



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년01월19일
(11) 등록번호 10-0937470
(24) 등록일자 2010년01월11일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7017135(분할)
(22) 출원일자 2009년11월29일
심사청구일자 2009년09월15일
(85) 번역문제출일자 2009년08월17일
(65) 공개번호 10-2009-0122930
(43) 공개일자 2009년12월01일
(62) 원출원 특허 10-2008-7026130
원출원일자 2008년10월24일
심사청구일자 2008년11월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/032511
(87) 국제공개번호 WO 2001/41512
국제공개일자 2001년06월07일
(30) 우선권주장
09/452,346 1999년12월01일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US5439794 A
US5703436 A
US5840897 A
BALDO ET AL., 'APPLIED PHYSICS LETTERS',
Vol.75, No.1, 1999, pp.4-6

전체 청구항 수 : 총 8 항

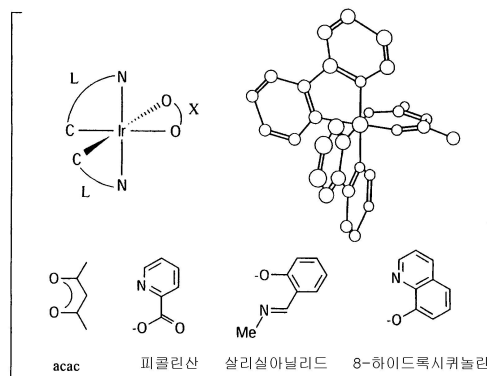
심사관 : 오현식

(54) 유기 LED용 인광성 도펀트로서 L₂MX 형태의 화합물

(57) 요약

본 발명에 따른 유기 발광 다이오드에서 개선된 전기 발광 효율은 화학식 L₂MX(여기서, L 및 X는 독특한 2자리 리간드임)의 전이 금속의 유기 금속 착물을 함유하는 에미터층에 의해 얻어진다. 이러한 화학식의 화합물들은 선행 방법들에서보다 용이하게 합성될 수 있고, 합성 옵션들은 형광성 분자들을 인광성 착물에 삽입하게 하고, 발광 컬러를 미세 조정하기 위한 리간드 및 캐리어를 트래핑하기 위한 리간드의 삽입을 허용한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

라만스키, 세르게이

미국, 캘리포니아 93010, 카마리로, 모빌 애비뉴
#52 750

머피 드루

미국, 캘리포니아 90712,레이크우드, 디보야 애비
뉴 #20 4122

헝, 레이몬드

미국, 캘리포니아 70903, 세리토스, 세달우드 코트
16914

압델-라자크, 페라스

미국, 캘리포니아 90089, 로스앤젤레스, 더블유.
37 스트리트 837

포레스트, 스테판, 알

미국 뉴저지 08540 프린스턴, 헌트 드라이브 148

발도, 마크, 에이.

미국, 뉴저지 08540, 프린스턴, 매지에 팩컬티 로
드 7브이

머로우즈, 폴, 이.

미국, 워싱턴 99337, 케네윅크, 바카 로드 101105

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식의 화합물:



상기 식 중에서,

L 및 X는 동일하지 않은 모노음이온성 두자리 리간드이고,

M은 Ir이고,

L 리간드는 sp^2 혼성화 탄소 및 질소를 통해 M에 배위되어 있고,

X 리간드는 O-O 리간드 또는 N-O 리간드이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 L 리간드는 2-(1-나프틸)벤족사졸, 2-페닐벤족사졸, 2-페닐벤조티아졸, 7,8-벤조퀴놀린, 쿠마린, 페닐피리딘, 벤조티에닐피리딘, 3-메톡시-2-페닐피리딘, 티에닐피리딘 및 톨릴피리딘으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 X 리간드는 아세틸아세토네이트, 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 살리실리텐, 피콜리네이트 및 8-히드록시퀴놀리네이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 화합물.

청구항 4

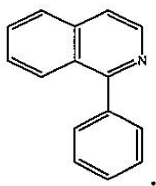
제1항에 있어서, 상기 L 리간드는 페닐이미민, 비닐피리딘, 아릴퀴놀린, 피리딜나프탈렌, 피리딜피롤, 피리딜이미다졸 및 페닐인돌로 구성되는 군으로부터 선택되는 치환 또는 비치환 리간드인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 L 리간드는 치환 또는 비치환 아릴퀴놀린을 포함하는 것인 화합물.

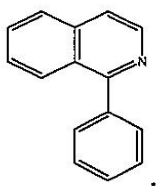
청구항 6

제5항에 있어서, 상기 L 리간드는 하기 구조의 비치환 아릴퀴놀린인 화합물:



청구항 7

제5항에 있어서, 상기 L 리간드는 하기 구조의 치환 아릴퀴놀린인 화합물:



청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 X 리간드는 아세틸아세토네이트를 포함하는 것인 화합물.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 화학식 L_2MX 의 유기금속 화합물(여기서, L 및 X는 독특한 2자리 리간드이고, M은 금속, 특히 이리듐), 이들의 합성법, 및 유기 발광 장치에서 에미터(emitter) 층을 형성하는 특정 호스트에서 도펀트로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> A. 일반적인 배경기술
- <3> 유기 발광 장치(OLED)는 여러 개의 유기층으로 구성되어 있고, 그 층 중 하나는 그 장치에 전압을 인가함으로써 전기발광될 수 있는 유기 물질로 구성되어 있다 (C.W. Tang 등의 Appl. phys. Lett. 1987, 51, 913). 특정 OLED는 LCD-계 완전 컬러 평판 디스플레이에 대해 실질적인 대체 기술로서 사용하기에 충분한 선명도, 색 범위 및 수명을 갖는 것으로 나타나 있다 (S.R. Forrest, P.E. Burrows 및 M.E. Thompson, Laser Focus World, 1995년 2월). 이들 장치에 사용된 많은 유기 박막들은 가시 스펙트럼 영역에서 투명하기 때문에, 완전히 새로운 유형의 디스플레이 화소의 실현을 허용하고, 여기서 적색(R), 녹색(G) 및 청색(B) 발광 OLED는 단순한 제조 공정, 작은 R-G-B 화소 크기 및 대형 필 팩터(fill factor)를 제공하기 위해 수직으로 적층된 기하구조 내에 위치한다 (국제특허출원 PCT/US95/15790).
- <4> 고해상도, 독립적으로 어드레스 가능한 적층 R-G-B 화소를 실현하기 위한 현격한 단계를 대표하는 투명 OLED(TOLED)는 국제특허출원 PCT/US97/02681에 보고되어 있고, 여기서 TOLED는 턴오프될 때 71% 이상의 투명도를 갖고, 장치가 턴온될 때 (1% 양자 효율에 근접하는) 고효율로 상단 및 하단 장치 표면 모두로부터 발광한다. 이 TOLED는 홀 주입 전극으로서 투명한 인듐 산화주석(ITO)을 사용하고, 전자 주입을 위해 Mg-Ag-ITO 전극층을 사용하였다. Mg-Ag-ITO 층의 ITO 면이 TOLED의 상단에 적층된 제2의 상이한 컬러 방출 OLED에 대한 홀-주입 접촉부로서 사용하는 장치가 개시되어 있다. 적층된 OLED(SOLED)에서 각 층은 독립적으로 어드레스 가능하고, 그 자신의 특징적인 색을 방출한다. 이러한 색의 방출은 인접하게 적층된 투명하고 독립적으로 어드레스 가능한 유기 층 또는 층들, 즉 투명한 콘택트 및 유리 기판을 통해 투과될 수 있고, 따라서 이 장치로 하여금 적색 및 청색 발광층들의 상대적 출력을 변화시킴으로써 생성될 수 있는 임의의 컬러를 방출할 수 있게 한다.
- <5> PCT/US95/15790호 출원은 강도(intensity) 및 컬러 모두를 컬러조정 가능한 디스플레이 장치에서 외부 전원에 의해 독립적으로 변화시키고 조절할 수 있는 집적된 SOLED를 개시하고 있다. 따라서, PCT/US95/15790 출원은 고해상도 영상을 제공하고 컴팩트 화소 크기에 의해 제조가능한 집적된 완전 컬러 화소를 달성하기 위한 원리를 예시하고 있다. 더욱이, 선행 기술 방법에 비해 비교적 낮은 단가의 제조 기술을 그러한 장치를 제조하는 데 이용할 수 있다.
- <6> B. 발광의 배경기술
- <7> 기초
- <8> 단일 상태 및 삼중 상태 엑시톤
- <9> 유기 물질에서 분자 여기 상태 또는 엑시톤의 붕괴로부터 빛이 발생하기 때문에, 이들의 특성 및 상호 작용을 이해하는 것은 디스플레이, 레이저 및 기타 발광 용도에서 이들의 사용 가능성으로 인해 현재 현저한 관심을 끌고 있는 효율적인 발광 장치의 설계에 있어서 중요하다. 예를 들면, 엑시톤의 대칭성이 기저 상태의 그것과 상이한 경우, 엑시톤의 방사성 이완은 허용되지 않고, 발광은 느려지고 불충분하다. 기저 상태는 보편적으로 엑시톤을 포함하는 전자들의 스핀의 교환에 의거하여 비대칭성이 되기 때문에, 대칭성 엑시톤의 붕괴는 대칭성을 파괴한다. 이들 엑시톤은 삼중 상태로 알려져 있고, 이 용어는 상태의 축퇴(degeneracy)를 반영한다. OLED에서 전기적 여기에 의해 형성된 3개의 삼중 상태 엑시톤마다 단지 하나의 대칭 상태(또는 단일 상태) 엑시톤이 생성된다 (M.M. Baldo, D.F. O'Brien, M.E. Thompson 및 S.R. Forrest, 전기 인광성에 의거한 고효율 녹색 유기 발광 장치, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6). 대칭성-불허 공정으로부터의 발광은 인광으로서 공지

되어 있다. 특징적으로, 인광성은 낮은 전이 확률에 의해 여기 후 수초에 이르기까지 지속될 수 있다. 이와는 대조적으로, 형광성은 단일 상태 엑시톤의 신속한 붕괴에서 기원한다. 이러한 공정은 유사한 대칭성의 상태들 사이에 발생하기 때문에, 그것은 매우 효율적일 수 있다.

<10> 많은 유기 물질들이 단일 상태 엑시톤으로부터 형광성을 나타낸다. 그러나, 삼중 상태로부터 효율적인 실온 인광성을 낼 수 있는 극소수의 물질만이 확인되었다. 따라서, 대부분의 형광성 염료에서, 삼중 상태에 포함된 에너지는 버려진다. 그러나, 삼중 상태 여기 상태가 예를 들면 스핀-궤도 커플링을 통해(전형적으로 중금속 원자의 존재에 의해 도입됨) 교란되는 경우, 효율적인 인광이 보다 용이하다. 이러한 경우에, 삼중 상태 엑시톤은 일부 단일 상태 특성을 취하고, 기저 상태로 더 높은 방사적 붕괴 확률을 가진다. 사실상, 이들 특성에 의한 인광 염료는 고효율 전기 발광성을 나타낸다.

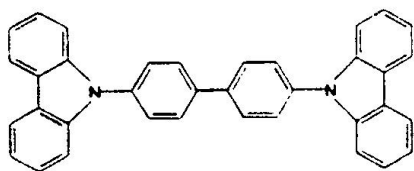
<11> 삼중 상태로부터 효율적인 실온 인광성을 나타내는 소수의 유기 물질들만이 확인되어 있다. 이와는 대조적으로, 많은 형광 염료들이 공지되어 있고 (C.H. Chen, J. Si, 및 C.W. Tang, "Recent developments in molecular organic electroluminescent materials" Macromolecular Symposia, 1997, 125, 1-48; U. Brackmann, Lamnbdachrome Laser Dyes, Lambda Physik, Göttingen, 1997), 100 %에 도달하는 용액의 형광 효율은 공지되어 있지 않다 (C.H. Chen, 1997, op. cit.). 형광성은 삼중 상태-삼중 상태 전멸(annihilation)에 의해 영향받지 않고, 이는 높은 여기 밀도에서 인광 방출을 저하시킨다. (M.A. Baldo, 등, "유기 전기 발광 장치로부터 고효율 인광 방출" Nature, 1998, 395, 151-154; M.A. Baldo, M.E. Thompson 및 S.R. Forrest, "전기 인광 장치에서 삼중 상태-삼중 상태 전멸의 분석 모델" 1999). 결과적으로, 형광 물질은 많은 전기 발광 용도, 특히 패시브 매트릭스 디스플레이에 적합하다.

<12> 기초 원리에 상대적인 본 발명의 개관

<13> 본 발명은 화학식 $LL'L'M$ (여기서, L, L' 및 L"는 독특한 2자리 리간드이고, M은 팔면체 착물을 형성하는 원자 번호 40 이상의 금속, 바람직하게는 (주기율표의 전이 금속 계열 중) 제3열 전이 금속의 멤버임)의 착물에 관한 것이다. 대안으로는, M은 제2열 전이 금속 또는 주요 그룹 금속의 멤버, 예를 들면 Zr 또는 Sb일 수 있다. 그러한 유기 금속 착물의 일부는 최저 에너지 리간드 또는 MLCT 상태로부터 나오는 방출에 의해 전기발광된다. 그러한 전기발광 화합물들은 발광 다이오드의 에미터층의 호스트층에서 도펀트로서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명은 화학식 $LL'L'M$ (여기서, L, L' 및 L"는 동일하거나 또는 상이한 것으로, L, L' 및 L"는 2자리 모노음이온성 리간드이고, M은 팔면체 착물을 형성하는 금속으로서, 바람직하게는 전이 금속들 중 제3열의 멤버이고, 보다 바람직하게는 Ir 또는 Pt이고, 리간드들의 배위 결합 원자들은 sp^2 혼성 탄소 및 헤테로원자를 포함함) 착물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 L_2MX 착물 (여기서, L 및 X는 독특한 2자리 리간드이고, 여기서 L은 sp^2 탄소 및 헤테로원자를 포함하는 L의 원자들을 통해 M에 배위되고, M은 팔면체 착물을 형성하는 금속, 바람직하게는 이리듐(Ir))에 관한 것이다. 이들 화합물은 유기 발광 다이오드에서 에미터층으로서 작용하는 호스트 층에서 도펀트로서 작용할 수 있다.

<14> 본 발명의 화합물들은 화학식 $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 형태(여기서, L은 2자리 리간드이고, M은 Ir 등의 금속임)의 염화물 가교 다이머(bridged dimer)를 2자리 리간드 X를 도입하도록 작용하는 종류의 XH와 직접 반응시킴으로써 제조할 수 있다. XH는 예를 들면 아세틸아세톤, 2-피콜린산 또는 N-메틸살리실아닐리드일 수 있고, H는 수소일 수 있다. 생성물은 화학식 L_2MX 의 형태이고, 어느 것이나 2자리 리간드 L, L 및 X 내지 M의 팔면체 배치를 가질 수 있다.

<15> 생성된 화학식 L_2MX 의 화합물들은 유기 발광 장치에서 인광 방출기로서 사용될 수 있다. 예를 들면, OLED에서 에미터층을 형성하기 위해 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐(CBP)에서 도펀트(12 질량% 레벨)로서 사용될 때 L=(2-페닐벤조티아졸), X=아세틸아세토네이트, 그리고 M=Ir (BTIr로서 약기되는 화합물)인 화합물은 12%의 양자 효율을 나타낸다. 참고로, 화학식 CBP는 다음과 같다:



<16>

<17> L_2MX 를 제조하기 위한 합성 공정은 L 자체가 형광성이지만, 생성물 L_2MX 가 인광성인 상황에서 유리하게 사용할 수 있다. 이것의 한가지 특정 예는 L=쿠마린-6인 경우이다.

<18> 이 합성 공정은 특정한 바람직한 특성들을 갖는 L 및 X 쌍들의 조합을 사용한다.

<19> L 및 X의 적절한 선택은 L_3M 에 비해 상대적인 L_2MX 착물의 컬러 조절을 허용한다. 예를 들면, $Ir(ppy)_3$ 및 $(ppy)_2Ir(acac)$ 모두는 510 nm의 λ_{max} 에 의해 강한 녹색 발광을 제공한다 (ppy는 페닐 피리딘을 나타냄). 그러나, X 리간드가 아세틸아세톤 대신에 피콜린산으로부터 형성되는 경우, 약 15 nm의 작은 청색 천이(shift)가 존재한다.

<20> 더욱이, X는 L_3M 착물에 비해 상대적으로 특정한 HOMO 레벨을 가짐으로써 발광 품질의 저하 없이 X 상에서 (또는 L 상에서) 캐리어들(홀 또는 전자들)이 트래핑될 수 있도록 선택할 수 있다. 이러한 방식으로, 인의 열악한 산화 또는 환원에 기여할지도 모르는 캐리어들(홀 또는 전자들)이 방해받을 수 있다. 원격으로 트래핑되는 캐리어는 반대쪽 캐리어와 분자내에서 용이하게 재조합되거나 또는 인접한 분자로부터 캐리어와 용이하게 재조합될 수 있다.

<21> 본 발명 및 그의 여러 가지 실시예들은 아래 실시예에서 보다 상세히 고찰될 것이다. 그러나, 이들 실시예는 상이한 메카니즘에 의해 운영될 수 있다. 본 발명의 범위를 제한시키지 않고, 본 발명자들은 본 발명의 여러 실시예들이 운영될 수 있는 상이한 메카니즘을 고찰할 것이다.

<22> 텍스터(Dexter) 및 포스터(Forster) 메카니즘

<23> 본 발명의 상이한 실시예들을 이해하기 위해, 에너지 전이의 기초적인 메카니즘 이론을 고찰하는 것이 유용하다. 수용체 분자로 에너지를 전이시키기 위해 통상적으로 고찰되는 2가지 메카니즘이 존재한다. 텍스터 수송의 제1메카니즘에서(D.L. Dexter, "고체에서 민감한 전기 발광 이론", J. Chem. Phys., 1953, 21, 836-850), 엑시톤은 하나의 분자에서 다음 분자로 직접적으로 도약될 수 있다. 이것은 이웃 분자들의 분자 궤도의 중첩에 의존하는 단범위 공정이다. 그 공정은 공여체 및 수용체 쌍의 대칭성을 보존하기도 한다 (E. Wigner 및 E.W. Wittner, Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik, Zeitschrift für Physik, 1928, 51, 859-886; M. Klessinger 및 J. Michl, Excited states and photochemistry of organic molecules, VCH 출판사, 뉴욕, 1995). 따라서, 식(1)의 에너지 전송은 텍스터 메카니즘을 통해서서는 불가능하다. 포스터 이송의 제2 메카니즘에서 (T. Forster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz Annalen der Physik, 1948, 2, 55-75; T. Forster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1951), 식(1)의 에너지 전송은 가능하다. 송신기 및 안테나와 유사한 포스터 이송에서, 공여체 및 수용체 분자 상의 쌍극자들이 결합하고, 에너지를 이송할 수 있다. 쌍극자들은 공여체 및 수용체 분자들 모두에서 허용된 전이로부터 발생한다. 이는 전형적으로 단일 상태들 간의 전이를 위한 포스터 메카니즘을 제한한다.

