

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0078471
(43) 공개일자 2005년08월05일

(21) 출원번호 10-2004-0006590
(22) 출원일자 2004년02월02일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 박수진
서울특별시동대문구답십리1동대우아파트103-502
정동현
경기도수원시팔달구우만동300번지주공아파트401-906
신대엽
경기도수원시팔달구우만1동528-2102호
이준엽
경기도성남시분당구금곡동(청솔마을)한라아파트307-802

(74) 대리인 리엔목특허법인
이해영

심사청구 : 있음

(54) 전이금속 배위 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 유기 전계 발광 소자용 도판트 재료로서 사용가능한 전이금속 배위 화합물을 제공하며, 이 전이금속 배위 화합물은 L_2ML' 으로 표시되며, M은 Ir, Pt, Zn, Os 중에서 선택된 전이금속이며, L과 L'는 서로 독립적으로 질소(N)와 탄소(C)를 통하여 M과 결합되어 있는 사이클로메탈화 두자리 리간드(cyclometalating bidentate ligand)를 나타내고, L과 L'중 적어도 하나는 리간드내 π 전자의 수가 14 내지 20개 사이이다. 본 발명의 전이 금속 배위 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기막 형성 재료로 이용되며, 이를 이용하면 효율, 구동전압, 색순도 및 수명 특성이 개선된다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 화학식 5로 표시되는 화합물의 흡광(Absorption) 파장 스펙트럼을 보여 주는 도면이고,

도 2는 본 발명의 화학식 5로 표시되는 화합물의 고성능 액체 크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography: HPLC) 분석 결과를 보여 주는 도면이고,

도 3은 본 발명의 화학식 6으로 표시되는 화합물의 흡광(Absorption) 파장 스펙트럼을 보여 주는 도면이고,

도 4는 본 발명의 화학식 6의 화합물의 질량 분석 결과를 보여 주는 도면이고,

도 5는 본 발명의 화학식 7로 표시되는 화합물의 흡광 파장 스펙트럼을 보여 주는 도면이고,

도 6은 본 발명의 화학식 8로 표시되는 화합물의 흡광 파장 스펙트럼을 보여 주는 도면이고,

도 7은 본 발명의 화학식 8로 표시되는 화합물의 질량 분석 결과를 보여 주는 도면이고,

도 8은 본 발명의 화학식 9로 표시되는 화합물의 흡광 파장 스펙트럼을 보여 주는 도면이고,

도 9는 본 발명의 화학식 9로 표시되는 화합물의 질량 분석 결과를 보여 주는 도면이고,

도 10은 본 발명의 화학식 10으로 표시되는 화합물의 흡광 파장 스펙트럼을 보여 주는 도면이고,

도 11은 본 발명의 화학식 10으로 표시되는 화합물의 메틸렌 클로라이드 용액안에서 광발광(Photoluminescence: PL) 스펙트럼을 보여 주는 도면이고,

도 12는 본 발명의 화학식 11로 표시되는 화합물의 흡광 파장 스펙트럼을 보여 주는 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전이금속 배위 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 유기 전계 발광 소자용 발광 재료인 전이금속 배위 화합물과 이를 유기막 형성 재료로 이용하여 효율, 구동전압, 및 수명 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

일반적인 유기 전계 발광 소자는 기관 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 유기 박막들이다. 이와 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자의 구동원리를 살펴보면 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 여기 상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다. 발광 재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 재료와 삼중항 상태를 이용하는 인광 재료로 나뉜다. 인광 재료는 일반적으로 무거운 원자를 함유하는 유기무기 화합물 구조를 가지고 있으며 무거운 원자에 의해 원래 금지 전이이던 삼중항 상태의 엑시톤이 허용 전이를 거쳐 인광 발광 하게 된다. 인광 재료는 75% 생성 확률을 갖는 삼중항 엑시톤을 사용할 수 있게 되어 25% 일중항 엑시톤을 이용하는 형광 재료보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

최근 적색 발광 재료로는, 페닐-1-티오펜(phenyl-1-thiophene) 리간드 혹은 페닐-1-이소퀴놀린(phenyl-1-isoquinoline: piq) 리간드를 이용한 이리듐 화합물, piq 리간드에 F를 도입한 유도체의 이리듐 화합물이 보고되었다(US 2003/0162299A, US 2003/0068526A, US2003/0189216A) 상기 화합물중 piq 리간드를 갖고 있는 이리듐 화합물 특히 Ir(piq)₃의 경우 적색 발광 특성이 우수하지만 열적 안정성이 너무 높아 증착이 쉽지 않고 합성이 어려운 문제점들을 갖고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 열적 안정성이 적당하여 공정이 쉽고 특성이 우수한 유기 전계 발광 소자용 발광 재료와 이를 유기막 형성 재료로 이용하여 효율, 구동전압, 색좌표 및 수명 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, L_2ML' 으로 표시되며, M은 Ir, Pt, Zn, Os 중에서 선택된 전이금속이며, L과 L'는 서로 독립적으로 질소(N)와 탄소(C)를 통하여 M과 결합되어 있는 사이클로메탈화 두자리 리간드(cyclometalating bidentate ligand)를 나타내고, L과 L'중 적어도 하나는 리간드내 π 전자의 수가 14 내지 20개인 전이금속 배위 화합물을 제공한다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극사이에 유기막이 형성된 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 상술한 전이금속 배위 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

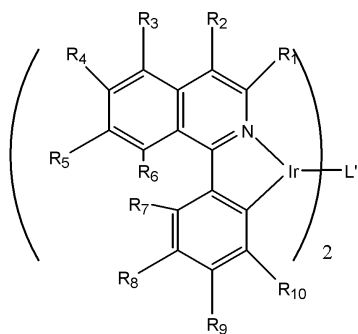
본 발명은 유기 전계 소자용 발광 재료 특히 인광 도펀트로서 사용 가능한 전이금속 배위 화합물을 제공하며, 이 전이금속 배위 화합물은 L_2ML' 으로 표시되며, M은 Ir, Pt, Zn, Os 중에서 선택된 전이금속이며, L과 L'는 서로 독립적으로 질소(N)와 탄소(C)를 통하여 M과 결합되어 있는 사이클로메탈화 두자리 리간드(cyclometalating bidentate ligand)를 나타내고, 상기 전이금속 배위 화합물이 적색 발광 재료 성격을 갖기 위해서는 L과 L'중 적어도 하나는 리간드내 π 전자의 수가 14 내지 20개 사이이다. 여기에서 용어 " π 전자"는 π 결합에 참여하는 전자를 의미하는 것으로 정의된다.

만약 L과 L'중 적어도 하나는 리간드내 π 전자의 수가 14개 미만인 경우에는 π 결합의 전체 길이가 적색을 구현하기에 충분치 않고 20개를 초과하는 경우에는 너무 장파장으로 이동할 수 있어 바람직하지 못하다.

이러한 화합물은 상술한 구조로 인하여 에너지 전달이 우수하며 이로 인하여 높은 발광 효율을 나타낸다.

본 발명의 전이금속 배위 화합물로서 하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 착물을 들 수 있다.

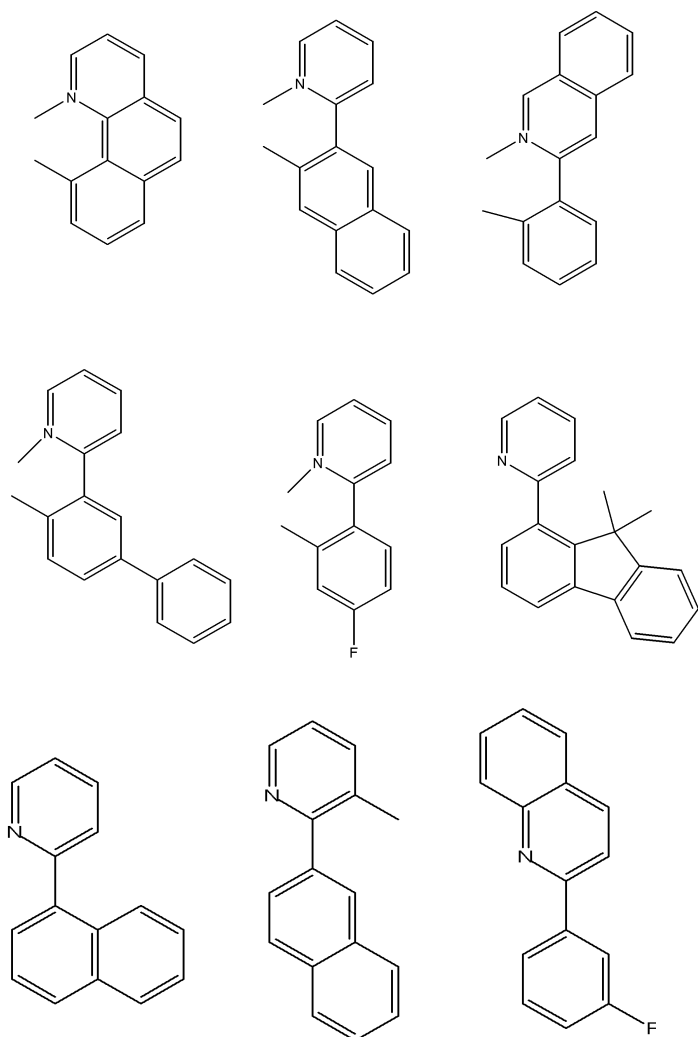
[화학식 1]



상기식중, R_1 내지 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소, 시아노기, 하이드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C4-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, $-\text{Si}(\text{R}')(\text{R}'')(\text{R}''')$ 또는 $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ 이며, R', R'' 및 R'''은 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C30의 알킬기이고, R_1 내지 R_{10} 중 서로 인접된 기는 연결되어 포화 또는 불포화 고리를 형성하며,

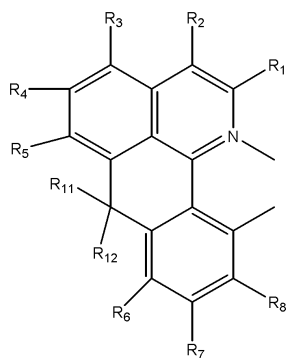
L'은 하기 화학식 2로 표시되는 그룹중에서 선택되며,

[화학식 2]



단, 상기 R₆과 R₇이 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우, L'은 하기 화학식 3a로 표시되며,

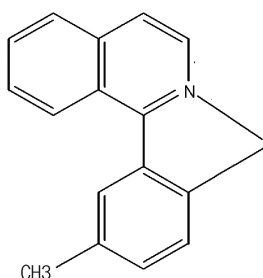
[화학식 3a]



상기식중, R₁ 내지 R₈은 화학식 1에서 정의된 바와 같고, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소, C1-C12의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고,

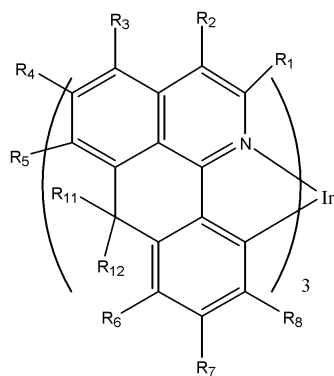
단, 상기 R_1 내지 R_7 , R_9 및 R_{10} 이 모두 수소이고, R_8 이 메틸기인 경우, L'은 하기 화학식 3b로 표시된다.

