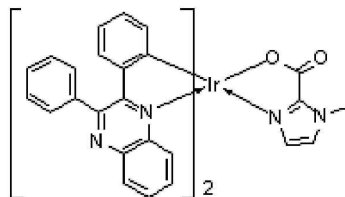
### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물이 하기 화학식 2 내지 9로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 시클로메탈화 전이 금속 화합물:

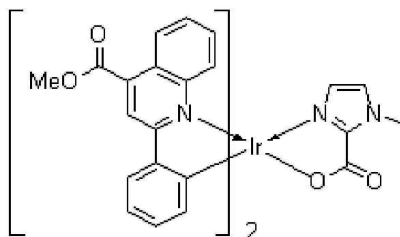
<화학식 2>



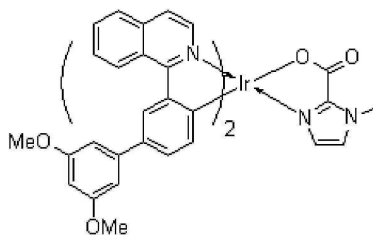
<화학식 3>



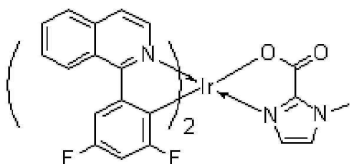
<화학식 4>



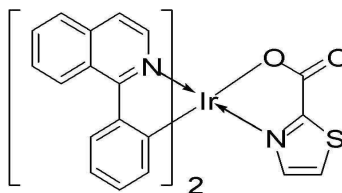
<화학식 5>



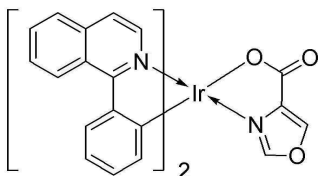
<화학식 6>



<화학식 7>



<화학식 8>



### 청구항 8

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

상기 유기막이 제 1 항, 제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 시클로메탈화 전이금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

## 청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 유기막이 1종 이상의 고분자 호스트, 고분자 호스트와 저분자 호스트의 혼합물, 저분자 호스트, 및 비발광 고분자 매트릭스로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

## 청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 유기막이 녹색 발광 물질 또는 청색 발광 물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0007] 본 발명은 시클로메탈화 전이 금속 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 삼중항 MLCT(metal-to-ligand charge-transfer)로부터 적색 영역에서의 빛의 발광이 가능한 시클로메탈화 전이 금속 화합물과, 이를 유기막 형성재료로서 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0008] 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량이며, 부품이 간소하고 제작공정이 간단한 구조를 갖고 있으며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있다. 또한 고색순도 및 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 저소비 전력, 저전압 구동으로 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

[0009] 일반적인 유기 전계 발광 소자는 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 홀 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 홀 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기 화합물로 이루어진 유기막들이다. 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자의 구동 원리는 다음과 같다. 상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 홀은 홀 수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 방사감쇠(radiative decay)되면서 물질의 밴드 갭(band gap)에 해당하는 파장의 빛이 방출되는 것이다.

[0010] 상기 유기 전계 발광 소자의 발광층 형성재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 물질과, 삼중항 상태를 이용하는 인광 물질로 구분가능하다. 이러한 형광 물질 또는 인광 물질을 자체적으로 또는 적절한 호스트 물질에 도핑하여 발광층을 형성하며, 전자 여기 결과, 호스트에 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤이 형성된다. 이 때 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤의 통계적 생성비율은 1:3이다.

[0011] 발광층 형성재료로서 형광물질을 사용하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 호스트에서 생성된 삼중항이 낭비된다는 불리한 점을 안고 있는 반면, 발광층 형성재료로서 인광물질을 사용하는 경우에는 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 모두 사용할 수 있어 내부양자효율 100%에 도달할 수 있는 장점을 갖고 있다(Baldo, et al., Nature, Vol.395, 151-154, 1998). 따라서 발광층 형성재료로 인광물질을 사용할 경우, 형광물질보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

[0012] 유기 분자에 Ir, Pt, Rh, Pd과 같은 중금속을 도입하게 되면 중금속원자 효과(heavy atom effect)에 의해 발생하는 스핀-오비탈 커플링(spin-orbital coupling)을 통해서 삼중항 상태와 일중항 상태가 섞이게 되는데, 이로 인해 금지되었던 전이가 가능하게 되고 상온에서도 효과적으로 인광이 일어날 수 있게 된다.

[0013] 최근 내부 양자효율이 100%에 이르는 인광을 이용한 고효율의 녹색 물질이 개발되었다.

[0014] 그러나, 이러한 인광을 이용한 고효율 발광 재료로서, 이리듐(Iridium), 백금(Platinum) 등의 전이 금속을 포함한 전이 금속 화합물을 이용한 여러 물질들이 발표되고 있지만, 고효율의 풀컬러 디스플레이나 저소비전력 백색 발광 응용을 실현하기 위해 요구되는 특성인 발광 효율 등을 만족시키지 못하고 있는 실정이다.

[0015] 따라서, 종래의 적색 발광 물질들이 가지는 기술적 한계를 극복하고 보다 향상된 물성을 보여주고 적색 발광 물질의 개발이 여전히 요구된다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0016] 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 3중항 MLCT로부터 적색 파장의 빛을 효율적으로 발광할 수 있는 시클로메탈화 전이 금속 화합물을 제공하는 것이다.

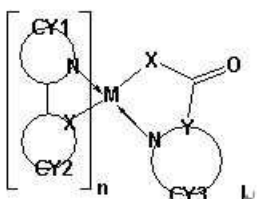
[0017] 본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는 적색의 빛을 효율적으로 발광할 수 있는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

[0018] 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[0019] 하기 화학식 1로 표시되는 시클로메탈화 전이금속 화합물을 제공한다:

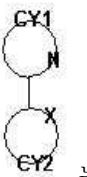
[0020] <화학식 1>



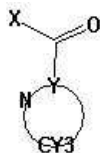
[0021]

[0022] 상기 화학식 1에서,

[0023] M은 전이금속이고,



[0024] 는 제 1 모노 음이온성 바이덴테이트 킬레이팅 리간드이고,



[0025] 는 제 2 모노 음이온성 바이덴테이트 킬레이팅 리간드이고,

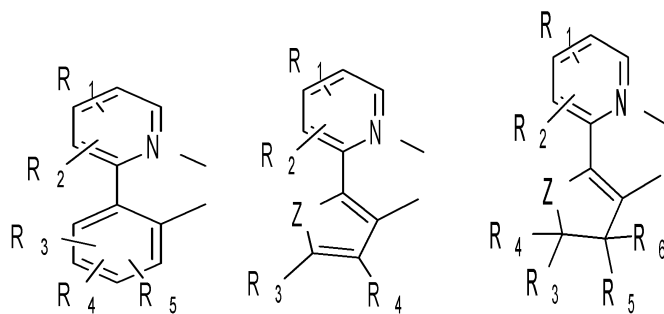
[0026] X 및 Y는 각각 독립적으로 C, S, O 또는 N이고,

[0027] CY1, CY2 및 CY3는 방향족 또는 지방족 고리이고,

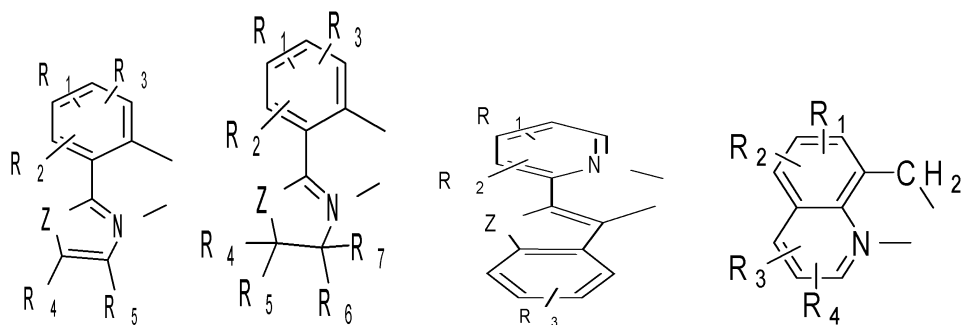
[0028] n은 1 또는 2이다.

[0029] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 상기 시클로메탈화 전이금속 화합물에서 상기 제 1 모노음이온성 바이덴테이트 리간드가 하기 화학식으로 표시되는 리간드들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다:

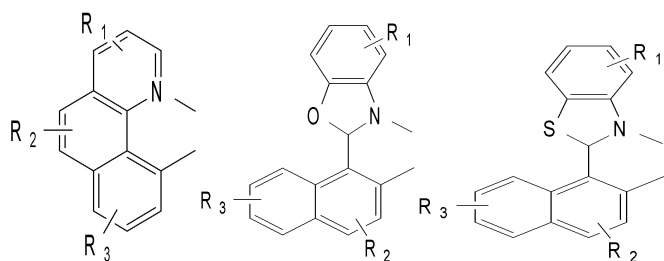
[0030]



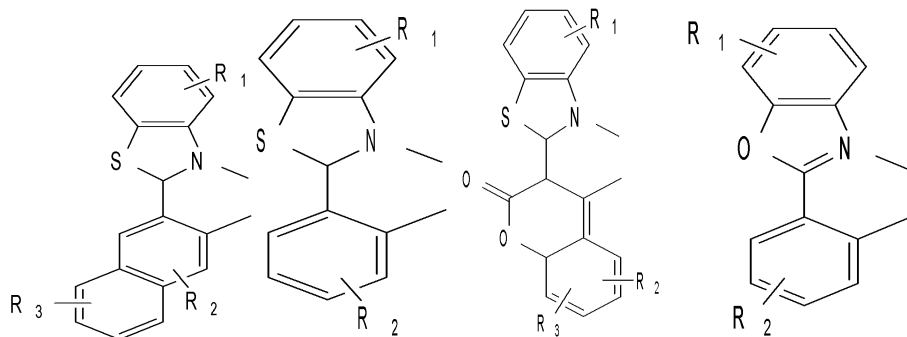
[0031]

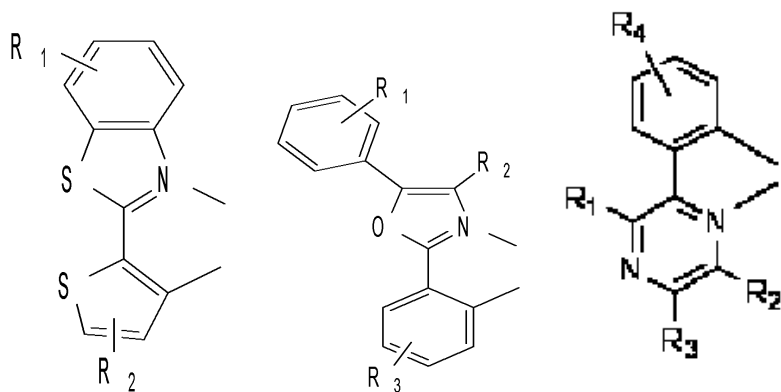


[0032]

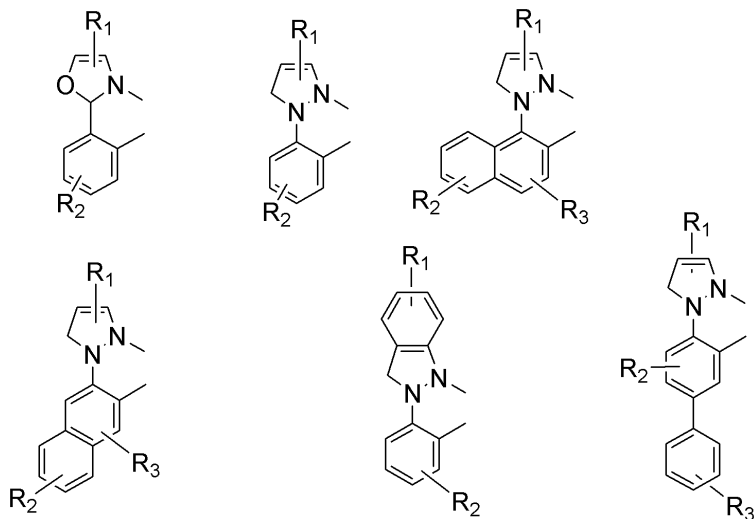


[0033]





