



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0085202
(43) 공개일자 2010년07월29일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0004368

(22) 출원일자 2009년01월20일

심사청구일자 2009년01월20일

(71) 출원인

순천대학교 산학협력단

전라남도 순천시 매곡동 315

(72) 발명자

정민철

광주 북구 문흥동 우성아파트 105-508

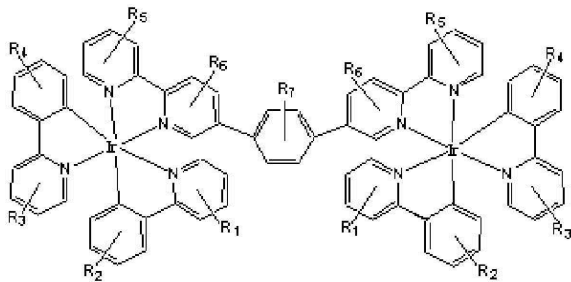
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 인광재료용 이리듐 유기금속착체

(57) 요약

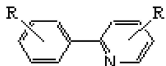
전계 발광 소자에 사용되는 발광 전이금속 착체의 특성에 관한 것으로서, 좀 더 자세하게는 이리듐착체의 합성과 발광 특성에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 하기 화학식 1인 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



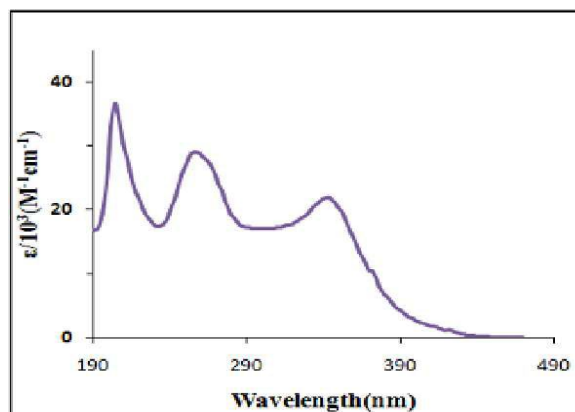
상기식에서

중심금속으로 전이 금속인 이리듐 원자가 구성된 것이다. 중심금속에 배워진 주 배위자는 phenylpyridine계



(ppy,)로 구성되어있으며, R₁~R₆는 치환기로서 수소 및 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 메톡시기, 이소프로필기, 터트-부틸기, 페닐옥시기, 벤질옥시기, 디메틸 아미노기, 디페닐아민노기, 피롤리딘기, 알칸, 알켄, 페닐기, 카르복실기, 불소 등이 같거나 조합으로 구성된 것이다. 보조 배위자로는 양말단의 금속을 연결하며 전자 이동이 가능한 공액 가교제 1,4-Bis(4'-2',2''-bipyridine)benzene (BPB)를 사용하였다. 본 연구에서는 전자의 흐름이 원활한 phenyl을 가진 공액계(conjugated molecular system) 구조인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1

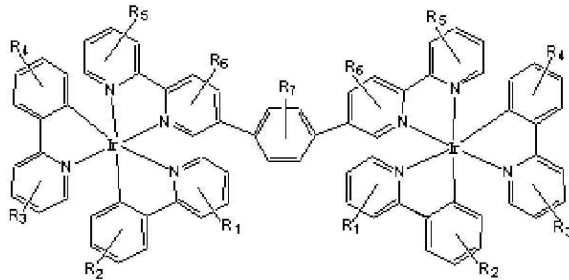


특허청구의 범위

청구항 1

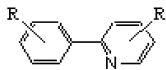
전계발광소자의 발광재료로 사용되어지는 유기 금속화합물의 구조에 있어서 하기식에 중심금속은 전이 금속인 이리듐이 구성되어 있다. 주배위자로 사용되는 두개의 phenylpyridine (ppy)와 한 개의 보조 배위자인 1,4-Bis(5'-2',2"-bipyridine)benzene (BPB)로 구성되어 있는 것으로 하며 다음과 같은 화학식의 기본 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

[화학식]



청구항 2

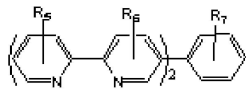
제 1항에 있어서, 화학식에서의 금속과 배위 결합한 phenylpyridine (ppy)



() 의 $R_1 \sim R_4$ 는 치환기로서 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 메톡시기, 이소프로필기, 터트-부틸기, 페닐옥시기, 벤질옥시기, 디메틸 아미노기, 디페닐아민노기, 피롤리딘기, 및 페닐기 중에서 선택된 전자 주개 그룹(electron donating group)이거나 수소, 불소, 브롬, 시아노기, 니트로기 또는 트리플루오로 메틸기 중에서 선택된 전자 당김 그룹(Electron withdrawing group)등이 같거나 조합으로 구성된 것이다.