[화학식 3b]



상기 R_6 과 R_7 이 서로 연결되어 고리를 형성한 경우, L'은 상기 화학식 3a로 표시되어 화학식 4로 표시된다.

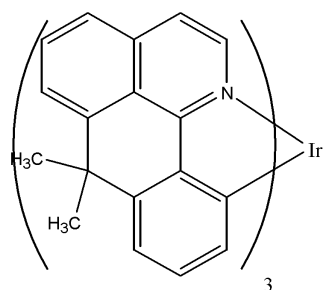
[화학식 4]



상기식중, R_1 내지 R_8 은 화학식 1에서 정의된 바와 같고, R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 수소, C1-C12의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이다.

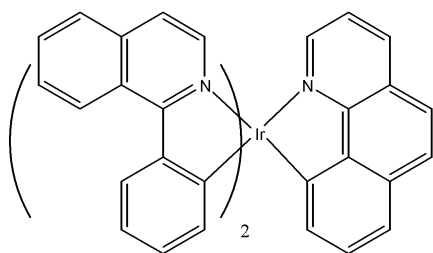
상기 화학식 4에서 R_1 내지 R_{10} 은 수소이고, R_{11} 및 R_{12} 는 모두 메틸기인 것이 바람직하며, 이는 하기 화학식 10으로 표시된다.

[화학식 10]

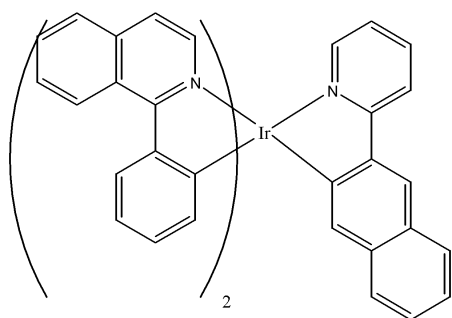


본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 이리듐 착물의 예로서, 하기 화학식 5, 6, 7, 8, 9, 11, 13, 14 내지 20으로 표시되는 화합물이 있다.

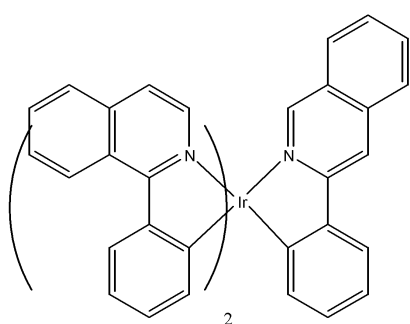
[화학식 5]



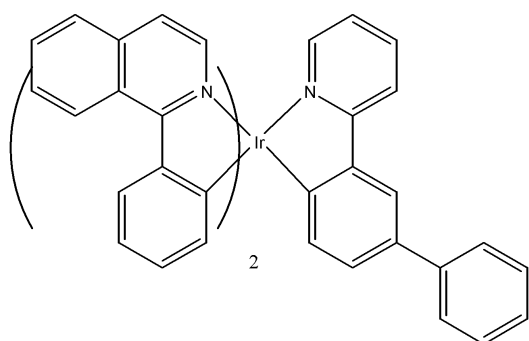
[화학식 6]



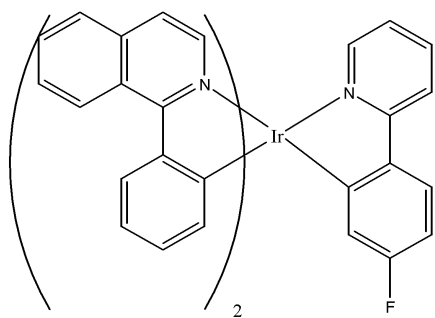
[화학식 7]



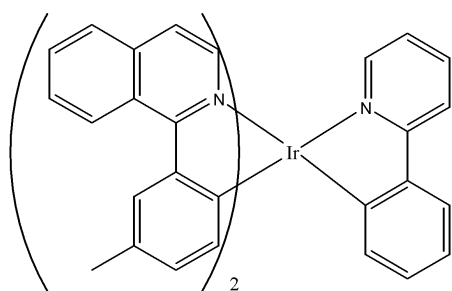
[화학식 8]



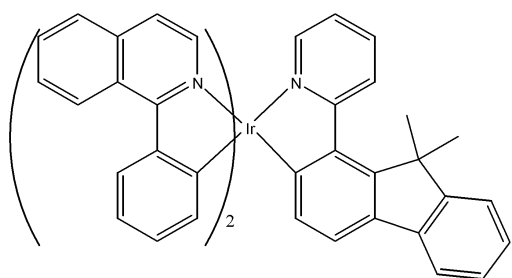
[화학식 9]



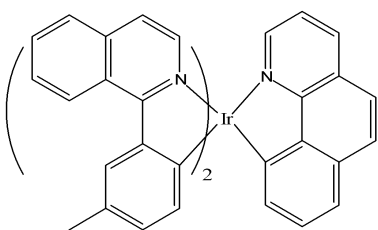
[화학식 11]



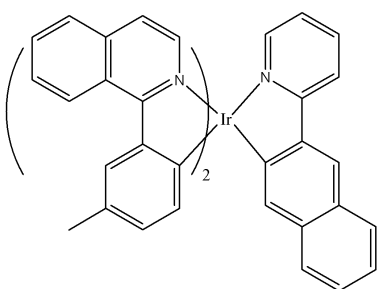
[화학식 13]



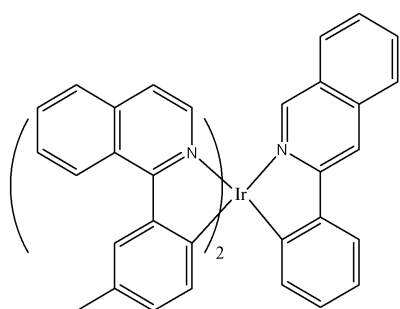
[화학식 14]



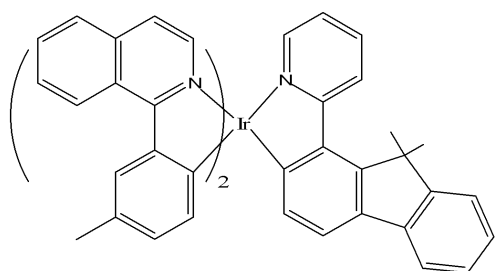
[화학식 15]



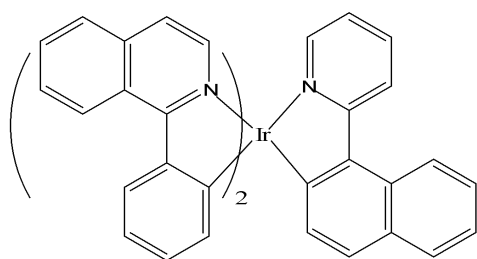
[화학식 16]



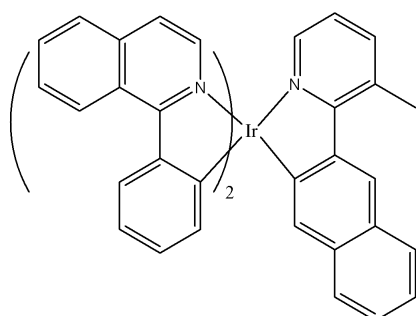
[화학식 17]



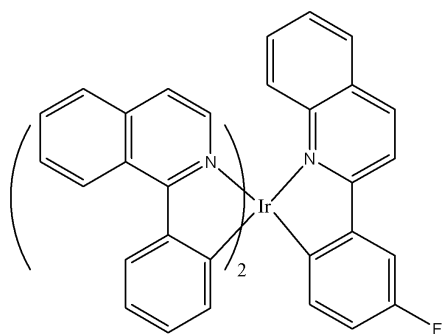
[화학식 18]



[화학식 19]

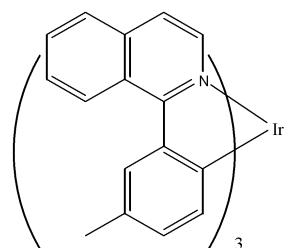


[화학식 20]



본 발명의 전이 금속 배위 화합물의 다른 예로서, 하기 화학식 12로 표시되는 화합물이 있다.

[화학식 12]



본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 C1-C30의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알콕시기, 저급 알킬아미노기, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등의 치환기로 치환될 수 있다.

상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 비치환된 C1-C30의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 30개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸과 같은 방향족 시스템을 포함한다. 또한 상기 아릴기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 그룹으로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸, 4-(tert부틸)벤질, 3,5-디-(tert부틸)벤질, 3,5-디(이소프로필)벤질 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 2 내지 30의 1가 모노사이클릭 고리 화합물 또는 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 상기 헤테로아릴기의 예로는 피리딜, 티에닐, 퓨릴 등이 있다.