[0034]

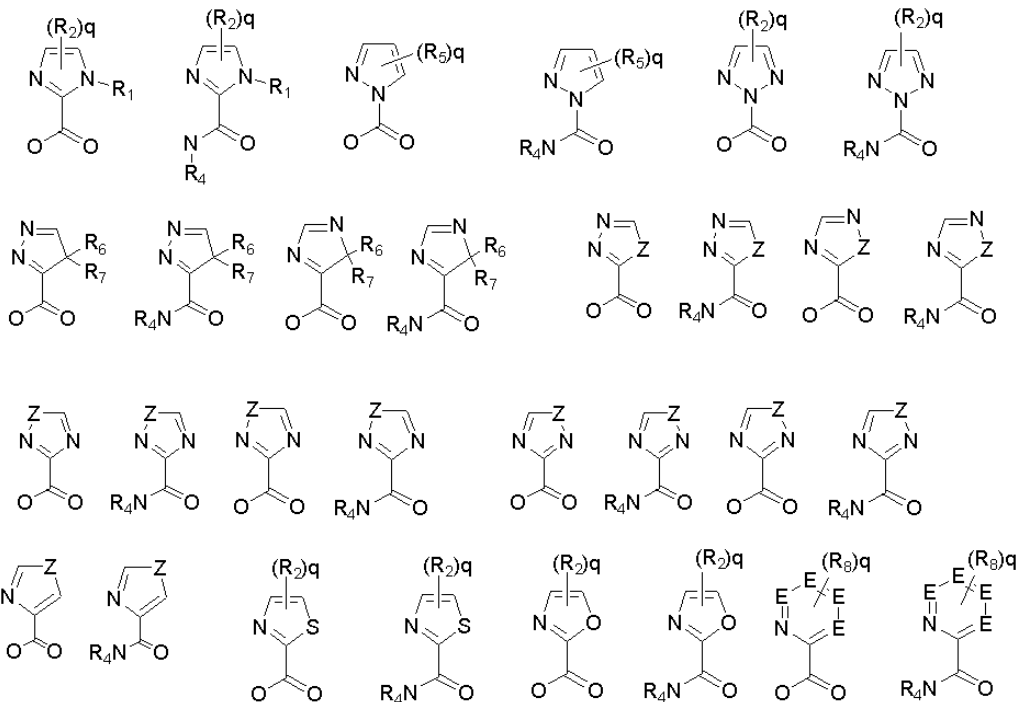


[0035]

[0036] 상기 식에서 Z는 S, O 또는  $NR_8$ 이고,

[0037]  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  및  $R_8$ 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠,  $CF_3$ , CN, 실릴, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 일 수 있으며, 인접한 R들은 서로 융합(fused)되어 5각 내지 7각의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0038] 본 발명의 다른 구현예에 의하면, 상기 시클로메탈화 전이금속 화합물에서 상기 제 2 모노음이온성 바이텐테이트 리간드가 하기 화학식으로 표시되는 리간드들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다:



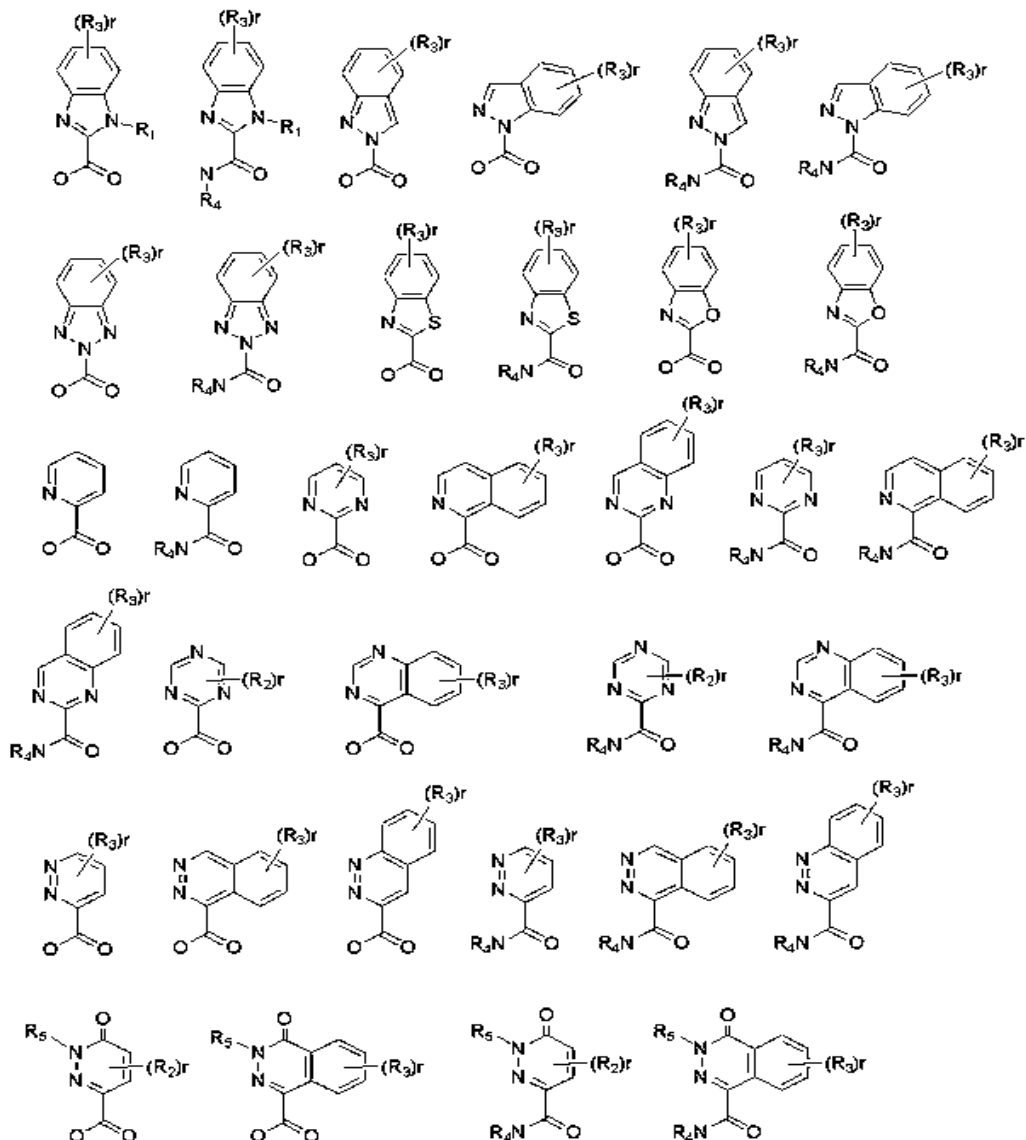
[0039]

[0040]

상기 식들에서, E는  $CR_4$ , N, 또는 P이고, q는 0 내지 5의 정수이며, Z는 O, S, 또는  $NR_4$ 이며,  $R_1$  내지  $R_8$ 는 각각 독립적으로 할로젠,  $CF_3$ , CN, 실릴, 알킬, 아릴, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기이고, 또한 아릴을 포함하는 치환체의 경우에는 각각의 링에 할로젠,  $CF_3$ , CN, 실릴, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기의 치환체가 가능하며, 인접한 R들은 서로 융합(fused)되어 5각 내지 7각의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0041]

본 발명의 다른 구현예에 의하면, 상기 시클로메탈화 전이금속 화합물에서 상기 제 2 모노음이온성 바이덴테이트 리간드가 하기 화학식으로 표시되는 리간드들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다:



[0042]

[0043]

상기 식들에서,  $r$ 은 0 내지 5의 정수이며,  $R_1$  내지  $R_8$ 는 각각 독립적으로 할로젠,  $CF_3$ , CN, 실릴, 알킬, 아릴, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기이고, 또한 아릴을 포함하는 치환체의 경우에는 각각의 링에 할로젠,  $CF_3$ , CN, 실릴, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기의 치환체가 가능하며, 인접한 R들은 서로 융합(fused)되어 5각 내지 7각의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0044]

본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 시클로메탈화 전이금속 화합물에서 상기 M이 Ru, Rh, Os, Ir, Pt 또는 Au인 것이 바람직하다.

[0045]

본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 시클로메탈화 전이금속 화합물에서 상기 M이 Ir인 것이 바람직하다.

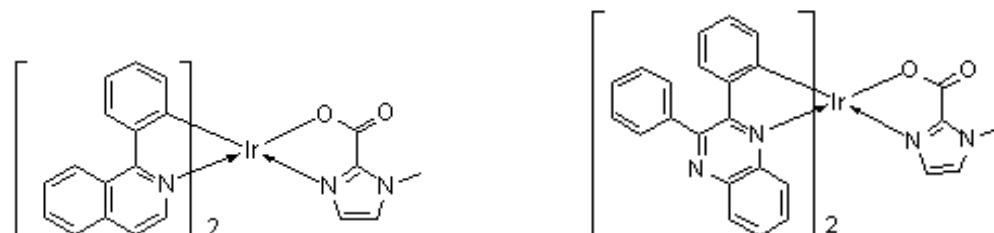
[0046]

본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 화학식 1의 전이금속 화합물이 하기 식으로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 것이 바람직하다:

[0047]

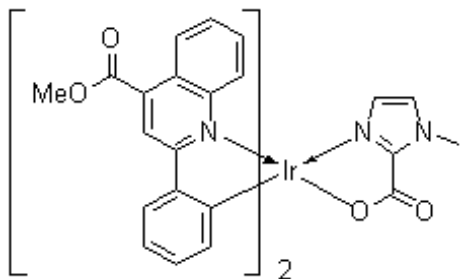
<화학식 2>

<화학식 3>



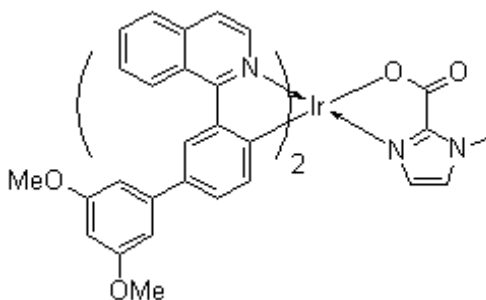
[0048]

[0049] <화학식 4>

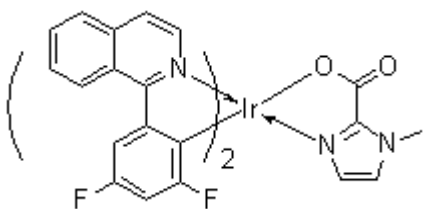


[0050]

<화학식 5>

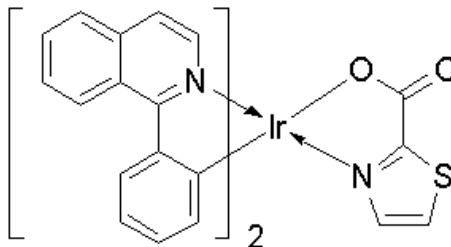


[0051] <화학식 6>

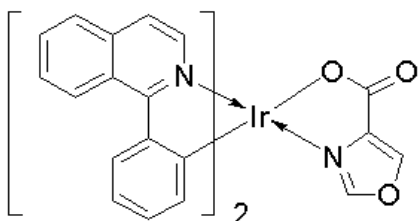


[0052]