<24> 뿐만 아니라, 상태의 약간의 불안으로 인해, 예를 들면 중금속 원자에 의해 도입된 스핀-궤도 결합으로 인해 인 이 발광할 수 있는 한, 그것은 포스터 이송에서 공여체로서 참여할 수 있다. 이 공정의 효율은 인의 발광 효율에 의해 결정되고 (F. Wilkinson, in Advances in Photochemistry (W.A. Noyes, G. Hammond 및 J.N. Pitts, 241-268페이지, John Wiley & Sons, 뉴욕, 1964), 즉, 방사성 전이가 비방사성 붕괴보다 일어나기 쉬운 경우, 에너지 전송이 효율적일 것이다. 그러한 삼중 상태-단일 상태 전송은 포스터 (T. Forster, "Transfer mechanisms of electronic excitation", Discussions of the Faraday Society, 1959, 27, 7-17)가 예측하였고, 77K 또는 90K의 경질 매체에서 일정 범위의 인광 공여체 및 형광 수용체를 사용하여 에너지 전송을 검출한 에르몰라예브 및 스베스니코바 (V.L. Ermolaev 및 E.B. Sveshnikova, "Inductive-resonance transfer

of energy from aromatic molecules in the triplet state", Doklady Akademii Nauk SSSR, 1963, 149, 1295-1298)가 확인하였다. 예를 들면 공여체로서 트리페닐아민에 의해서 및 수용체로서 크리스로이딘(chrysoidine)에 의해 큰 전송 거리를 관찰하였고, 상호 작용 범위는 52Å이다.

<25> 포스터 이송을 위한 나머지 조건은 여기 상태와 기저 상태 분자 쌍 사이의 에너지 레벨이 공명 상태라고 가정하여 흡수 스펙트럼이 공여체의 방출 스펙트럼과 중첩해야 한다는 것이다. 이러한 용도의 실시예 1에서, 본 발명자들은 녹색 인광성 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 (Ir(ppy)_3 ; M.A. Baldo 등., Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4-6) 및 적색 형광성 염료 [2-메틸-6-[2-(2,3,4,6-테트라히드로-1H,5H-벤조[i,j]퀴놀리진-9-일)에테닐]-4H-피란-일리덴]프로판-디니트릴을 사용하였다 ("DCM2"; C.W. Tang, S.V. VanSlyke 및 C.H. Chen, "Electroluminescence of doped organic films" J. Appl. Phys., 1989, 65, 3610-3616). DCM2는 녹색에서 흡수하고, 국소적 편광 필드에 좌우되어 (V. Bulovic 등, "Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts" Chem. Phys. Lett., 1998, 287, 455-460), $\lambda = 570 \text{ nm}$ 와 $\lambda = 650 \text{ nm}$ 사이의 파장에서 발광된다.

<26> 형광 게스트 물질을 인광 호스트 물질에 도핑함으로써 삼중 상태에서부터 포스터 에너지 전이를 충족시킬 수 있다. 불행하게도, 그러한 시스템은 전체적인 효율을 저하시키는 경쟁적인 에너지 전이 메커니즘에 의해 영향 받는다. 특히, 호스트 물질과 게스트 물질의 근접한 근사는 호스트와 게스트 삼중 상태 사이의 텍스터 전이의 유사성을 증가시킨다. 일단 엑시톤이 게스트 삼중 상태에 도달하면, 이들 엑시톤이 효율적으로 손실되는데 그 이유는 이들 형광 염료가 전형적으로 극도로 불충분한 인광성을 나타내기 때문이다.

<27> 형광 염료 단일 상태에 대한 호스트 삼중 상태의 전이를 최대화시키기 위해, 형광 염료의 삼중 상태로의 전이를 최소화시키면서 인의 삼중 상태로의 텍스터 전이를 최대화시키는 것이 바람직하다. 텍스터 메커니즘은 이웃 분자들 사이의 에너지를 전이시키기 때문에, 형광 염료의 농도를 감소시키는 것은 염료에 대한 삼중 상태-삼중 상태 전이 확률을 감소시킨다. 다른 한편, 단일 상태로의 긴 범위 포스터 전이는 영향을 받지 않는다. 이와 대조적으로, 인의 삼중 상태로의 전이는 호스트 삼중 상태를 견고히 할 필요가 있고, 인의 농도를 증가시킴으로써 개선시킬 수 있다.

<28> 장치의 구조와 발광의 상관 관계

<29> 유기 광전자 물질의 층들의 사용에 기초하는 구조를 갖는 장치는 일반적으로 광학적 방출을 유도하는 통상적인 메커니즘에 좌우된다. 전형적으로, 이러한 메커니즘은 트래핑된 전하의 방사성 재조합에 기초한다. 보다 상세하게는, OLED는 장치의 캐소드와 아노드를 분리하는 적어도 2개의 유기 박층으로 구성되어 있다. 이들 층중 하나의 물질은 홀을 수송하는 이들 물질, "홀 수송층"(HTL)의 능력에 기초하여 선택하는 것이 바람직하고, 다른층의 물질, "전자-수송층"(ETL)은 전자를 수송하는 그의 능력에 따라 선택하는 것이 바람직하다. 그러한 구조에 의해, 이 장치는 아노드로 인가되는 전위가 캐소드로 인가되는 전위보다 더 클 때 순방향 바이어스를 갖는 다이오드로 보여질 수 있다. 이들 바이어스 조건 하에, 아노드는 홀(양전하 캐리어)을 홀 수송층에 주입하는 한편, 캐소드는 전자를 전자 수송층에 주입한다. 따라서 아노드에 인접한 발광 매체의 일부는 홀 주입 및 수송 구역을 형성하는 한편, 캐소드에 인접한 발광 매체의 일부는 전자 주입 및 수송 존(zone)을 형성한다. 주입된 홀 및 전자 각각은 반대로 하전된 전극 쪽으로 이동한다. 전자 및 홀이 동일한 분자 상에 편재할 때, 프렌켈(Frenkel) 엑시톤이 형성된다. 이와 같이 일시적인 상태의 재조합은 특정 조건 하에, 바람직하게는 발광 메커니즘(photoemissive mechanism)을 통한 이완 발생에 의해 그의 도전 전위로부터 원자가 대역으로의 전자 강하로서 가시화될 수 있다. 전형적인 유기 박층 장치의 운영 메커니즘의 이러한 조사에 의거하면, 전기 발광층은 각각의 전극으로부터 이동 전하 캐리어(전자 및 홀)를 수송하는 발광 존을 포함한다.

<30> 상기한 바와 같이, OLED로부터 발광은 전형적으로 형광 또는 인광을 통해 이루어진다. 인광의 사용에 따른 문제점이 존재한다. 인광 효율은 높은 전류 밀도에서 신속히 감소할 수 있음을 주의해야 한다. 긴 인광 수명은 발광 사이트의 포화를 유발할 수 있고, 삼중 상태-삼중 상태 전멸 역시 효율 손실을 가져올 수도 있다. 형광과 인광 사이의 다른 차이는 도전성 호스트 분자로부터 발광성 게스트 분자로의 삼중 상태의 에너지 전이가 전형적으로 단일 상태의 그것보다 느리다는 것이고; 단일 상태의 에너지 전이를 지배하는 긴 범위의 쌍극자-쌍극자 결합(포스터 전이)은 (이론상) 스핀 대칭성 보존 원리에 의해 삼중 상태에 대해 금지된다. 따라서, 삼중 상태에 대해, 에너지 전이는 전형적으로 엑시톤이 이웃하는 분자들로 확산됨에 따라 발생하고 (텍스터 전이); 공여체 및 수용체 엑시톤 파동 함수의 현저한 중첩이 에너지 전이에 중요하다. 다른 문제점은 삼중 상태 확산 길이가 약 200Å의 전형적인 단일 상태 확산 길이에 비해 전형적으로 길다는 것이다(예, >1400Å). 따라서, 인광 장치가 이들의 전위를 달성하기 위한 것인 경우, 장치 구조는 삼중 상태 특성에 대해 최적화될 필요가 있다. 본 발

명에서, 본 발명자들은 외부 양자 효율을 개선시키기 위해 긴 삼중 상태 확산 길이의 특성을 전개시킨다.

- <31> 인광의 성공적인 이용은 유기 전기 광 장치에 대한 막대한 잠재성을 지속시킨다. 예를 들면, 인광의 장점은 인광 장치에서 (부분적으로) 삼중 상태에 의거하는 모든 엑시톤들(EL에서 홀 및 전자들의 재조합에 의해 형성됨)은 에너지 전이에 참여할 수 있고 특정 전기발광 물질에서 발광될 수 있다. 이와는 대조적으로, 단일 상태에 의거하는 형광 장치들에서 소량 퍼센트의 엑시톤들만이 형광 발광을 초래한다.
- <32> 대안은 형광 공정들의 효율을 개선시키기 위해 인광 공정들을 사용하는 것이다. 형광은 원칙적으로 보다 많은 대칭성 여기 상태의 3배에 적당한 75% 미만의 효율을 갖는다.
- <33> C. 물질의 배경기술
- <34> 기본 헤테로 구조
- <35> 어느 것이나 전형적으로 최소한 하나의 전자 수송층 및 최소한 하나의 홀 수송층을 갖기 때문에, 어느 것이나 헤테로 구조를 형성하는 상이한 물질층들을 갖는다. 전기발광 방출을 생성하는 물질들은 전자 수송층으로서 또는 홀 수송층으로서 기능하는 동일한 물질들일 수 있다. 전기 수송층 또는 홀 수송층이 발광층으로서 기능하기도 하는 그러한 장치들은 단일 헤테로 구조를 갖는 것이라 한다. 대안으로, 전기발광 물질은 홀 수송층과 전자 수송층 사이의 별개의 발광층 내에 존재할 수 있고, 이를 이중 헤테로 구조라 한다. 별개의 발광층은 호스트 내로 도핑된 발광 분자를 포함할 수 있으며 또는 발광층은 본질적으로 발광 분자로 구성될 수 있다.
- <36> 즉, 전하 캐리어층, 즉, 홀 수송층 또는 전자 수송층 내의 지배적 성분으로서 존재하고, 전하 캐리어 물질로서 뿐 아니라 발광 물질로서 기능하는 발광 물질들 외에, 발광 물질은 전하 캐리어층 내에 도펀트로서 비교적 낮은 농도로 존재할 수 있다. 도펀트가 존재할 때마다, 전하 캐리어층 내의 우세 물질은 호스트 화합물 또는 수용 화합물이라 칭할 수 있다. 호스트 및 도펀트로서 존재하는 물질들은 호스트로부터 도펀트 물질로의 상위 레벨의 에너지 전이를 갖도록 선택된다. 또한, 이들 물질은 OLED에 허용되는 전기적 특성을 생성할 필요가 있다. 더욱이, 그러한 호스트 및 도펀트 물질들은 종래의 제조 기술을 사용함으로써, 특히 진공 증착 기술을 사용함으로써 OLED로 용이하게 혼입될 수 있는 물질을 사용하여 OLED로 혼입될 수 있는 것이 바람직하다.
- <37> 엑시톤 차단층
- <38> 어느 것이나 엑시톤의 확산을 실질적으로 차단하고, 따라서 장치 효율을 증가시키기 위해 실질적으로 방출층 내에 엑시톤을 유지하기 위해 OLED 장치 내에 엑시톤 차단층을 가질 수 있다. 차단층의 재료는 그의 최저 비점유 분자 궤도(LUMO)와 그의 최상 점유 분자 궤도(HOMO) 사이의 에너지 차이("밴드 갭")를 특징으로 한다. 이러한 밴드 갭은 실질적으로 차단층을 통한 엑시톤의 확산을 방지하지만, 완성된 전기 발광 장치의 턴온 전압에 대해 최소 효과를 미친다. 따라서, 밴드 갭은 발광층 내에 생성된 엑시톤의 에너지 레벨보다 큰 것이 바람직하고, 그러한 엑시톤은 차단층 내에 존재할 수 없다. 상세하게는, 차단층의 밴드 갭은 적어도 호스트의 삼중 상태와 기저 상태 사이의 에너지 차이만큼 크다.
- <39> 홀-전도 호스트와 전자 수송층 사이에 차단층을 갖는 상황에 대해, 상대적인 중요도 순으로 나열된 다음 특성들을 찾을 수 있다.
- <40> 1. 차단층의 LUMO와 HOMO 사이의 에너지 차는 호스트 물질의 삼중 상태와 바닥 단일 상태 사이의 에너지 차보다 크다.
- <41> 2. 호스트 물질에서 삼중 상태는 차단층에 의해 소광되지 않는다.
- <42> 3. 차단층의 이온화 전위(IP)는 호스트의 이온화 전위보다 크다. (홀이 호스트 내에 유지되는 것을 의미함)
- <43> 4. 차단층의 LUMO의 에너지 레벨 및 호스트의 LUMO의 에너지 레벨은 장치의 전체적인 도전성의 변화가 50% 미만인 되도록 하는 에너지에 충분히 근접한다.
- <44> 5. 차단층은 발광층으로부터 인접 층으로의 엑시톤의 수송을 효율적으로 차단하기에 충분한 층 두께를 가질 만큼 얇다.
- <45> 즉, 엑시톤 및 홀을 차단하기 위해, 차단층의 이온화 준위는 HTL의 것보다 커야 하는 한편, 차단층의 전자 친화도는 전자의 원활한 수송을 허용하기 위해 ETL의 것과 거의 동일해야 한다.
- <46> (발광 분자가 홀 수송 호스트 없이 사용되는 상황을 위해, 차단층을 선택하기 위한 상기 규칙들은 "호스트"라는 용어 대신에 "발광 분자"로 대체함으로써 변형된다.)

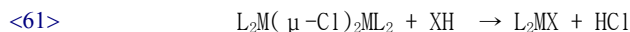
- <47> 전자-전도 호스트와 홀 수송층 사이에 차단층을 갖는 상보적 상황을 위해, (중요도 순으로 나열된) 다음 특성들을 찾을 수 있다:
- <48> 1. 차단층의 LUMO와 HOMO 사이의 에너지 차는 호스트 물질의 삼중 상태와 바닥 단일 상태 사이의 에너지 차보다 커야 한다.
- <49> 2. 호스트 물질에서 삼중 상태는 차단층에 의해 소광되지 않는다.
- <50> 3. 차단층 LUMO의 에너지는 (전자-수송) 호스트의 LUMO의 에너지보다 커야 한다. (전자들이 호스트 내에 유지되고 있음을 의미함)
- <51> 4. 차단층의 이온화 전위 및 호스트의 이온화 전위는 홀들이 차단체로부터 호스트로 용이하게 주입되고, 장치의 전체적인 도전성의 변화가 50% 미만이 되도록 하는 것이다.
- <52> 5. 차단층은 발광층으로부터 인접 층으로의 엑시톤의 수송을 효율적으로 차단하기에 충분한 층 두께를 가질 만큼 얇다.
- <53> (발광 분자가 전자 수송 호스트 없이 사용되는 상황을 위해, 차단층을 선택하기 위한 상기 규칙들은 "호스트"라는 용어 대신에 "발광 분자"로 대체함으로써 변형된다.)
- <54> D. 컬러
- <55> 컬러에 관해서, OLED는 선택된 스펙트럼 영역 근처가 중심인 비교적 좁은 대역에 전기발광 방출을 제공하고, 3가지 주요 컬러, 적색, 녹색 및 청색 중의 하나에 대응함으로써, OLED 또는 SOLED에서 컬러 층으로서 사용될 수 있는 재료를 사용하여 제조하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 화합물은 진공 증착 기술을 사용하여 박층으로서 용이하게 증착될 수 있음으로써 진공-증착 유기 물질로부터 전체적으로 제조되는 OLED에 용이하게 혼입될 수 있는 것이 바람직하다.
- <56> 1996년 12월 23일자로 출원된 US08/774,333(등록됨)는 포화된 적색 발광을 생성하는 발광 화합물들을 함유하는 OLED에 관한 것이다.

발명의 내용

과제 해결수단

- <57> 일반적인 수준에서, 본 발명은 원자 번호 40 이상의 금속 M의 착물에 관한 것이며, 여기서, M은 3개의 2자리 리간드와 함께 팔면체 착물을 형성한다. 이 금속은 Sb 등의 주된 금속족, 주기율표의 전이 금속 계열중 제2열의 전이 금속들, 바람직하게는 주기율표의 전이 금속 계열중 제3열의 전이 금속들, 및 가장 바람직하게는 Ir 및 Pt를 포함한다. 유기 금속 착물은 유기 발광 다이오드의 에미터층에 사용할 수 있다. 착물은 $LL'L'M$ 으로 나타낼 수 있고, 여기서 L, L' 및 L"는 2자리 리간드를 나타내고, M은 금속을 나타낸다. 모든 리간드가 상이한 실시예들은 도 40에 주어졌다.
- <58> 또한, 본 발명은 금속 중 M과 2자리 모노음이온성 리간드의 유기 금속 착물에 관한 것이며, 여기서 M은 리간드의 sp^2 혼성 탄소 및 헤테로원자와 배위된다. 착물은 L_3M (여기서 각각의 리간드 L 종은 동일함), $LL'L'M$ (여기서, 각각의 리간드 중 L, L', L"는 구별됨) 또는 L_2MX 의 형태일 수 있고, 여기서 X는 모노음이온성 2자리 리간드이다. 리간드 L은 일반적으로 X보다 발광 공정에 보다 많이 참여하는 것으로 기대된다. 바람직하게는, M은 제3열 전이 금속이고, 가장 바람직하게는, M은 Ir 또는 Pt이다. 본 발명은 L_3M 의 자오면 이성질체(meridional isomer)에 관한 것이며, 여기서 2개의 리간드 L의 헤테로원자(질소 등)는 트랜스 구조로 존재한다. M이 리간드의 sp^2 혼성 탄소 및 헤테로원자와 배위되는 실시예에서, 금속 M, sp^2 혼성 탄소 및 헤테로원자를 포함하는 고리는 5 또는 6개의 원자를 포함하는 것이 바람직하다.
- <59> 더욱이, 본 발명은 유기 발광 다이오드의 에미터층 내의 화학식 L_2MX 의 화합물에서 전이 금속 중 M과 2자리 리간드 L 및 M의 착물의 사용에 관한 것이다. 바람직한 실시예는 화학식 L_2IrX 의 화합물이고, 여기서, L 및 X는 유기 발광 다이오드에서 에미터층으로서 기능하도록 포함되는 호스트층에서 도펀트로서 별개의 2자리 리간드이다.
- <60> 본 발명은 발광 장치에서 에미터로서 기능하는 유기 금속 분자들의 향상된 합성에 관한 것이다. 본 발명의 화

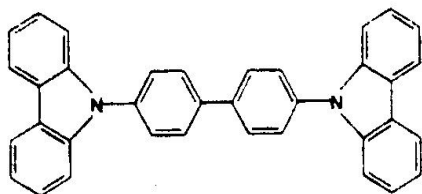
합물들은 다음 반응식에 따라 제조할 수 있다.



<62> 여기서, $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 는 2자리 리간드 L 및 Ir 등의 금속 M과 염화물 가교 다이머이고;

<63> XH는 다리 결합하는 염화물과 반응하고 2자리 리간드 X를 도입하도록 작용하는 브론스테드 산이고, 여기서 XH는 예를 들면 아세틸아세톤, 2-피콜린산 또는 N-메틸살리실아닐리드이다. 이 방법은 $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 염화물 가교 다이머를 XH 전체와 결합시키는 것을 포함한다. L_2MX 는 2자리 리간드 L, L 및 X 내지 M의 거의 팔면체 배치를 가진다.

<64> 본 발명은 또한 유기 발광 장치에서 인광 에미터로서 화학식 L_2MX 의 화합물들의 사용에 관한 것이다. 예를 들면, OLED에서 에미터층을 형성하기 위해 CBP에서 (12 질량%의 레벨로) 도펀트로서 사용될 때 $L=(2\text{-페닐벤조티아졸})$, $X=\text{아세틸아세토네이트}$, $M=\text{Ir}$ (BTIr로서 약기됨)인 화합물은 12%의 양자 효율을 나타낸다. 참고로, 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐(CBP)의 화학식은 다음과 같다:



<65>

<66> 본 발명은 또한 유기 금속 착물 L_2MX 에 관한 것이며, 여기서, L 자체는 형광성이지만, 생성물 L_2MX 가 인광성이다. 그의 한가지 특정 예는 $L=\text{쿠마린-6}$ 인 경우이다.