상기 헤테로아릴알킬기는 상기 헤테로아릴기의 수소 원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미하며, 헤테로아릴알킬기중 헤테로아릴에 대한 정의는 상술한 바와 같다. 상기 헤테로아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

상기 사이클로알킬기는 탄소원자수 4 내지 30의 1가 모노사이클릭을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

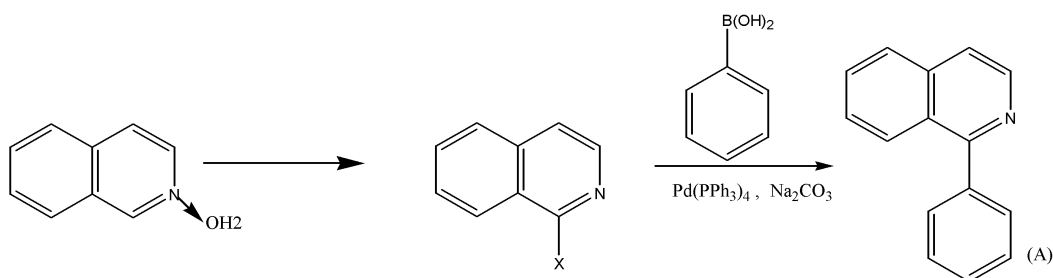
상기 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 1 내지 30의 1가 모노사이클릭을 의미하며, 상기 사이클로알킬기의 수소원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화학식에서 사용된 C1-C30의 알킬카르보닐기의 예로는 메틸카르보닐기 등이 있고, C6-C30의 아릴카르보닐기의 예로는 페닐카르보닐기 등이 있고, C1-C30의 알킬티오기의 예로는 메틸티오기 등이 있고, C6-C30의 아릴티오기의 예로는 페닐티오기 등이 있다. 그리고 이들 그룹은 상술한 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 금속 배위 화합물의 제조방법을 살펴보기로 하되, 화학식 1로 표시되는 이리듐 착물(R₁ 내지 R₁₀이 모두 수소인 경우)의 합성방법을 대표적인 예로서 살펴보기로 한다.

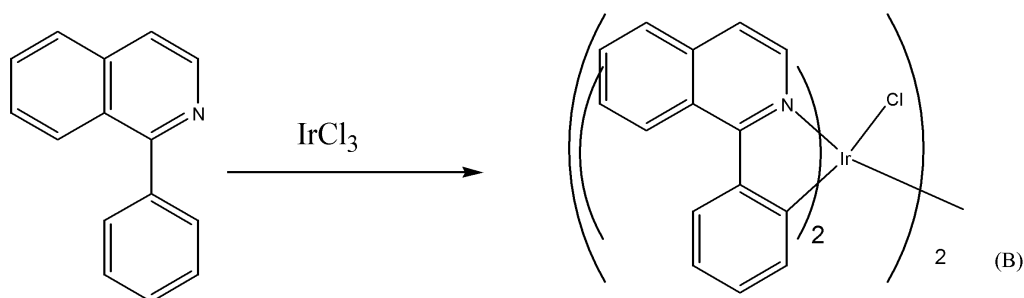
먼저, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 화합물 (A)를 합성한다.

[반응식 1]



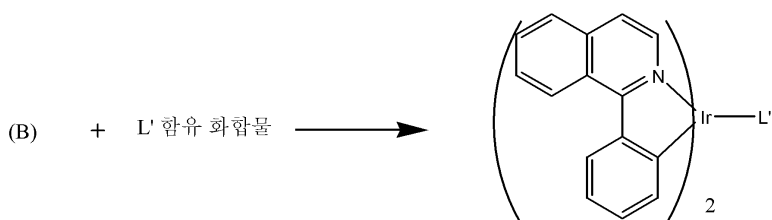
상기 화합물 (A)를 이리듐 클로라이드와 반응하여 이리듐 다이머 (B)를 제조한다(반응식 2).

[반응식 2]



이어서, 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이 상기 이리듐 다이머 (B)와 리간드 L'을 함유하는 화합물과 반응하여 화학식 1로 표시되는 이리듐 착물을 얻는다.

[반응식 3]



본 발명에 따른 상기 화학식 1의 이리듐 화합물은 Ir 금속을 포함하는 물질로서 효율과 구동 전압이 우수하며 이를 이용하여 발광층을 형성하며, 통상적인 발광 화합물을 사용한 경우와 비교하여 휘도 특성이 개선된다.

이하, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 제조 방법을 살펴보기로 한다.

먼저 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드 전극을 형성한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO)등을 사용한다.

상기 애노드 전극 상부에 홀 주입층 물질을 진공, 또는 스핀 코팅한다. 상기 홀 주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 CuPc 또는 IDE406을 홀 주입층으로 사용할 수 있다. 홀 수송층 물질을 진공 증착 또는 스핀 코팅하여 홀 수송층을 형성한다. 상기 홀 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘 등이 사용된다. 이어서 홀 수송층 상부에 발광층이 도입되며 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 호스트로서 CBP 등을 사용하며, 도판트로서 상기 화학식 1의 이리듐 착물이 공증착될 수 있다.

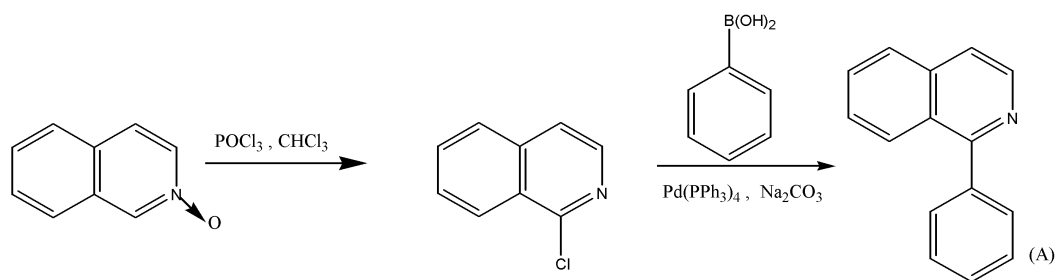
만약 화학식 1의 이리듐 착물이 도판트로 사용되는 경우, 도판트의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 발광층 형성재료(즉, 호스트와 도판트의 총중량) 100 중량부에 대하여 5 내지 35 중량부를 사용한다. 또한 발광층위에 전자 수송층이 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성한다. 홀 수송층 재료로서는 Alq3를 이용할 수 있다. 또한 홀 수송층위에 홀 주입층이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다. 전자 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF 등의 물질을 이용할 수 있다.

그리고 나서, 홀 주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 증착하여 캐소드 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 이용된다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 애노드 전극, 홀주입층, 홀수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 캐소드 전극에 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

이하 본 발명의 바람직한 실시 예를 제시한다. 다만 본 발명이 하기하는 실시 예들에 한정되는 것은 아니다.

하기 합성예에서 사용된 포스포러스옥시클로라이드(POCl_3), 클로로포름, 톨루엔, 에탄올, 소듐카보네이트(Na_2CO_3), 에틸셀로솔브, 글리세롤, THF, n-BuLi, 헥산, HCl은 Wako 제품을 사용하였고, 이소퀴놀린 N-옥사이드, 페닐보로닉 에시드, 2-브로모피리딘, 4-플루오로페닐보로닉 에시드는 TCI 제품을 사용하였고 벤조퀴놀린, 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), 이리듐 클로라이드, 2-나프탈렌 에시드, 2-페닐피리딘, 3-브로모비페닐, 트리메틸보레이트는 알드리치 제품을 사용하였다. 그리고 모든 새로운 화합물은 $^1\text{H-NMR}$, 그리고 UV 와 스펙트로플루오미터(spectrofluorometer)로 그 구조를 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ 은 Bruker AM-300 분광기를 사용하여 기록하였고 UV는 BECKMAN DU-650, 스펙트로플루오로미터(spectrofluorometer)는 JASCO FP-7500을 사용하였다. 모든 화학적 이동도는 용매를 기준으로 ppm 단위로 기록되었다.

합성예 1: 화합물 (A)의 제조



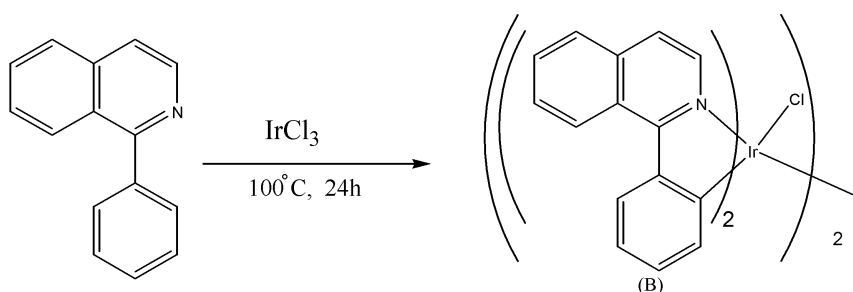
이소퀴놀린-N-옥사이드(137.8mmol)과 200ml 클로로포름을 넣고 잘 녹인 후 혼합물의 온도를 50℃를 유지하면서 포스포러스 옥시클로라이드(826.7mmol)를 적가하였다. 이어서, 혼합물을 5시간동안 환류한 다음, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트를 이용하여 추출하고, 이를 물로 세척하였다.

상기 결과물을 고진공 감압 증류로 용매를 제거한 후, 클로로포름과 헥산을 용리액으로 사용하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시한 후 건조하여 1-클로로이소퀴놀린(1-chloroisoquinoline)을 얻었다.(수율: 96.7%)

상기 반응에서 얻어진 1-클로로이소퀴놀린(133.3mmol)과 페닐보로닉애시드(133.7mmol), 에탄올(50ml), 톨루엔(220ml), 염기로 2N의 Na_2CO_3 (160.4mmol)를 넣고 질소 가스를 주입하며 교반하였다. 여기에 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(1.732mmol)을 부가하고 10시간 동안 환류시켰다.