<화학식 7>

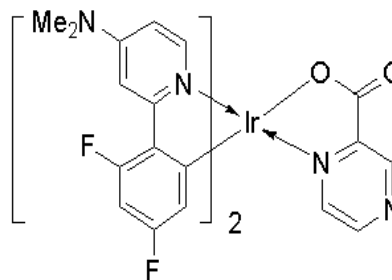


[0053] <화학식 8>



[0054]

<화학식 9>



[0055] 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[0056] 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

[0057] 상기 유기막이 상기에 따른 시클로메탈화 전이금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0058] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 상기 유기 전계 발광 소자에서 상기 유기막이 1종 이상의 고분자 호스트, 고분자 호스트와 저분자 호스트의 혼합물, 저분자 호스트, 및 비발광 고분자 매트릭스로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것이 바람직하다

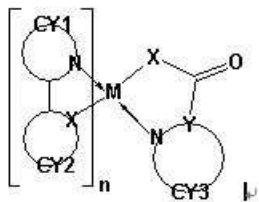
[0059] 본 발명의 다른 구현예에 의하면, 상기 유기 전계 발광 소자에서 상기 유기막이 녹색 발광 물질 또는 청색 발광 물질을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0060] 본 발명에 따른 시클로메탈화 전이금속 화합물은 헤테로고리에 연결된 카르복실기 등을 가진 새로운 보조 리간드를 포함함으로써 3중항으로의 ISC(Intersystem Crossing) 후에, MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)를 통한 적색 영역의 인광을 효율적으로 발광할 수 있다. 상기 전이 금속 화합물을 사용하여 제조된 유기 전계 발광 소자는 적색 영역에서 발광 효율이 낮은 종래의 발광 소자와 달리 높은 발광 효율 및 외부 양자 효율 등의 향상된 발광 특성을 제공할 수 있다.

[0061] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0062] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 시클로메탈화 전이금속 화합물을 제공한다:

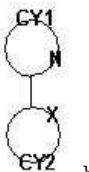
[0063] <화학식 1>



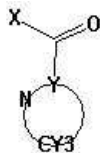
[0064]

[0065] 상기 화학식 1 에서,

[0066] M은 전이금속이고,



[0067] 는 제 1 모노 음이온성 바이덴테이트 킬레이팅 리간드이고,



[0068] 는 제 2 모노 음이온성 바이덴테이트 킬레이팅 리간드이고,

[0069] X 및 Y는 각각 독립적으로 C, S, O 또는 N이고,

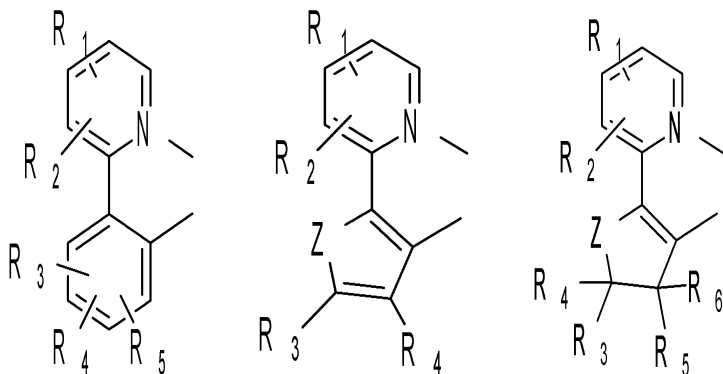
[0070] CY1, CY2 및 CY3는 방향족 또는 지방족 고리이고,

[0071] n은 1 또는 2이다.

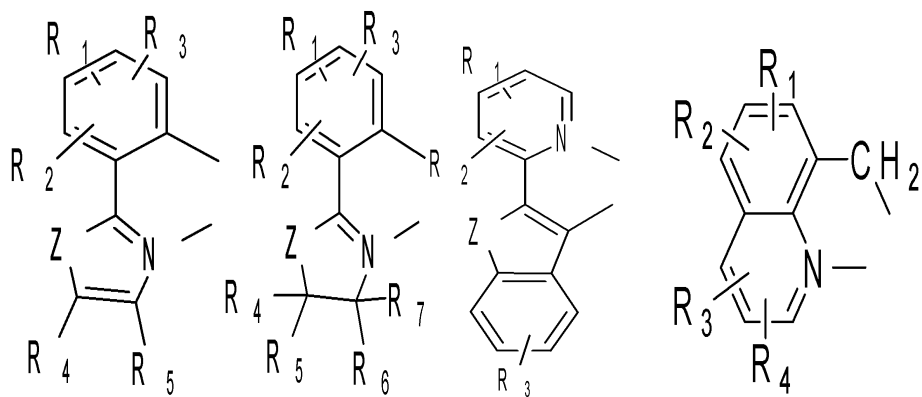
[0072] 상기 식에서 X가 N인 경우에 N은 R<sub>4</sub>로 치환될 수 있으며 R<sub>4</sub>는 수소, 할로젠, CF<sub>3</sub>, CN, 실릴, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 일 수 있다.

[0073] 상기 화학식 1의 시클로메탈화 전이 금속 화합물은 주 리간드인 제 1 모노음이온성 바이덴테이트 킬레이팅 리간드 및 보조 리간드인 제 2 모노음이온성 바이덴테이트 킬레이팅 리간드가 배위된 전이 금속 화합물로서 헤테로 고리에 연결된 카르복실기 등을 가진 보조 리간드가 배위된 것에 그 구조적 특징이 있다. 상기 새로운 구조의 보조 리간드가 배위 됨으로써 종래의 적색 형광 물질은 물론 적색 인광 물질에 비해서도 광발광 양자효율 (Photoluminescent quantum efficiency)이 크게 향상되었다.

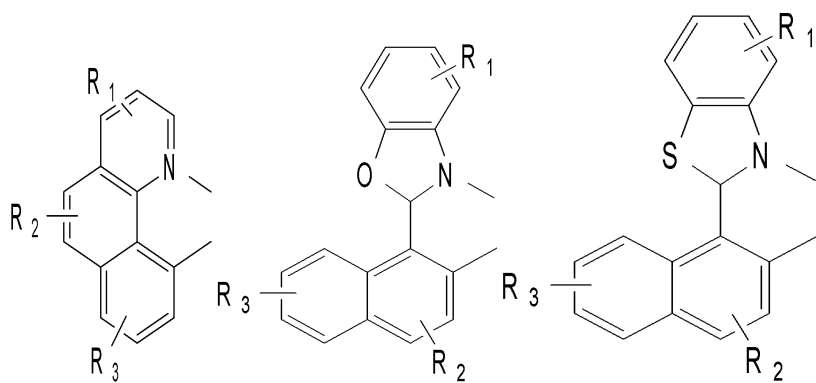
[0074] 상기 화학식 1로 표시되는 시클로메탈화 전이 금속 화합물에서 상기 제 1 모노음이온성 바이덴테이트 리간드는 하기 화학식으로 표시되는 리간드들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다:



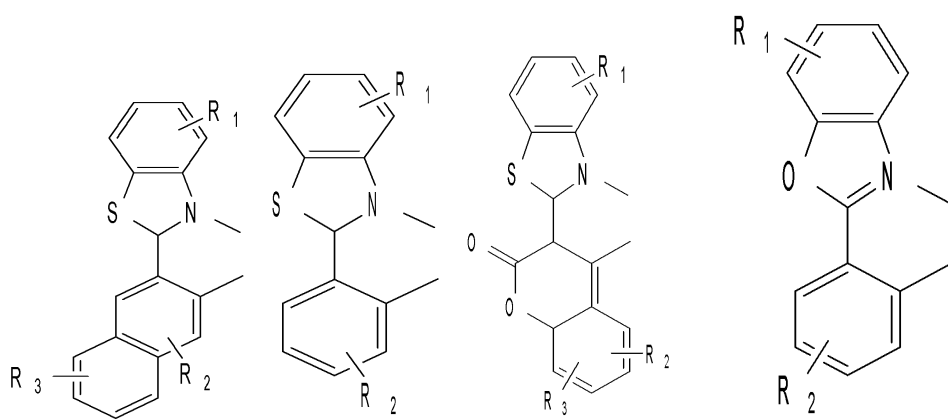
[0075]



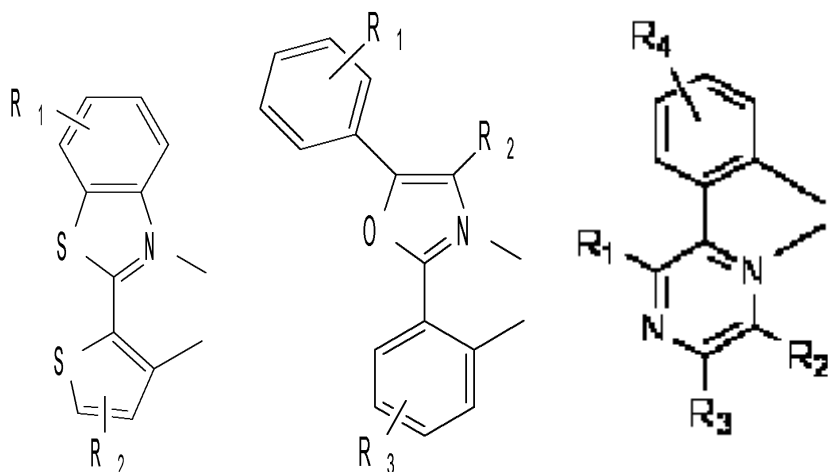
[0076]



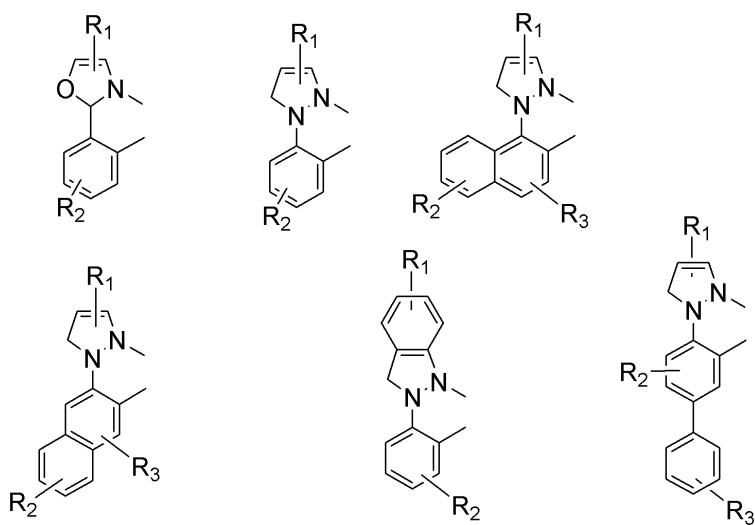
[0077]



[0078]



[0079]

