(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년03월30일
(11) 등록번호 10-0564918
(24) 등록일자 2006년03월21일

(21) 출원번호 10-2003-0045225
(22) 출원일자 2003년07월04일

(65) 공개번호 10-2005-0003738
(43) 공개일자 2005년01월12일

(73) 특허권자 엘지전자 주식회사
서울특별시 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자 김상대
대구광역시수성구신매동580시지청솔타운218동904호

한윤수
경상북도칠곡군북삼면인평리숭오대동타운102동1414호

탁윤흥
경상북도구미시비산동강변보성타운아파트106동1202호

김동욱
대구광역시남구대명2동1797-6번지

김태정
대구광역시북구산격동1370번지

윤웅찬
부산광역시금정구장전동산30번지

김성훈
대구광역시북구산격동1370번지

박이순
대구광역시수성구범어1동614-100청구아파트103동1501호

(74) 대리인 최규팔
조희연

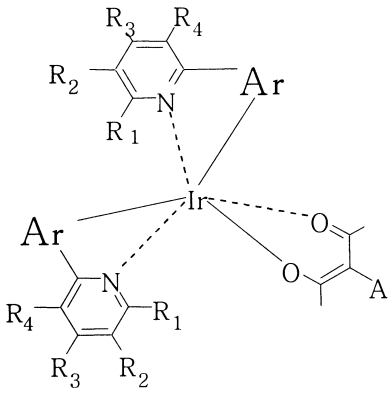
심사관 : 이태영

(54) 아릴피리딘-이리듐 금속 착체화합물을 사용한 유기 전계발광 소자

요약

본 발명은 발광효율을 크게 개선시키고 소자의 구동수명 및 소자의 안정성도 증가시키는 것을 목적으로 하는, 하기 화학식 1의 아릴피리딘 - 이리듐 금속 착체화합물을 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공하고자 한다.

화학식 1



상기 식에서, R_1, R_2, R_3, R_4, A 및 Ar 은 명세서에 정의된 바와 같다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기 전계 발광 소자의 단면도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1 : 유리기판 2 : 제 1 전극

3 : 정공수송층 4 : 유기발광층

5 : 정공블로킹층 6 : 전자수송층

7 : 전자주입층 8 : 제 2 전극

도 2는 화학식 1로 표시되는 아릴피리딘 - 이리듐 금속 착체화합물의 하나인 Ir-R1의 흡수 스펙트럼 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를 제작한 후, 이 소자의 구동시 나타나는 발광 스펙트럼이다.

도 3은 화학식 1로 표시되는 아릴피리딘 - 이리듐 금속 착체화합물의 하나인 Ir-R2의 흡수 스펙트럼 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를 제작한 후, 이 소자의 구동시 나타나는 발광 스펙트럼이다.

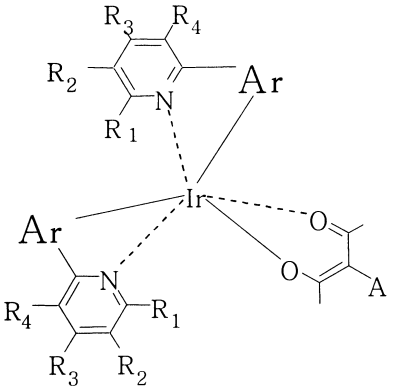
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 치환된 아릴피리딘 - 이리듐 금속 착체 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자, 더욱 상세하게는 발광 영역을 포함하는 유기 박막층이 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극) 사이에 설치되는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 구성층 중 적어도 1층이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 식에서, R_1, R_2, R_3, R_4, A 및 Ar 은 하기에서 정의된 바와 같다.

최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라 가장 중요한 분야의 하나인 디스플레이 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다. 이러한 디스플레이는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있다. 발광형에 속하는 디스플레이로는 음극선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescence Display: ELD), 전기 발광 다이오우드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널(Plazma Display Panel: PDP) 등이 있다. 그리고, 비발광형 디스플레이로는 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등이 있다.

상기한 발광형 및 비발광형 디스플레이는 작동 전압, 소비 전력, 밝기 즉 휘도, 콘트라스트, 응답속도, 수명 그리고 표시액 등의 기본 성능을 가지고 있다. 그런데, 이 중에서 현재까지 많이 쓰이고 있는 액정 디스플레이는 상기한 기본 성능 중에서 응답속도, 콘트라스트 및 시각 의존성에 대하여 문제점을 가지고 있다. 이러한 상황 속에서 발광 다이오드를 이용한 디스플레이는 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없으며, 휘도가 뛰어날 뿐만 아니라 여러 가지 장점을 가지고 있어 액정 디스플레이의 문제점을 보완한 차세대 디스플레이 소자로서의 자리를 차지할 수 있을 것으로 전망되고 있다.

발광 다이오드는 주로 결정 형태를 갖는 무기 재료가 사용되기 때문에 대면적의 전계 발광 소자에 적용하기가 어렵다. 또한, 무기 재료를 이용한 전계 발광 소자의 경우 구동 전압이 200 V 이상 필요하고, 가격 또한 고가인 단점이 있다. 그러나, 1987년 이스트만 코닥사(Eastman Kodak)에서 알루미나 퀴논(alumina quinone)이라는 π-공액 구조를 갖는 재료로 제작된 소자가 발표된 이래로 유기물을 이용한 전계 발광 소자의 연구가 활발해졌다.