청구항 3

제 1항에 있어서, 금속과 배위 결합한 보조 배위자인 1,4-Bis(5'-2',2"-bipyridine)benzene, (BPB)(



() 의 R_5, R_6, R_7 은 치환기로서 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 메톡시기, 이소프로필기, 터트-부틸기, 페닐옥시기, 벤질옥시기, 디메틸 아미노기, 디페닐아민노기, 피롤리딘기, 및 페닐기 중에서 선택된 전자 주개 그룹(electron donating group)이거나 수소, 불소, 브롬, 시아노기, 니트로기, 또는 트리플루오로 메틸기 중에서 선택된 전자 당김 그룹(Electron withdrawing group)등이 같거나 조합으로 구성된 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 벽걸이용 텔레비전의 평면 발광체 표시 장치의 백라이트에 대한 광원으로 사용되는 유기 전 기발광소자에 관한 것으로, 특히 고휘도에서도 높은 발광 효율 및 낮은 소비전력을 나타내는 유기전계발광소자에 응용 가능한 인광재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

오늘날 정보화 사회로의 움직임이 더욱 가속화되고 있으며 이에 따라 정보를 언제 어디서나 주고받을 수 있어야하는 필요성이 증대되고 있다. 이에 따라, 최근에 기존의 CTR 디스플레이로부터 평판디스플레이로 비중이 점차 옮겨지고 있다. 평판 디스플레이 중 유기발광다이오드 표시장치는 자체발광이 가능한 유기발광다이오드 소자를 채용함에 따라 경락박형이 가능할 뿐만 아니라 저전압 구동, 광시야각 및 빠른 응답속도와 같은 많은 장점을 가지고 있다. 따라서 유기발광다이오드 표시장치는 차세대 디스플레이로서 급성장하고 있다. 유기재료를 사용하는 유기전계발광소자는 양극, 음극 및 이들 사이에 기재된 유기 발광층을 포함한다. 유기발광다이오드 소자는 발광층, 및 발광층 양면에 배치된 한 쌍의 전극을 포함하는 구성을 갖는다. 유기발광다이오드 소자의 발광은, 양 전극 사이에 전계가 이가되는 경우 음극 측으로부터 전자가 주입되고, 양극 측으로부터 정공이 주입되어, 이 전자가 발광층에서 정공과 조합하여 여기 상태를 형성하고, 여기 상태가 기저상태로 되돌아 갈 때에 생성되는 에너지가 광으로서 방출되는 형상이다. 이때 유기 발광층은 저분자 발광물질과 고분자 발광물질로 나누어질 수 있다. 저분자 발광물질은 고분자 발광 물질에 비해 합성 경로가 간단하고 발광재료의 정제가 용이하여 고순도의 물질을 얻을 수 있다. 이로써, 저분자 발광 물질은 유기발광다이오드소자의 효율과 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 저분자 발광 물질은 적절한 분자 설계를 통해서 삼원색의 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있다. 이에 반해, 고분자 발광물질은 저분자 발광물질에 비해 내구성이 뛰어난 유기 발광층을 형성할 수 있으며, 성막공정이 용이하다는 장점을 가진다. 그러나 저분자 발광물질과 고분자 발광물질은 공통적으로 발광효율이 작다는 문제점을 가지고 있다.

[0003]