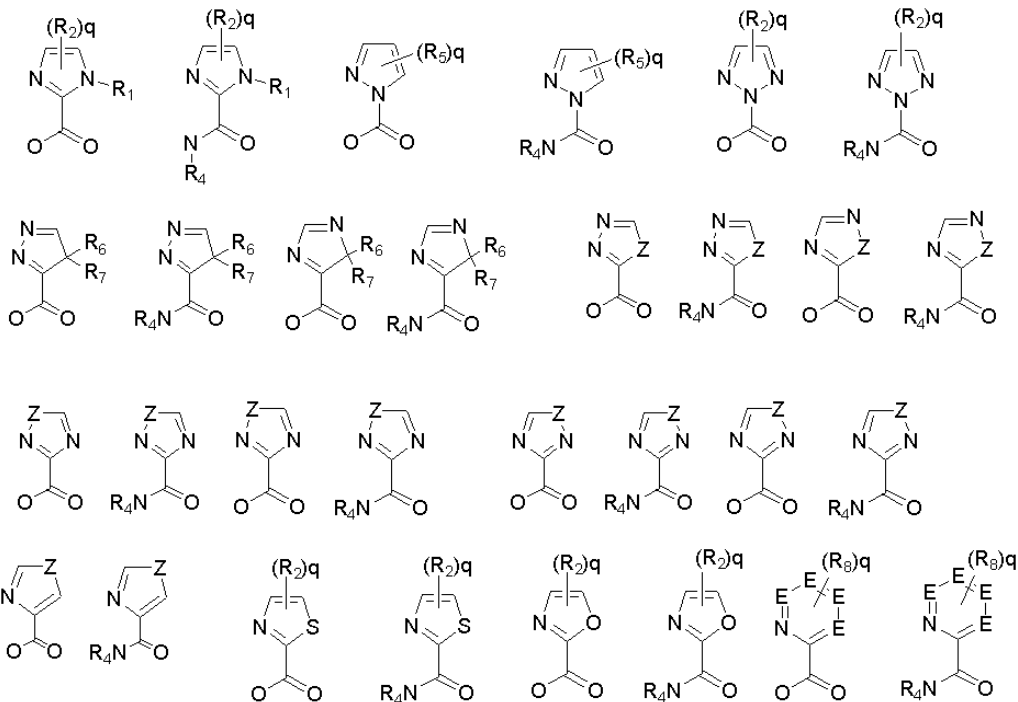


[0080]

[0081] 상기 식에서 Z는 S, O 또는 NR<sub>8</sub>이고,

[0082] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, CF<sub>3</sub>, CN, 실릴, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 일 수 있으며, 인접한 R들은 서로 융합(fused)되어 5각 내지 7각의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0083] 상기 화학식 1로 표시되는 시클로메탈화 전이금속 화합물에서 상기 제 2 모노음이온성 바이텐테이트 리간드는 하기 화학식으로 표시되는 리간드들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다:



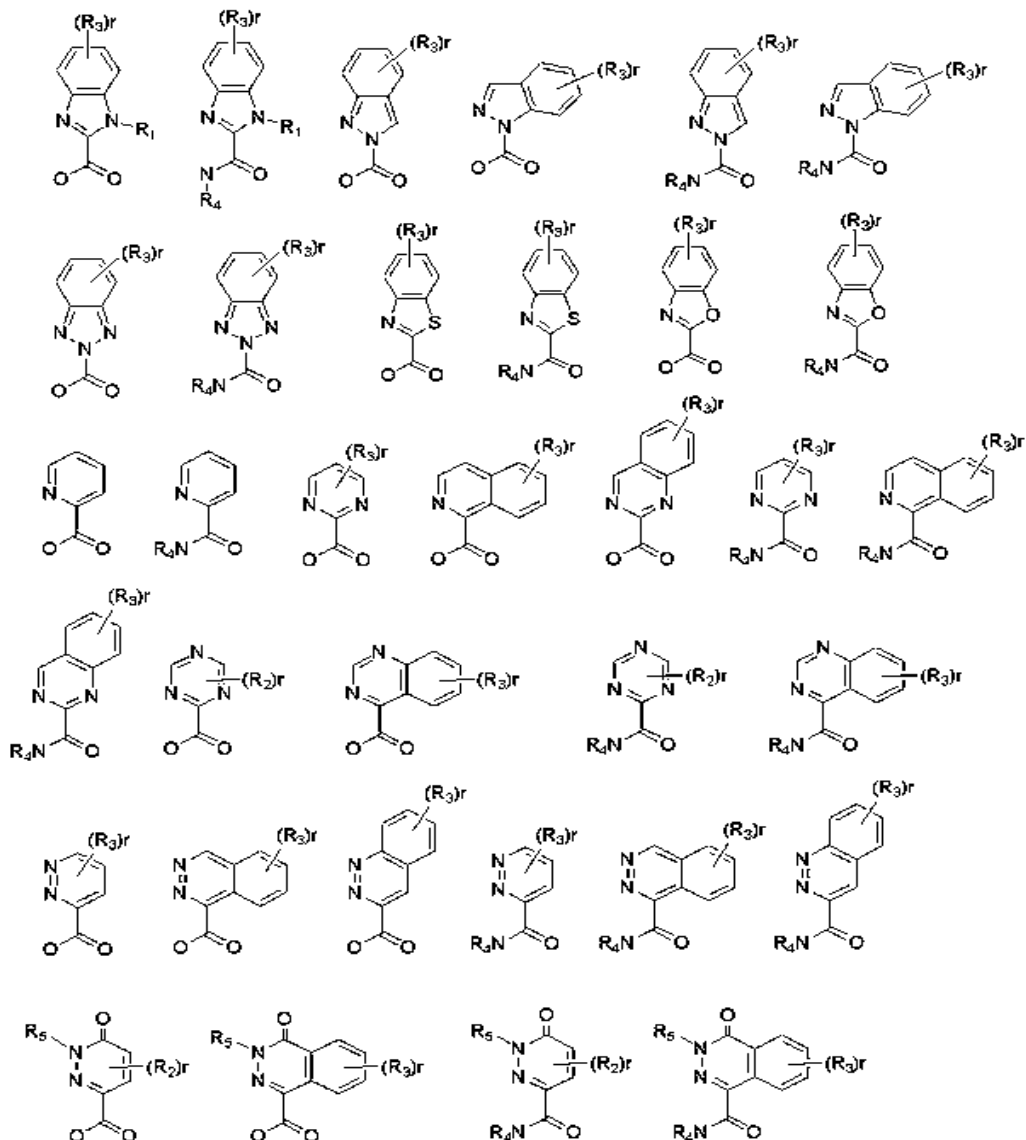
[0084]

[0085]

상기 식들에서, E는  $CR_4$ , N, 또는 P이고, q는 0 내지 5의 정수이며, Z는 O, S, 또는  $NR_4$ 이며,  $R_1$  내지  $R_8$ 는 각각 독립적으로 할로젠,  $CF_3$ , CN, 실릴, 알킬, 아릴, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기이고, 또한 아릴을 포함하는 치환체의 경우에는 각각의 링에 할로젠,  $CF_3$ , CN, 실릴, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기의 치환체가 가능하며, 인접한 R들은 서로 융합(fused)되어 5각 내지 7각의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0086]

보다 구체적으로는, 상기 화학식 1로 표시되는 시클로메탈화 전이금속 화합물에서 상기 제 2 모노음이온성 바이텐테이트 리간드는 하기 화학식으로 표시되는 리간드들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다:



[0087]

[0088]

상기 식들에서, r은 0 내지 5의 정수이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub>는 각각 독립적으로 할로젠, CF<sub>3</sub>, CN, 실릴, 알킬, 아릴, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기이고, 또한 아릴을 포함하는 치환체의 경우에는 각각의 링에 할로젠, CF<sub>3</sub>, CN, 실릴, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기의 치환체가 가능하며, 인접한 R들은 서로 융합(fused)되어 5각 내지 7각의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0089]

본 발명에서 상기 시클로메탈화 전이금속 화합물에서 상기 M이 Ru, Rh, Os, Ir, Pt 또는 Au인 것이 바람직하다.

[0090]

특히 상기 시클로메탈화 전이금속 화합물에서 상기 M이 Ir인 것이 더욱 바람직하다.

[0091]

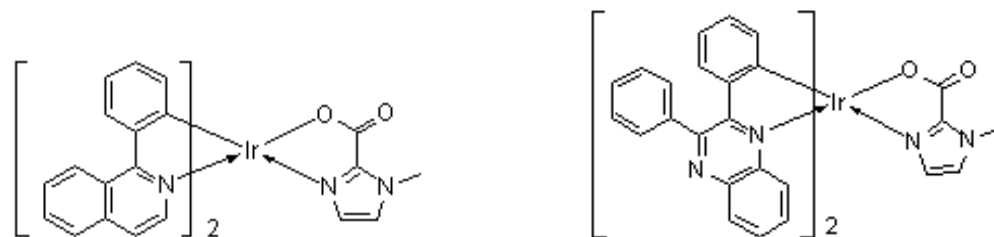
본 발명에서 상기 화학식 1의 전이금속 화합물이 하기 식으로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 것이 바람직하다:

[0092]

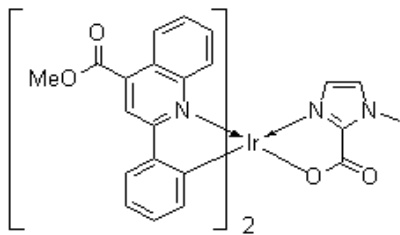
<화학식 2>

<화학식 3>

[0093]

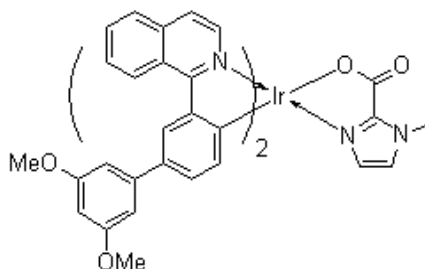


[0094] <화학식 4>

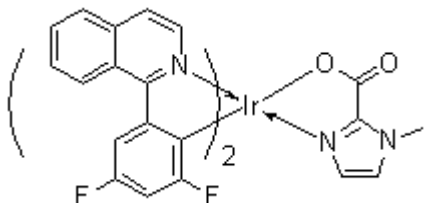


[0095]

<화학식 5>

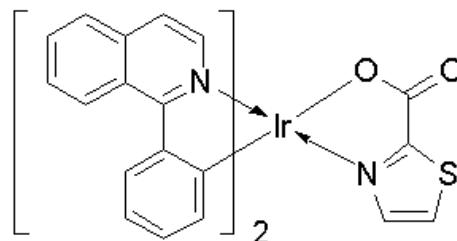


[0096] <화학식 6>

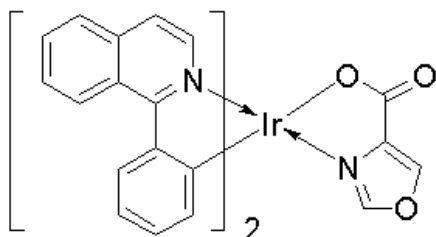


[0097]

<화학식 7>

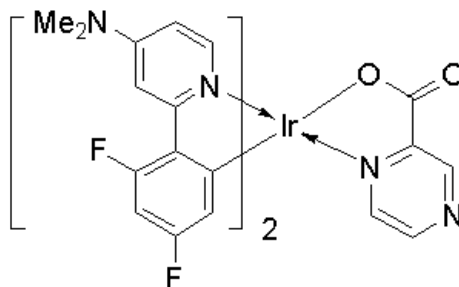


[0098] <화학식 8>



[0099]

<화학식 9>



[0100] 상기 식들에서, 각 리간드는 할로젠,  $\text{CF}_3$ , CN, 실릴, 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 또는 아릴렌기로 치환될 수 있다.

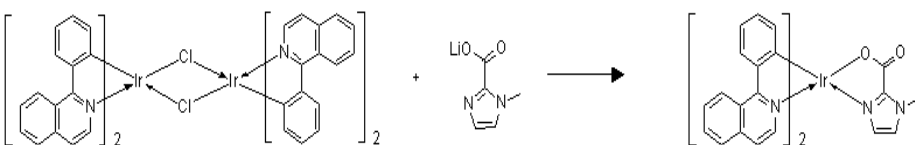
[0101] 본 발명에 따른 상기 시클로메탈화 전이 금속 화합물은 500nm에서 670nm 사이의 파장대에서 발광 특성을 가진다.