전계 발광 소자(electroluminescence device : EL device)는 발광층(emmiter layer) 형성용 재료에 따라 무기 전계 발광 소자와 유기 전계 발광 소자로 구분된다.

유기 전계 발광 소자는 형광성 유기화합물을 전기적으로 여기하여 발광시키는 자발광형 소자로 무기 전계 발광 소자에 비해 휘도, 구동 전압 및 응답 속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

또한, 이 소자는 수 볼트의 저 전압 직류 인가에서 발광하는 전도체 소자로 고휘도, 고속 응답, 광시야각, 면발광, 박형으로서 다색 발광이 가능하다는 우수한 특징을 가지고 있다.

유기 전계 발광 소자는 다른 디스플레이어에서는 찾아볼 수 없는 특징을 갖고 있어 풀-칼라 플랫 패널 디스플레이어에서 응용이 기대되고 있다.

유기 전계 발광 소자는 1987년에 C. W. Tang 등이 최초로 실용적인 소자 성능을 보고하였다 (Applied Physics Letters 제51권 12호 913-915 페이지 (1987년)). 여기서 이들은 유기층으로서 디아민 유도체에서 얻어지는 박막(정공 수송층)과

트리(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(이하 Alq3로 약칭함)에서 얻어지는 박막(전자 수송성 발광층)을 적층한 구조를 고안하였다. 이와 같은 적층 구조를 사용함으로써 전극에서 유기층으로의 전자와 정공의 주입 장벽을 저하시키고, 또한 유기층 내부에 있어서 전자와 정공의 재결합 확률을 증가시키는 것이 가능하다.

그 후, C. Adachi 등이 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층의 3층 구조(Japanese Journal of Applied Physics 제 27권 2호 L269-L271페이지(1988년)) 및 정공 수송성 발광층, 전자 수송층에서 얻어지는 2층 구조(Applied Physics Letter 제55권 15호 1489-1491페이지(1989년))의 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자를 고안하고, 재료 및 그 조합에 적합한 다층 구조를 구축함으로써 소자 특성을 최적화할 수 있음을 나타내었다.

통상의 유기 전계 발광 소자는 제 1 전극 (양극)과 제 2 전극(음극), 유기 발광 매체로 구성될 수 있다. 상기 유기 발광 매체는 적어도 두개의 분리된 유기층, 즉 소자에 있어서 전자를 주입하고 수송하는 하나의 층과 정공을 주입하고 수송하는 영역을 형성하는 하나의 층을 포함하며, 이외에도 얇은 유기 필름의 다중층이 포함될 수 있다. 상기 전자를 주입하고 수송하는 층과 정공을 주입하고 수송하는 층은 각각 전자 주입층, 전자 수송층 및 정공 주입층, 정공 수송층으로 나뉘어질 수도 있다. 또한 유기 발광 매체는 상기 전자 주입·수송층과 상기 정공 주입·수송층 외에 발광층을 더욱 포함하여 구성될 수 있다.

간단한 구조의 유기 전계 발광 소자는 제 1 전극/전하수송층 및 발광층/제 2 전극으로 구성될 수 있다. 또한 각 유기 기능층을 분리하여 제 1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제 2 전극으로 유기 전계 발광 소자를 구성할 수 있다.

상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자의 구동 원리는 다음과 같다.

상기 양극 및 음극 간에 전압을 인가하면 양극으로부터 주입된 홀(정공)은 정공수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 음극으로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고, 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저 상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.

현재, 정공수송층으로 일반적으로 사용되는 물질은 트리페닐아민유도체이다. 또한, 전자수송층으로서는 유기금속 착체 화합물 혹은 헤테로고리 화합물들이 사용되어지고 있다. 발광층으로서는 유기화합물 혹은 유기금속 착체화합물이 단독으로 사용되거나 혹은 발광층의 호스트로서 사용된다. 유기화합물 혹은 유기금속 착체화합물이 발광층의 호스트로서 사용될 때 도판트로서 유기발광물질 혹은 금속착체형 유기발광물질을 사용하여 발광색을 조절한다.

유기 전계 발광 소자에 사용되는 형광물질에 대한 최대 양자 효율은 이론상 5% 정도로 계산되어진다. 이러한 낮은 양자효율을 개선할 수 있으면 소자의 수명을 증가시킬 수 있다. 일반적으로 분자가 일중항 여기 상태 부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는데 이것을 형광이라고 한다. 반면 인광은 삼중항 여기 상태로부터 바닥 상태로 떨어질 때 방출하는 빛을 나타낸다. 분자가 여기 상태로부터 빛을 방출할 최대효율은 형광의 경우는 25%이고 인광의 경우는 75%가 된다. 그러므로 이러한 높은 발광효율을 갖는 인광물질을 유기 전계 발광 소자의 유기 박막층, 바람직하게는 발광층에 도입하여 소자의 수명을 연장시키고자 하는 시도가 많이 되고 있지만 이에 적합한 물질이 개발되고 있지 않다.

이러한 풀-칼라 디스플레이의 실용화를 위한 한가지 방법은 유기 전계 발광 소자의 유기 박막층, 바람직하게는 발광층에 적용할 높은 발광효율을 가진 물질을 개발하는 것이다. 현재 유기 전계 발광 소자를 위한 고 효율의 발광물질로서 인광물질인 이리듐 금속 착체 유기화합물에 대한 연구가 진행되고 있다. 이 물질을 발광층의 도판트로 사용한 유기 전계 발광 소자는 구동시 높은 발광효율을 가지는 것으로 알려져 있다 (Nature 403권 750-753 페이지(2000년)).