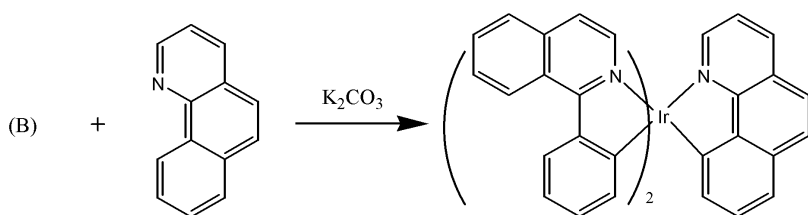
상기 혼합물을 에틸 아세테이트를 이용하여 추출하고 이를 물로 세척한 다음, 고진공 감압 증류로 용매를 제거한 후 클로로포름과 메탄올을 용리액으로 사용하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하고 나서 이를 건조하여 화합물 (A)을 얻었다. (수율: 64.3%)

합성예 2: 이리듐 다이머 착물 (B)의 제조



실온에서 에틸셀로솔브(78ml) 및 물(26ml)에 이리듐 클로라이드(22.11mmol)과 화합물 (A) (55.05mmol)을 혼합하고 100℃에서 24시간 동안 질소하에서 가열하였다. 이어서, 혼합물을 에틸 아세테이트를 이용하여 추출하고 이를 물로 세척하고 상기 결과물을 고진공 감압 증류로 용매를 제거한 후 화합물 (B)를 얻었다. (수율: 84.6%)

합성예 3: 화학식 5의 화합물 제조



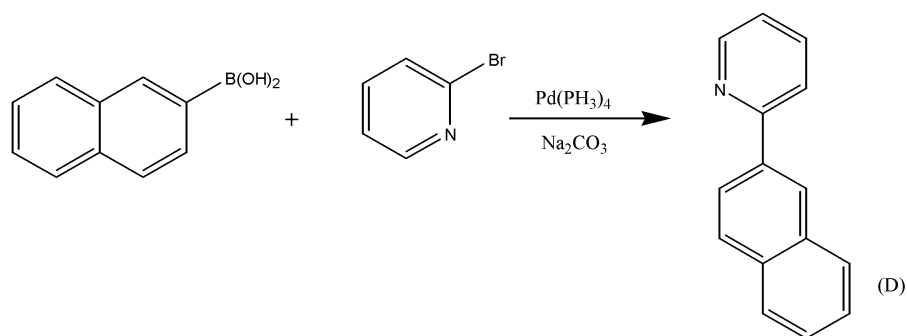
실온에서 글리세롤(100ml)에 질소를 주입하며 30분간 교반한 뒤에 이리듐 다이머 착물 (B) (3.99mmol)과 벤조퀴놀린(15.7mmol)을 넣고 염기로 2N K_2CO_3 (39.07mmol)을 부가하였다. 질소 가스 분위기하에서 반응 혼합물을 24시간동안 환류한 후, 상온으로 냉각시킨 뒤 고진공 감압증류로 용매를 제거한 뒤 여과하여 물로 세척하였다. 여과한 뒤 다이클로로메탄을 용리액으로 사용하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시한 후 건조하여 화학식 5의 화합물을 얻었다. (수율: 10%)

상기 화학식 5의 화합물의 흡광 파장 스펙트럼을 조사하였고, 그 결과는 도 1에 나타난 바와 같다.

상기 화학식 5의 화합물의 고성능 크로마토그래피(HPLC)를 이용하여 분석하였고, 그 결과는 도 2에 나타난 바와 같다.

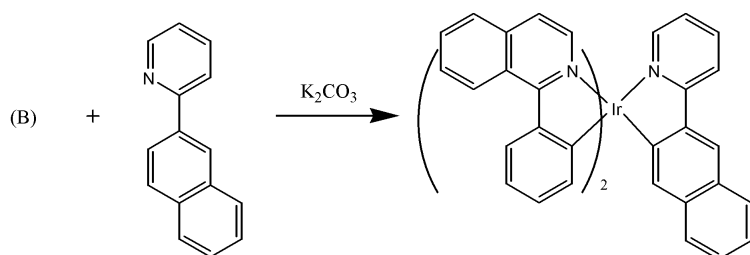
도 1 및 2를 참조하여, 화학식 5의 화합물은 250nm 에서 흡광 피크를 보이며 HPLC 결과로부터 100% 순수한 물질임을 알 수 있었다.

합성예 4: 화학식 (D)의 화합물 제조



2-브로모피리딘 (73mmol)과 2-나프탈렌보로닉 애시드(naphthaleneboronic acid)(73mmol), 에탄올(30ml), 톨루엔 (190ml), 염기로 2N의 Na_2CO_3 (98.1mmol)를 넣고 질소 가스를 주입하며 교반하였다. 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (0.92mmol)을 넣고 10시간 동안 환류시킨 다음, 에틸 아세테이트를 이용하여 추출하고 이를 물로 세척하였다. 상기 결과 물을 고진공 감압 증류로 용매를 제거한 후 클로로포름과 메탄올을 용리액으로 사용하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시한 후 건조하여 2-(2-나프틸)피리딘 (D)을 얻었다. (수율: 36.2%)

합성예 5: 화학식 6의 화합물 제조



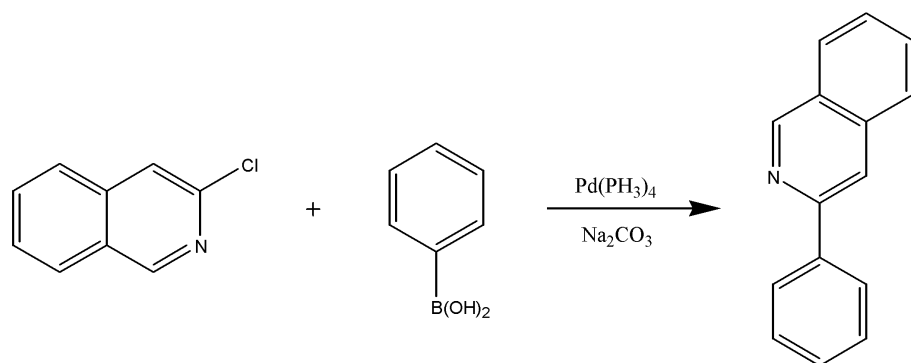
합성예 3에서 벤조퀴놀린 대신 2-(2-나프틸)피리딘 (D)을 이용하여 화학식 6의 화합물을 얻었다. (수득율: 10%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: $\delta(\text{ppm})$ 9.00 (m, 1H), 8.4-8.1 (m, 6H), 7.73-6.83 (m, 23H)

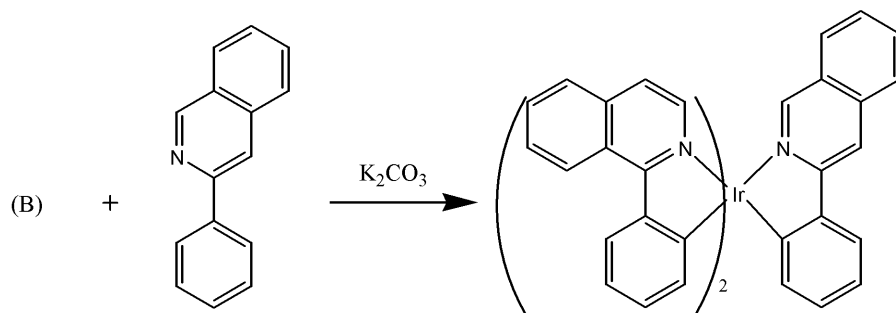
상기 화학식 6로 표시되는 화합물의 흡광(Absorption) 파장 스펙트럼을 조사하여 도 3에 표시하였다.

도 3을 참조하면, 흡광 피크는 310nm 근처에서 얻어짐을 알 수 있었다.

합성예 6: 화학식 7의 화합물



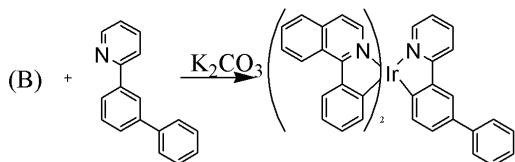
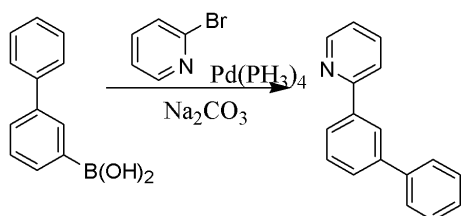
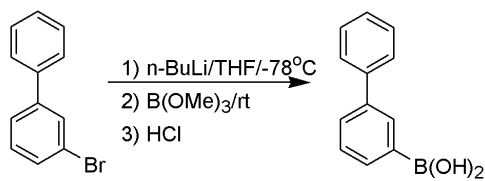
합성예 4의 화학식 (D) 합성예에서 2-브로모피리딘 대신에 3-클로로이소퀴놀린을, 2-나프탈렌보로닉애시드 대신에 페닐보로닉애시드를 사용하여 3-페닐이소퀴놀린을 얻었다. (수율 40%)



벤조퀴놀린 대신 3-페닐이소퀴놀린(3-phenylisoquinoline)을 이용한 것을 제외하고는, 합성예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 화학식 7의 화합물을 얻었다. (수율: 10%)

상기 화학식 7의 화합물을 흡광 과장 스펙트럼을 조사하여 그 결과는 도 5에 나타내었다. 도 5를 참조하면, 흡광 피크는 350nm에서 나타남을 알 수 있었다.

합성예 7: 화학식 8의 화합물



3-브로모비페닐(133mmol)을 THF (500ml)에 녹이고, 드라이 아이스 배쓰를 이용하여 -78C로 온도를 낮추었다. 1.6M n-BuLi (167.7mmol)을 질소 분위기 하에서 서서히 넣어준 다음 약 1시간 정도 교반하였다. 트리메틸보레이트(404.2 mmol)을 부가하고, 온도를 상온으로 올린 다음 약 20시간 교반하였다. HCl(3N, 100ml) 을 넣고 에틸 아세테이트를 이용해 추출한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트를 이용해 건조한 후 감압하에서 유기 용매를 제거하여 3-비페닐보로닉 애시드를 얻었다.