<67> 본 발명은 또한 L_2M 에 비해 상대적인 L_2MX 착물의 컬러 조정을 허용하는 L 및 X의 적절한 선택에 관한 것이다. 예를 들면, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 및 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 모두는 510 nm의 λ_{max} 를 갖는 강한 녹색 발광을 제공한다 (ppy는 페닐 피리딘을 나타냄). 그러나, X 리간드가 아세틸아세톤 대신에 피콜린산으로부터 형성되는 경우, 약 15 nm의 작은 청색 천이가 존재한다.

<68> 본 발명은 또한 L_3M 착물에 비해 상대적으로 특정한 HOMO 레벨을 가짐으로써 발광 품질의 저하 없이 X 상에서 (또는 L 상에서) 캐리어들(홀 또는 전자들)이 트래핑될 수 있도록 하는 X를 선택하는 것에 관한 것이다. 이러한 방식으로, 인의 열악한 산화(또는 환원)에 기여할지도 모르는 캐리어들(홀 또는 전자들)이 방해받을 수 있다. 원격으로 트래핑되는 캐리어는 반대쪽 캐리어와 분자내로 용이하게 재조합되거나 또는 인접한 분자로부터 캐리어와 용이하게 재조합될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<69> A. 화학

<70> 본 발명은 유기 발광 다이오드의 에미터층 내의 호스트 페이즈 내로 도핑될 수 있는 화학식 L_2MX 의 특정 유기 금속 분자들의 합성 및 용도에 관한 것이다. 선택적으로, 화학식 L_2MX 의 분자들은 에미터층 내에서 증가된 농도로 또는 적절한 농도로 사용할 수 있다. 본 발명은 또한 화학식 L_2MX 의 분자를 포함하는 에미터층을 포함하는 유기 발광 장치에 관한 것으로, 여기서, L 및 X는 등가가 아닌 2자리 리간드이고, M은 금속, 바람직하게는 주기율표의 전이 금속들 중의 제3열로부터 선택하는 것이고, 가장 바람직하게는 Ir 또는 Pt이고, 팔면체 착물을 형성하고, 에미터층은 특정 파장에서 최대값 λ_{max} 을 갖는 방출을 생성한다.

<71> 도펀트

<72> 호스트 페이즈 내로 도핑되는 분자들에 대한 일반적인 화학식은 L_2MX 이고, 여기서, M은 팔면체 착물을 형성하는

전이 금속 이온이고, L은 2자리 리간드이고, X는 별개의 2자리 리간드이다.

<73> L의 예는 2-(1-나프틸)벤족사졸, (2-페닐벤족사졸), (2-페닐벤조티아졸), (2-페닐벤조티아졸), (7,8-벤조퀴놀린), 쿠마린, (티에닐피리딘), 페닐피리딘, 벤조티에닐피리딘, 3-메톡시-2-페닐피리딘, 티에닐피리딘 및 톨릴피리딘이다.

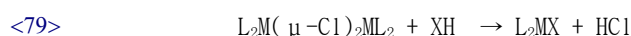
<74> X의 예는 아세틸아세토네이트("acac"), 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 살리실리덴, 피콜리네이트, 및 8-히드록시퀴놀리네이트이다.

<75> L 및 X의 추가의 예들은 도 39에 제공하였으며, L 및 X의 또다른 예들은 Comprehensive Coordination Chemistry, 2권, G. Wilkinson(편집국장), Pergamon Press, 특히 20.1장(715페이지에서 시작함)에서 M. Calligaris 및 L. Randaccio 및 20.4장(793페이지에서 시작함)에서 R.S. Vagg의 문헌에 밝혀져 있다.

<76> 화학식 L_2MX 의 분자들의 합성

<77> 반응식

<78> 화학식 L_2MX 의 화합물들은 하기 반응식에 따라 제조할 수 있다:



<80> 여기서, $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 는 2자리 리간드인 L 및 Ir 등의 금속 M과의 염화물 가교 다이머이고;

<81> XH는 가교 염화물과 반응하고 그리고 2자리 리간드 X를 도입하도록 작용하는 브론스테드 산이고, 여기서 XH는 예를 들면 아세틸아세톤, 헥사플루오로아세틸아세톤, 2-피콜린산 또는 N-메틸살리실아닐리드이다. L_2MX 는 2자리 리간드 L, L 및 X 내지 M의 거의 팔면체 배치를 가진다.

<82> 실시예

<83> $L_2Ir(\mu-Cl)_2IrL_2$ 착물은 하기 문헌의 공정에 의해 $IrCl_3 \cdot nH_2O$ 및 적절한 리간드로부터 제조하였다 (S. Sprouse, K.A. King, P.J. Spellane, R.J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653; 일반 참고 문헌으로서: G.A. Carlson 등, Inorg. Chem., 1993, 32, 4483; B. Schmid 등, Inorg. Chem., 1993, 33, 9; F. Garces 등; Inorg. Chem., 1988, 28, 3464; M.G. Colombo 등, Inorg. Chem., 1993, 32, 3088; A. Mamo 등, Inorg. Chem., 1997, 36, 5947; S. Serroni 등, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 9086; A.P. Wilde 등, J. Phys. Chem., 1991, 95, 629; J.H. van Diemen 등, Inorg. Chem., 1992, 31, 3518; M.G. Colombo 등, Inorg. Chem., 1994, 33, 545 참조)

<84> **Ir(3-MeOppy)₃**. $Ir(acac)_3$ (0.57g, 1.17 mmol) 및 3-메톡시-2-페닐피리딘 (1.3g, 7.02 mmol)을 글리세롤 30 ml 중에서 혼합하고 N_2 하에 24시간 동안 200°C까지 가열하였다. 생성된 혼합물을 1M HCl에 부가하였다. 침전물을 여과시켜 수집하고, 용출제로서 CH_2Cl_2 를 사용하여 컬럼 크로마토그래피시켜 정제하여 담황색 고상물로서 생성물 0.35 g (40%)을 얻었다. MS(EI): m/z(상대 강도) 745(M^+ , 100), 561(30), 372(35). 도 7의 발광 스펙트럼.

<85> **tpyIrsd**. 염화물 가교 다이머 $(tpyIrCl)_2$ (0.07g, 0.06 mmol), 살리실리덴 (0.022g, 0.16 mmol) 및 Na_2CO_3 (0.02g, 0.09mmol)을 1,2-디클로로에탄 10ml 및 에탄올 2ml 중에서 혼합하였다. 이 혼합물을 N_2 하에 6시간 동안 또는 어떠한 다이머도 TLC에 의해 나타나지 않을 때까지 환류시켰다. 이어서, 반응물을 냉각시키고, 용매를 증발시켰다. 과량의 살리실리덴을 진공 하에 서서히 가열함으로써 제거하였다. 잔류 고형물을 CH_2Cl_2 에 용해시키고, 불용성 무기 물질을 여과시켜 제거하였다. 여액을 농축시키고, 용출제로서 CH_2Cl_2 를 사용하여 컬럼 크로마토그래피시켜 담황색 고상물로서 생성물 0.07g(85%)을 얻었다. MS(EI): m/z(상대적 강도) 663(M^+ , 75), 529(100), 332(35). 발광 스펙트럼은 도 8에서와 같고, 양성자 NMR 스펙트럼은 도 9에서와 같다.

<86> **thpyIrsd**. 염화물 가교 다이머 $(thpyIrCl)_2$ 0.21g (0.19mmol)을 $(tpyIrCl)_2$ 와 동일한 방식으로 처리하였다. 수득율: 0.21g(84%). MS(EI): m/z(상대적 강도) 647(M^+ , 100), 513(30), 486(15), 434(20), 324(25). 발광 스펙트럼은 도 10에서와 같고, 양성자 NMR 스펙트럼은 도 11에서와 같다.

- <87> **btIrsd.** 염화물 가교 다이머 (btIrCl_2)₂ 0.05g(0.039mmol)을 (tpyIrCl_2)₂와 동일한 방식으로 처리하였다. 수득율: 0.05g(86%). MS(EI): m/z (상대적 강도) 747(M^+ , 100), 613(100), 476(30), 374(25), 286(32). 발광 스펙트럼은 도 12에서와 같고, 양성자 NMR 스펙트럼은 도 13에서와 같다.
- <88> **Ir(bq)₂(acac), BQIr.** 염화물 가교 다이머 ($\text{Ir(bq)}_2\text{Cl}_2$)₂ 0.091g (0.078mmol), 아세틸아세톤 0.021g 및 탄산나트륨 0.083g을 2-에톡시에탄올 10ml 중에서 혼합하였다. 이 혼합물을 N_2 하에 10시간 동안 또는 어떠한 다이머도 TLC에 의해 나타나지 않을 때까지 환류시켰다. 이어서, 반응물을 냉각시키고, 황색 침전물을 여과하였다. 생성물을 디클로로메탄을 사용하여 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물: 담황색 고상물(수득율 91%). ^1H NMR(360MHz, 아세톤- d_6), ppm: 8.93(d,2H), 8.47(d,2H), 7.78(m,4H), 7.15(d,2H), 6.87(d,2H), 6.21(d,2H), 5.70(s,1H), 1.63(s,6H), MS, e/z : 648(M^+ , 80%), 549(100%). 발광 스펙트럼은 도 14에서와 같고, 양성자 NMR 스펙트럼은 도 15에서와 같다.
- <89> **Ir(bq)₂(Facac), BQIrFA.** 염화물 가교 다이머 ($\text{Ir(bq)}_2\text{Cl}_2$)₂ 0.091g (0.078mmol), 헥사플루오로아세틸아세톤 0.025g 및 탄산나트륨 0.083g을 2-에톡시에탄올 10ml 중에서 혼합하였다. 이 혼합물을 N_2 하에 10시간 동안 또는 어떠한 다이머도 TLC에 의해 나타나지 않을 때까지 환류시켰다. 이어서, 반응물을 냉각시키고, 황색 침전물을 여과하였다. 생성물을 디클로로메탄을 사용하여 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물: 황색 고상물(수득율 69%). ^1H NMR(360MHz, 아세톤- d_6), ppm: 8.99(d,2H), 8.55(d,2H), 7.86(m,4H), 7.30(d,2H), 7.14(d,2H), 6.97(d,2H), 6.13(d,2H), 5.75(s,1H) MS, e/z : 684(M^+ , 59%), 549(100%). 발광 스펙트럼은 도 16에서와 같다.
- <90> **Ir(thpy)₂(acac), THPIr.** 염화물 가교 다이머 ($\text{Ir(thpy)}_2\text{Cl}_2$)₂ 0.082g (0.078mmol), 아세틸아세톤 0.025g 및 탄산나트륨 0.083g을 2-에톡시에탄올 10ml 중에서 혼합하였다. 이 혼합물을 N_2 하에 10시간 동안 또는 어떠한 다이머도 TLC에 의해 나타나지 않을 때까지 환류시켰다. 이어서, 반응물을 냉각시키고, 황색 침전물을 여과하였다. 생성물을 디클로로메탄을 사용하여 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물: 등황색 고상물(수득율 80%). ^1H NMR(360MHz, 아세톤- d_6), ppm: 8.34(d,2H), 7.79(m,2H), 7.58(d,2H), 7.21(d,2H), 7.15(d,2H), 6.07(d,2H), 5.28(s,1H), 1.70(s,6H). MS, e/z : 612(M^+ , 89%), 513(100%). 발광 스펙트럼은 도 17("THIr" 주목)에서와 같고, 양성자 NMR 스펙트럼은 도 18에서와 같다.
- <91> **Ir(ppy)₂(acac), PPIr.** 염화물 가교 다이머 ($\text{Ir(ppy)}_2\text{Cl}_2$)₂ 0.080g (0.078mmol), 아세틸아세톤 0.025g 및 탄산나트륨 0.083g을 2-에톡시에탄올 10ml 중에서 혼합하였다. 이 혼합물을 N_2 하에 10시간 동안 또는 어떠한 다이머도 TLC에 의해 나타나지 않을 때까지 환류시켰다. 이어서, 반응물을 냉각시키고, 황색 침전물을 여과하였다. 생성물을 디클로로메탄을 사용하여 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물: 황색 고상물(수득율 87%). ^1H NMR(360MHz, 아세톤- d_6), ppm: 8.54(d,2H), 8.06(d,2H), 7.92(m,2H), 7.81(d,2H), 7.35(d,2H), 6.78(m,2H), 6.69(m,2H), 6.20(d,2H), 5.12(s,1H), 1.62(s,6H). MS, e/z : 600(M^+ , 75%), 501(100%). 발광 스펙트럼은 도 19에서와 같고, 양성자 NMR 스펙트럼은 도 20에서와 같다.
- <92> **Ir(bthpy)₂(acac), BTPIr.** 염화물 가교 다이머 ($\text{Ir(bthpy)}_2\text{Cl}_2$)₂ 0.103g (0.078mmol), 아세틸아세톤 0.025g 및 탄산나트륨 0.083g을 2-에톡시에탄올 10ml 중에서 혼합하였다. 이 혼합물을 N_2 하에 10시간 동안 또는 어떠한 다이머도 TLC에 의해 나타나지 않을 때까지 환류시켰다. 이어서, 반응물을 냉각시키고, 황색 침전물을 여과하였다. 생성물을 디클로로메탄을 사용하여 플래쉬 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물: 황색 고상물(수득율 49%). MS, e/z : 712(M^+ , 66%), 613(100%). 발광 스펙트럼은 도 21에서와 같다.
- <93> **(Ir(ppy)₂Cl)₂:** 2-에톡시에탄올 30ml 중의 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 1.506g (5.030mmol) 및 2-(p-톨릴)피리딘 3.509g (20.74mmol)의 용액을 25시간 동안 환류시켰다. 황록색 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 생성물을 침전시키기 위해 1.0M HCl 20ml를 부가하였다. 혼합물을 여과하고 1.0M HCl 100ml에 이어 메탄올 50ml로 세척하고, 이어서 건조시켰다. 생성물 1.850g (65%)을 황색 분말로서 얻었다.

- <94> **(Ir(ppz)₂Cl)₂**: 2-에톡시에탄올 30ml 중의 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 1.904g (3.027mmol) 및 1-페닐피라졸 1.725g (11.96mmol)의 용액을 21시간 동안 환류시켰다. 회록색 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 생성물을 침전시키기 위해 1.0M HCl 20ml를 부가하였다. 혼합물을 여과하고 1.0M HCl 100ml에 이어 메탄올 50ml로 세척하고, 이어서 건조시켰다. 생성물 1.133g(73%)을 담회색 분말로써 얻었다.
- <95> **(Ir(C6)₂Cl)₂**: 2-에톡시에탄올 15ml 중의 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0.075g (0.251mmol) 및 쿠마린 C6 [3-(2-벤조티아졸릴)-7-(디에틸)쿠마린] (알드리치사 제품) 0.350g (1.00mmol)의 용액을 22시간 동안 환류시켰다. 암적색 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 생성물을 침전시키기 위해 1.0M HCl 20ml를 부가하였다. 혼합물을 여과하고 1.0M HCl 100ml에 이어 메탄올 50ml로 세척하였다. 생성물을 메탄올에 용해시키고, 메탄올을 사용하여 침전시켰다. 고상물을 여과하고 어떠한 녹색 방출물도 여액에서 관찰되지 않을 때까지 메탄올로 세척하였다. 생성물 0.0657g (28%)을 등황색 분말로써 얻었다.
- <96> **Ir(pty)₂acac(tpyIr)**: 1,2-디클로로에탄 60ml 중의 $[\text{Ir}(\text{pty})_2\text{Cl}]_2$ 1.705g (1.511mmol), 2,4-펜탄디온 3.013g (30.08mmol) 및 1.802g (17.04mmol)의 용액을 40시간 동안 환류시켰다. 황록색 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 용매를 감압하에 제거하였다. 생성물을 CH_2Cl_2 50ml에 용해시키고 셀라이트를 통해 여과시켰다. 용매를 감압하에 제거하여 등황색 결정의 생성물 1.696g (89%)을 얻었다. 발광 스펙트럼은 도 22에 주어졌다. 구조물의 x-선 회절 연구 결과는 도 23에 주어졌다. tpy("톨릴 피리딜")기의 질소 원자들이 트랜스 구조로 존재함을 알 수 있다. x-선 연구를 위해, 반사 회수는 4663회이고, R 인자는 5.4%였다.
- <97> **Ir(C6)₂acac(C6Ir)**: 2,4-펜탄디온 2방울 및 과량의 Na_2CO_3 를 CDCl_3 중의 $[\text{Ir}(\text{C6})_2\text{Cl}]_2$ 용액에 부가하였다. 시험관을 50℃에서 48시간 동안 가열하고 파스퇴르 피펫으로 셀라이트의 솟플러그를 통해 여과시켰다. 용매 및 과량의 2,4-펜탄디온을 감압하에 제거하여 등황색 고상물로서 생성물을 얻었다. C6의 발광은 도 24에 나타내고, C6Ir의 발광은 도 25에 나타냈다.
- <98> **Ir(ppz)₂피콜리네이트 (PZIr_p)**: CH_2Cl_2 15ml 중의 $[\text{Ir}(\text{ppz})_2\text{Cl}]_2$ 0.0545g (0.0530mmol) 및 피콜린산 0.0525g (0.426mmol)의 용액을 16시간 동안 환류시켰다. 담록색 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 용매를 감압하에 제거하였다. 생성된 고상물을 메탄올 10ml에 용해시키고 담록색 고상물이 용액으로부터 침전되었다. 상층액을 기울여 따라내고 고상물을 CH_2Cl_2 에 용해시키고 솟플러그의 실리카를 통해 여과시켰다. 용매를 감압하에 제거하여 담록색 결정의 생성물 0.0075g(12%)을 얻었다. 발광은 도 26에 나타낸다.
- <99> **2-(1-나프틸)벤족사졸, (BZO-Naph)**. 2-아미노페놀 11.06g (101mmol)을 폴리인산의 존재하에 1-나프토산 15.867g (92.2mmol)과 혼합하였다. 혼합물을 가열하고 240℃에서 N_2 하에 8시간 동안 교반시켰다. 혼합물을 100℃로 냉각시키고, 물을 부가하였다. 불용성 잔류물을 여과시켜 수집하고, 물로 세척하고, 이어서 과량의 10% Na_2CO_3 중에서 다시 슬러리시켰다. 알칼리 슬러리를 여과하고, 생성물을 물로 철저히 세척하고, 진공 하에 건조시켰다. 생성물을 진공 증류에 의해 정제하였다. BP 140℃/0.3mmHg. 수득율 4.8g (21%).
- <100> **테트라키스(2-(1-나프틸)벤족사졸², N')(μ-디클로로)다이리듐, ((Ir₂(BZO-Naph)₄Cl)₂)**. 삼염화이리듐 수화물 0.388g을 2-(1-나프틸)벤족사졸 1.2g (4.88mmol)와 합하고, 혼합물을 2-에톡시에탄올 30ml에 용해시키고 24시간 동안 환류시켰다. 용액을 실온으로 냉각시키고, 생성된 등황색 고상물을 원심분리관에서 수집하였다. 다이머를 원심 분리 4주기/재분산 주기에 걸쳐 메탄올로 세척하고, 이어서 클로로포름으로 세척하였다. 수득율 0.66g.
- <101> **비스(2-(1-나프틸)벤족사졸)아세틸아세토네이트, Ir(BZO-Naph)₂(acac), (BONIr)**. 염화물 가교 다이머($\text{Ir}_2(\text{BZO-Naph})_4\text{Cl}_2$) 0.66g (0.46mmol), 아세틸아세톤 0.185g 및 탄산나트륨 0.2g을 디클로로에탄 20ml 중에서 혼합하였다. 혼합물을 N_2 하에 60시간 동안 환류시켰다. 이어서, 반응물을 냉각시키고, 등황색/적색 침전물을 원심분리관에서 수집하였다. 생성물을 원심 분리 4주기/재분산 주기에 걸쳐 물/메탄올(1:1)혼합물 및 이어서 메탄올로 세척하였다. 등황색/적색 고상 생성물을 승화시켜 정제하였다. SP 250℃/2×10⁻⁵ torr. 수득율 0.57g (80%). 발광 스펙트럼을 도 27에 나타내고, 양성자 NMR 스펙트럼을 도 28에 나타냈다.
- <102> **비스(2-페닐벤조티아졸)이리듐 아세틸아세토네이트(BT₂Ir)**: 2,4-펜탄디온 9.8mmol (0.98g, 1.0ml)을 2-에톡시에탄올 120ml 중의 2-페닐벤조티아졸 이리듐 클로라이드 다이머 2.1mmol (2.7g)의 실온 용액에 부가하였다. 약

1g의 탄산나트륨을 부가하고, 혼합물을 오일조 내에서 수시간 동안 질소하에 환류될 때까지 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 등황색 침전물을 진공 여과시켰다. 여액을 농축시키고 보다 많은 생성물을 침전시키기 위해 메탄올을 부가하였다. 연속적인 여과 및 침전으로 75%의 수득율을 얻었다. 발광 스펙트럼은 도 29에 나타내고, 양성자 NMR 스펙트럼은 도 30에 나타낸다.