유기전계발광소자에서 빛이 방출되는 현상을 크게 형광(fluorescence)과 인광(phosphorescence)으로 구분될 수 있는데, 형광이 유기분자 단일항(singlet) 여기상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 방출하는 현상이라면, 인광은 유기분자가 삼중항(triplet) 여기상태에서부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이다. 이를 좀 더 자세하게 설명하면, 분자전자궤도를 형상함에 있어서 형성되는 결합궤도들에 의해 형성되는 띠를 갖는 가전자띠(valence band)와 반결합궤도들에 의해 형성되는 띠를 전도성띠(conducting band)라고 하고, 가전자대 띠의 가장 높은 에너지 레벨을 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)이라고하고, 전도성 띠의 가장 낮은 에너지 레벨을 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)라고 하며, HOMO 에너지와 LUMO에너지의 차이를 밴드갭(Band Gap)이라고 한다. 유기전계발광소자를 구성하는 유기발광층에 주입된 전자와 정공은 재결합하여 엑시톤(Exciton)을 형성하고 이 엑시톤의 전기에너지가 빛에너지로 전환되는 과정에서 발광층의 밴드갭에 해당되는 색상의 빛을 구현한다. 이과정에서 스핀이 인 단일항 엑시톤과 스핀이 1인 삼중항 엑시톤이 1:3의 비율로 생성된다. 전기 쌍극자 전이에 대한 선택 규칙에 따르면, 여기상태에서 바닥상태로 전이할 때 스핀 양자수가 바뀌지 않아야 하는데, 유기분자의 바닥상태는 단일항 상태이므로 단일항 엑시톤은 빛을 내며 바닥상태로 전이할 수 있으나, 삼중항 엑시톤은 빛을 내며 전이할 수가 없다. 따라서 일반적으로 최대 양자효율은 25%로 제한된다. 그런데 스핀=궤도 결합(spin-orbital coupling)이 크면 단일항 형태와 삼중항 형태가 혼합되어 단일항-삼중항 상태에서 계간전이(inter-system crossing)가 일어나므로 삼중항 엑시톤도 바닥상태로 인광을 내며 전이할 수가 있다. 결국 삼중항 엑시톤을 모두 빛을 내는데 활용할 수 있다면 유기전계발광소자의 내부 양자효율은 이론적으로 100%까지 향상시킬 수 있다.

[0004]

이로써, 최근에 유기발광다이오드 소자는 유기 발광층에 인광 도판트의 호스트로 형성함에 따라, 유기발광다이오드 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다. 이는 인광은 여기 일중항만을 발광에 이용하는 형광에 비해, 여기 삼중항 여기상태로부터의 발광을 이용하므로 외부 양자효율을 100%에 도달 할 수 있기 때문이다(Baldo, et al., Nature, Vol.395. 151-154, 1998). 유기분자에 루테튬, 이리듐, 백금과 같은 중금속을 도입하게 되면 착체는 중원자 효과(heavy atom effect)에 의해 발생하는 스핀 오비탈 커플링(spin-orbital coupling)을 통해서 일중항 상태(¹MLCT)와 삼중항 상태(³MLCT)가 섞이게 되면서 금지된 전이가 가능하게 되고 상온에서도 효과적으로 인광이 일어날 수 있다.

[0005]

이와 같이 유기전계발광소자의 발광효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 인광용 유기전계발광소자는 1999년 미국 프린스턴 대학의 S.R. Forrest 교수와 USC의 M.E. Thompson 교수팀에 의하여 개발되었는데, 특히 스핀-궤도 결합은 원자번호의 4제곱에 비례하므로 이리듐, 백금, यू로피움등과 같은 무거운 원자의 착체가 인광 효율이 높은 것으로 알려졌다. 이와 관련하여 인광용 단핵 착체에 대해 C. Adachi 등은 이리듐을 중심금속으로 갖는 인광물질 bis(2-phenylpyridine)iridium(III)acetylacetonate [(ppy)₂Ir(acac)]을 발표한 바 있다. 또한 최근 인광 특성을 갖는 Ir(dfppmy)₂(picN), Ir(dfppmy)₂(ppc), Ir(dfppmy)₂(anth), Ir(dfppmy)₂(prz)이라는 물질들이 발표(한국특허 출원번호: 10-2006-0130554) 되는 등 단핵 착체에 관한 보고가 많이 되었다. 그러나 다핵 착체(multinuclear complex)의 경우 단핵 착체(mononuclear complex)에 비해 강한 excited state를 보여주기 때문에 발광 효과가 클 것으로 기대가 되고 있으나 이핵 착체(dinuclear complex)에 대해 보고되어진 인광 물질

의 수는 적은 실정이다. 단핵의 인광 재료중에서 녹색과 적색 빛을 내는 인광용재료는 개발되어 있으나, 발광 효율이나 수명이 우수한 청색의 단핵(mononuclear) 혹은 이핵(dinuclear) 혹은 다핵(polynuclear)의 인광재료는 아직 개발되고 있지 않는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 인광용 유기전계발광소자에 응용 가능한 재료로서 기존의 재료보다 특성이 우수한 골격 화합물을 제공하는 것으로 유기발광다이오드 소자에 적용 가능한 새로운 구조의 단핵 혹은 이핵 전이금속 착체를 개발하는 것이다.