발광층을 구성하는 이리듐 금속 착체 유기화합물은 배위자의 분자구조에 따라 발광색이 달라진다. 이 경우 발광층은 인광물질인 이리듐 금속 착체 유기화합물 만으로 이루어지거나, 인광물질인 이리듐 금속 착체 유기화합물을 도판트로서 함유하게 된다.

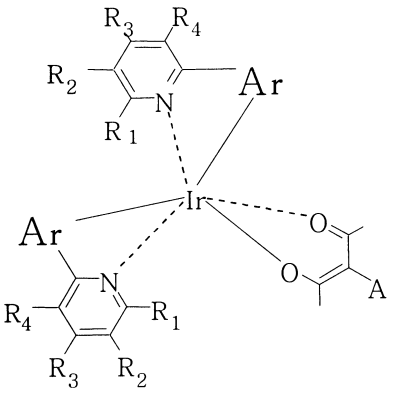
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 화학식 1의 발광 물질을 함유하는 유기 전계 발광 소자, 더욱 상세하게는 발광 영역을 포함하는 유기 박막층이 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극) 사이에 설치되는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 구성층 중 적어도 1층이 화학식 1의 발광 물질 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 사용되는 하기 화학식 1로 표시되는, 3번 위치에 치환기를 가진 아세틸아세톤(acetylacetone) 치환체가 결합된 아릴피리딘 - 이리듐 금속 착체 화합물은 본 출원인이 본원과 동일자로 출원하는 다른 출원의 대상이 되는 신규한 화합물이다.

[화학식 1]



상기 식에서,

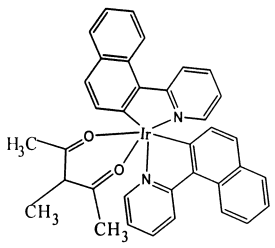
R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 할로겐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 18의 방향족기, 탄소수 5 내지 18의 시클로알킬기, 또는 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 5원 내지 18원의 방향족 헤테로고리기를 나타낼 수 있고,

A 는 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 18의 방향족기, 탄소수 5 내지 18의 시클로알킬기, 또는 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 5원 내지 18원의 방향족 헤테로고리기를 나타낼 수 있으며,

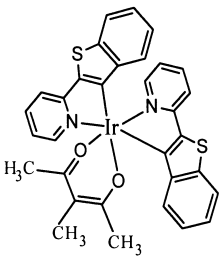
Ar 은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{18} 알킬기, C_1-C_{10} 알콕시기, 할로겐기, C_1-C_{18} 알킬설퍼기, C_1-C_{18} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 아릴설퍼기, 아릴아미노기 (여기에서, 아릴은 하기에서 정의한 바와 같다) 및 시아노기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환 또는 비치환된, 탄소수 5 내지 18의 방향족 고리 또는 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 5원 내지 18원의 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기에서 아릴은 탄소수 5 내지 18의 방향족 고리 또는 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 5원 내지 18원의 방향족 헤테로고리를 지칭한다.

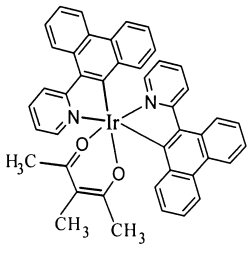
상기 화학식 1의 화합물의 대표 예를 하기에서 구체적으로 예시한다. 그러나, 화학식 1의 화합물은 이하의 대표 예로 한정되는 것은 아니다.



Ir-R1



Ir-R2



Ir-R3

본 발명에서 사용하는 화학식 1의 화합물은 어떠한 유기 박막층에도 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용될 수 있으며, 이들 층에서 다른 재료들을 도판트로 한 호스트로서 사용될 수도 있고, 다른 정공 수송재료, 발광재료, 전자 수송재료 등에 도판트로서 도핑시킬 수도 있다. 바람직하게는, 본 발명에서 사용하는 화합물은 발광층에서 단독으로 또는 도판트로 사용된다.

상기 화학식 1의 화합물을 발광물질로서 사용하여 제작한 유기 전계 발광 소자는 다양한 실시형태가 가능하다. 기본적으로는 한쌍의 전극 (양극 및 음극) 사이에 발광층을 끼워넣고(반드시 필수적인 것은 아니다), 여기에 필요에 따라 정공주입층 및/또는 정공수송층 및/또는 전자주입층 및/또는 전자수송층을 삽입한다. 구체적으로 그 구성의 예를 들면, (1) 양극/발광층/음극, (2) 양극/정공수송층/발광층/음극, (3) 양극/정공수송층/전자수송층/음극, (4) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/음극, (5) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/음극, (6) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/음극, (7) 양극/정공주입층/발광층/전자주입층/음극 및 (8) 양극/정공수송층/발광층/정공블로킹층/전자수송층/전자주입층/음극 등이 있다.

상기한 구성을 갖는 소자는 각각 기판으로 지지되는 것이 바람직하다. 기판에는 특별한 제한이 없으며, 유기 전계 발광 소자에 통상적으로 사용되는 것, 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱, 석영 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 층은, 각 층을 구성해야 하는 재료에 공지된 방법, 예컨대 증착법, 스핀코트법, 캐스트법 등을 적용하여 박막화시킴으로써 형성할 수 있다.