<103> **비스(2-페닐벤조옥사졸)이리듐 acac(B0Ir)**: 2,4-펜탄디온 9.8mmol (0.98g, 1.0ml)을 2-에톡시에탄올 120ml 중의 2-페닐벤조티아졸 이리듐 클로라이드 다이머 2.4mmol (3.0g)의 실온 용액에 부가하였다. 약 1g의 탄산나트륨을 부가하고, 혼합물을 오일조 내에서 철야(약 16시간) 질소하에 환류될 때까지 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 황색 침전물을 진공 여과시켰다. 여액을 농축시키고 보다 많은 생성물을 침전시키기 위해 메탄올을 부가하였다. 연속적인 여과 및 침전으로 60%의 수득율을 얻었다. 발광 스펙트럼은 도 31에 나타내고, 양성자 NMR 스펙트럼은 도 32에 나타낸다.

<104> **비스(2-페닐벤조티아졸)이리듐 (8-히드록시퀴놀레이트)(BTIrQ)**: 8-히드록시퀴놀린 4.7mmol (0.98g)을 2-에톡시에탄올 20ml 중의 2-페닐벤조티아졸 이리듐 클로라이드 다이머 0.14mmol (0.19g)의 실온 용액에 부가하였다. 약 700mg의 탄산나트륨을 부가하고, 혼합물을 오일조 내에서 철야(23시간) 질소하에 환류될 때까지 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 적색 침전물을 진공 여과시켰다. 여액을 농축시키고 보다 많은 생성물을 침전시키기 위해 메탄올을 부가하였다. 연속적인 여과 및 침전으로 57%의 수득율을 얻었다. 발광 스펙트럼은 도 33에 나타내고, 양성자 NMR 스펙트럼은 도 34에 나타낸다.

<105> **비스(2-페닐벤조티아졸)이리듐 피콜리네이트(BTIrP)**: 피콜린산 2.14mmol (0.26g)을 디클로로메탄 60ml 중의 2-페닐벤조티아졸 이리듐 클로라이드 다이머 0.80mmol (1.0g)의 실온 용액에 부가하였다. 혼합물을 오일조 내에서 8.5시간 동안 질소하에 환류될 때까지 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 황색 침전물을 진공 여과시켰다. 여액을 농축시키고 보다 많은 생성물을 침전시키기 위해 메탄올을 부가하였다. 연속적인 여과 및 침전으로 약 900mg의 불순물이 섞인 생성물을 얻었다. 발광 스펙트럼은 도 35에 나타낸다.

<106> **비스(2-페닐벤조옥사졸)이리듐 피콜리네이트(B0IrP)**: 피콜린산 0.52mmol (0.064g)을 디클로로메탄 20ml 중의 2-페닐벤조옥사졸 이리듐 클로라이드 다이머 0.14mmol (0.18g)의 실온 용액에 부가하였다. 혼합물을 오일조 내에서 철야(17.5시간) 질소하에 환류될 때까지 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 황색 침전물을 진공 여과시켰다. 침전물을 디클로로포름에 용해시키고, 바이알로 옮기고, 용매를 제거하였다. 발광 스펙트럼은 도 36에 나타낸다.

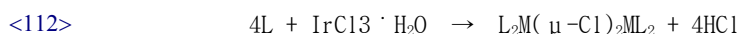
<107> btIr 착물에서 상이한 L'에 대한 비교 발광 스펙트럼은 도 37에 나타낸다.

<108> 선행 기술에 비교한 장점

<109> 본 발명의 합성법은 선행 기술에 비해 특정 장점을 갖는다. 화학식 PtL₃의 화합물은 분해 없이 승화될 수 없다. 화학식 IrL₃의 화합물을 얻는 것은 문제점을 가질 수 있다. 일부 리간드들은 Ir(acac)₃과 깨끗하게 반응하여 트리스 착물을 제공하지만, 본 발명자들이 연구한 리간드들의 절반 이상은 반응 중에 깨끗하게 반응하지 않는다.

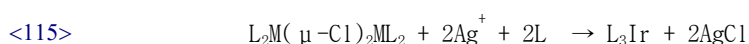


<111> 전형적으로 수득율은 30%이고, L=2-페닐피리딘, 벤조퀴놀린, 2-티에닐피리딘이다. Ir 착물에 대한 바람직한 경로는 염화물 가교 다이머 L₂M(μ-Cl)₂ML₂를 통해



<113> 를 경유하여 이루어질 수 있다.

<114> 본 발명자들이 연구한 리간드들중 10% 미만이 Ir 다이머를 깨끗하게 고수득율로 제공하는데 실패하였지만, 다이머의 트리스 착물 IrL₃로의 전환은 단지 몇몇 리간드에 대해서 문제점을 가진다.



<116> 본 발명자들은 인광 착물을 제조하는 것에 비해 훨씬 성과있는 접근법은 에미터를 생성하기 위해 염화물 가교 다이머를 사용해야 하는 것임을 발견하였다. 다이머 자체는 강하게 발광하지 않으며, 그 이유는 아마도 인접한 금속(예, 이리듐) 원자들에 의한 강한 자가 소광 때문이다. 본 발명자들은 염화물 리간드가 킬레이트화 리간드

로 대체되어 하기 화학식을 통해 안정한 팔면체 금속 착물을 제공할 수 있음을 발견하였다:

<117>



<118>

본 발명자들은 M=이리듐인 시스템에 대해 광범위하게 연구하였다. 생성된 이리듐 착물은 대부분의 경우에 1-3 마이크로초("μsec")의 수명으로 강하게 발광하였다. 그러한 수명은 인광을 나타낸다 (Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics 참조). 이들 물질에서 전이는 금속 리간드 전하 전이("MLCT")이다.

<119>

아래 상세한 고찰에서, 본 발명자들은 발광 스펙트럼 데이터 및 많은 상이한 착물들의 수명을 분석하였고, 그들 모두는 $L_2MX(M=Ir)$ 로 특성화될 수 있고, 여기서 L은 시클로금속화 (2자리) 리간드이고, X는 2자리 리간드이다. 거의 모든 경우에, 이들 착물에서 발광은 Ir과 L 리간드 사이의 MLCT 전이 또는 그 전이와 리간드내 전이의 혼합에 기초한다. 특정 예들을 아래 기재하였다. 이론적인 연구 및 분광학적 연구에 기초하여, 이들 착물은 금속 둘레에 팔면체 배위 결합을 갖는다 (예를 들면, L 리간드의 질소 헤테로사이클에 대해, Ir 팔면체에서 트랜스 배열이 존재한다).

<120>

특히, 도 1에서, 본 발명자들은 L_2IrX 에 대한 구조를 제공하였으며, 여기서 L=2-페닐피리딘이고 X=acac, 피콜리네이트(피콜린산으로부터), 살리실아닐리드 또는 8-히드록시퀴놀린이다.

<121>

면심 vs. 자오면 이성질체

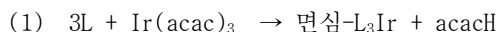
<122>

L_2IrX 을 제조하기 위한 합성 경로를 약간 벗어나면 화학식 L_3Ir 의 자오면 이성질체의 형성을 허용한다. 이전에 개시된 모든 L_3Ir 착물은 킬레이트 리간드의 면심 배열을 갖는다. 이에, 본 발명자들은 OLED에서 인광 물질로서 자오면 L_3Ir 착물의 형성 및 사용을 개시하였다. 2가지 구조를 도 2에 나타내었다.

<123>

면심 L_3Ir 이성질체는 식 1(아래)에 개시된 바와 같이 환류하는 글리세롤 내에서 L을 $Ir(acac)_3$ 와 반응시켜 제조하였다. L_3Ir 착물로의 바람직한 경로는 염화물 가교 다이머($L_2Ir(\mu-Cl)_2IrL_2$)를 통한 것이다. 식 2+3(아래). 식 3의 생성물은 $Ir(acac)_3$ 로부터 형성된 것과 동일한 면심 이성질체이다. 후자 제법의 이점은 면심 L_3Ir 의 양호한 수득율이다. 제3리간드가 염기 및 아세틸아세톤의 존재하에 다이머에 부가되는 경우(Ag^+ 없음), 양호한 수득율의 자오면 이성질체가 얻어진다. 자오면 이성질체는 용매를 배위시키는데 있어서 재결정, 환류에 따라 또는 승화에 따라 면심 이성질체로 전환되지 않는다. 이들 자오면 착물의 2가지 예는 mer-Irppy 및 mer-Irbq를 형성하는 것이지만 (도 3), 본 발명자들은 안정한 면심 L_3Ir 을 제공하는 임의의 리간드가 마찬가지로 자오면 형태로 제조될 수 있다고 믿는다.

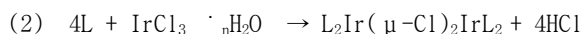
<124>



<125>

전형적으로 수득율은 30%, L=2-페닐피리딘, 벤조퀴놀린, 2-티에닐피리딘이다.

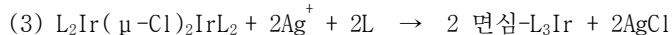
<126>



<127>

전형적으로 수득율은 >90%, L의 예에 대해 첨부된 스펙트럼 참조. (1)에서 작업한 모든 리간드에 대해 마찬가지로 작업.

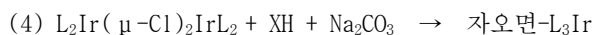
<128>



<129>

전형적으로 수득율은 30%, (1)에 대해 잘 작업한 동일한 리간드에 대해서만 작업.

<130>



<131>

전형적으로 수득율은 > 80%, XH=아세틸아세톤

<132>

놀랍게도, 자오면 이성질체들의 광물리학은 면심 형태와 상이하다. 이는 면심 이성질체에 비해 자오면 이성질체에서 현저한 적색 천이 및 확대를 보여주는, 이하 고찰된 스펙트럼의 상세한 설명에서 알 수 있다. 발광 라인들은 적색 대역이 면심 L_3Ir 의 특성에 부가되는 경우에 나타난다. 자오면 이성질체의 구조는 예를 들면 Ir 둘레의 리간드들 중 N 원자들의 배열에 관하여 L_2IrX 착물과 유사하다. 상세하게는, L=ppy 리간드에 대해, L 리간드 중 질소는 mer-Ir(ppy)₃에서 및 (ppy)₂Ir(acac) 모두에서 트랜스 위치에 있다. 더욱이, mer- L_3Ir 착물에

대한 L 리간드들 중 하나는 L_2IrX 착물의 X 리간드와 동일한 배위를 갖는다. 이점을 예시하기 위해, mer-Ir(ppy)₃ 모델을 도 4에서 (ppy)₂Ir(acac) 다음에 나타낸다. mer-Ir(ppy)₃의 ppy 리간드들 중 하나는 (ppy)₂Ir(acac)의 acac 리간드와 동일한 기하학으로 Ir 중심에 배위된다.

<133> 이들 L_3Ir 분자들 중의 HOMO 및 LUMO 에너지는 분명히 이성질체의 선택에 의한 영향을 받는다. 이들 에너지는 전류-전압 특성 및 이들 인광 물질로 제조한 OLED의 수명을 조절하는 데 매우 중요하다.

<134> 도 3에 나타난 2가지 이성질체의 합성법은 다음과 같다:

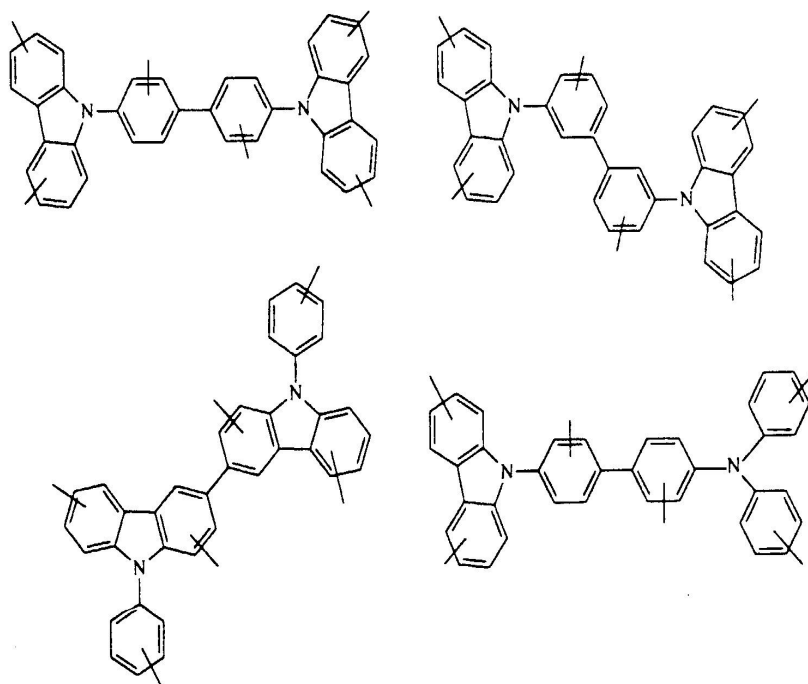
<135> 자오면 이성질체의 합성:

<136> **mer-Irbq:** [Ir(bq)₂Cl]₂ 다이머 91mg (0.078mmol), 7,8-벤조퀴놀린 35.8mg (0.2mmol), 아세틸아세톤 0.02ml (약 0.2mmol) 및 탄산나트륨 83mg (0.78mmol)을 2-에톡시에탄올(수용한 대로 사용함) 12ml 중에서 14시간 동안 불활성 분위기에서 가열하였다. 냉각됨에 따라 황색-등황색 침전물이 형성되고 이를 여과 및 플래쉬 크로마토그래피(실리카겔, CH₂Cl₂)로 분리시켰다. 수득율 72%. ¹H NMR (360MHz, 디클로로메탄-d₂) ppm: 8.31(q, 1H), 8.18(q, 1H), 8.12(q, 1H), 8.03(m, 2H), 7.82(m, 3H), 7.59(m, 2H), 7.47(m, 2H), 7.40(d, 1H), 7.17(m, 9H), 5.81(d, 1H), 6.57(d, 1H). MS, e/z⁺ 727(100%, M⁺), NMR 스펙트럼은 도 38에 나타낸다.

<137> **mer-Ir(tpy)₃:** 2-에톡시에탄올 30ml 중의 IrCl₃·xH₂O 0.301g (1.01mmol), 2-(p-톨릴)피리딘 1.027g (6.069mmol), 2,4-펜타디온 0.208g (2.08mmol) 및 Na₂CO₃ 0.350g (3.30mmol)의 용액을 65시간 동안 환류시켰다. 황록색 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 생성물을 침전시키기 위해 1.0M HCl 20ml를 부가하였다. 혼합물을 여과시키고 1.0M HCl 100ml에 이어 메탄올 50ml로 세척한 후 건조시키고 고상물을 CH₂Cl₂에 용해시키고, 숏플러그 실리카를 통해 여과시켰다. 용매를 감압하에 제거하여 황색-등황색 분말로서 생성물 0.265g (38%)을 얻었다.

<138> 잠재적인 호스트 분자

<139> 본 발명은 호스트 위상에 상기 도펀트를 사용하는 것에 관한 것이다. 이러한 호스트 위상은 카르바졸 모이어티를 포함하는 분자로 구성될 수 있다. 본 발명의 범위에 속하는 분자들은 하기 화학식들에 포함된다:

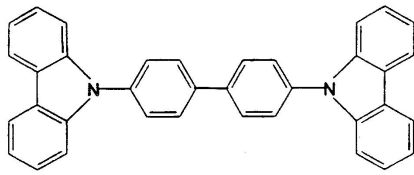


<140>

<141> [라인 세그먼트는 고리로 나타낸 임의의 유효 탄소 원자 또는 원자들에서 알킬 또는 아릴기에 의해 가능한 치환을 나타낸다.]

<142> 카르바졸 작용기를 갖는 추가의 바람직한 분자들은 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐(CBP)이고, 하기 화학식을 갖는

다:



<143>

<144>

장치에서의 용도

<145>

본 발명자들이 사용하려고 선택한 장치 구조는 표준 진공 증착된 것과 매우 유사하다. 개관으로서, 홀 수송층 ("HTL")은 먼저 ITO(인듐 산화주석) 코팅된 유리 기판 상으로 증착된다. 12% 양자 효율을 내는 장치에 대해, HTL은 30 nm (300Å)의 NPD로 구성되어 있다. NPD 상으로 호스트 매트릭스로 도핑된 유기 금속의 NPD 박막은 에미터층을 형성하기 위해 증착된다. 예에서, 에미터층은 비스(2-페닐벤조티아졸)이리듐 아세틸아세토네이트 ("BTIr"이라 칭함)의 12 중량%인 CBP였고; 층 두께는 30 nm (300Å)였다. 차단층은 에미터층 상으로 증착된다. 차단층은 바소쿠프로인(bathocuproin, "BCP")으로 구성되어 있고, 그 두께는 20 nm (200Å)였다. 전자 수송층은 차단층 상으로 증착된다. 전자 수송층은 20nm 두께의 Alq₃로 구성되었다. 이 장치는 전자 수송층 상으로 Mg-Ag 전극을 증착시킴으로써 완성되었다. 이것의 두께는 100 nm였다. 모든 증착 공정은 5×10^{-5} Torr 미만의 진공에서 수행하였다. 장치는 포장 없이 공기 중에서 시험하였다.

<146>

캐소드와 아노드 사이에 전압을 인가할 때, ITO로부터 NPD로 홀이 주입되고 NPD 층에 의해 수송되는 한편, 전자들은 MgAg로부터 Alq로 주입되고 Alq 및 BCP를 통해 수송되었다. 이어서, 홀 및 전자들은 EML로 주입되고, 캐리어 재조합이 CBP에서 발생하고, 여기된 상태가 형성되고, BTIr로의 에너지 전이가 발생하고, 마지막으로 BTIr 분자들이 여기되고, 방사적으로 붕괴되었다.

<147>

도 5에 예시된 바와 같이, 이 장치의 양자 효율은 약 0.01 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 12%였다.

<148>

적절한 용어는 다음과 같다:

<149>

ITO는 아노드으로서 기능하는 인듐 산화주석의 투명한 도전성 위상이다. ITO는 광대역 반도체를 도핑함으로써 형성되는 축퇴성 반도체이다. ITO의 캐리어 농도는 $10^{19} / \text{cm}^3$ 을 초과한다.

<150>

BCP는 엑시톤 차단층 및 전자 수송층이다.

<151>

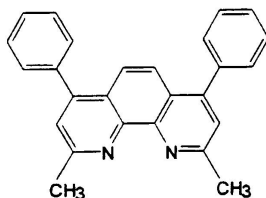
Alq₃: 엑시톤 주입층.

<152>

기타 홀 수송층 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, TPD, 홀 수송층이 사용될 수 있다.