과제 해결수단

[0007] 이핵 착체의 가교제로는 전자이동이 가능한 공액계 가교제로 C2~ C20 사이의 탄화수소화합물로 구성된 아세틸렌 유도체, 올레핀 유도체, 페닐 유도체가 있으며, 본 발명에서는 보조 배위자로서 사용되는 1,4-Bis(5'-2',2"-bipyridine)benzene(BPB)가 두 금속간 가교제로 전자의 흐름이 원활한 phenyl을 가진 공액계(conjugated molecular system) 구조인 것을 특징으로 한다.

효 과

[0008] 본 발명에서 합성된 화학식 1의 골격 구조를 갖는 착체는 고효율의 발광특성을 보인다. 따라서 전계발광용 적색발광재료로서의 응용이 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 본 발명을 하기 실시 예를 들어 보다 상세하게 설명하되, 본 발명이 하기 실시예에만 한정 되는 것은 아니다.

[0010] (실시예 1) $[(ppy)_2Ir-(BPB)-Ir(ppy)_2][ClO_4]_2$ (1)의 합성

[0011] $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ (200 mg, 0.186mmol)와 1,4-Bis(5'-2',2"-bipyridine)benzene(69 mg, 0.186 mmol)를 100cc Schlenk tube에 넣는다. Schlenk tube 속에 존재하는 산소와 수분의 제거를 위해 아르곤과 진공을 세 번 정도 치환해준다. 아르곤 상태를 유지한 후 $CH_2Cl_2:MeOH(3:1, 20 ml)$ 혼합용액을 넣는다. 혼합물이 담겨진 Schlenk tube에 환류장치를 하고 아르곤 기체 분위기하에서 2시간동안 환류 시킨다. 반응의 완결 여부를 TLC로 확인한 후 혼합물을 상온에서 냉각시킨다. CH_2Cl_2 의 양을 줄이기 위해 감압 증류로 용매를 반 정도 줄인다. MeOH에 과잉으로 녹인 Sodium perchlorate ($NaClO_4$)를 반응이 끝난 혼합물에 천천히 떨어뜨리며 교반한다. 잠시 후 주황색 침전물이 발생되어진다. 30분 정도 교반시키고 침전물과 상등액을 분리한다. 침전물은 CH_2Cl_2 ,/Diethyl ether로 세 번 정도 강제 침전시켜 진공 건조한 후 깨끗한 화합물을 얻었다. (수율 210mg, 56.5%)

[0012] $^1H-NMR(CD_3CN/ppm)$: 8.57, 8.38, 8.17~8.01(m), 7.88~7.81(m), 7.73, 7.52, 7.4(s, ph), 7.08~6.92(m), 6.3;

$^{13}C-NMR(CD_3CN/ppm)$: 169.02, 168.94, 157.05, 156.41, 152.34, 152.11, 151.17, 150.88, 150.11, 145.88, 145.71, 140.98, 140.18, 138.49, 137.60, 133.26, 133.21, 131.98, 130.04, 129.47, 126.54, 126.59, 126.25, 125.08, 124.22, 121.64;

[0013] $\lambda_{max}Abs/nm$: 372 ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$), $\lambda_{max}Em/nm$: 605 ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)

[0014] (실시예 2) 착체의 발광 특성 측정

[0015] 발광특성 조사를 위하여 상기 실시예 1에서 합성된 이핵 착체를 5×10^{-5} M의 CH_2Cl_2 에 녹여 측정하였고 사용한 기기는 JASCO FP-6500를 사용하였다.

[0016] 착체의 excitation 파장은 흡수 파장을 참고로 하였다. 측정된 데이터를 바탕으로 착체가 갖는 발광효율을 구하는 식은 다음과 같다.

[0017]
$$\phi_s = (A_{std}/A_s)(I_s/I_{std})\phi_{std}$$

[0018] 앞서 언급된 실시예 1에서의 이핵 착체는 605nm(excitation 372nm)의 영역에서 광 발광특성을 나타냄을 알 수 있었다.

[0019] 발광효율이 0.25 값을 나타내 보임으로써 OLED의 발광재료로서의 활용가능성을 높게 하였다.