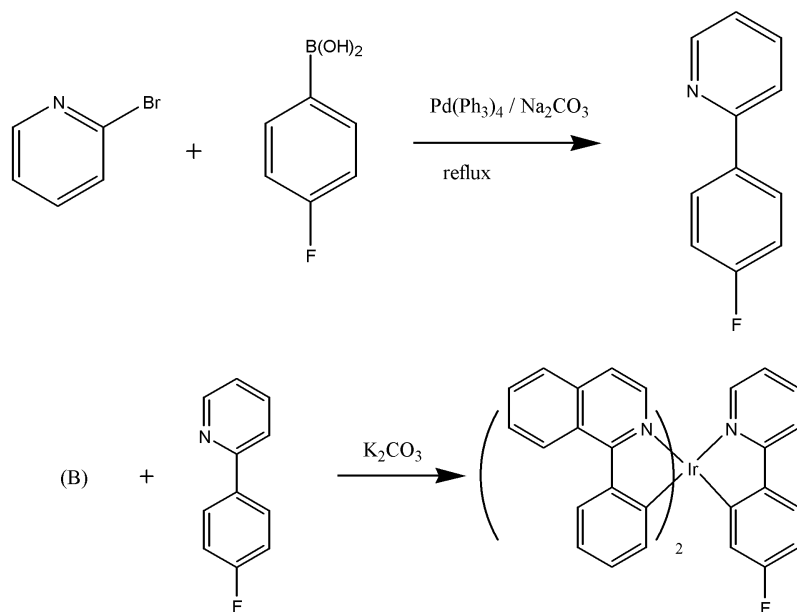
합성예 4에서 2-브로모피리딘과 2-나프탈렌보로닉 애시드 대신 3-비페닐보로닉 애시드 (78.3mmol)과 2-브로모피리딘(86.7mmol)을 이용하여 2-(3-비페닐)피리딘을 얻었다. (수율: 71%)

합성예 3에서 벤조퀴놀린 대신 2-(3-비페닐)피리딘을 이용하여 화학식 8의 화합물을 얻었다. (수율: 10%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: $\delta(\text{ppm})$ 8.98-8.95(m, 2H), 8.2-8.1(m, 2H), 8-7.8(m, 2H), 7.7-7.3(m, 16H), 7.1-6.7(m, 10H)

상기 화학식 8의 화합물의 흡광 파장 스펙트럼을 조사하였고, 그 결과는 도 6에 나타난 바와 같다. 도 6을 참조하면, 흡광 피크는 280nm에서 나타남을 알 수 있었다.

합성예 8: 화학식 9의 화합물



2-브로모피리딘과 2-나프탈렌보로닉 에시드 대신 2-브로모피리딘(158.2mmol)과 4-플루오로보로닉 에시드(178.7mmol)을 이용한 것을 제외하고는, 합성예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 2-(4-플루오로페닐)피리딘을 얻었다. (수율: 80%)

벤조퀴놀린 대신 2-(4-플루오로페닐)피리딘을 이용한 것을 제외하고는 합성예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 화학식 9의 화합물을 얻었다. (수율: 10%)

상기 화학식 9의 화합물의 흡광 파장 스펙트럼을 조사하여 도 8에 나타내었다. 이를 참조하면, 흡광 피크는 280nm에서 얻어짐을 알 수 있었다.

상기 화학식 9의 화합물의 질량 분석을 실시하였고, 그 결과를 9에 나타내었다. 이들을 참조하면, 화학식 9의 화합물은 질량 773을 갖고 있는 것을 알 수 있었다.

합성예 9: 화학식 10의 화합물

화학식 10의 화합물의 흡광 파장 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 조사하여 도 10 및 11에 나타내었다. 이를 참조하면, 흡광 피크는 420nm에서, 발광 파장은 623nm에서 얻어짐을 알 수 있었다.

합성예 10: 화학식 11의 화합물

2-브로모피리딘과 2-나프탈렌보로닉 에시드 대신 1-클로로이소퀴놀린과 3-메틸보로닉 에시드를 이용한 것을 제외하고는 합성예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 2-(5-메틸페닐)이소퀴놀린을 얻었다.

합성예 2에서 화합물 (A) 대신에 2-(5-메틸페닐)이소퀴놀린을 이용하여 화합물 (C)를 얻었다.

실온에서 글리세롤 (100ml)에 질소를 주입하며 30분간 교반한 뒤에 이리듐 다이머 착물 (C) (4.05mmol)과 페닐피리딘 (15.0mmol) 을 넣고 염기로 2N K_2CO_3 (39.00mmol)을 부가하였다. 질소 가스 분위기하에서 반응 혼합물을 24시간동안 환류한 후 상온으로 냉각시킨 뒤 고진공 감압증류로 용매를 제거한 뒤 여과하여 물로 세척하였다. 여과한 뒤 다이클로로메탄을 용리액으로 사용하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시한 후 건조하여 화학식 11의 화합물을 얻었다. (수율: 10%)

상기 화학식 11의 화합물의 흡광 파장 스펙트럼을 조사하였고, 그 결과는 도 12에 나타난 바와 같다. 도 12를 참조하여, 흡광 파장은 350nm에서 얻어짐을 알 수 있었다.

상기 합성예들에 따라 얻은 화학식 5 내지 11로 표시되는 화합물의 메틸렌 클로라이드 용액안에서의 광발광 스펙트럼을 조사하여 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에는 $Ir(piq)_3$ 에 대한 광발광 및 열적 특성을 비교용으로 표시하였다.

표 1.

화합물	PL (nm)	m.p. (°C)
화학식 5	608	Not clear
화학식 6	612	383.0
화학식 7	610	416.6
화학식 8	608	232.8
화학식 9	602	Not clear
화학식 10	623	423.3
화학식 11	627	396.2
비교 예 : $Ir(piq)_3$	610	445.2

실시예 1

애노드는 코닝사의 $10 \Omega/cm^2$ ITO 기판을 사용하였고, 상기 기판 상부에 IDE406을 진공 증착하여 홀 주입층을 600Å 두께로 형성하였다. 이어서, 상기 홀 주입층 상부에 상기 TPD 화합물을 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성한 후, 이 정공 수송층 상부에 화학식 5의 화합물을 호스트 물질 CBP에 12 % 도핑하여 200Å의 두께로 발광층을 형성하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 BCP를 진공 증착하여 50Å 두께의 HBL층을 형성하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 Alq3를 진공 증착하여 200Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자 수송층 상부에 LiF 10Å과 Al 3000Å을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

상기 실시예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 효율, 구동전압, 색순도 및 수명 특성을 조사하였다.

그 결과, 실시예 1의 유기 전계 발광 소자의 효율, 구동전압, 색순도 및 수명 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명의 전이금속 배위 화합물은 적색 발광 재료로서, 이는 유기 전계 발광 소자의 유기막 형성 재료로 이용되며, 이를 이용하면 효율, 구동전압, 색순도 및 수명 특성이 개선된다.

(57) 청구의 범위

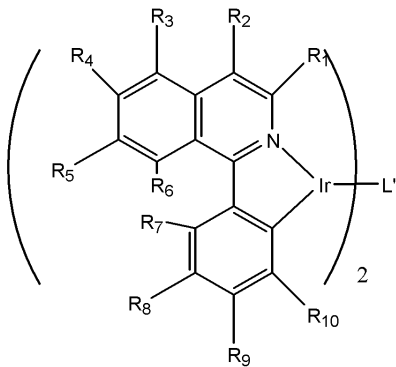
청구항 1.

L_2ML' 으로 표시되며, M은 Ir, Pt, Zn, Os 중에서 선택된 전이금속이며, L과 L'는 서로 독립적으로 질소(N)와 탄소(C)를 통하여 M과 결합되어 있는 사이클로메탈화 두자리 리간드(cyclometalating bidentate ligand)를 나타내고, L과 L'중 적어도 하나는 리간드내 π 전자의 수가 14 내지 20개인 전이금속 배위 화합물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 착물인 것을 특징으로 하는 전이금속 배위 화합물.

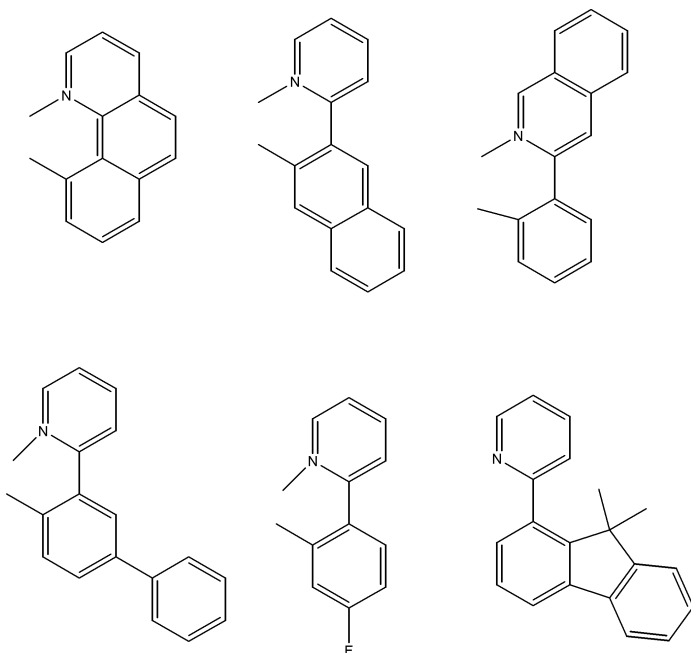
[화학식 1]