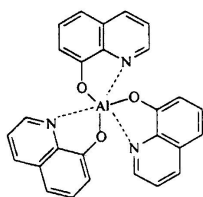
<153>

BCP는 전자 수송층으로서 및 엑시톤 차단층으로서 기능하고, 이 층은 약 10 nm (100Å)의 두께를 갖는다. BCP는 하기 화학식을 갖는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페닐안트라솔린 (바소쿠프로인이라 칭하기도 함)이다.



<154>

<155> 전자 주입/전자 수송층으로서 기능하는 Alq^3 는 하기 화학식을 갖는다:



<156>
<157> 일반적으로, 도핑 레벨은 최적 도핑 레벨을 확립하기 위해 변화한다.

<158> 인광성 착물로의 형광성 리간드의 혼입

<159> 상기한 바와 같이, 형광 물질은 장치 내에서 에미터로서 특정 장점을 갖는다. L_2MX (예를 들면, $M=Ir$) 착물을 제조하는데 사용되는 L 리간드가 큰 형광 양자 효율을 갖는 경우, 리간드의 삼중 상태 내외로 가로질러 시스템 내로 효율적으로 Ir 금속을 결합시키는 강한 스핀 궤도를 사용할 수 있다. 그 개념은 Ir이 L 리간드를 효율적인 인광 중심으로 만든다는 것이다. 이러한 접근법을 사용함으로써 임의의 형광 염료를 취할 수 있고 그로부터 효율적인 인광 분자를 제조할 수 있다 (즉, L은 형광성이지만 $L_2MX(M=Ir)$ 는 인광성).

<160> 일 실시예로서, 본 발명자들은 L_2IrX (여기서, L-쿠마린이고 $X=acac$ 임)를 제조하였다. 이것을 쿠마린-6["C6Ir"]이라 칭한다. 이 착물은 강력한 등황색 발광을 제공하는 반면, 쿠마린 자체는 녹색을 발광한다. 쿠마린 및 C6Ir 스펙트럼 모두는 도면에 나타났다.

<161> 다른 형광 염료들은 유사한 스펙트럼 천이를 나타낼 것으로 기대된다. 염료 레이저 및 기타 용도를 위해 개발된 형광 염료들의 수는 꽤 많기 때문에, 이러한 접근법은 광범위한 범위의 인광 물질을 유도할 수 있을 것으로 기대된다.

<162> 5원 또는 6원 메탈로사이클을 제조하기 위해 금속(예를 들면)으로 금속화될 수 있도록 적절한 기능성을 갖는 형광 염료가 필요하다. 본 발명자들이 오늘날까지 연구해온 모든 L 리간드는, 어느 것이나 Ir과 반응함에 따라 5원 고리를 형성할 수 있도록, 리간드 내에 sp^2 혼성 탄소 및 헤테로시클릭 N 원자를 갖는다.

<163> X 또는 L 리간드에서 트래핑된 캐리어

<164> 홀 또는 전자를 포함하는 잠재적인 분해 반응은 에미터 층에서 발생할 수 있다. 결과의 산화 또는 환원은 에미터를 변경시킬 수 있고, 성능을 저하시킬 수 있다. 인 도핑된 OLED를 위한 최대 효율을 얻기 위해, 바람직하지 못한 산화 또는 환원 반응을 유도하는 홀 또는 전자를 조절하는 것이 중요하다. 이를 수행하는 한가지 방식은 인광 도펀트에서 캐리어(홀 또는 전자)를 트래핑하는 것이다. 인광에 책임있는 원자들 또는 리간드들로부터 원격 위치에서 캐리어를 트래핑하는 것이 유리할 수 있다. 그에 따라 원격으로 트래핑되는 캐리어는 반대쪽 캐리어와 분자내로 또는 인접한 분자로부터의 캐리어와 용이하게 재조합될 수 있다.

<165> 홀을 트래핑하도록 설계된 인의 일 예는 도 6에 나타난다. 살리실아닐리드기 상의 디아릴아민기는 Ir 착물(전기화학적 측정치에 기초함)의 그것 이상의 200-300 mV의 HOMO 레벨을 가질 것으로 기대되고, 아민기에서 배타적으로 트래핑되는 홀을 유도한다. 홀은 아민에서 용이하게 트래핑될 것이지만, 이러한 분자로부터의 발광은 MLCT로부터 나올 것이고 리간드내 전이는 Ir(페닐피리딘)시스템으로부터 유래할 것이다. 이 분자상에 트래핑된 전자는 피리딘 리간드들 중의 하나에 존재하기 쉽다. 분자내 재조합은 대부분 Ir(페닐피리딘) 시스템에서 엑시톤의 형성을 유도할 것이다. 트래핑 사이트는 전형적으로 발광 공정에 널리 포함되지 않는 X 리간드 상에 있기 때문에, 트래핑 사이트의 존재는 착물에 대한 발광 에너지에 크게 영향을 미치지 않을 것이다. 전자 캐리어들이 L_2Ir 시스템에 대해 원격으로 트래핑되는 관련 분자들이 설계될 수 있다.

<166> 컬러 조정(tuning)

<167> IrL_3 시스템에서 발견되는 것과 같이, 발광 컬러는 L 리간드에 의해 강한 영향을 받게 된다. 이는 MLCT 또는 리간드내 전이를 포함하는 발광과 일치한다. 트리스 착물 (즉, IrL_3) 및 L_2IrX 착물 모두를 제조할 수 있는 모든 경우에, 발광 스펙트럼들은 매우 유사하다. 예를 들면, $Ir(ppy)_3$ 및 $(ppy)_2Ir(acac)$ (약어=PPIr)은 510 nm

의 λ_{\max} 를 갖는 강한 녹색 발광을 제공한다. $\text{Ir}(\text{BQ})_3$ 및 $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ 을 이들의 $\text{L}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 유도체에 비교한 바 유사한 경향이 나타나고 있고, 즉, 몇몇 경우에, 2가지 착물들 사이의 발광에 어떠한 현저한 차이도 나타나지 않는다.

<168> 그러나, 다른 경우에, X 리간드의 선택은 발광 에너지 및 효율 모드에 영향을 미친다. Acac 및 살리실아닐리드 L_2IrX 착물은 매우 유사한 스펙트럼을 제공한다. 우리가 지금까지 제조해온 피콜린산 유도체들은 동일한 리간드의 acac 및 살리실아닐리드 착물에 대해 상대적인 이들의 발광 스펙트럼에서 작은 청색 천이(15nm)를 나타낸다. 이는 BTIr , BTIr_{sd} 및 BTIr_{pic} 에 대한 스펙트럼에서 나타날 수 있다. 이들 3가지 착물 모두에서, 본 발명자들은 발광이 주로 MLCT 및 인트라-L 전이로부터 이루어지고, 피콜린산 리간드들은 금속 궤도의 에너지를 변화시키고 따라서 MLCT 대역에 영향을 미치는 것으로 기대된다.

<169> 그의 삼중 상태 레벨이 " L_2Ir " 프레임워크보다 에너지가 더 낮아지는 X 리간드가 사용되는 경우, X 리간드로부터의 발광이 관찰될 수 있다. 이는 BTIrQ 착물에 대한 경우이다. 이러한 착물에서, 발광 강도는 매우 약하고, 650nm에 중심이 있다. 이러한 경우의 발광은 Q에 기초한 전이로부터 거의 완전히 존재한다. 중금속 퀴놀레이트 (예, IrQ_3 또는 PtQ_2)에 대한 인광 스펙트럼은 650 nm에 중심이 있다. 착물들 자체는 0.01%의 매우 낮은 효율로 발광한다. L_2IrQ 물질의 에너지 및 효율 모두는 "X"에 기초한 발광과 일치한다. X 리간드 또는 " IrX " 시스템을 형성하는 발광이 효율적인 경우, 이것은 양호한 적색 에미터를 가질 수 있다. 본 명세서에 열거된 모든 실시예들은 강한 "L" 에미터이지만, 이는 우수한 인광 물질이 "X"에 기초한 발광으로 형성되는 것을 방해하지 못한다.

<170> X 리간드의 잘못된 선택은 L_2IrX 착물로부터 발광을 여러 가지로 방해할 수 있다. 헥사플루오로-acac 및 디페닐-acac 착물 모두는 X 리간드가 L_2IrX 착물인 한 사용될 때 어떠한 방출도 없거나 매우 약한 발광을 제공한다. 그 이유는 그와 같이 강한 발광을 저지하는 이들 리간드가 모두 투명하지 않고, 이들 리간드들 중의 하나는 acac보다 많은 전자를 회수하고 나머지는 보다 많은 전자를 제공하기 때문이다. 본 발명자들은 도면에서 BQIrFA 에 대한 스펙트럼을 제공하였다. 이러한 착물에 대한 발광 스펙트럼은 헥사플루오로acac 리간드의 전자 회수 특성보다 훨씬 더 강한 특성을 가질 것으로 기대되는 바와 같이 BQIr 로부터 약간 천이된다. BQIrFA 로부터 발광 강도는 BQIr 보다 약한 크기의 적어도 2배이다. 본 발명자들은 이러한 심각한 소광 문제로 인해 이들 리간드의 착물을 조사하지 않았다.

<171> 기타 분자 설명

<172> CBP는 본 명세서에 개시된 장치에 사용하였다. 본 발명은 OLED의 홀 수송층에서 작업하는 통상의 기술을 가진 자들에게 공지된 다른 홀-수송 분자들로 작업할 수 있다.

<173> 보다 상세하게는, 본 발명은 카르바졸 작용성 또는 유사한 아릴 아민 작용성을 포함하는 다른 분자들로 작업할 것이다.

<174> 장치의 용도

<175> 본 발명의 OLED는 OLED로 구성된 임의의 유형의 장치, 예를 들면 대형 디스플레이, 이동수단, 컴퓨터, 텔레비전, 프린터, 대면적 벽, 극장 또는 스타디움 스크린, 빌보드 또는 표지판에 도입되는 OLED에 실질적으로 사용될 수 있다.

<176> 본 명세서에 개시된 본 발명은 동시 계류중인 아래 출원들과 관련하여 사용될 수 있다: "High Reliability, High Efficiency, Intefratable Organic Light Emitting Devieces and Methods of Producing Same," 제 08/774,119호(1996년 12월 23일자로 출원됨); "Novel Materials for Multicolor Light Emitting Diodes", 제 08/850,264호(1997년 5월 2일자로 출원됨); "Electron Transporting and Light Emitting Layers Based on Organic Free Radicals", 제08/774,120호(1996년 12월 23일자로 출원됨)(1998년 9월 22일자로 미합중국 특허 제US5,811,833호로 등록됨); "Multicolor Display Devices", 제08/772,333호(1996년 12월 23일자로 출원됨); "Red-Emitting Organic Light Emitting Devices(OLED)", 제08/774,087호(1996년 12월 23일자로 출원됨)(허여됨); "Driving Circuit For Stacked Organic Light Emitting Devices", 제08/792,050호(1997년 2월 3일자로 출원됨)(1998년 5월 26일자로 미합중국 특허 제US5,757,139호로 등록됨); "High Efficiency Organic Light Emitting Device Structures", 제08/772,332호(1996년 12월 23일자로 출원됨)(1998년 11월 10일자로 제US5,834,893호로 등록됨); "Vacuum Deposited, Non-Polymeric Felxible Organic Light Emitting

Devices", 제08/789,319호(1997년 1월 23일자로 출원됨)(1998년 12월 1일자로 제US5,884,363호로 등록됨); "Displays Having Mesa Pixel Configuration", 제08/794,595호(1997년 2월 3일자로 출원됨); "Stacked Organic Light Emitting Devices", 제08/792,046호(1997년 2월 3일자로 출원됨)(1999년 6월 29일자로 제US5,917,280호로 등록됨); "High Contrast Transparent Organic Light Emitting Devices", 제08/792,046호(1997년 2월 3일자로 출원됨); "High Contrast Transparent Organic Light Emitting Device Display", 제08/821,380호(1997년 3월 20일자로 출원됨); "Organic Light Emitting Devices Containing A Metal Complex of 5-Hydroxy-Quinoxaline as A Host Material", 제08/838,099호(1997년 4월 15일자로 출원됨)(1999년 1월 19일자로 제US5,861,219호로 등록됨); "Light Emitting Devices Having High Brightness", 제08/844,353호(1997년 4월 18일자로 출원됨); "Organic Semiconductor Laser", 제08/859,468호(1997년 5월 19일자로 출원됨); "Saturated Full Color Stacked Organic Light Emitting Devices", 제08/858,994호(1997년 5월 20일자로 출원됨)(1999년 8월 3일자로 제US5,932,895호로 등록됨); "Plasma Treatment of Conductive Layers", 제PCT/US97/10252호(1997년 6월 12일자로 출원됨); "Novel Materials for Multicolor Light Emitting Diodes", 제08/814,976호(1997년 3월 11일자로 출원됨); "Novel Materials for Multicolor Light Emitting Diodes", 제08/771,815호(1996년 12월 23일자로 출원됨); "Patterning of Thin Films for the Fabrication of Organic Multi-color Displays", 제PCT/US97/10289호(1997년 6월 12일자로 출원됨); 및 "Double Heterostructure Infrared and Vertical Cavity Surface Emitting Organic Lasers", 제PCT/US98/09480호(1998년 5월 8일자로 출원됨); 1999년 2월 23일자로 등록된 제US5,874,803호; 1998년 1월 13일자로 등록된 제US5,707,745호; 1997년 12월 30일자로 등록된 제US5,703,436호; 1998년 5월 26일자로 등록된 제US5,757,026호. 이들 각각의 동시 계류중인 출원 또는 특허를 참고 문헌으로서 본 명세서에 인용하였다.

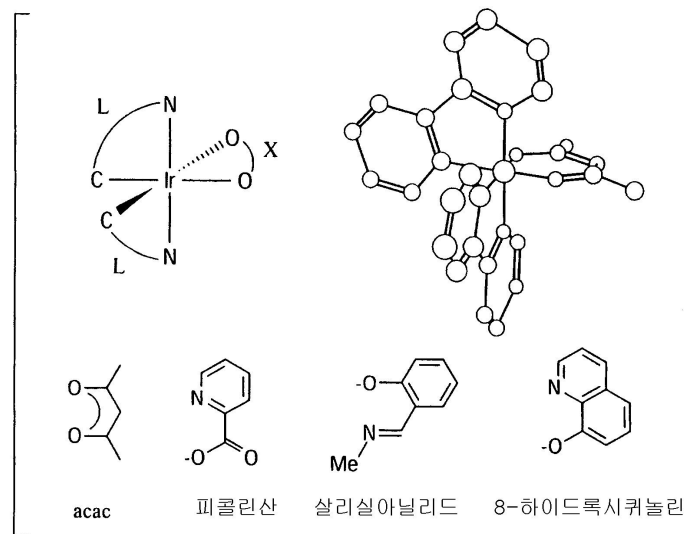
도면의 간단한 설명

- <177> 도 1. PPIr에 대해 기대되는 구조에 따라 L_2IrX 착물의 기대되는 구조. 또한 이들 착물에 대해 사용된 X 리간드의 4가지 예들을 나타낸다. 도시된 구조는 acac 유도체에 대한 것이다. 나머지 X 타입 리간드에 대해, O-O 리간드는 N-O 리간드로 대체될 수 있다.
- <178> 도 2. L_3M 의 면심 이성질체 및 자오면 이성질체의 비교.
- <179> 도 3. 개시된 mer 이성질체들의 분자식: mer-Ir(ppy)₃ 및 mer-Ir(bq)₃. PPY(또는 ppy)는 페닐 피리딜을 나타내고, BQ(또는 bq)는 7.8-벤조퀴놀린을 나타냄.
- <180> 도 4. mer-Ir(ppy)₃ 및 (ppy)₂Ir(acac)의 모델.
- <181> 도 5. (a) CBP 중의 "BTIr" 12 질량%에 대한 전기발광 장치 데이터 (양자 효율 대 전류 밀도). BTIr은 비스(2-페닐벤조티아졸)이리듐 아세틸아세토네이트를 의미한다. (b) 장치로부터의 방출 스펙트럼
- <182> 도 6. 홀을 트래핑하는 대표적인 분자.
- <183> 도 7. Ir(3-MeOppy)₃의 발광 스펙트럼.
- <184> 도 8. tpyIrsd의 발광 스펙트럼.
- <185> 도 9. tpyIrsd(=typIrsd)의 양성자 NMR 스펙트럼.
- <186> 도 10. thpyIrsd의 발광 스펙트럼.
- <187> 도 11. thpyIrsd의 양성자 NMR 스펙트럼.
- <188> 도 12. btIrsd의 발광 스펙트럼.
- <189> 도 13. btIrsd의 양성자 NMR.
- <190> 도 14. BQIr의 발광 스펙트럼.
- <191> 도 15. BQIr의 양성자 NMR.
- <192> 도 16. BQIrFA의 발광 스펙트럼.
- <193> 도 17. THIr(=thpy; THPIr)의 발광 스펙트럼.

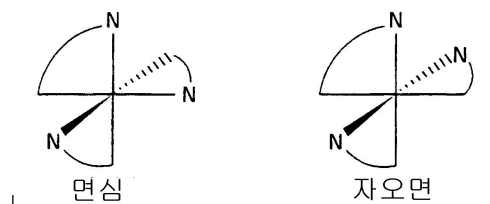
- <194> 도 18. THPIr의 양성자 NMR 스펙트럼.
- <195> 도 19. PPIr의 발광 스펙트럼.
- <196> 도 20. PPIr의 양성자 NMR 스펙트럼.
- <197> 도 21. BTHPIr(=BTPIr)의 발광 스펙트럼.
- <198> 도 22. tpyIr의 발광 스펙트럼.
- <199> 도 23. 질소의 트랜스 배열을 나타내는 tpyIr의 결정 구조.
- <200> 도 24. C6의 발광 스펙트럼.
- <201> 도 25. C6Ir의 발광 스펙트럼.
- <202> 도 26. PZIrP의 발광 스펙트럼.
- <203> 도 27. BONIr의 발광 스펙트럼.
- <204> 도 28. BONIr의 양성자 NMR.
- <205> 도 29. BTIr의 발광 스펙트럼.
- <206> 도 30. BTIr의 양성자 NMR.
- <207> 도 31. BOIr의 발광 스펙트럼.
- <208> 도 32. BOIr의 양성자 NMR.
- <209> 도 33. BTIrQ의 발광 스펙트럼.
- <210> 도 34. BTIrQ의 양성자 NMR.
- <211> 도 35. BTIrP의 발광 스펙트럼.
- <212> 도 36. BOIrP의 발광 스펙트럼.
- <213> 도 37. 상이한 리간드를 갖는 btIr 타입 착물의 발광.
- <214> 도 38. mer-Irbq의 양성자 NMR.
- <215> 도 39. L_2MX 화합물에 대한 다른 적절한 L 및 X 리간드
- <216> 도 40. LL'L'M 화합물의 실시예