이렇게 형성된 각 층, 예컨대 발광층의 막두께에 대해서는 특별히 제한받지 않고, 적절히 상황에 따라서 선정할 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서의 양극으로는 일함수가 4.0 eV 이상으로 큰 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이들 혼합물을 전극물질로 사용할 수 있다. 이러한 전극물질의 예로는 ITO, SnO_2, ZnO, Au 등의 도전성 투명 혹은 불투명 재료를 들 수 있다.

또한, 양극은 상술한 전극물질의 증착 또는 스퍼터링(sputtering) 등의 방법을 실시하여 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다.

한편, 음극으로는 일함수가 4.2 eV 이하로 작은 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극물질로서 사용할 수 있다. 이러한 전극물질의 예로는 칼슘, 마그네슘, 리튬, 알루미늄, 마그네슘 합금, 리튬 합금, 알루미늄 합금, 알루미늄/리튬 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 인듐 등을 들 수 있다.

음극은, 이들 전극 물질에 증착이나 스퍼터링 등의 방법을 적용하여 박막을 형성함으로써 제작할 수 있다. 또, 전극으로서의 시트 저항은 수백 Ω/mm 이하로 하는 것이 바람직하고, 막두께는 통상 10 nm 내지 1 μm, 바람직하게는 50 내지 200 nm 범위에서 선정된다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에서는, 양극 및 음극의 한쪽 또는 양쪽을 투명 내지 반투명으로 하고, 발광을 투과시켜 발광 효율을 향상시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 사용할 수 있는 다른 정공주입재료 및 정공수송재료에 대해서는, 광도전재료에 있어서 정공의 전하수송재료로서 종래부터 관용되어 온 것, 또는 유기 전계 발광 소자의 정공주입층 및 정공수송층에 각각 사용되는 공지된 재료 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서의 전자수송층은 전자전달 화합물을 함유한 것으로, 음극에서 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 갖고 있다. 이러한 전자 전달 화합물에 대하여 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

다음으로, 상기한 (8)의 구성을 기준으로 한 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 제조하는데 적합한 방법의 일례를 설명한다.

(1) 투명 기판 위에 약 10 ~ 1,000 nm 두께로 제 1 전극 ITO를 형성한다.

(2) 그 위에 NPD(N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)을 사용하여 약 1nm ~ 200nm 두께로 정공 수송층을 형성한다;

(3) 다음 CBP(4,4'-Bis(carbazole-9-yl)-biphenyl)을 사용하여 약 1 nm ~ 200 nm 두께로 유기 발광층을 증착한다. (화학식 1의 화합물을 도판트로서 약 0.01% ~ 40 % 정도 첨가한다.)

(4) 그 위에 BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)를 사용하여 약 1 nm ~ 200 nm 두께로 정공블로킹층을 형성한다.

(5) 그 위에 Alq3(tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum)을 사용하여 약 1 nm ~ 200 nm 두께로 전자 수송층을 증착한다.

(6) 다음 0.1 nm ~ 200 nm 두께의 알칼리금속 또는 알칼리토금속 화합물로 이루어진 전자 주입층을 형성한다; 그리고

(7) 약 10 nm ~ 1000 nm 두께의 제 2 전극 Mg/Ag을 입힌다.

이하, 본 발명에서 사용하는 아릴피리딘 - 이리듐 금속 착체 화합물의 합성예 및 이 화합물들이 적용되는 유기 전계 발광 소자에 관하여 하기 합성예 및 실시예에서 상술하기로 하나, 본 발명은 이와 같은 실시예 등에 의하여 한정되는 것이 아니고, 첨부된 특허청구범위에 기재된 발명의 범위내에서 여러 가지로 변경하여 실시할 수 있다.

[합성예]

[합성예 1]

(1) 이리듐 착체화합물의 전구체 (1)의 합성

100ml 반응용기에 나프틸피리딘(456.3 mg, 2.23 mmol)와 $Na_3IrCl_6*3H_2O$ (0.502 g, 0.95 mmol)을 넣고 질소기류하에서 정제된 용매, 2-에톡시에탄올 30ml를 넣고 6시간 동안 상온에서 교반한 후 12시간 동안 섭씨 110도에서 환류반응시킨다. 상온까지 온도를 내린 다음 증류수15ml를 가하고, 얻어진 침전물을 G4 사이즈의 유리필터로 여과한 후 메탄올(15ml), 에틸에테르(15ml)로 씻어낸다. 이 침전물을 건조하여, 이리듐 착체화합물의 전구체 (1) 491.2mg (수율 69%)을 수득한다.

(2) 이리듐 착체 화합물 (Ir-R1)의 합성

50ml 반응용기에 상기 (1) 단계에서 제조한 전구체 (1) (491.2 mg, 0.386 mmol), 3-메틸-2,4-펜탄디온 (112 ㎕, 0.965 mmol)와 K_2CO_3 (100 mg)을 넣고 질소 기류 하에서 정제된 용매, 2-에톡시에탄올 30ml를 넣고 1시간 동안 섭씨 135도에서 환류반응시킨다. 상온까지 온도를 내린 다음 침전물을 G4 사이즈의 유리필터로 여과한 후, 이 침전물을 MeOH (15 ml)로 씻어낸 후 침전물을 건조하여, 목적 화합물 (Ir-R1) 287 mg (수율 52%)을 얻는다.