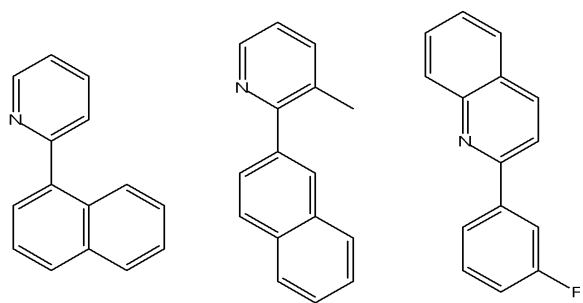


상기식중, R₁ 내지 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, 시아노기, 하이드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C4-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, -Si(R')(R'')(R''') 또는 -N(R')(R'')이며, R', R'' 및 R'''은 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C30의 알킬기이고, R₁ 내지 R₁₀중 서로 인접된 기는 연결되어 포화 또는 불포화 고리를 형성하며,

L'은 하기 화학식 2로 표시되는 그룹중에서 선택되며,

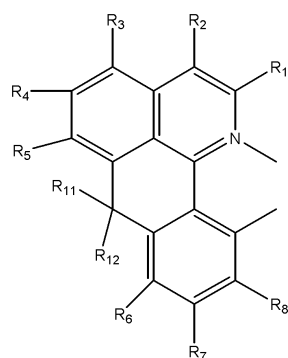
[화학식 2]





단, 상기 R_6 과 R_7 이 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우, L'은 하기 화학식 3a로 표시되며,

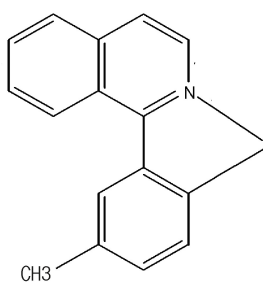
[화학식 3a]



상기식중, R_1 내지 R_8 은 화학식 1에서 정의된 바와 같고, R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 수소, C1-C12의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고,

단, 상기 R_1 내지 R_7 , R_9 및 R_{10} 이 모두 수소이고, R_8 이 메틸기인 경우, L'은 하기 화학식 3b로 표시된다.

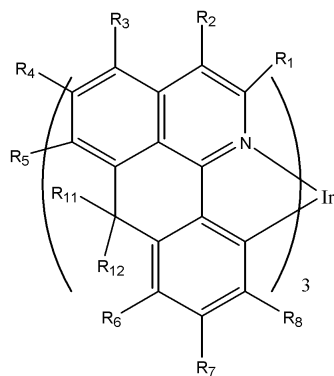
[화학식 3b]



청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 R_6 과 R_7 이 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우, L은 상기 화학식 3a로 표시되어 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 전이금속 배위 화합물:

[화학식 4]



상기식중, R_1 내지 R_8 은 화학식 1에서 정의된 바와 같고, R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 수소, C1-C12의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이다.

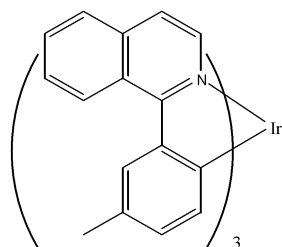
청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 R_1 내지 R_{10} 은 수소인 것을 특징으로 하는 전이금속 배위 화합물.

청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 12로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 전이금속 배위 화합물:

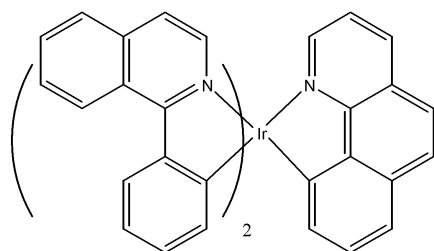
[화학식 12]



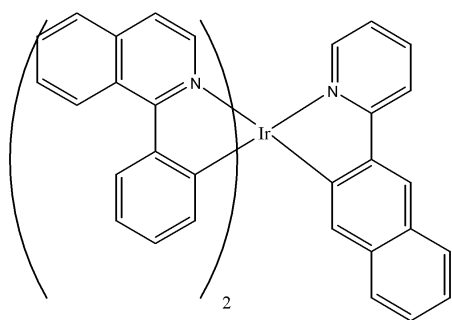
청구항 6.

제2항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 5, 6, 7, 8, 9, 11, 13, 14 내지 20으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 전이금속 배위 화합물:

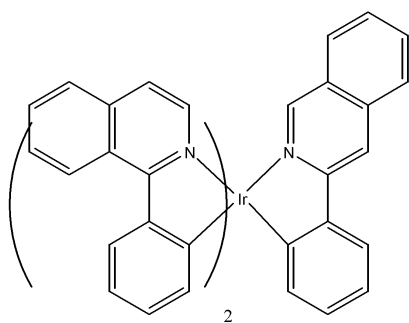
[화학식 5]



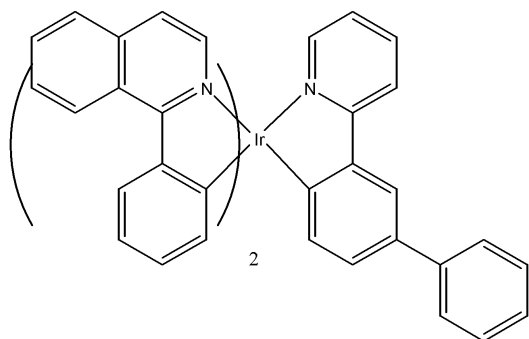
[화학식 6]



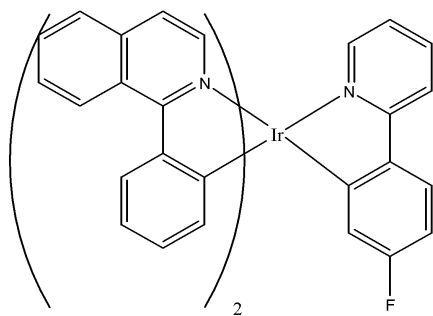
[화학식 7]



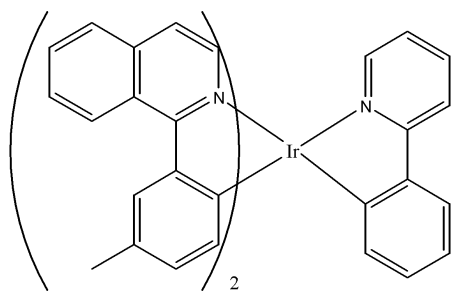
[화학식 8]



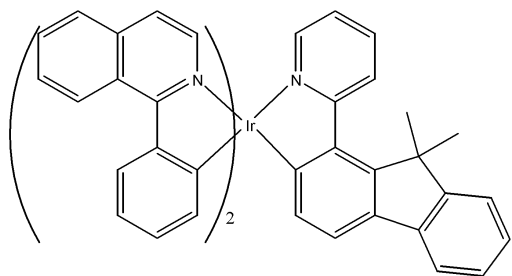
[화학식 9]



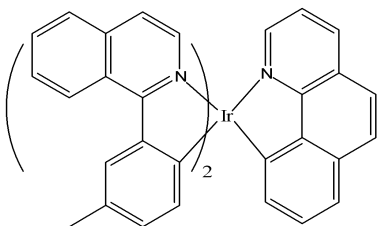
[화학식 11]



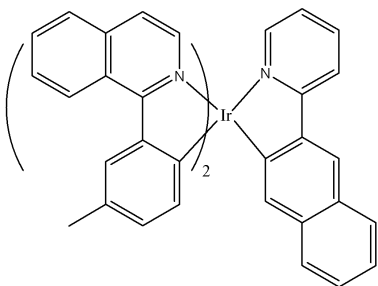
[화학식 13]



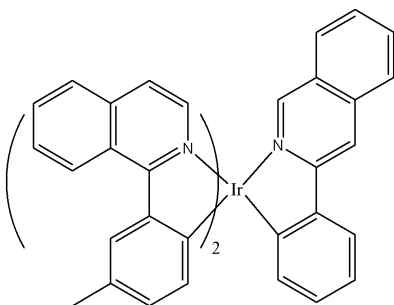
[화학식 14]



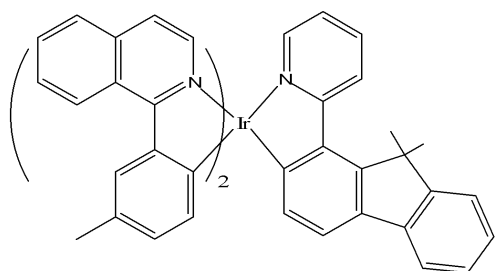
[화학식 15]



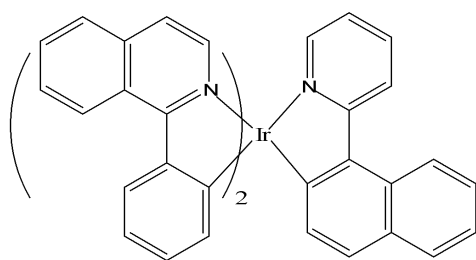
[화학식 16]



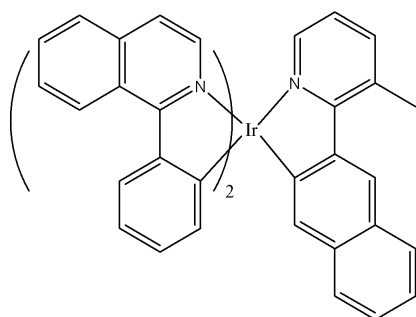
[화학식 17]



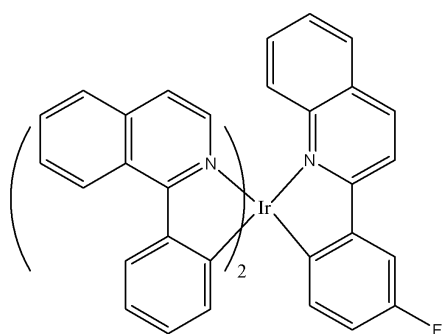
[화학식 18]



[화학식 19]



[화학식 20]



청구항 7.