도면

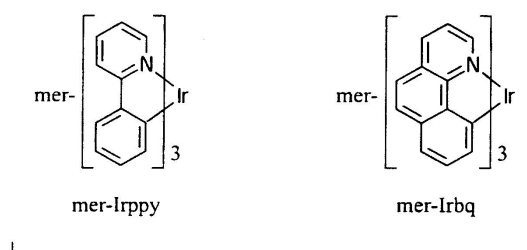
도면1



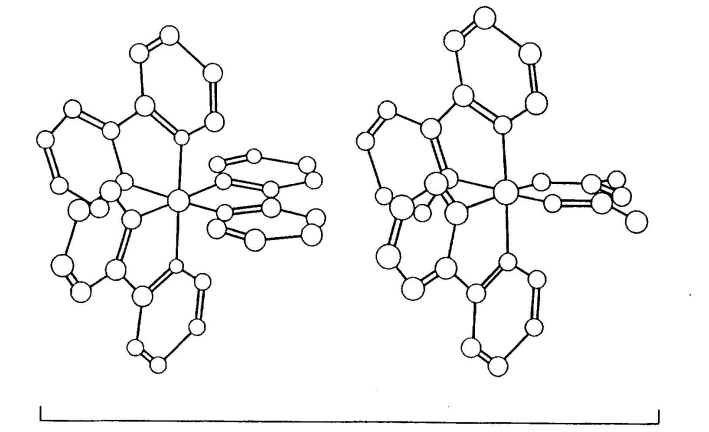
도면2



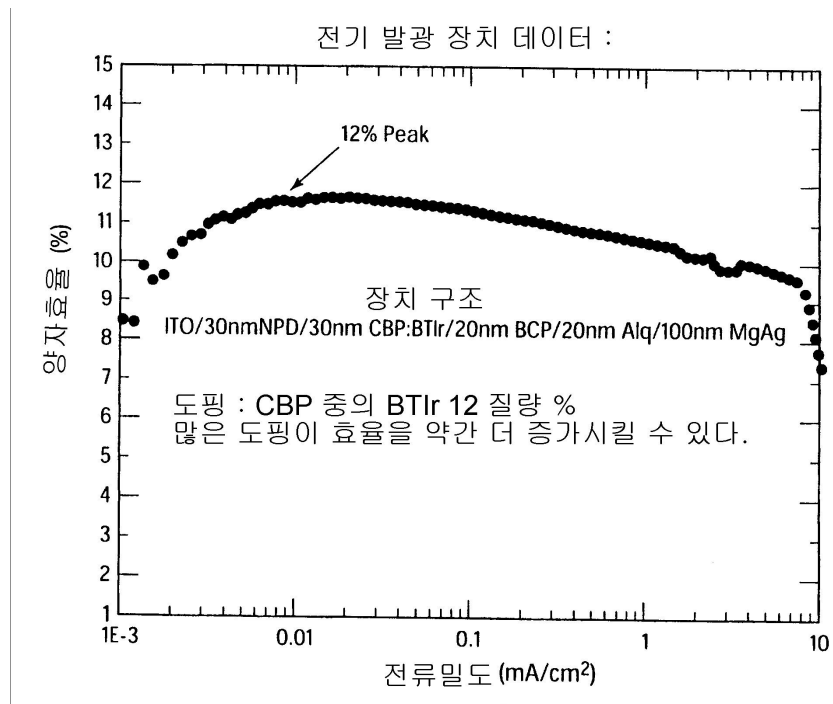
도면3



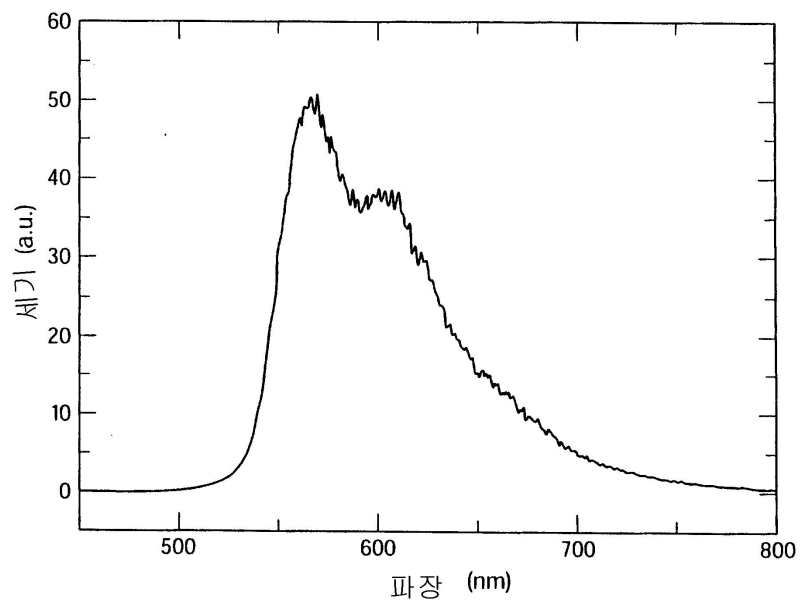
도면4



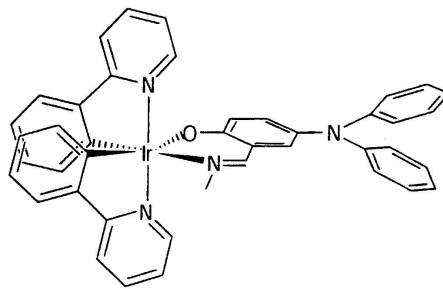
도면5a



도면5b

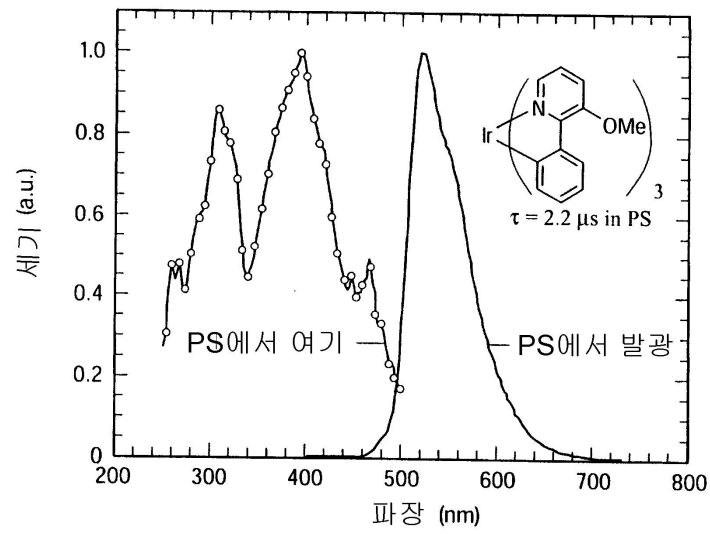


도면6



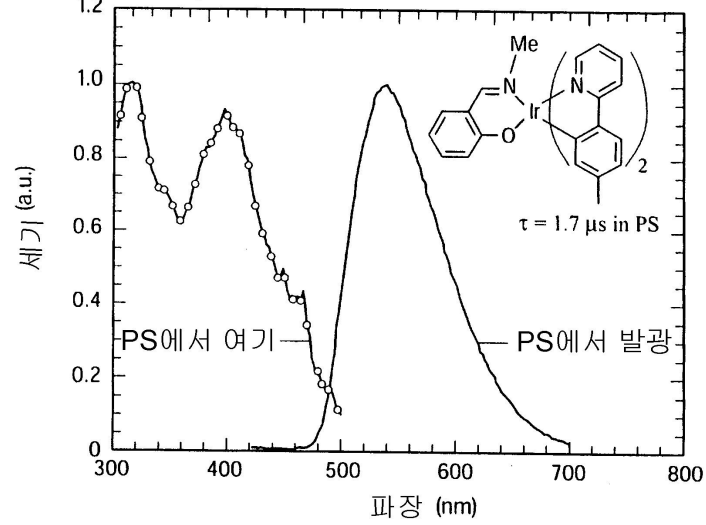
도면7

이리듐(III)트리스(3-메톡실-2-페닐피리딘)**Ir(3-MeOppy)₃**

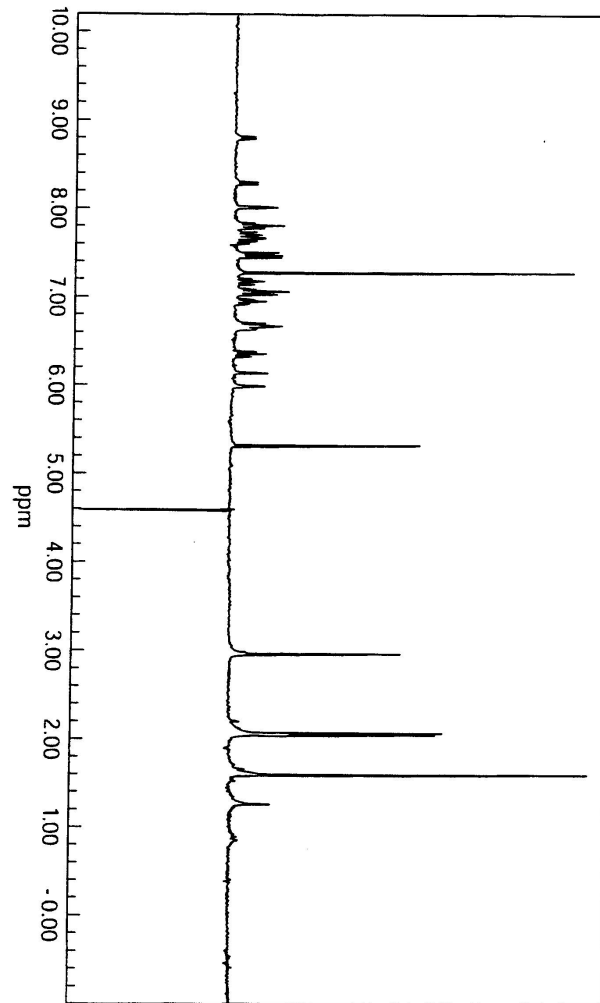


도면8

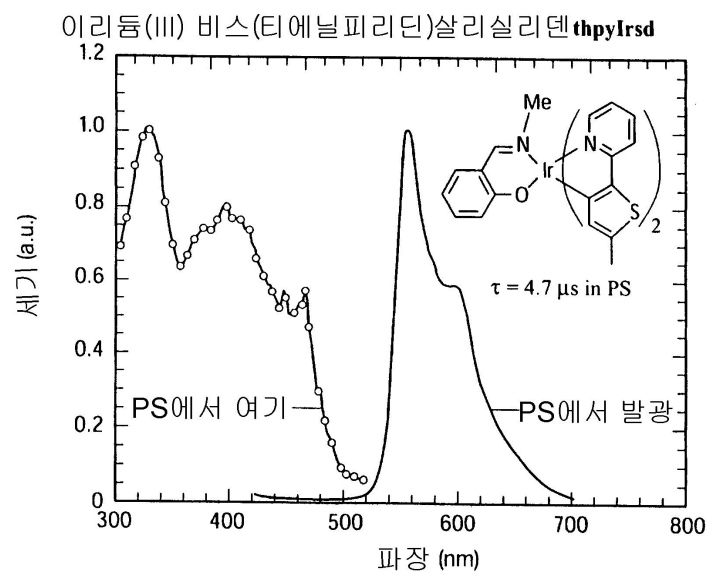
이리듐(III)비스(톨릴피리딘)살리실리덴 **tpylrdsd**



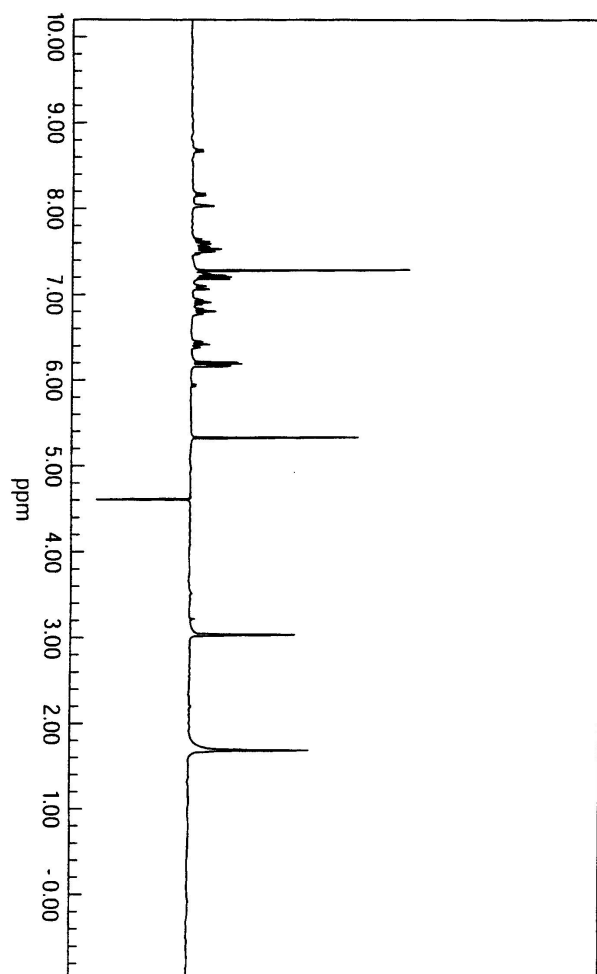
도면9



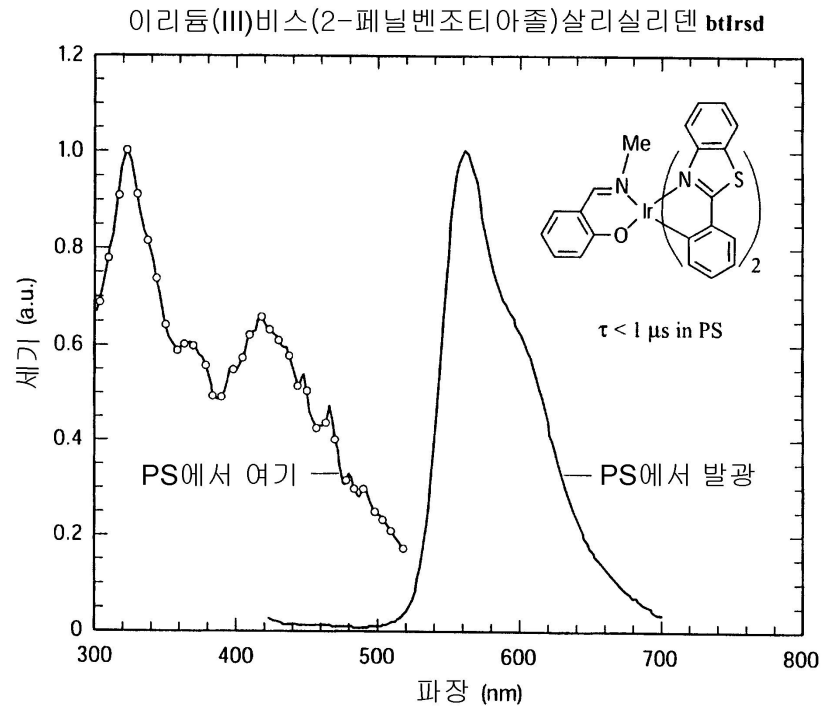
도면10



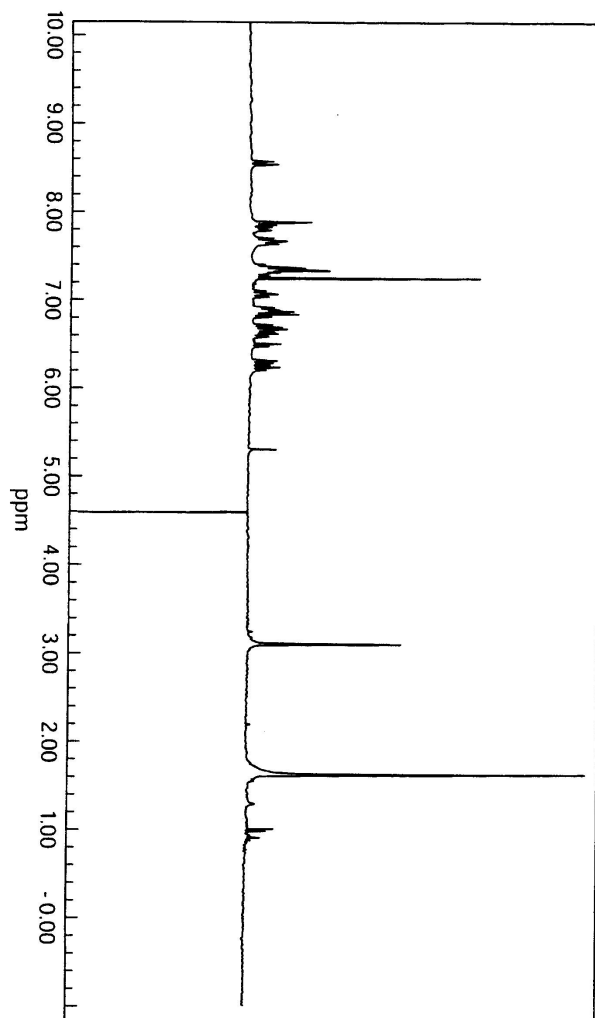
도면11



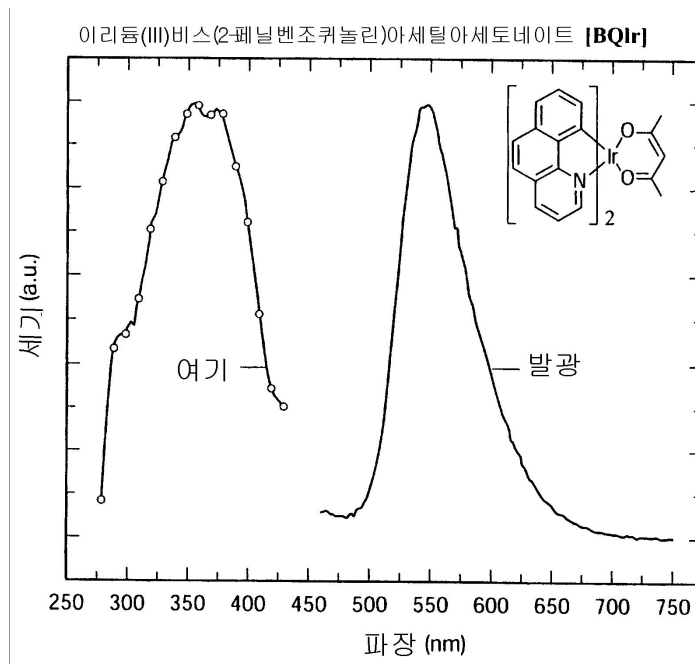
도면12



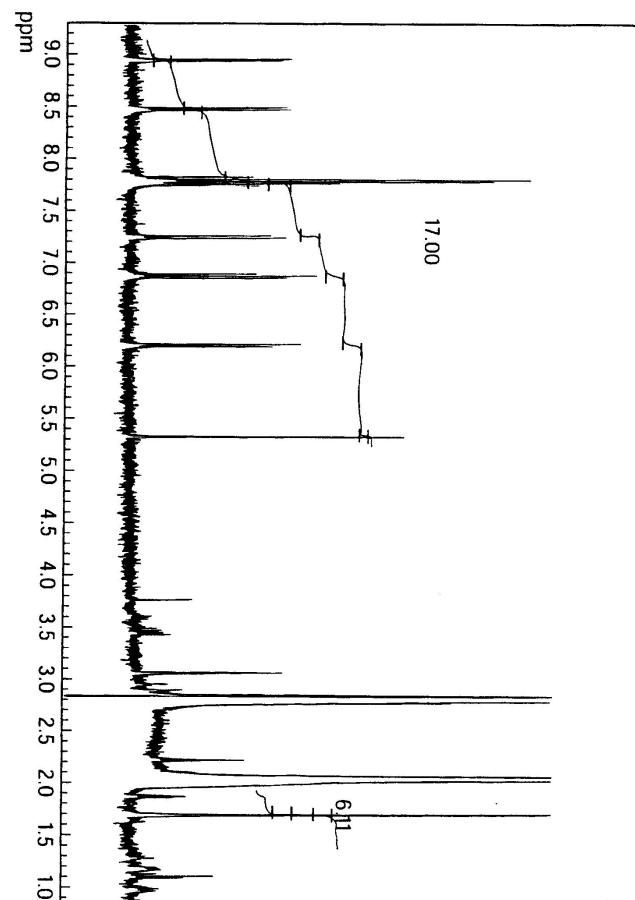
도면13



도면14

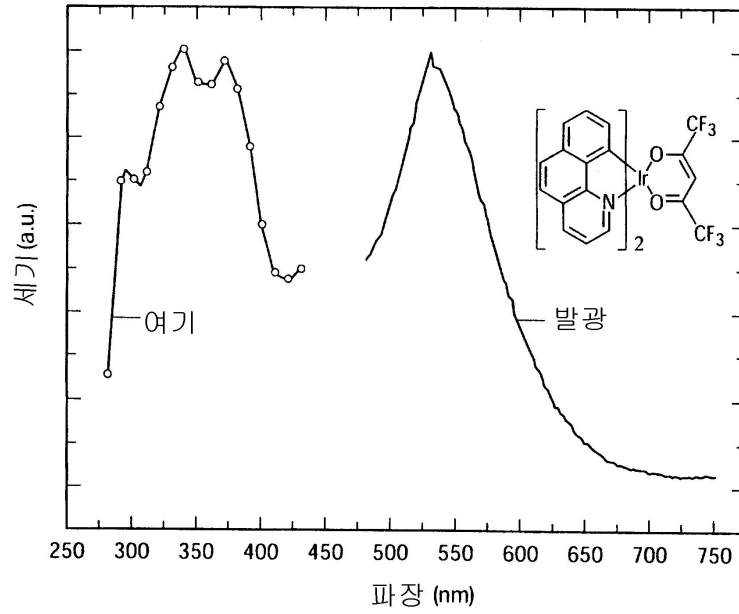


도면15



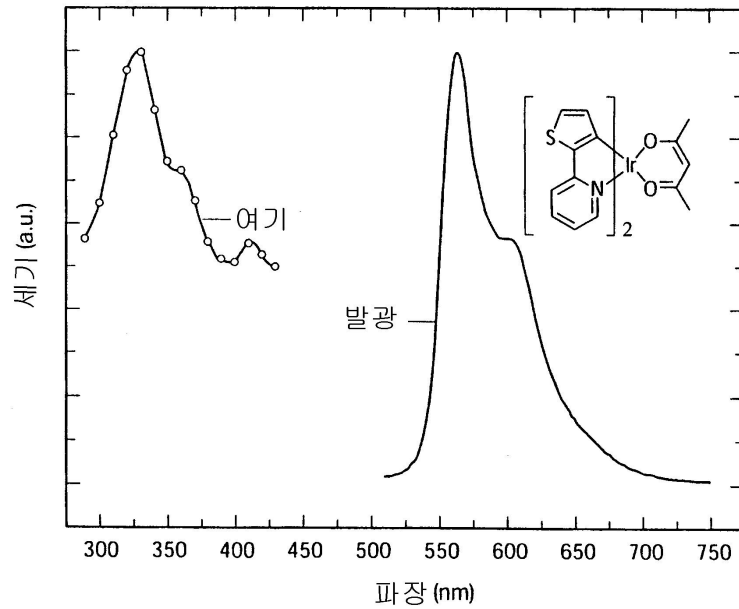
도면16

이리듐(III) 비스(7,8-벤조퀴놀린)헥사플루오로아세틸아세토네이트 [BQIrFA]