(3) Ir-R1 화합물의 분석

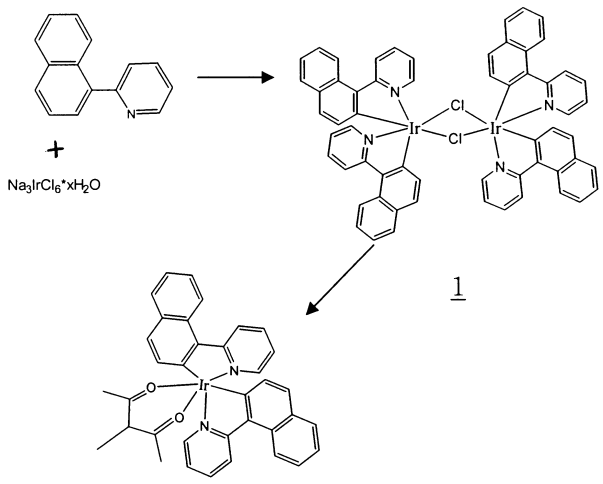
얻어진 물질을 NMR 및 질량분석기를 사용하여 분자구조를 확인하였으며 분석 결과 Ir-R1의 물질이 합성되었음을 확인하였다.

NMR 분석(^{1}H NMR ($CDCl_3$)): δ8.47-6.83(m, aromatic H, 20H), 2.30(s, CH_3 -C=, 3H), 1.77(s, $2CH_3$-CO, 6H)

질량 분석: 계산치: 714, 실험치: 714

녹는점: 섭씨 349도

상기에서 제조한 Ir-R1 화합물의 제조과정을 요약하면 다음과 같다.



IR-R1

[합성예 2]

(1) 이리듐 착체화합물의 전구체 (2) 의 합성

100ml 반응용기에 티오피닐피리딘(2 g, 9.48 mmol)와 $Na_3IrCl_6*3H_2O$ (2.24 g, 4.2 mmol)을 넣고 질소기류하에서 정제된 용매, 2-에톡시에탄올 150ml를 넣고 6시간 동안 상온에서 교반한 후 12시간 동안 섭씨 135도에서 환류반응시킨다. 상온까지 온도를 내린 다음 증류수 80ml를 넣고, 얻어진 침전물을 G4 사이즈의 유리필터로 여과한 후 메탄올(15 ml), 에틸에테르(15 ml)로 씻어낸다. 이 침전물을 건조한 후, 이리듐 착체화합물의 전구체 (2) 2.4g (수율 78%)을 수득한다.

(2) 이리듐 착체 화합물 (Ir-R2)의 합성

50ml 반응용기에 상기 (1) 단계에서 제조한 전구체 (2)(1.5 g, 1.16 mmol), 3-메틸-2,4-펜탄디온 (1.32 g, 11.6 mmol)와 K_2CO_3 (320 mg)을 넣고 질소 기류 하에서 정제된 용매, 2-에톡시에탄올 150ml를 넣고 24시간 동안 섭씨 135도에서 환류반응시킨다. 상온까지 온도를 내린 다음 증류수 80ml를 넣고, 얻어진 침전물을 G4 사이즈의 유리필터로 여과한 후, 이 침전물을 MeOH (70 ml)로 씻어낸다. 얻어진 침전물을 컬럼크로마토그래피법으로 정제하여 목적 화합물 (Ir-R2) 1.17 g (수율 69 %)을 수득한다.

(3) Ir-R2 화합물의 분석

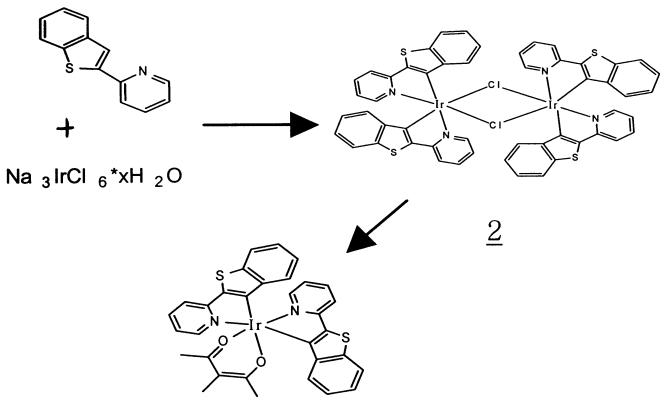
얻어진 물질을 NMR 및 질량분석기를 사용하여 분자구조를 확인하였으며 분석 결과 Ir-R2의 물질이 합성되었음을 확인하였다.

NMR 분석(^{1}H NMR ($CDCl_3$)): δ7.30-7.20 (m, aromatic H, 16H), 2.18(s, CH_3-C=, 3H), 1.56(s, $2CH_3$-CO, 6H)

질량 분석: 계산치: 726, 실험치: 726

녹는점 측정: 섭씨 335도

상기에서 제조한 Ir-R2 화합물의 제조과정을 요약하면 다음과 같다.



Ir-R2

[합성예 3]

(1) 이리듐 착체화합물의 전구체 (3)의 합성

100ml 반응용기에 페난트리닐피리딘(0.507 g, 1.99 mmol)와 $Na_3IrCl_6*3H_2O$ (0.448 mg, 0.85 mmol)을 가하고 질소기류하에서 정제된 용매, 2-에톡시에탄올 30ml를 넣고 6시간 동안 상온에서 교반한 후 12시간 동안 섭씨 135도에서 환류반응시킨다. 상온까지 온도를 내린 다음 증류수 15ml를 넣고, 얻어진 침전물을 G4 사이즈의 유리필터로 여과한 후 메탄올(15 ml), 에틸에테르(15ml)로 씻어낸다. 이 침전물을 건조한 후, 이리듐 착체화합물의 전구체 (3) 0.476 g (수율 65 %)을 수득한다.