한 쌍의 전극사이에 유기막이 형성된 유기 전계 발광 소자에 있어서,

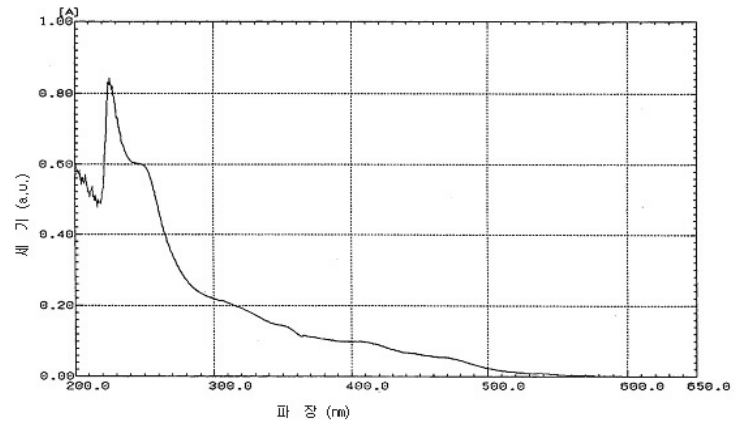
상기 유기막이 제1항 내지 제6항중 어느 한 항의 전이금속 배위 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8.

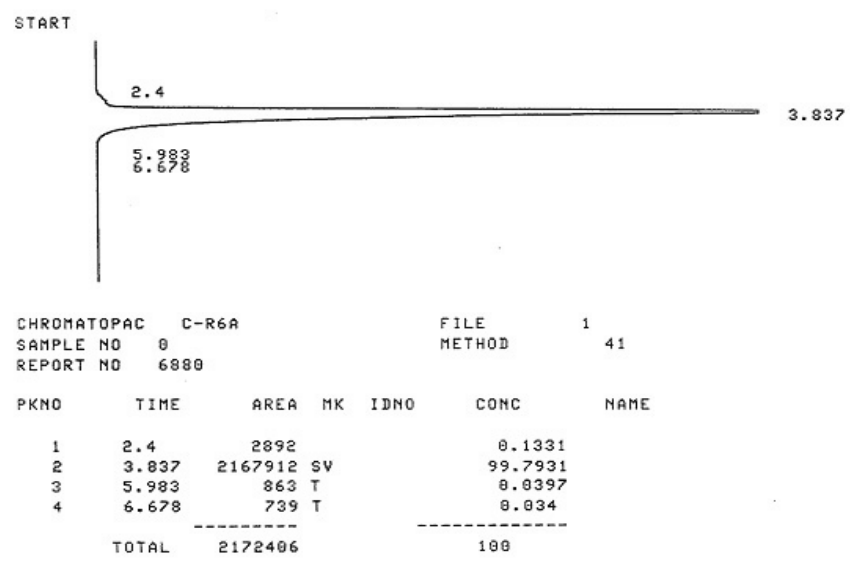
제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