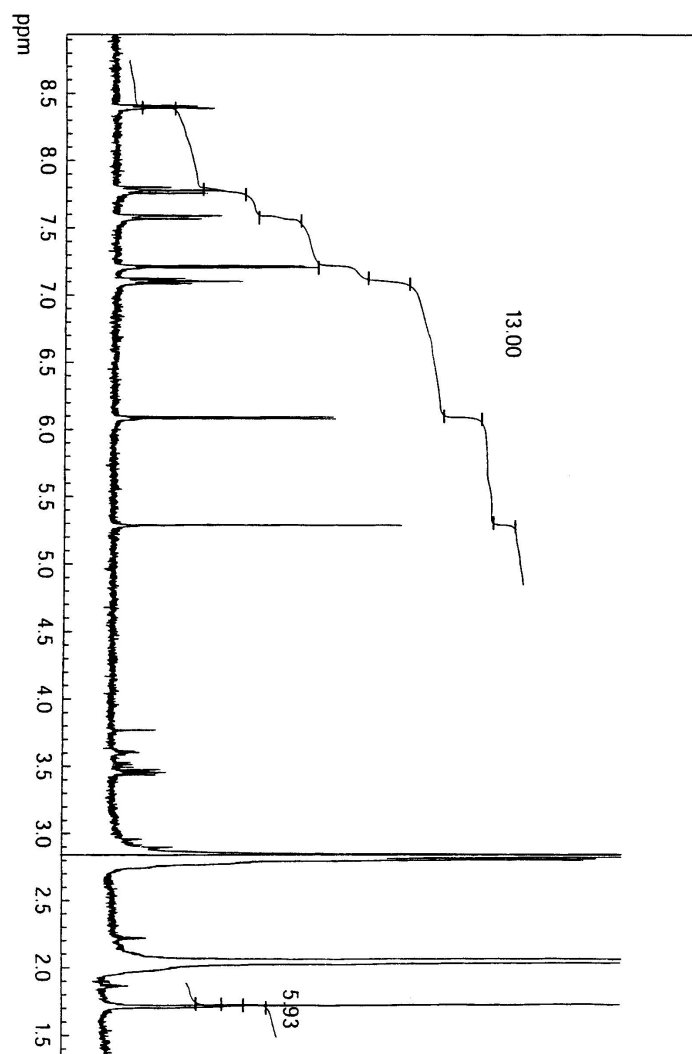


도면17

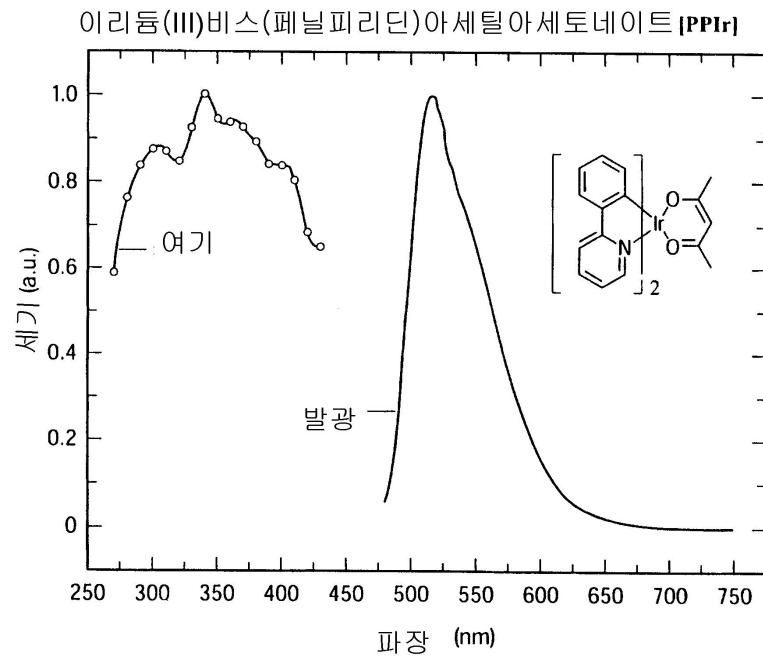
이리듐(III)비스(티에닐페리딘)아세틸아세토네이트 [THIr]