(2) 이리듐 착체 화합물 (Ir-R3)의 합성

50ml 반응용기에 상기 (1) 단계에서 제조한 전구체 (3) (0.4 g, 0.27 mmol), 3-메틸-2,4-펜탄디온 (0.382 g, 2.70 mmol)와 K_2CO_3 (74 mg)을 넣고 질소 기류 하에서 정제된 용매, 2-에톡시에탄올 30ml를 넣고 1시간 동안 섭씨 135도에서 환류반응시킨다. 상온까지 온도를 내린 다음 증류수 15ml를 넣고, 얻어진 침전물을 G4 사이즈의 유리필터로 여과한 후, 이 침전물을 MeOH (15 ml)로 씻어낸다. 이 침전물을 건조한 후, 목적 화합물 (Ir-R3) 0.243 g (수율 56 %)을 수득한다.

(3) Ir-R3 화합물의 분석

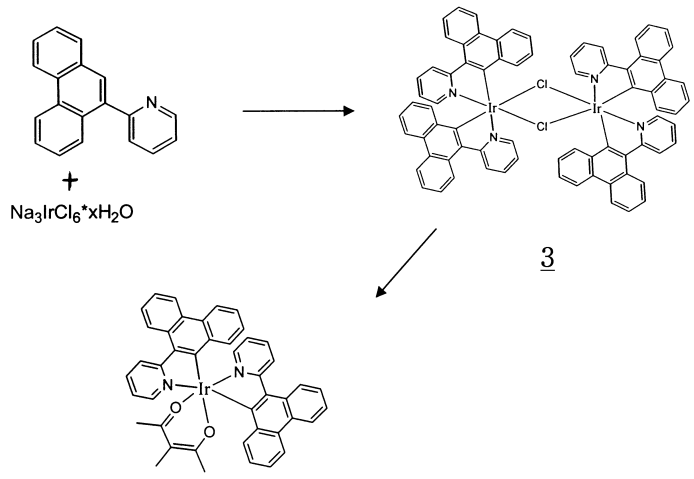
얻어진 물질을 NMR 및 질량분석기를 사용하여 분자구조를 확인하였으며 분석 결과 Ir-R3의 물질이 합성되었음을 확인하였다.

NMR 분석(^{1}H NMR ($CDCl_3$)): δ8.65-6.75(m, aromatic H, 24H), 2.25 (s, CH_3-C=, 3H), 1.66 (s, $2CH_3$-CO, 6H)

질량 분석: 계산치: 814, 실험치: 814

녹는점 측정: 섭씨 345도

상기에서 제조한 Ir-R3 화합물의 제조과정을 요약하면 다음과 같다.



합성한 물질은 유기 전계 발광 소자에 사용하기 위하여 진공 승화 장치를 사용하여 승화 정제하였다.

[실시예 1]

본 실시예는 Ir-R1을 적색 발광 도판트로, CBP(4,4'-Bis(carbazole-9-yl)-biphenyl) 를 호스트로 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제작한 예이다.

우선, 초음파 세정된 ITO가 증착된 유리상에 NPD (N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)를 진공증착하여 50nm의 두께로 정공수송층을 형성하였다. 정공수송층 상부에 CBP(호스트)에 Ir-R1(도판트)을 10% 도핑하여 두께 30nm로 발광층을 형성하였다. 그 위에 순차적으로 정공블로킹층(BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline); 5nm), 전자수송층(Alq3; 40nm), 전자주입층 (Li_2O; 25 nm), 및 음극(Mg/Ag; 100 nm)을 순차적으로 진공증착하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

이와 같이 제작한 실시예 1의 유기 전계 발광 소자에 순바이어스 직류 전압을 가하여 발광 특성을 평가하였다. 도 2와 같이 발광색은 적색이었으며, 분광 측정을 행한 결과, 600nm 부근에 발광 피크를 갖는 스펙트럼을 얻었다. 또한, 전압-휘도 측정을 행한 바, 7.1 V에서 1,070 cd/m^2의 휘도를 얻을 수 있었으며, 이때의 효율은 4.3 lm/W 였다.

[실시예 2]

본 실시예에서는 실시예 1과 동일한 조건으로 Ir-R2를 적색 발광 도판트로, CBP를 호스트로 사용하여 10% 도핑하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

이와 같이 제작한 실시예 2의 유기 전계 발광 소자에 순바이어스 직류 전압을 가하여 발광 특성을 평가하였다. 도 3과 같이 발광색은 적색이었으며, 분광 측정을 행한 결과, 617 nm 부근에 발광 피크를 갖는 스펙트럼을 얻었으며, 이때의 색좌표 값은 x=0.668, y=0.319이었다. 또한, 전압-휘도 측정을 행한 바, 7.8 V에서 380 cd/m^2의 휘도를 얻을 수 있었으며, 이때의 효율은 1.35 lm/W 이었다. 비록 실시예 2에서는 효율이 실시예 1 보다 떨어지나 하기의 비교예에 비해서는 효율이 여전히 높으며, 또한 색좌표 값이 우수하여 실용적으로 충분히 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

[비교예 1]

도판트로서 PtOEP (2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H,-porphine platinum(III))을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 비교목적의 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

이와 같이 제작한 비교예 1의 유기 전계 발광 소자에 순바이어스 직류 전압을 가하여 발광 특성을 평가하였다. 발광색은 적색이었으며, 분광 측정을 행한 결과, 645 nm 부근에 발광 피크를 갖는 스펙트럼을 얻었으며, 이때의 색좌표 값은 x=0.68, y=0.30이었다. 또한, 전압-휘도 측정을 행한 바, 6.9 V에서 149 cd/m^2의 휘도를 얻을 수 있었으며, 이때의 효율은 0.8 lm/W 이었다.