[0102] 본 발명에 따른 시클로메탈화 전이 금속 화합물은 예를 들어 M이 Ir인 경우, 출발 물질인  $[\text{Ir}(\text{CY1})(\text{CY2})\text{Cl}]_2$  유도체를 이용하여 와츠(Watts) 그룹에 의해 보고된 방법(F.O.Garces, R.J.Watts, Inorg.Chem. 1988, (35), 2450)을 사용하여 합성가능하다.

[0103] 이하, 본 발명의 화학식 1의 화합물의 일 구현예인 2-메틸이미다졸-1-카르복시레이트 리간드를 갖는 전이금속 화합물의 합성경로를 살펴보기로 한다.

[0104] 하기 반응식을 참조하면,  $[\text{Ir}(\text{CY1})(\text{CY2})\text{Cl}]_2$  유도체 및 1-메틸이미다졸-2-카르복시레이트 리튬염을 클로로포름 용매와 혼합하고, 이를 30~50°C의 온도에서 18시간동안 교반하여 본 발명의 시클로메탈화 전이금속 화합물을 합성할 수 있다.

[0105] <반응식 1>

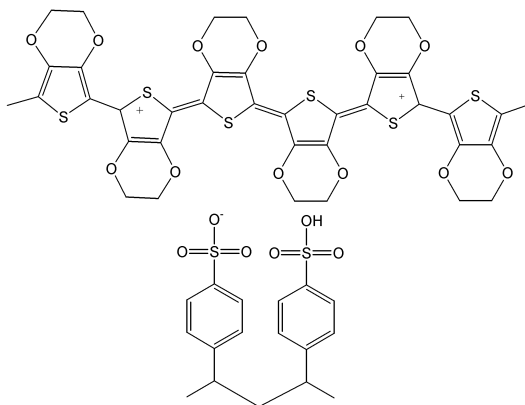
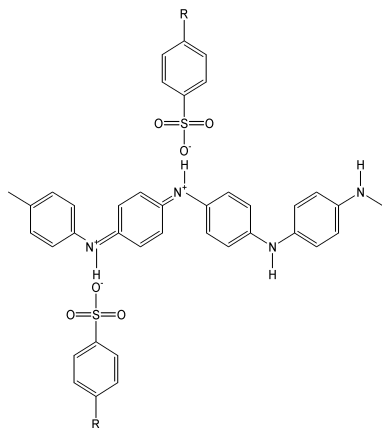


[0106]

- [0107] 본 발명은 한 쌍의 전극(제 1 전극 및 제 2 전극) 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상기에 따른 시클로메탈화 전이금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [0108] 이 때 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 발광층 형성물질인 인광 도판트 재료로서 매우 유용하며, 적색 파장 영역에서 우수한 발광 특성을 나타낸다.
- [0109] 상기 유기 전계 발광 소자에서 전이금속 화합물을 인광 도판트로 사용하는 경우, 상기 유기막은 1종 이상의 고분자 호스트, 고분자 호스트와 저분자 호스트의 혼합물, 저분자 호스트, 및 비발광 고분자 매트릭스로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0110] 여기에서 고분자 호스트, 저분자 호스트, 비발광 고분자 매트릭스로는 유기 전계 발광 소자용 발광층 형성시 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 고분자 호스트의 예로는 PVK(폴리비닐카바졸), 폴리플루오렌 등이 있고, 저분자 호스트의 예로는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 4,4'-비스[9-(3,6-비페닐카바졸릴)]-1,1'-비페닐, 9,10-비스[(2',7'-t-부틸)-9',9''-스피로비플루오레닐안트라센, 테트라플루오렌 등이 있고, 비발광 고분자 매트릭스로는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌 등이 있지만, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0111] 본 발명에 따른 전이금속 화합물의 함량은 발광층 형성재료의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 30 중량부인 것이 바람직하다. 그리고 이러한 전이금속 화합물을 발광층에 도입하고자 하는 경우에는 진공증착법, 스퍼터링법, 프러팅법, 코팅법, 잉크젯방법, 전자빔을 이용한 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0112] 상기 유기 전계 발광 소자에서 상기 유기막이 녹색 발광 물질 또는 청색 발광 물질을 더 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우 백색광을 발광할 수 있다.
- [0113] 여기에서 유기막의 두께는 10 내지 1000 nm인 것이 바람직하다. 여기에서 상기 유기막으로는, 발광층 이외에 전자전달층, 정공전달층 등과 같이 유기 전계발광 소자에서 한 쌍의 전극 사이에 형성되는 유기 화합물로 된 막을 지칭한다.
- [0114] 본 발명의 유기 전계발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 재료를 이용한 유기 전계발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.
- [0115] 본 발명을 따르는 유기 전계 발광 소자의 구조는 매우 다양하다. 상기 한 쌍의 전극 사이에 버퍼층, 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.
- [0116] 보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구현예는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/발광층/정공저지층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 발광층은 본 발명을 따르는 전이금속 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 발광층은 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도판트를 포함할 수 있다. 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1c에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.
- [0117] 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- [0118] 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스프인코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- [0119] 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500Å, 진공도 10<sup>-8</sup> 내지 10<sup>-3</sup> torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0120] 스프인코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목

적하는 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

- [0121] 상기 정공주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid: 폴리아닐린/도데실벤젠술포산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid: 폴리아닐린/캄페르술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등을 사용할 수 있다.



[0122]

[0123] Pani/DBSA

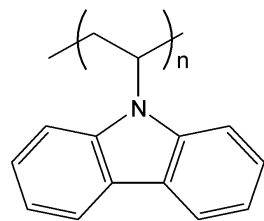
PEDOT/PSS

- [0124] 상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

- [0125] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

- [0126] 상기 발광층은 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 화학식 1의 극성 작용기를 포함하는 아릴렌계 유도체를 사용하여 제조될 수 있다. 이 때 상기 가용성 화합물과 함께 유기 반도체가 사용될 수 있다. 예를 들면, 펜타센(pentacene), 폴리티오펜(polythiophene), 테트라티아풀바렌(tetrathiafulvalene) 등을 사용할 수 있다.

- [0127] 한편, 상기 화학식 1의 아릴렌계 유도체는 적합한 공지의 호스트 재료와 함께 사용될 수 있다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq<sub>3</sub> 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등을 사용할 수 있다.



[0128]

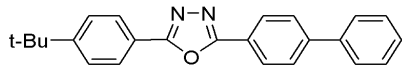
[0129] PVK

- [0130] 한편, 발광층 형성 재료로서, 본 발명을 따르는 아미노스티릴 화합물 외에도 공지된 다양한 도펀트를 사용할 수 있다. 예를 들면, 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 야야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 적색 인광 도펀트 PtOEP, UDC사의 RD 61, 녹색 인광 도펀트 Ir(PPy)<sub>3</sub>(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등을 사용할 수 있다.

- [0131] 도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.
- [0132] 상기 발광층의 두께는 약 100 Å 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 Å 내지 600 Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100 Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000 Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0133] 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자주입층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 발광층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용 가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 JP 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공저지재료, BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 등을 들 수 있다.
- [0134] 상기 정공저지층의 두께는 약 50 Å 내지 1000 Å, 바람직하게는 100 Å 내지 300 Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50 Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000 Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0135] 또한 정공저지층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.
- [0136] 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li<sub>2</sub>O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0137] 상기 전자주입층의 두께는 약 1 Å 내지 100 Å, 바람직하게는 5 Å 내지 50 Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1 Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100 Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0138] 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스핀코팅법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성에 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.
- [0139] 본 발명의 유기 발광 소자는 도 1C에 도시된 제1전극, 정공주입층(HIL), 발광층(EML), 정공저지층(HBL), 전자주입층(EIL), 제2전극 구조의 유기 발광 소자 뿐만 아니라, 다양한 구조를 갖는 유기 발광 소자를 포함하는 물론이다. 또한 상기 층들은 필요에 따라 생략될 수 있다.
- [0140] 예를 들어 버퍼층, 정공수송층 및 전자수송층이 추가될 수 있다.
- [0141] 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0142] 정공수송층(HTL)은 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0143] 상기 정공수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 정공수송층에 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-페틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘( $\alpha$ -NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등이 사용된다.
- [0144] 상기 정공수송층의 두께는 약 50 Å 내지 1000 Å, 바람직하게는 100 Å 내지 600 Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50 Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000 Å를 초과하는

경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0145] 한편, 전자수송층(ETL)은 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole), 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄( $\text{AlQ}_3$ ), TAZ 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



[0146]

TAZ

[0147]

[0148] 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0149] 본 발명에 따른 시클로메탈화 전이 금속 화합물은 500 내지 670nm 영역에서 발광할 수 있다. 이러한 유기금속 화합물을 이용한 발광 다이오드는 풀 칼라 표시용 광원 조명, 백라이트, 옥외게시판, 광통신(optical communication), 내부 장식 등에 사용 가능하다.

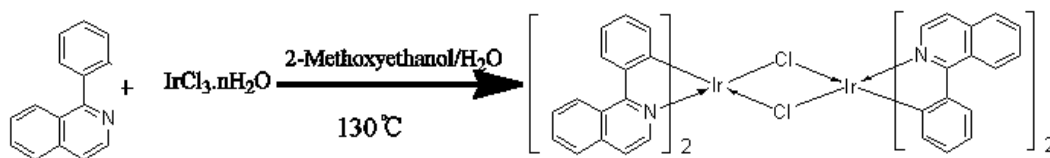
[0150] 상기 화학식 1의 시클로메탈화 전이금속 화합물의 합성 방법은 통상적인 유기 합성 방법을 이용한 것이다. 합성된 모든 화합물은  $^1\text{H}$  NMR 및 Mass spectrometer를 이용하여 그 구조를 확인하였다.

[0151] 이하에서, 본 발명을 따르는 화학식 2 내지 11로 표시되는 화합물 2 내지 11(이하, 각각 "화합물 2" 내지 "화합물 11" 이라고 함, 각 화합물의 화학식은 각 화합물과 동일한 번호를 갖는 화학식을 참조함)의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0152] [합성예]

[0153] 합성예 1 : Piq (Phenylisoquinoline) 다이머의 합성

[0154] <반응식 2>

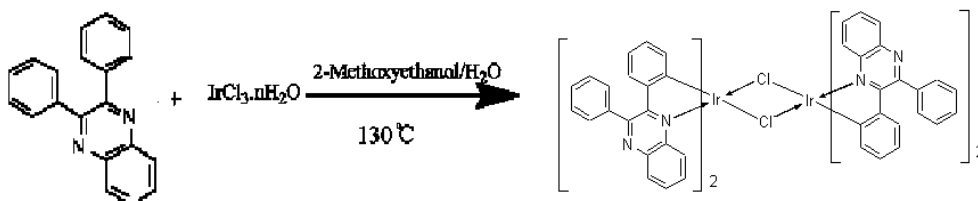


[0155]

[0156] 2-페닐이소퀴놀린 리간드와  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 적색 파우더인 Piq 다이머( $[\text{Ir}(\text{Piq})_2\text{Cl}_2]_2$ )를 합성하였다. 이때 합성법은 J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653을 참고하였다.