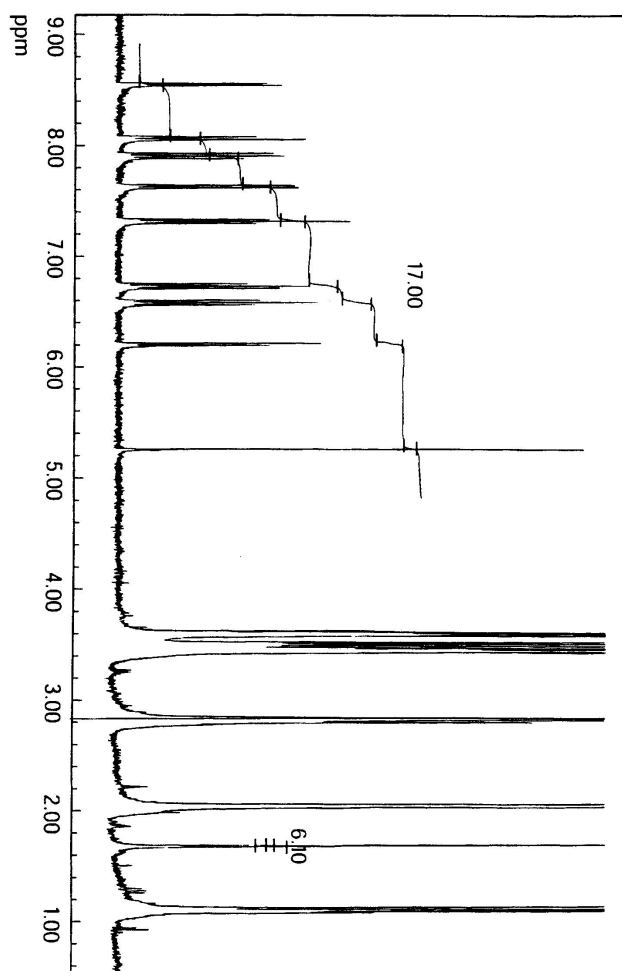
도면18



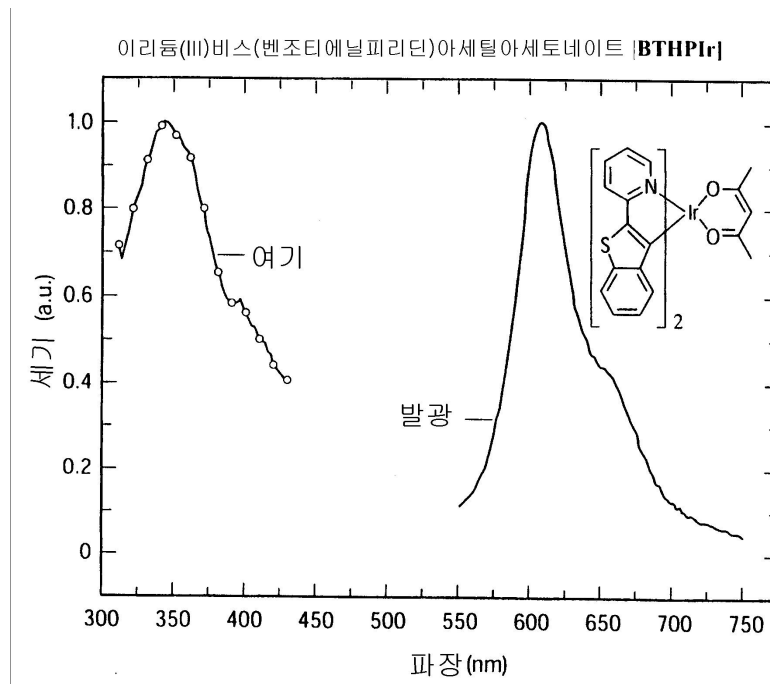
도면19



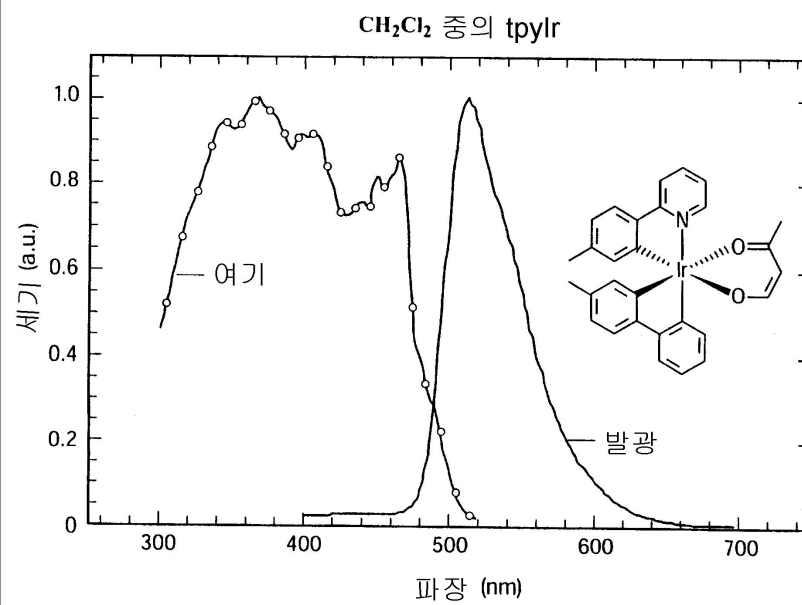
도면20



도면21

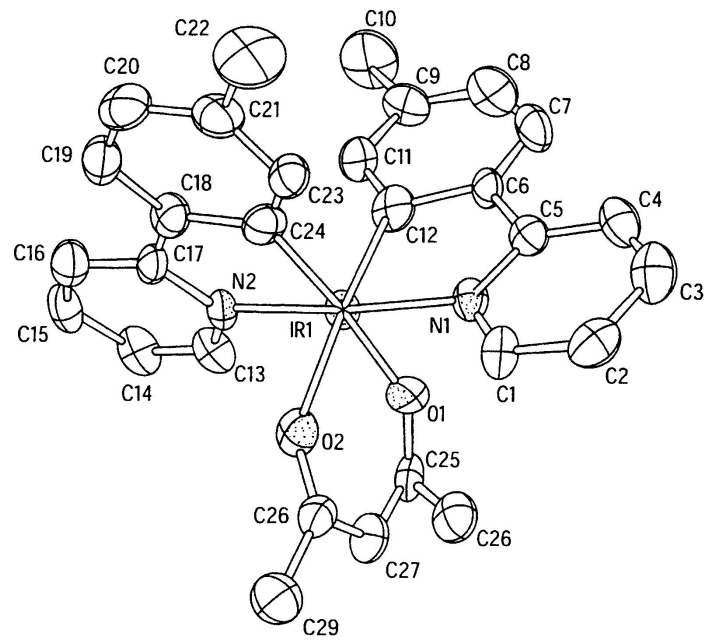


도면22

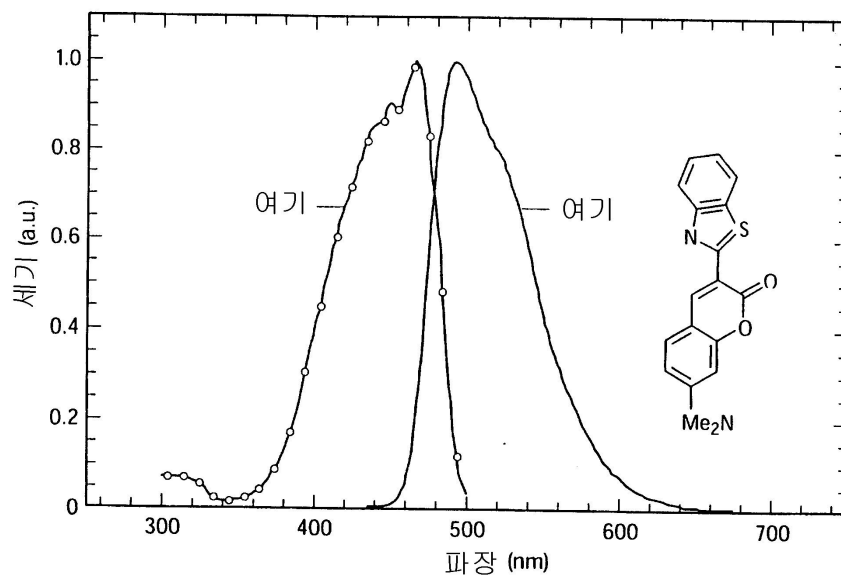


도면23

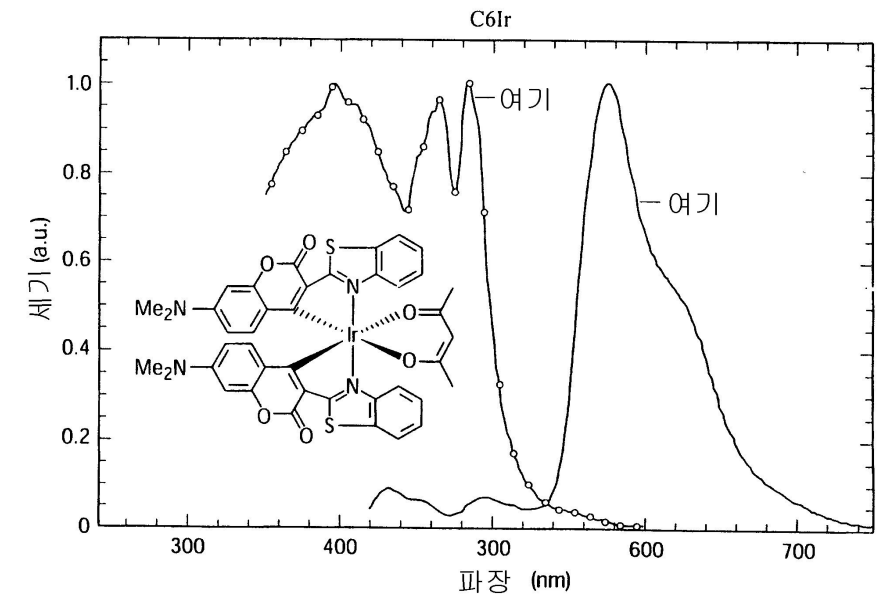
tpylr의 결정 구조



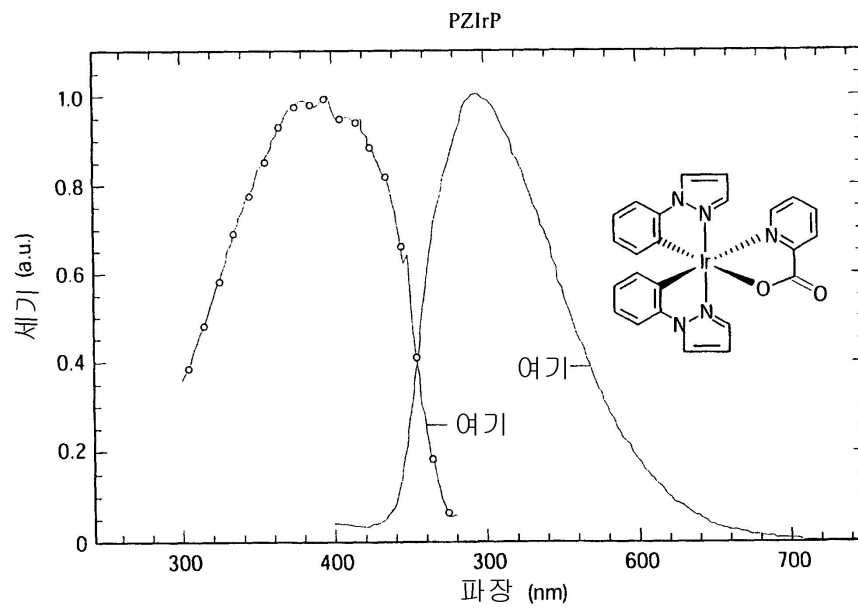
도면24



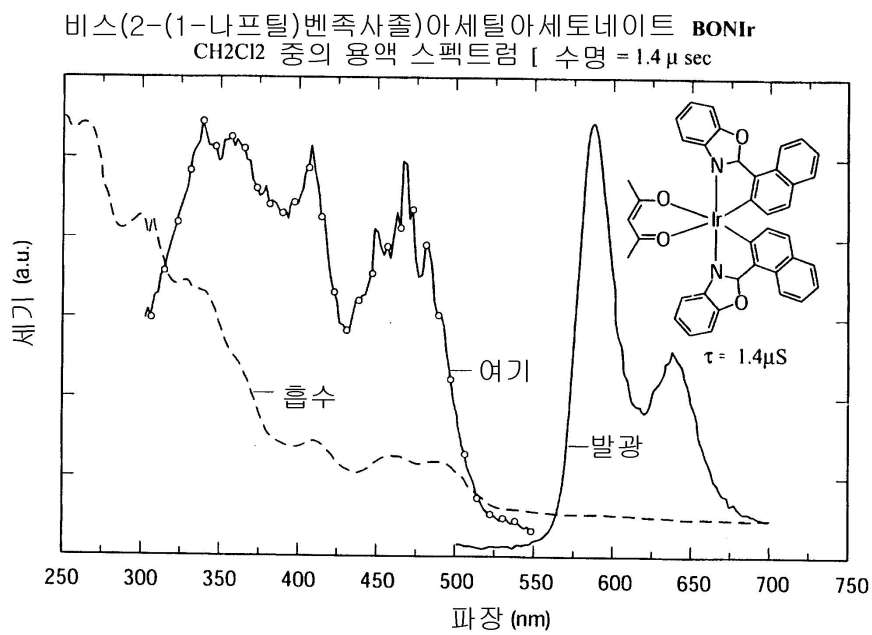
도면25



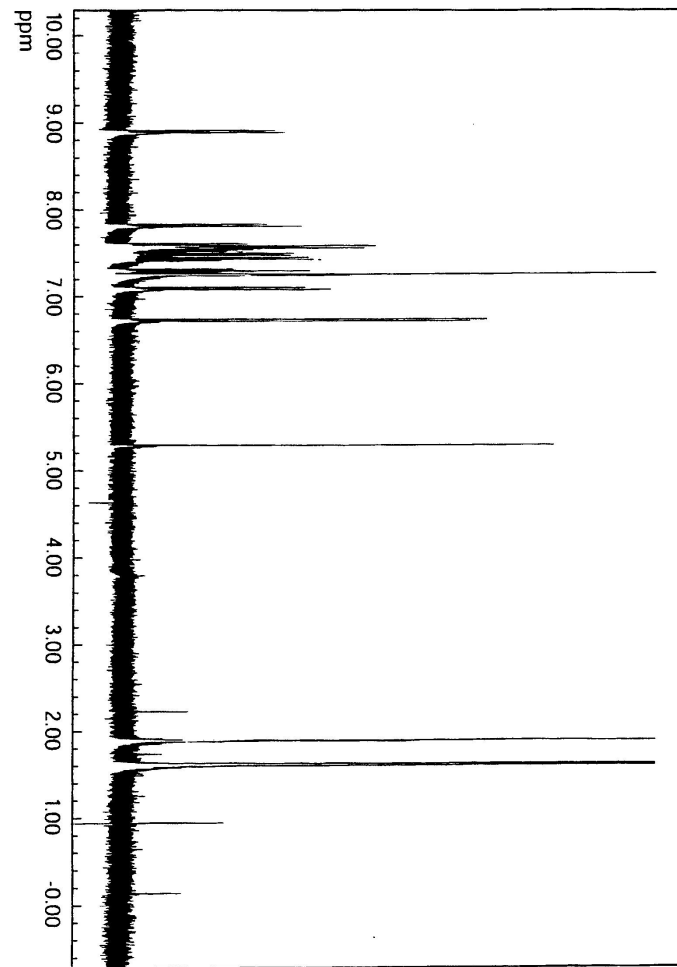
도면26



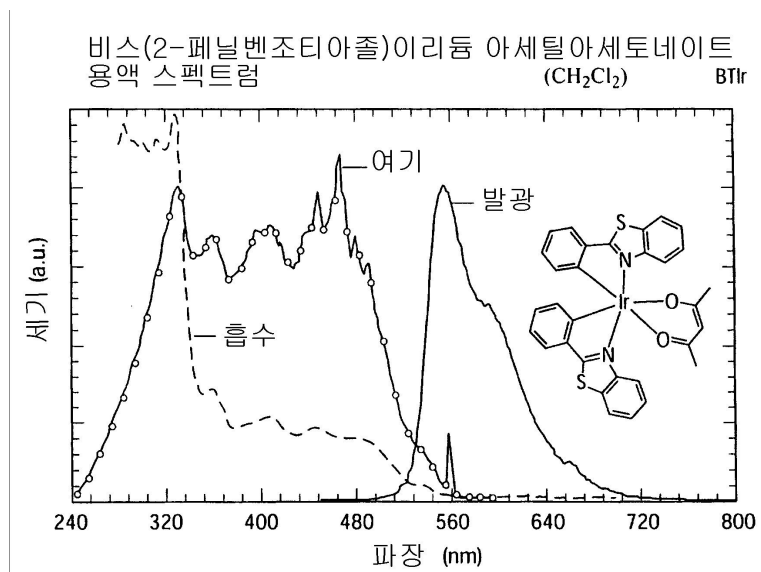
도면27



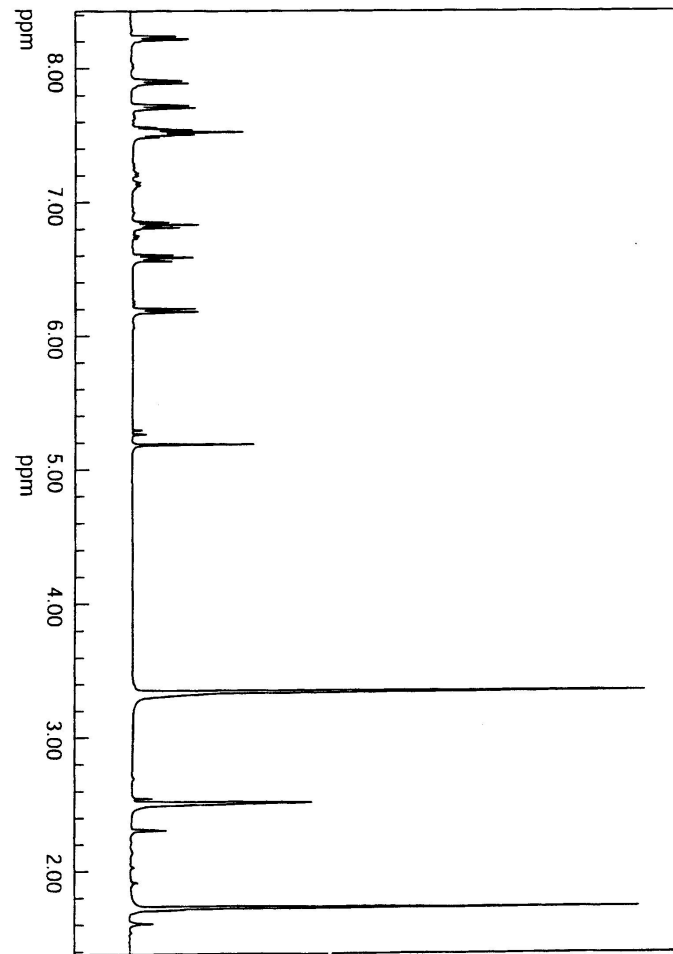
도면28



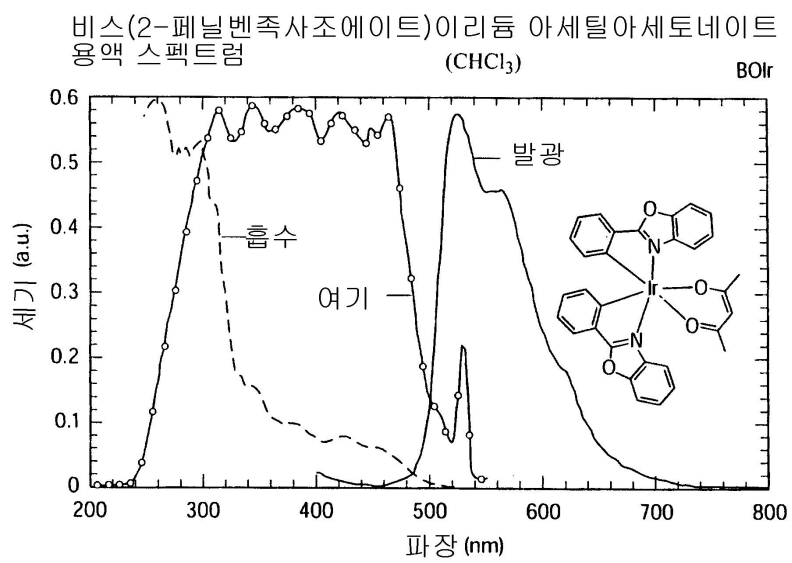
도면29



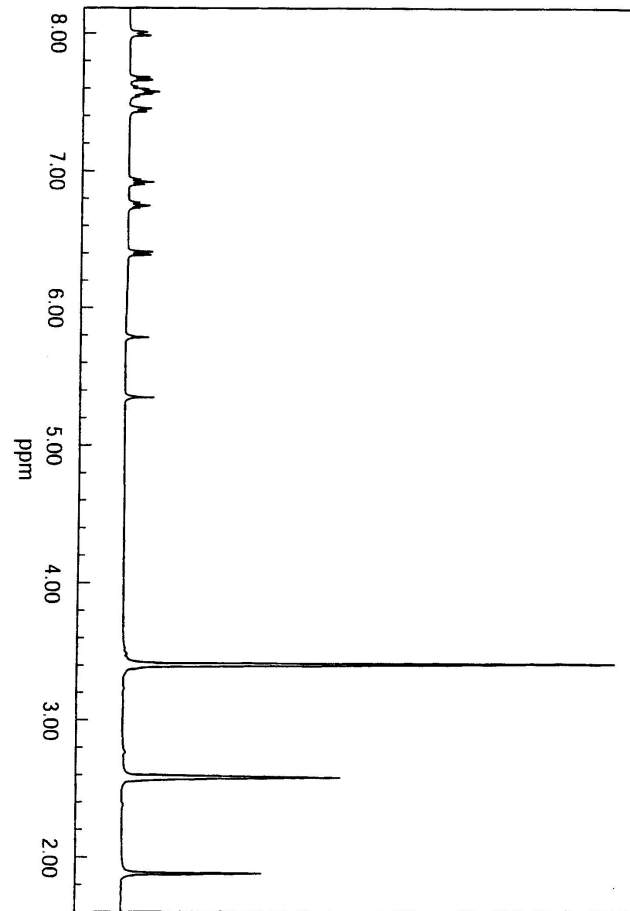
도면30



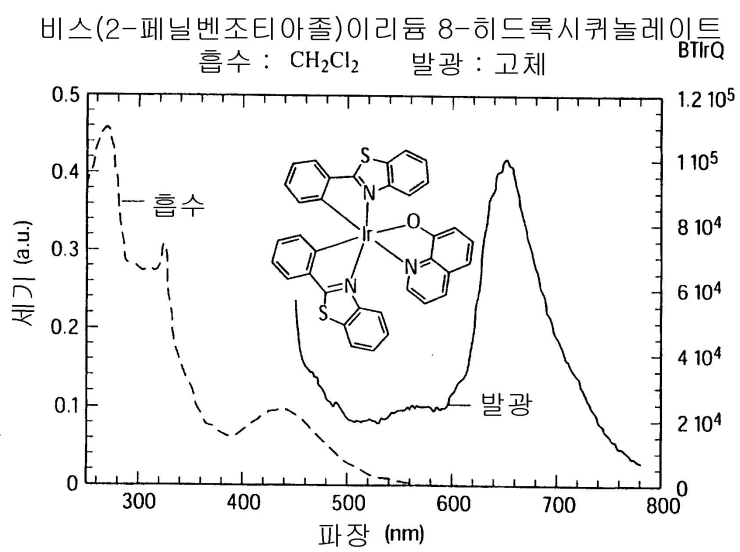
도면31



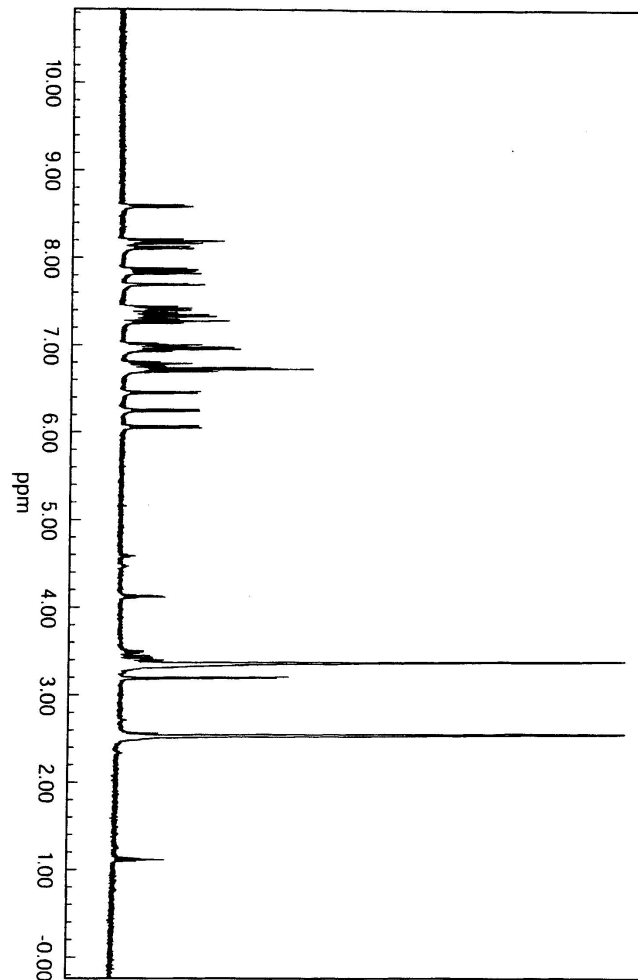
도면32



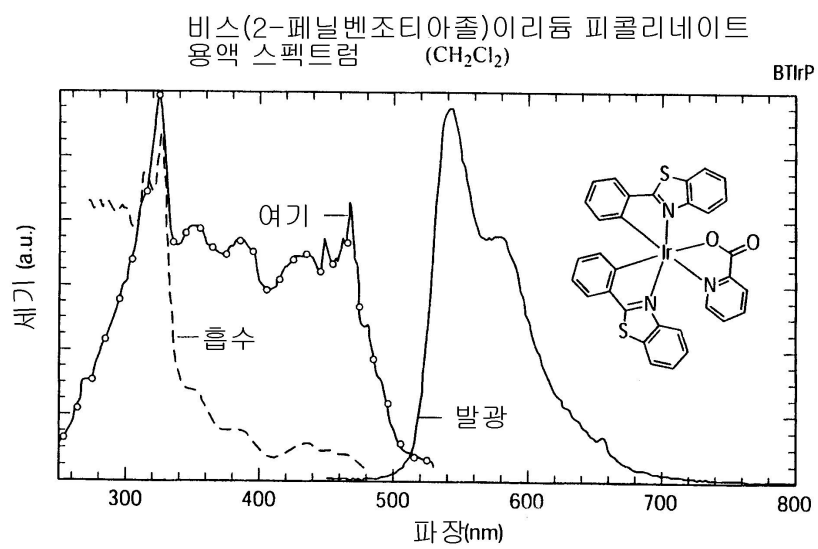
도면33



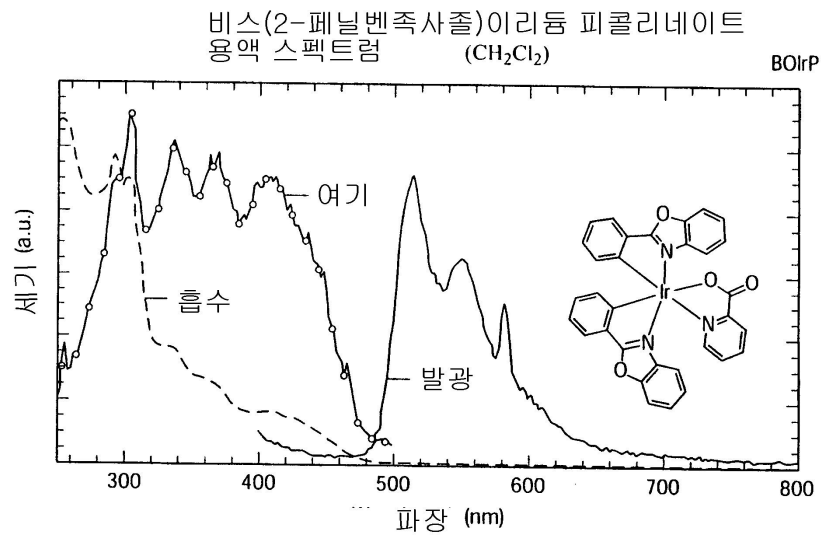
도면34



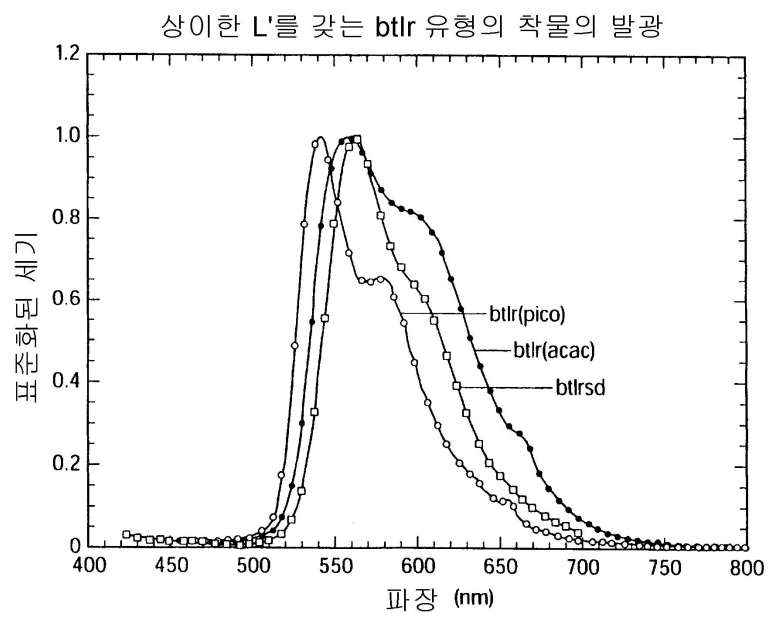
도면35



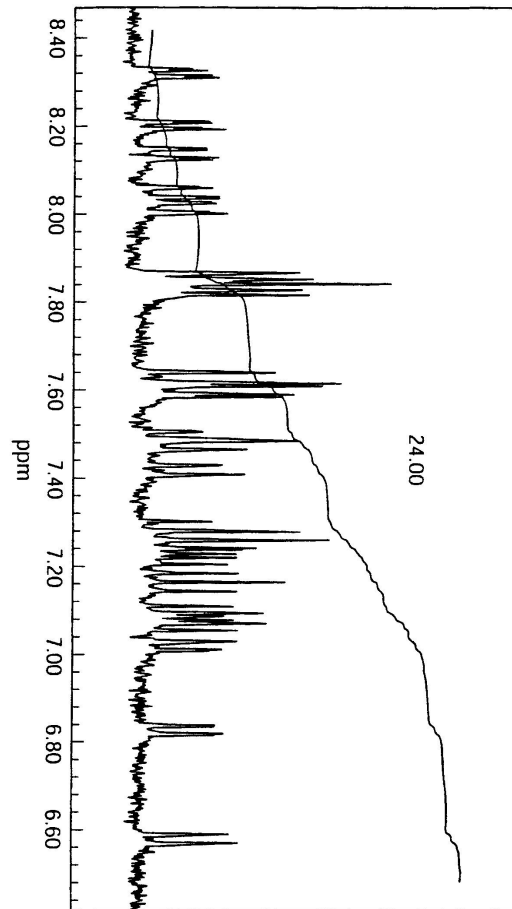
도면36



도면37

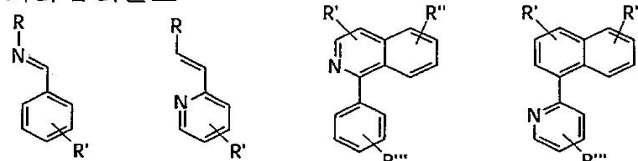


도면38



도면39

기타 L 리간드

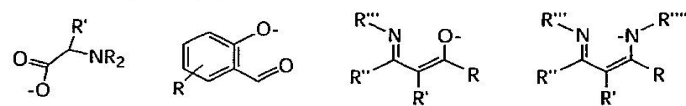


페닐아민 비닐피리딘 아릴퀴놀린 피리딜나프탈렌



피리딜피롤 피리딜이미다졸 페닐인돌

기타 X 리간드



아미노산 살리실알데히드 이미노아세트네이트

도면40