발명의 효과

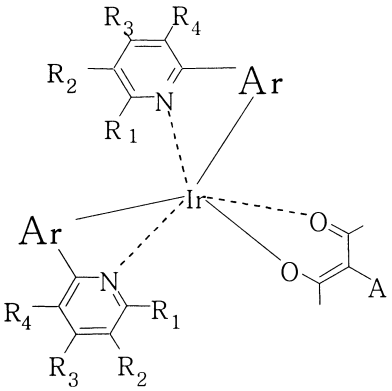
화학식 1의 신규한 아릴피리딘 - 이리듐 착체 화합물을 사용한 유기 전계 발광 소자는 실용화 수준의 발광효율 및 우수한 구동 수명과 소자의 안정성을 보이고 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

발광 영역을 포함하는 유기 박막층이 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극) 사이에 설치되는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 구성층 중 적어도 1층이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



상기 식에서,

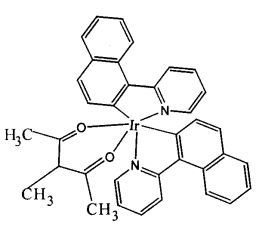
R_1, R_2, R_3, 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 할로겐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 18의 방향족기, 탄소수 5 내지 18의 시클로알킬기, 또는 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 5원 내지 18원의 방향족 헤테로고리기를 나타낼 수 있고,

A 는 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 18의 방향족기, 탄소수 5 내지 18의 시클로알킬기, 또는 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 5원 내지 18원의 방향족 헤테로고리기를 나타낼 수 있으며,

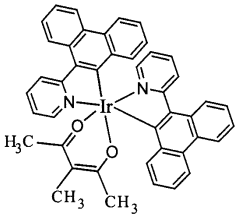
Ar 은 치환 또는 비치환된 C_1-C_{18} 알킬기, C_1-C_{10} 알콕시기, 할로겐기, C_1-C_{18} 알킬설퍼기, C_1-C_{18} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 아릴설퍼기, 아릴아미노기 및 시아노기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환 또는 비치환된, 헤테로원자를 함유하지 않는 탄소수 5 내지 18의 방향족 고리를 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 화학식 1의 화합물이 하기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:



Ir-R1



Ir-R3

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 유기 박막층은 정공수송층, 발광층, 정공블로킹층, 전자수송층 및 전자주입층의 다층 구조임을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4.

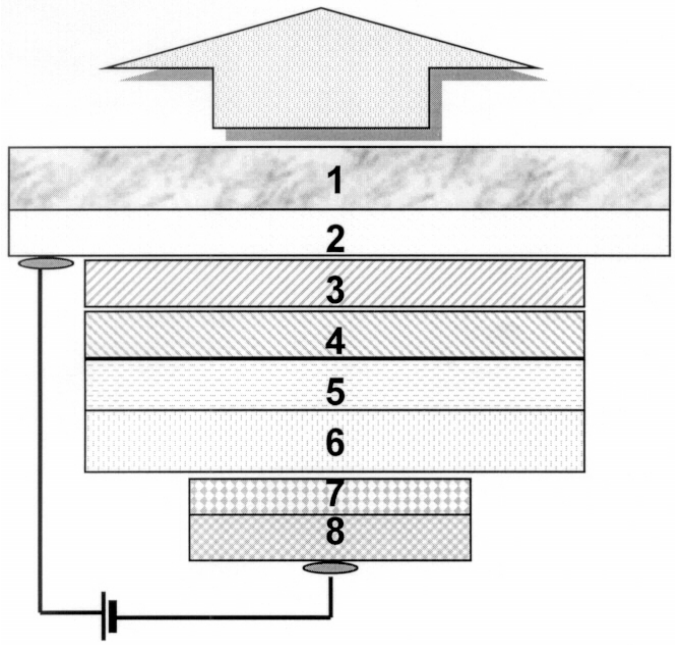
제 3 항에 있어서, 제 1 항 또는 제 2 항에서 정의된 화학식 1의 화합물 1종 이상을 발광층의 도판트로 사용함을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5.