[0157] 합성예 2 : 2,3-디페닐퀴녹살린 (DPQX) 다이머의 합성

[0158] <반응식 3>

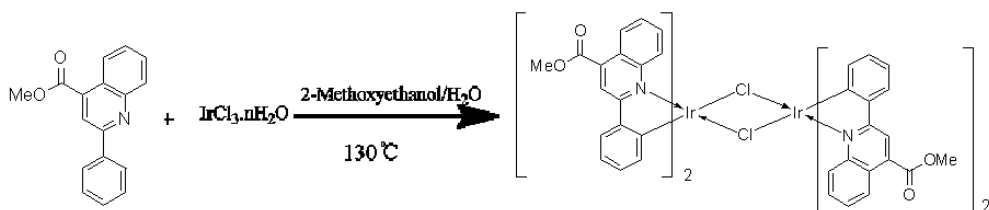


[0159]

[0160] 2-페닐이소퀴놀린 대신에 2,3-디페닐퀴녹살린을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 2,3-디페닐퀴녹살린 다이머 ( $[\text{Ir}(\text{DPQX})_2\text{Cl}_2]_2$ )를 합성하였다.

[0161] 합성예 3 : 메틸 2-페닐-4-퀴놀린카르복시레이트 (MPQC) 다이머의 합성

[0162] <반응식 4>

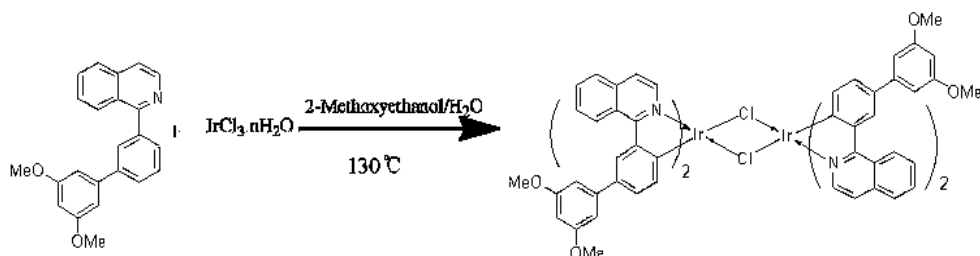


[0163]

[0164] 2-페닐이소퀴놀린 대신에 메틸 2-페닐-4-퀴놀린카르복시레이트를 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 메틸 2-페닐-4-퀴놀린카르복시레이트 다이머 ([Ir(MPQC)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>)를 합성하였다.

[0165] 합성예 4 : 2-[3-(3,5-디메톡시페닐)페닐]이소퀴놀린 (DMPPiq) 다이머의 합성

[0166] <반응식 5>

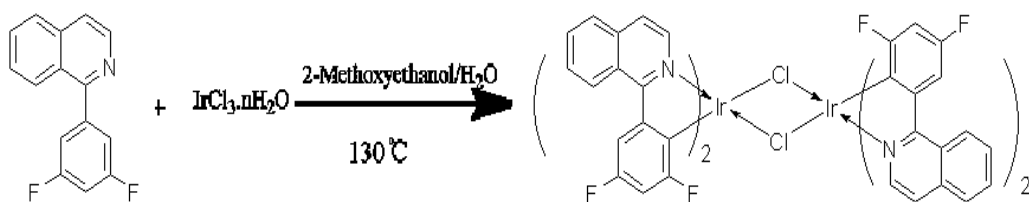


[0167]

[0168] 2-페닐이소퀴놀린 대신에 2-[3-(3,5-디메톡시페닐)페닐]-이소퀴놀린을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 2-[3-(3,5-디메톡시페닐)페닐]-이소퀴놀린 다이머 ([Ir(DMPPiq)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>)를 합성하였다.

[0169] 합성예 5 : 2-(3,5-디플루오로페닐)-이소퀴놀린 (F2PiQ) 다이머의 합성

[0170] <반응식 6>

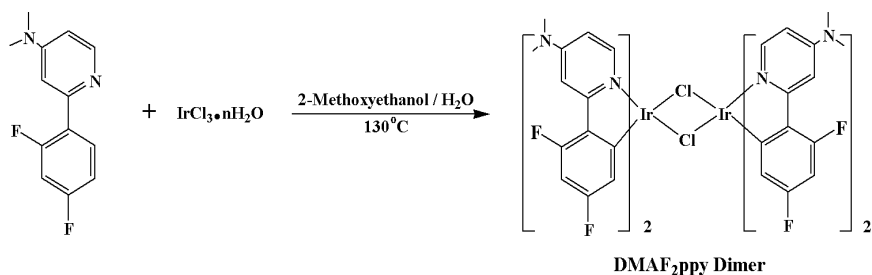


[0171]

[0172] 2-페닐이소퀴놀린 대신에 2-(3,5-디플루오로페닐)-이소퀴놀린을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 2-(3,5-디플루오로페닐)-이소퀴놀린 다이머 ([Ir(F<sub>2</sub>PiQ)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>)를 합성하였다.

[0173] 합성예 6 : (DMAF<sub>2</sub>ppy) 다이머의 합성

[0174] <반응식 7>



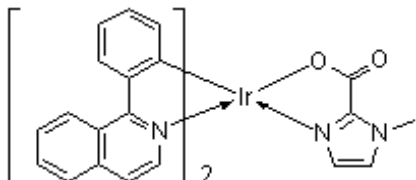
[0175]

[0176] 2-페닐이소퀴놀린 대신에 2-(2,4-디플루오로페닐)-(4-디메틸아미노)피리딘을 사용한 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 방법으로 2-(2,4-디플루오로페닐)-(4-디메틸아미노)피리딘 다이머 ( $[\text{Ir}(\text{DMAF2PPy})_2\text{Cl}]_2$ )를 합성하였다.

[0177] [실시예]

[0178] 실시예 1 : 하기 <화학식 2>로 표시되는 화합물 2의 합성

[0179] <화학식 2>



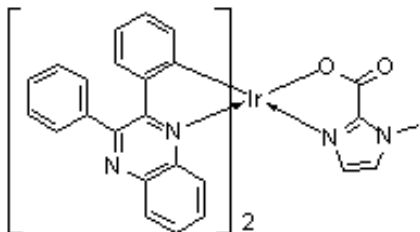
[0180]

[0181] 온도계와 기계적 교반기 및 환류 컨테서가 부착된 100ml들이 2구 플라스크에 질소 분위기하에서 합성에 1에서 제조한  $[\text{Ir}(\text{Piq})_2\text{Cl}]_2$  635mg (0.5 mmol)과 1-메틸이미다졸-2-카르복시레이트 리튬염 145 mg (1.1mmol)을 클로로포름 용액에 용해시키고, 50℃ 에서 18 시간동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 실온으로 냉각시킨 후 모든 용매를 진공에 의하여 제거하였다. 남은 고체를 클로로포름을 사용하여 녹는 부분을 여과하여 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 전개액(Eluent)은 n-헥산과 에틸아세테이트 (또는 클로로포름과 메탄올) (10:1)의 혼합용액을 사용하였다. 이렇게 해서 얻은 최종 산물은 화합물 2로서 적색이었으며 수율은 62 % 이었다. 상기 화합물 2를  $^1\text{H}$  NMR로 확인하였다. 도 2는 화합물 2의  $^1\text{H}$  NMR 측정 결과이다.

[0182]  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 8.93[m, 2H], 8.73[d, 1H], 8.17[dd, 2H], 7.91[m, 1H], 7.89[m, 1H], 7.67[m, 5H], 7.47[d, 1H], 7.26[d, 1H], 6.93[m, 2H], 6.78[d, 1H], 6.67[m, 2H], 6.51[dd, 1H], 6.28[d, 1H], 6.24[dd, 1H], 4.08[s, 3H]

[0183] 실시예 2 : 하기 <화학식 3>으로 표시되는 화합물 3의 합성

[0184] <화학식 3 >



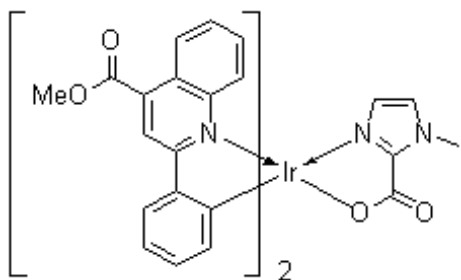
[0185]

[0186] 합성에 1에서 제조한  $[(\text{Piq})_2\text{IrCl}]_2$  대신에 합성에 2에서 제조한  $[(\text{DPQX})_2\text{IrCl}]_2$  790mg (0.5 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 상기 화합물 3 (493mg) (수율 56 %)을 순수한 진한 적색의 고체로 얻었다. 상기 합성된 화합물을  $^1\text{H}$  NMR로 확인하였다.

[0187]  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , ppm) : 8.63[m, 1H], 8.08[dd, 1H], 8.02[m, 1H], 7.98[dd, 2H], 7.82 [br, 2H], 7.72~7.53[m, 10H], 7.14[td, 1H], 7.02[m, 2H], 6.95[d, 1H], 6.82[d, 1H], 6.62~6.41[m, 5H], 6.20[dd, 1H], 3.78 [s, 3H]

[0188] 실시예 3 : 하기 <화학식 4>로 표시되는 화합물 4의 합성

[0189] <화학식 4 >



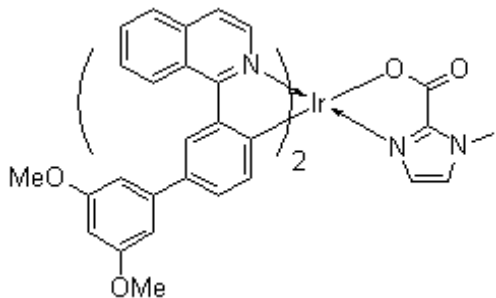
[0190]

[0191] 합성에 1에서 제조한  $[(\text{Piq})_2\text{IrCl}]_2$  대신에 합성에 3에서 제조한  $([\text{Ir}(\text{MPQC})_2\text{Cl}]_2)$  752mg (0.5 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 상기 화합물 4 506mg (수율 60 %)을 순수한 적갈색의 고체로 얻었다. 상기 합성된 화합물을  $^1\text{H}$  NMR로 확인하였다.

[0192]  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm) : 8.72[d, 2H], 8.56[s, 2H], 7.99[d, 2H], 7.61[s, 2H], 7.54 [m, 2H], 7.28[td, 2H], 7.14[td, 2H], 6.81[td, 2H], 6.49[d, 2H], 6.42[d, 2H], 4.12[s, 6H], 4.05[s, 3H]

[0193] 실시예 4 : 하기 <화학식 5>로 표시되는 화합물 5의 합성

[0194] <화학식 5 >



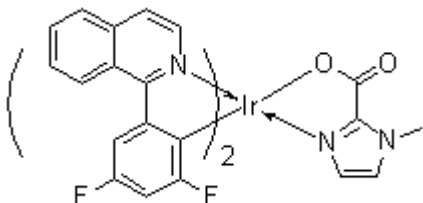
[0195]

[0196] 합성에 1에서 제조한  $[(\text{Piq})_2\text{IrCl}]_2$  대신에 합성에 4에서 제조한  $([\text{Ir}(\text{DMPPiq})_2\text{Cl}]_2)$  (836 mg) (0.5 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 상기 화합물 5 (453 mg) (수율 49 %)을 순수한 적색의 고체로 얻었다. 상기 합성된 화합물을  $^1\text{H}$  NMR로 확인하였다.

[0197]  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm) : 9.05[m, 2H], 8.72[d, 1H], 8.45[dd, 2H], 7.99[td, 2H], 7.76 [m, 6H], 7.60[d, 1H], 7.46[d, 1H], 6.97[dt, 2H], 6.88[d, 1H], 6.70[dd, 4H], 6.58[d, 1H], 6.40[m, 3H], 4.09[s, 3H], 3.80[d, 12H]

[0198] 실시예 5 : 하기 <화학식 6>으로 표시되는 화합물 6의 합성

[0199] <화학식 6 >



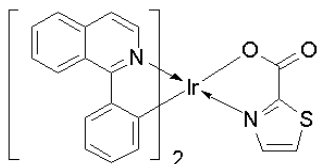
[0200]

[0201] 합성에 1에서 제조한  $[(\text{Piq})_2\text{IrCl}]_2$  대신에 합성에 5에서 제조한  $([\text{Ir}(\text{F2Piq})_2\text{Cl}]_2)$  707 mg (0.5 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 상기 화합물 6 (462 mg) (수율 58 %)을 순수한 주홍색의 고체로 얻었다. 상기 합성된 화합물을  $^1\text{H}$  NMR로 확인하였다.