[0020]

	실시예 1(착체1)
발광효율(F)	0.25

[0021] 또한 2.197eV의 band gap이 계산 되었다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도1. 착체의 흡수 스펙트럼

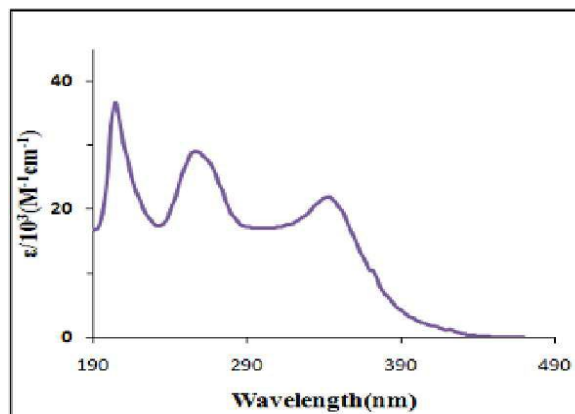
[0023] 도2. 착체의 광 발광 스펙트럼

[0024] 도3. 착체의 전류-전압 순환 곡선

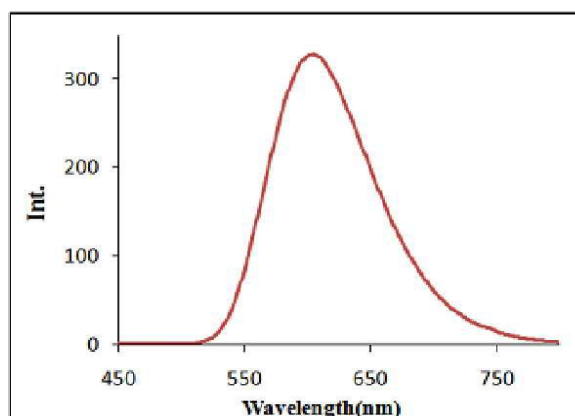
[0025] (농도: 0.001 M in CD₂Cl₂, 전해질(NBu₄PF₆) 0.1M, scan rate: 100 mV/sec)

도면

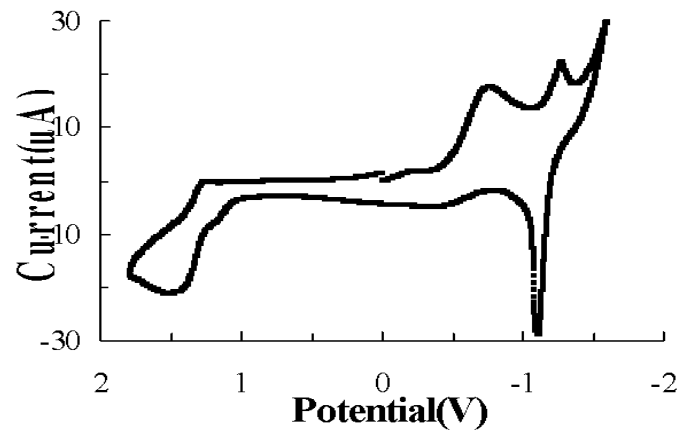
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	用于磷光材料的铱有机金属配合物		
公开(公告)号	KR1020100085202A	公开(公告)日	2010-07-29
申请号	KR1020090004368	申请日	2009-01-20
[标]申请(专利权)人(译)	IND学术合作FOUND顺天NAT UNIV的		
申请(专利权)人(译)	顺天国立大学产学合作基金会		
当前申请(专利权)人(译)	顺天国立大学产学合作基金会		
[标]发明人	CHUNG MIN CHUL		
发明人	CHUNG, MIN CHUL		
IPC分类号	C09K11/06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

关于电致发光器件中使用的辐射过渡金属络合物的性质，关于稍微更详细的异核体铱络合物的合成和发光率。根据本发明的有机发光化合物可以低于化学式1. [化学式1]在上式中，包含称为芯金属的铱原子，过渡金属。在核心金属中配位的主要部分配体包括R 1~R 6氢和甲基的组合，乙基，丙基，丁基，甲氧基，异丙基，叔丁基，苯氧基，苄氧基，二甲氨基，二苯胺愤怒，吡咯烷基，烷烃，烯烃，苯基，羧基，氟等与由苯基吡啶基团组成的取代基相同（ppy，（EMI FILE =“112009003453941-PAT00002.JPG”）HEIGHT =“12”ID =“2”WIDTH =“28”）（/EMI））。使用能够电子转移两端金属的共轭交联剂1,4-双（4'-联吡啶）苯（BPB）与二级配体连接。电子是光滑的苯基，在本研究中可称为共轭（conjugated molecular system）结构。辐射，铱，1,4-双（4'-联吡啶）苯，络合物，苯基吡啶，联吡啶，共轭的。