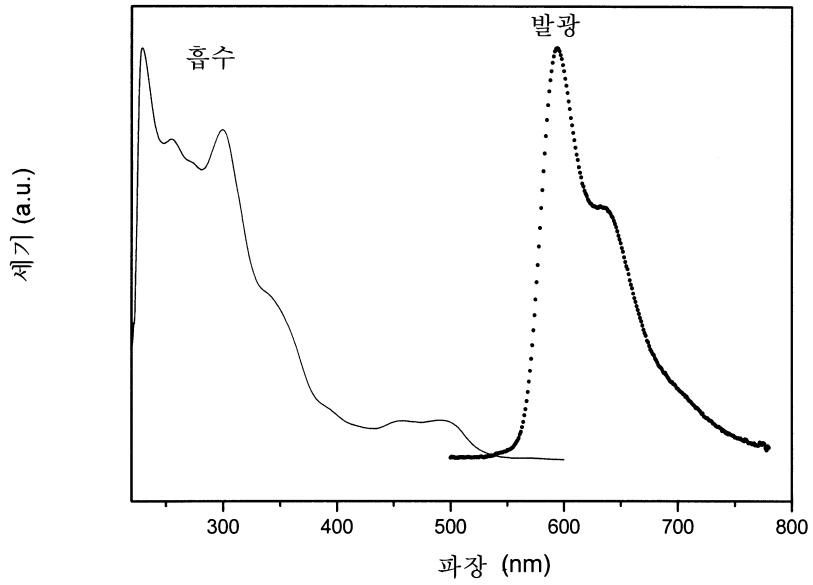
제 3 항에 있어서, 제 1 항 또는 제 2 항에서 정의된 화학식 1의 화합물 1종 이상을 발광층의 호스트로서 사용함을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

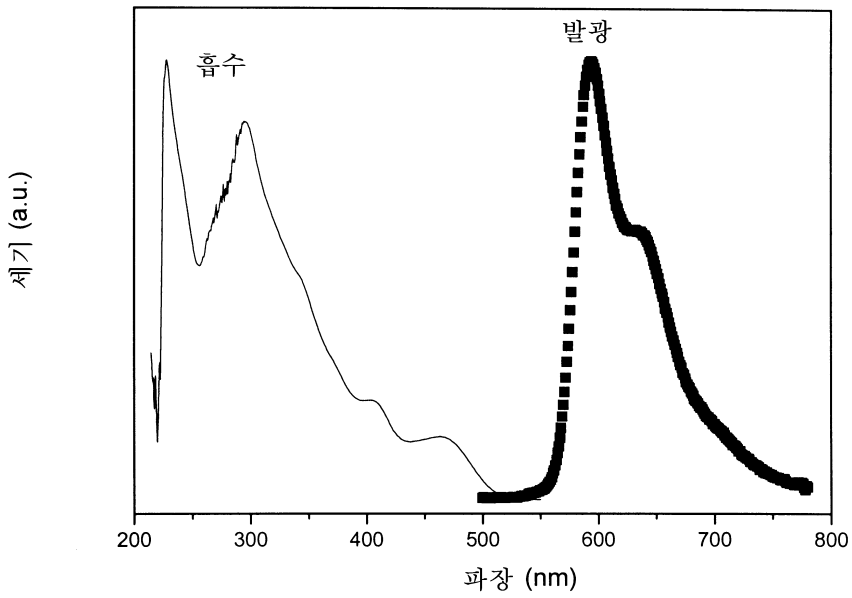
도면1



도면2


흡수
발광
세기 (a.u.)
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

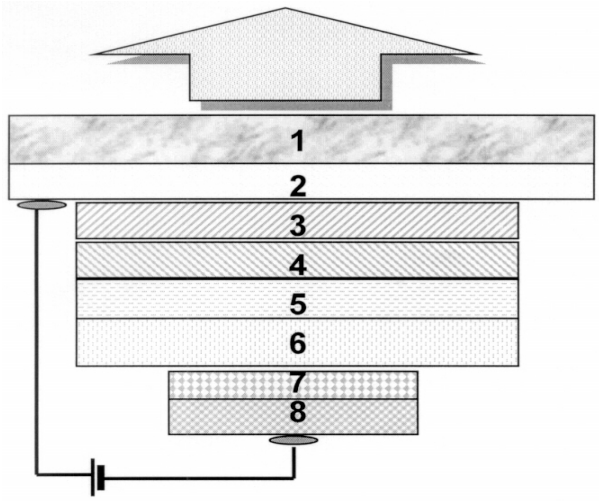
도면3


흡수
발광
세기 (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

专利名称(译)	使用芳基吡啶 - 铱金属配位化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100564918B1	公开(公告)日	2006-03-30
申请号	KR1020030045225	申请日	2003-07-04
申请(专利权)人(译)	LG电子公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG电子公司		
[标]发明人	KIM SANGDAE 김상대 HAN YOONSOO 한윤수 TAK YOONHEUNG 탁윤흥 KIM DONGUK 김동욱 KIM TAEJEONG 김태정 YOON UNGCHAN 윤웅찬 KIM SUNGHOON 김성훈 PARK LEESOON 박이순		
发明人	김상대 한윤수 탁윤흥 김동욱 김태정 윤웅찬 김성훈 박이순		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	CHOI，KYU PAL 赵熙妍		
其他公开文献	KR1020050003738A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种有机电致发光器件以提高发光效率以及延长器件的使用寿命并增强器件的稳定性。 构成：有机电致发光器件包括设置在第一电极（阳极）和第二电极（阴极）之间的有机薄膜层，其中有机薄膜层中的至少一层包含至少一种由式1表示的化合物，其中 其中R1，R2，R3和R4各自独立地是直链或支链的C1-C10烷基，C1-C10烷氧基，卤素，取代或未取代的C5-C18芳族基，C5-C18环烷基或5 -至18-元芳族杂环基，A为直链或支链的C1-C18烷基，取代或未取代的C5-C18芳族基，C5-C18环烷基或5至18-元芳族杂环基，Ar R 5是取代或未取代的C 5 -C 18环芳族基团或5至18元芳族杂环基团。


1
2
3
4
5
6
7
8