[0202]  $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ppm}) : 8.90[\text{m}, 2\text{H}], 8.67[\text{d}, 1\text{H}], 8.02\sim 7.91[\text{m}, 4\text{H}], 7.77[\text{m}, 4\text{H}], 7.63 [\text{d}, 1\text{H}], 7.52[\text{d}, 1\text{H}], 7.37[\text{d}, 1\text{H}], 6.85[\text{d}, 1\text{H}], 6.41[\text{d}, 1\text{H}], 6.39\sim 6.26 [\text{m}, 2\text{H}], 4.01 [\text{s}, 3\text{H}]$

[0203] 실시예 6 : 하기 <화학식 7>으로 표시되는 화합물 7의 합성

[0204] <화학식 7 >

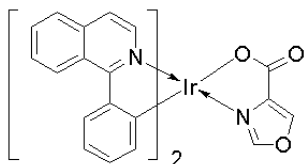


[0205]

[0206] 온도계와 기계적 교반기 및 환류 컨테서가 부착된 100ml들이 2구 플라스크에 질소 분위기하에서 합성에 1에서 제조한  $[\text{Ir}(\text{Piq})_2\text{Cl}]_2$  635mg (0.5 mmol)과 2-티아졸카르복실산 155 mg (1.2 mmol) 및 포타슘카보네이트 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 245 mg, 2.5 mmol)를 클로로포름과 메탄올 (2:1)의 혼합용액에 용해시키고,  $50^\circ\text{C}$  에서 18 시간동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 실온으로 냉각시킨 후 모든 용매를 진공에 의하여 제거하였다. 남은 고체를 클로로포름을 사용하여 녹는 부분을 여과하여 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 전개액(Eluent)은 n-헥산과 에틸아세테이트 (10:1)의 혼합용액을 사용하였다. 이렇게 해서 얻은 최종 산물은 화합물 7 로서 적색이었으며 수율은 55 % 이었다. 상기 화합물 7 을  $^1\text{H NMR}$ 로 확인하였다.

[0207] 실시예 7 : 하기 <화학식 8>으로 표시되는 화합물 8의 합성

[0208] <화학식 8 >

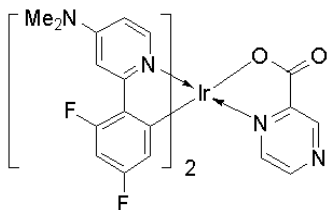


[0209]

[0210] 실시예 6에서 2-티아졸카르복실산 대신에 4-옥사졸카르복실산을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여 상기 화합물 8 (수율 58 %)을 순수한 적색의 고체로 얻었다. 상기 합성된 화합물을  $^1\text{H NMR}$ 로 확인하였다.

[0211] 실시예 8 : 하기 <화학식 9>로 표시되는 화합물 9의 합성

[0212] <화학식 9 >

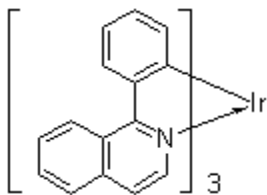


[0213]

[0214] 온도계와 기계적 교반기 및 환류 컨테서가 부착된 100ml들이 2구 플라스크에 질소 분위기하에서 합성에 6에서 제조한  $[\text{Ir}(\text{DMAF}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$  666 mg (0.5 mmol)과 2-피라진카르복실산 148 mg (1.2 mmol) 및 포타슘카보네이트 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 245 mg, 2.5 mmol)를 클로로포름과 메탄올 (2:1)의 혼합용액에 용해시키고,  $50^\circ\text{C}$  에서 18 시간동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 실온으로 냉각시킨 후 모든 용매를 진공에 의하여 제거하였다. 남은 고체를 클로로포름을 사용하여 녹는 부분을 여과하여 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 전개액(Eluent)은 n-헥산과 에틸아세테이트 (10:1)의 혼합용액을 사용하였다. 이렇게 해서 얻은 최종 산물은 화합물 9 로서 노란색이었으며 수율은 56 % 이었다. 상기 화합물 9 를  $^1\text{H NMR}$ 로 확인하였다.

[0215] 비교예 1 : 하기 <화학식 10>의 화합물 10  $[\text{Ir}(\text{Piq})_3]$ 의 합성

[0216] <화학식 10 >

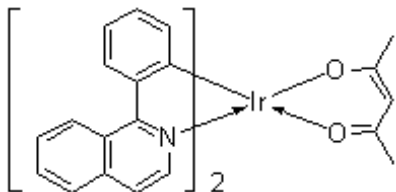


[0217]

[0218] 온도체와 기계적 교반기 및 환류 컨덴서가 부착된 100ml들이 2구 플라스크에 질소 분위기하에서  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  245 mg (0.5 mmol)과 2-페닐이소퀴놀린 615 mg (3.0 mmol) 을 글리세롤 용액에 용해시키고, 200℃에서 26 시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 실온으로 냉각시킨 후 물을 첨가하여 침전을 형성하였다. 이것을 필터하여 남은 고체를 차가운 메탄올과 디에틸에테르를 사용하여 씻어준 후, 클로로포름을 사용하여 녹는 부분을 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 전개액 (Eluent)은 클로로포름과 메탄올 (10:1)의 혼합용액을 사용하였다. 이렇게 해서 얻은 최종 산물은 화합물 10 으로서 적색이었으며 수율은 43 % 이었다.

[0219] 비교예 2 : 하기 <화학식 11>의 화합물 11 [ $\text{Ir}(\text{Piq})_2(\text{acac})$  ]의 합성

[0220] <화학식 11 >



[0221]

[0222] 온도체와 기계적 교반기 및 환류 컨덴서가 부착된 100ml들이 2구 플라스크에 질소 분위기하에서 합성예 1에서 제조한  $[\text{Ir}(\text{Piq})_2\text{Cl}]_2$  635mg (0.5 mmol) 과 2,4-펜타디온 120 mg (1.2 mmol) 및 포타슘카보네이트 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 245 mg, 2.5 mmol)를 클로로포름과 메탄올 (2:1)의 혼합용액에 용해시키고, 50℃에서 18 시간동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 모든 용매를 진공에 의하여 제거하였다. 남은 고체를 클로로포름을 사용하여 녹는 부분을 여과하여 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 전개액(Eluent)은 n-헥산과 에틸아세테이트 (10:1)의 혼합용액을 사용하였다. 이렇게 해서 얻은 최종 산물은 화합물 11 로서 적색이었으며 수율은 73 % 이었다.

[0223] 평가예 1 : 화합물들의 발광 특성 평가

[0224] 화합물 2의 흡수 스펙트럼 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가함으로써, 발광 특성을 평가하였다. 먼저, 화합물 2를 트리클로로메탄에 0.2mM 의 농도로 희석시켜, 시마즈 유브이-350 스펙트로메터(Shimadzu UV-350 Spectrometer)를 이용하여, 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 한편, 화합물 2를 트리클로로메탄에 10mM 농도로 희석시켜, 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터 (Spectrofluorometer)를 이용하여, PL(Photoluminescence)스펙트럼을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다. 화합물 3 내지 9도 동일한 방법으로 측정하였다. 단, 화합물 5의 경우에는 용매로서 디클로로메탄을 사용하였다. 화합물 3 내지 6에 대한 측정 결과는 도 3 내지 6에 나타내었다.

## 표 1

[0225]

| 화합물 No | 최대 흡수 파장 for MLCT (nm) | 최대 PL 파장(nm) |
|--------|------------------------|--------------|
| 2      | 344                    | 606          |
| 3      | 394                    | 641          |
| 4      | 366                    | 669          |

[0226]

|   |     |     |
|---|-----|-----|
| 5 | 400 | 616 |
| 6 | 340 | 594 |

[0227]

|   |     |     |
|---|-----|-----|
| 7 | 359 | 632 |
|---|-----|-----|

[0228]

|   |     |     |
|---|-----|-----|
| 8 | 355 | 624 |
| 9 | 336 | 576 |

[0229]

평가에 2 : 화합물들의 발광 양자 효율(PLQE) 평가

[0230]

UV cw laser (파장 325nm)를 여기광으로 사용하여 적분구 내부에 장착한 샘플에 (이때, 샘플은 quartz기판위에 코팅한 것) 비추면 여기된 PL 파장과 흡수된 여기광을 분광기로 측정한다. 절대양자효율계산은 상기 측정에서 구한 [여기 PL광의 포톤 수/흡수된 여기광의 포톤수] 로 얻어진다.

## 표 2

[0231]

| 화합물 No | 광발광 양자 효율(%) |      |
|--------|--------------|------|
|        | 평균값          | 표준편차 |
| 2      | 35.0         | 1.9  |
| 10     | 34.1         | 1.4  |

[0232]

|    |      |     |
|----|------|-----|
| 11 | 27.9 | 2.1 |
|----|------|-----|

[0233]

상기 표 2에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 화합물 2는 비교예인 화합물 10 및 11에 비해 향상된 광발광 양자 효율을 나타내었다.

[0234]

평가에 3 : 샘플들의 소자 특성 평가

[0235]

화합물 2를 발광층의 도펀트로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO/PEDOT(50nm)/CBP+PVK+화합물 2 6wt% (60nm)/ BCP(30nm)/ LiF(1nm)/Al(200 nm).

[0236]

애노드는 코닝사(corning) 제품인  $15\Omega/\text{cm}^2$  (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 Bayer사의 PEDOT-PSS (AI4083)을 코팅하여 120℃에서 5시간동안 열처리하여 50nm의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, CBP 71.5 중량%, PVK 22.5 중량% 및 화합물 2 6중량%를 혼합하여 스핀 코팅한 다음 110℃로 2시간 동안 열처리하여, 60nm두께의 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 BCP 화합물을 30nm 두께로 진공증착하여 정공저지층을 형성하였다. 상기 정공저지층 상부에 LiF 1nm(전자주입층)과 Al 200 nm(캐소드)을 순차적으로 진공증착하여, 도 1c에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 2라고 하였다.

[0237]

화합물 3 내지 11에 대하여도 상기와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다. 이들을 각각 샘플 3 내지 11이라고 하였다.

[0238]

샘플 2 내지 11에 대하여, PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit.를 이용하여 구동전압, 휘도, 효율을 각각 평가하였다.

## 표 3

[0239]

| 샘플 번호 | 구동전압(V) | 최대 전류 효율(Cd/A) | 최대 외부 양자 효율(%) | 색좌표<br>(10mA/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|---------|----------------|----------------|--------------------------------|
| 2     | 8       | 5.1            | 6.7            | (0.63, 0.33)                   |
| 3     | 10      | 3.1            | 4.6            | (0.68, 0.33)                   |
| 4     | 10      | 2.1            | 3.5            | (0.68, 0.32)                   |
| 5     | 9       | 4.8            | 6.3            | (0.65, 0.34)                   |
| 6     | 8       | 5.8            | 7.5            | (0.63, 0.36)                   |

|    |    |     |     |              |
|----|----|-----|-----|--------------|
| 7  | 11 | 3.7 | 5.1 | (0.64, 0.33) |
| 8  | 10 | 3.5 | 5.0 | (0.65, 0.32) |
| 9  | 10 | 3.3 | 4.1 | (0.45, 0.48) |
| 10 | 8  | 4.5 | 6.4 | (0.67, 0.33) |
| 11 | 6  | 3.0 | 4.5 | (0.65, 0.35) |

[0240] 상기의 표 3 에서 제시한 바와 같이 본 발명을 따르는 실시예들인 샘플 2 내지 9 의 경우 비교예인 샘플 10 및 11에 비해 소자 특성이 우수함을 알 수 있다.