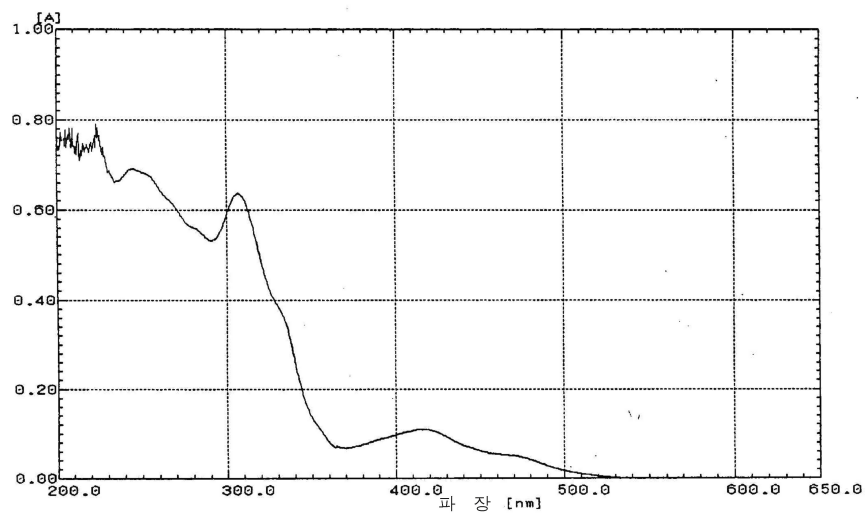
도면1



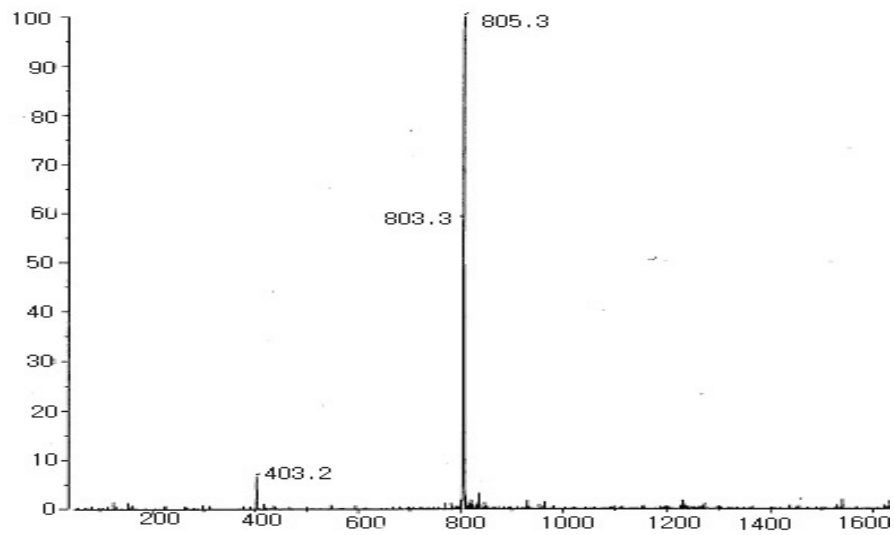
도면2



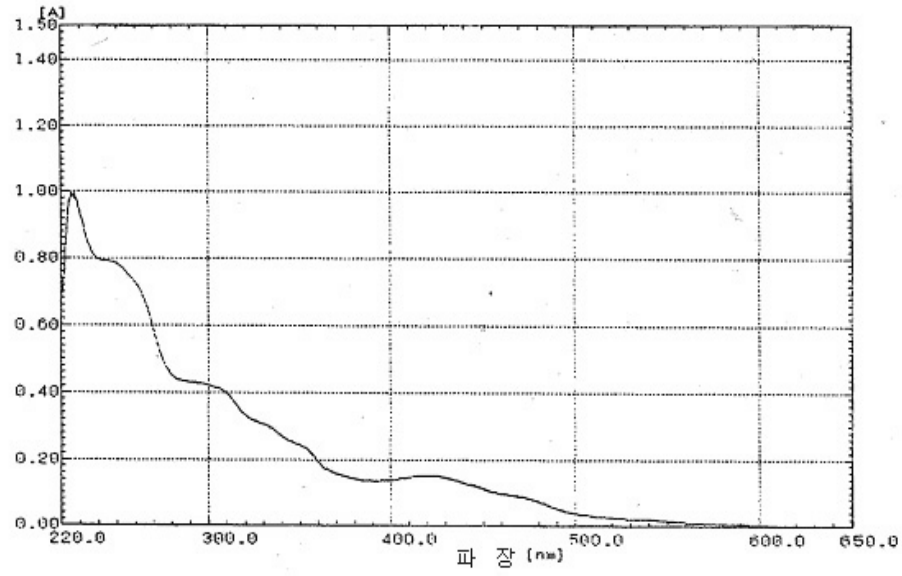
도면3



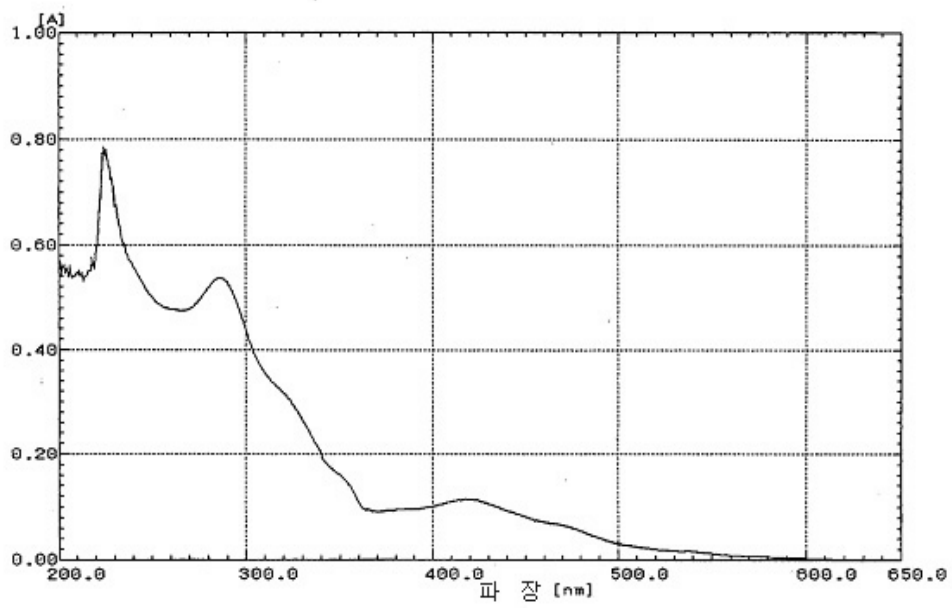
도면4



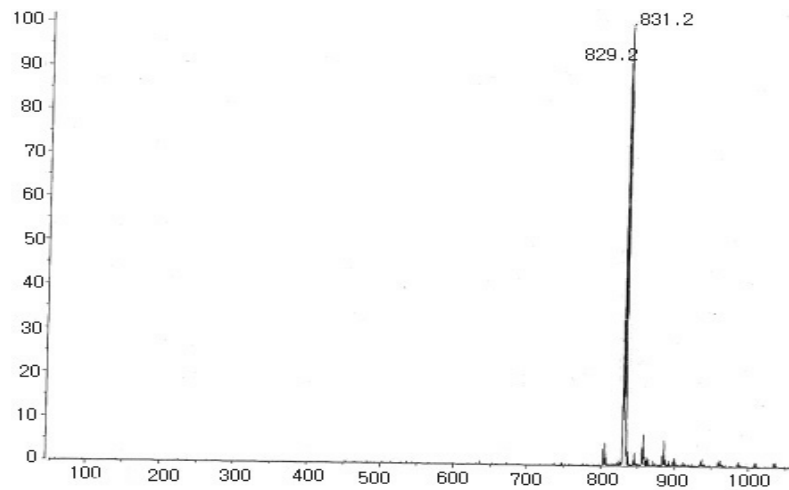
도면5



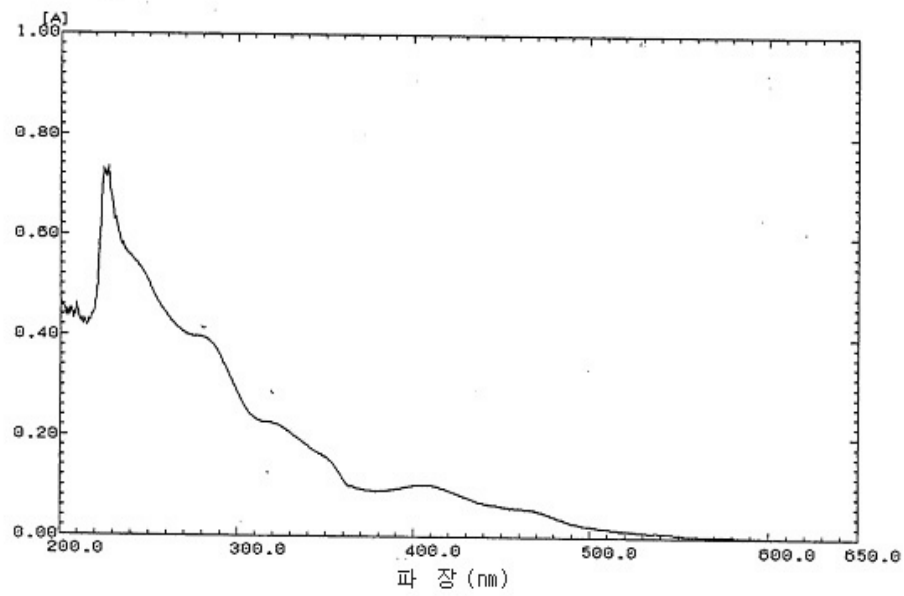
도면6



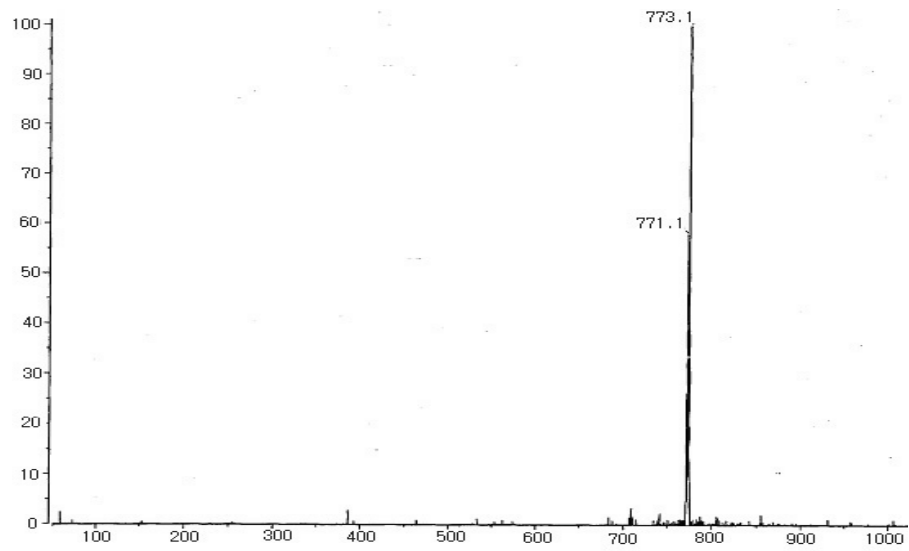
도면7



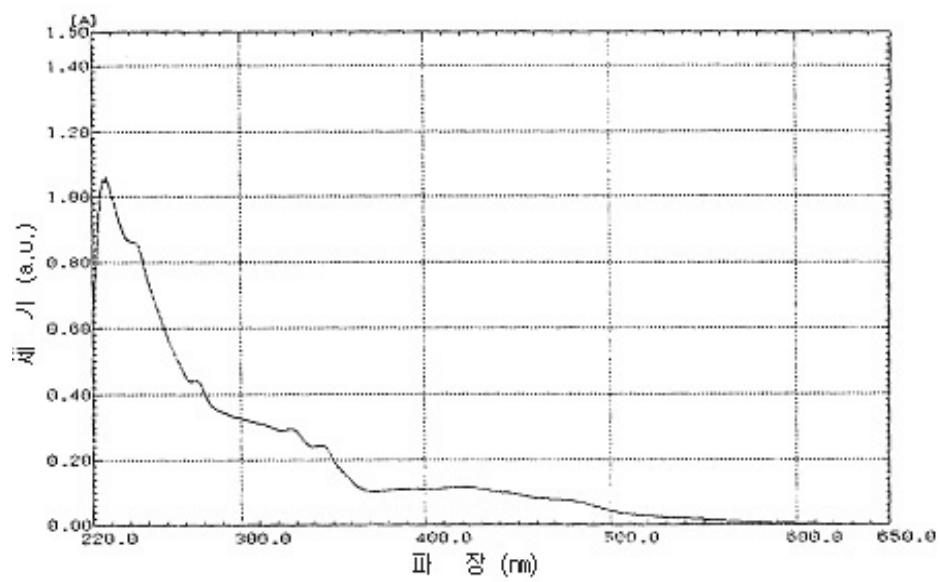
도면8



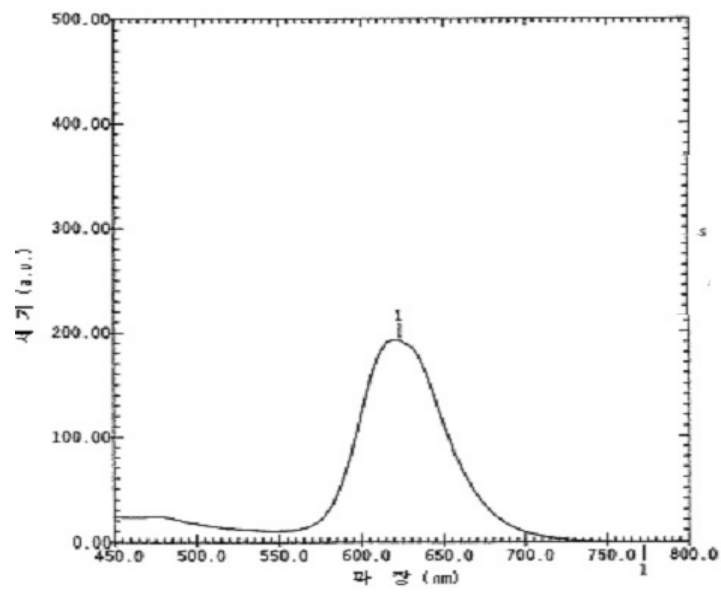
도면9



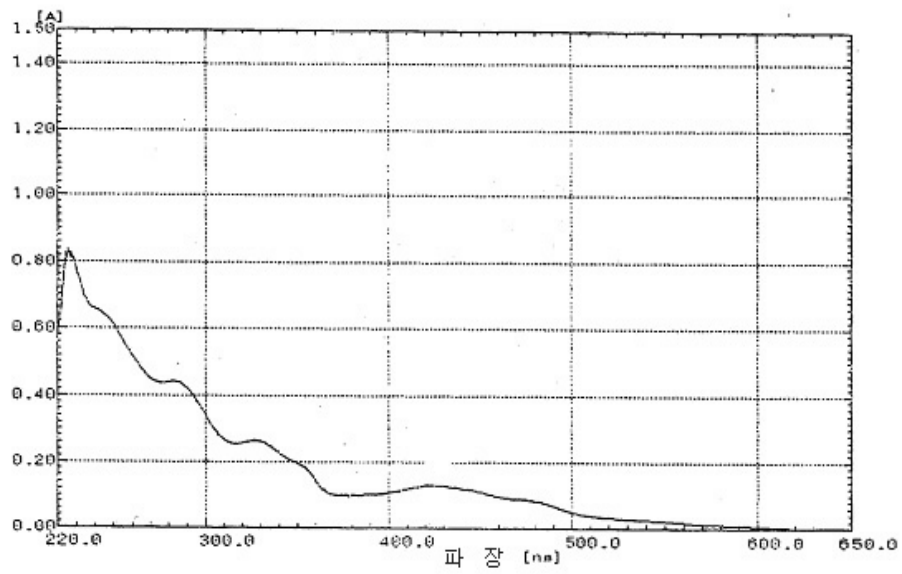
도면10



도면11



도면12



专利名称(译)	过渡金属配位化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020050078471A	公开(公告)日	2005-08-05
申请号	KR1020040006590	申请日	2004-02-02
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	PARK SOOJIN 박수진 JUNG DONGHYUN 정동현 SHIN DAEYUP 신대엽 LEE JUNYUB 이준엽		
发明人	박수진 정동현 신대엽 이준엽		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR100696467B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及配体内L和L³中的至少一个是 π 电子的环金属化双轴配体(环金属化双齿配体),其中该过渡金属配位化合物L²ML³;L和L³是过渡金属从M中选择的是ir, pt, zn, os, 其标记为³;通过氮(N)独立地与M结合,并且碳(C)显示可用的过渡金属配位化合物作为用于有机电致发光器件的掺杂剂材料。间隔是14到20。本发明的过渡金属配位络合物用作有机电致发光器件的有机层形成材料。并且如果使用相同的效率,则驱动电压,色纯度和寿命特性得到改善。