### 발명의 효과

[0241] 본 발명에 따른 시클로메틸화 전이금속 화합물은 헤테로고리에 연결된 카르복실기 등을 가진 새로운 보조 리간드를 포함함으로써 3중항으로의 ISC(Intersystem Crossing) 후에, MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)를 통한 적색 영역의 인광을 효율적으로 발광할 수 있으며, 상기 전이 금속 화합물을 사용하여 제조된 유기 전계 발광 소자는 높은 발광 효율 및 외부 양자 효율 등의 향상된 발광 특성을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0001] 도 1a 내지 1c는 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이다.

[0002] 도 2는 본 발명에 따른 화합물 2의  $^1\text{H}$  NMR 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

[0003] 도 3은 본 발명에 따른 화합물 2 및 3의 UV 및 PL 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

[0004] 도 4는 본 발명에 따른 화합물 4의 UV 및 PL 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

[0005] 도 5는 본 발명에 따른 화합물 5의 UV 및 PL 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

[0006] 도 6은 본 발명에 따른 화합물 6의 UV 및 PL 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

### 도면

#### 도면1a

|       |
|-------|
| 제2전극  |
| 전자주입층 |
| 전자수송층 |
| 발광층   |
| 정공주입층 |
| 제1전극  |

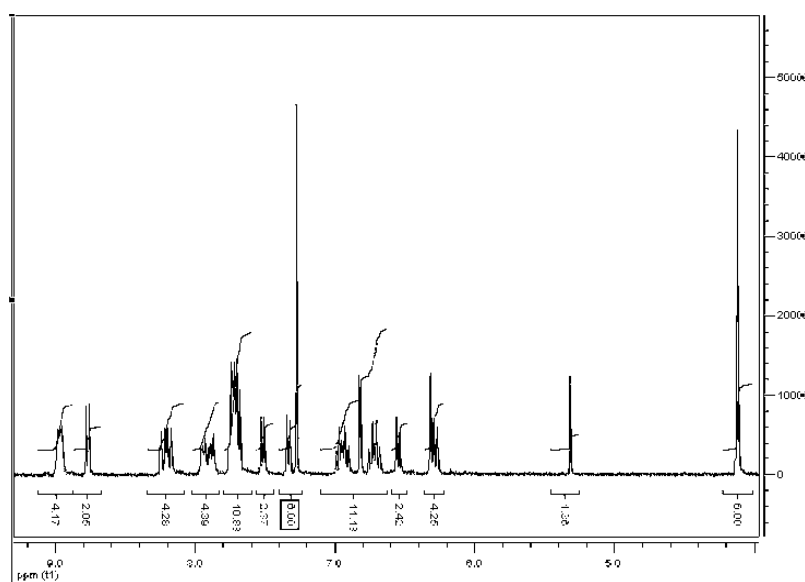
도면1b

|       |
|-------|
| 제2전극  |
| 전자주입층 |
| 전자수송층 |
| 발광층   |
| 정공수송층 |
| 정공주입층 |
| 제1전극  |

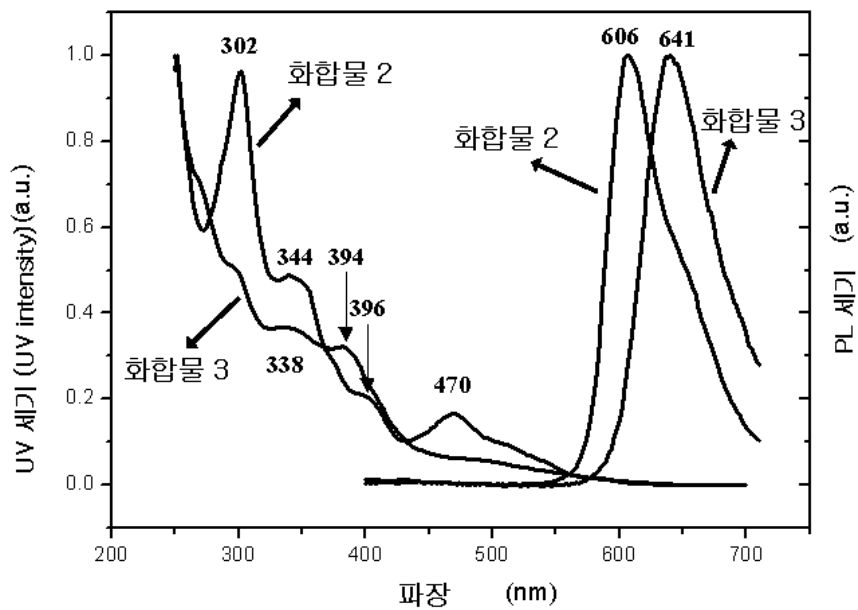
도면1c

|       |
|-------|
| 제2전극  |
| 전자주입층 |
| 정공저지층 |
| 발광층   |
| 정공주입층 |
| 제1전극  |

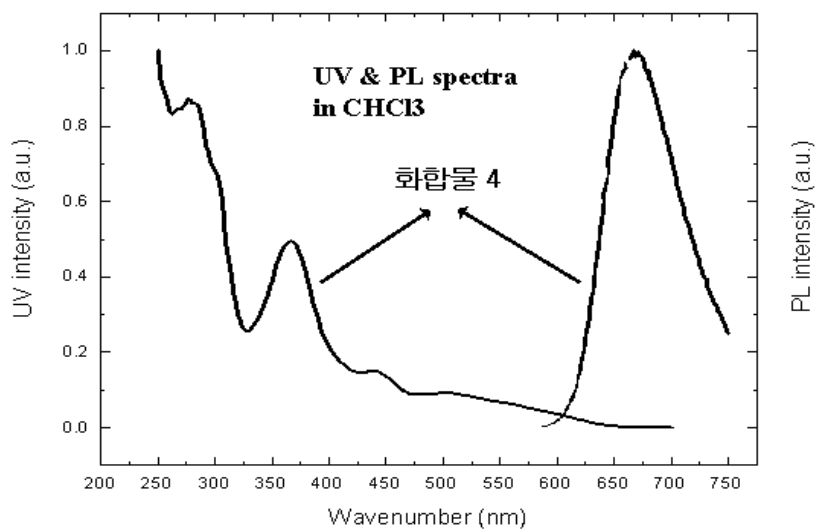
도면2



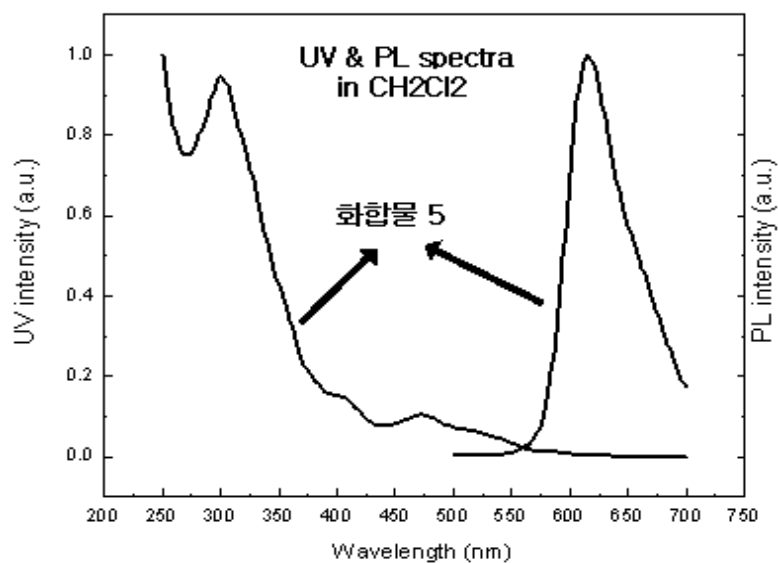
도면3



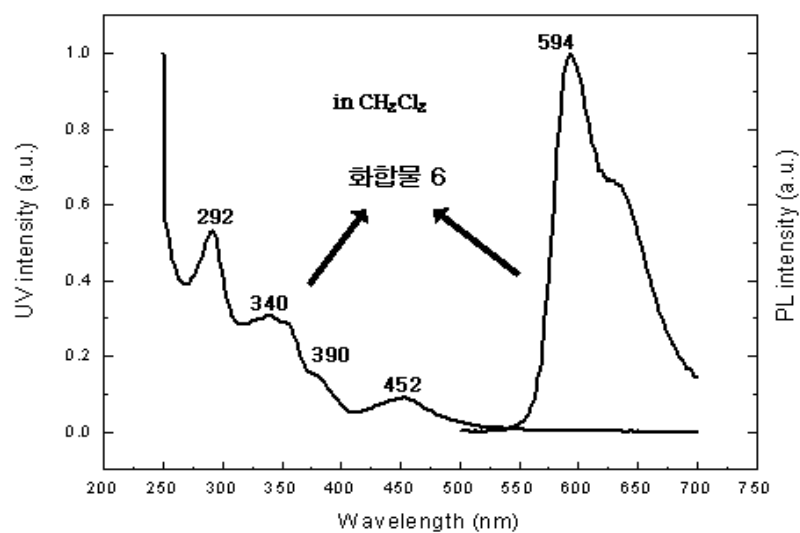
도면4



도면5



도면6



|                |                                                                                                                                                                                     |         |            |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 标题：过渡金属化合物和使用其的有机电致发光器件                                                                                                                                                             |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR101275809B1</a>                                                                                                                                                       | 公开(公告)日 | 2013-06-18 |
| 申请号            | KR1020060012168                                                                                                                                                                     | 申请日     | 2006-02-08 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 三星显示有限公司                                                                                                                                                                            |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 三星显示器有限公司                                                                                                                                                                           |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 三星显示器有限公司                                                                                                                                                                           |         |            |
| [标]发明人         | BYUN YOUNG HUN<br>변영훈<br>KIM HEE KYUNG<br>김희경<br>RUPASREERAGINI DAS<br>루파스리라기니다스<br>KWON O HYUN<br>권오현<br>LYU YI YEOL<br>류이열<br>PU LYONG SUN<br>부용순<br>TAMURA SHINICHIRO<br>타무라시니치로 |         |            |
| 发明人            | 변영훈<br>김희경<br>루파스리라기니다스<br>권오현<br>류이열<br>부용순<br>타무라시니치로                                                                                                                             |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 C07F15/00 C09K H05B H05B33/00 C07F                                                                                                                                        |         |            |
| CPC分类号         | C07F15/0033 C09K2211/1011 C09K2211/1033 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K11/06 Y10S428 /917 C09K2211/1044 H01L51/0085 C09K2211/185 H01L51/5016                                       |         |            |
| 其他公开文献         | KR1020070080741A                                                                                                                                                                    |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                           |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供一种由式1表示的环金属化的过渡金属配合物：该环金属化的过渡金属配合物含有新的辅助配体，该配体具有与杂环连接的羧酸或类似物，因此它可以通过系统间交叉从磷材料中有效地发射红光。（ISC）形成三重态激子，然后金属到配体电荷转移（MLCT）。使用过渡金属络合物制造的有机发光器件显示出优异的发光效率和外量子效率。

|       |
|-------|
| 제2전극  |
| 전자주입층 |
| 정공저지층 |
| 발광층   |
| 정공주입층 |
| 제1전극  |