



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년04월13일 10-0707357 2007년04월06일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0054228 2005년06월23일 2005년06월23일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
----------------------------------	---	------------------------

(73) 특허권자 (주)그라쎄
 서울특별시 성동구 성수동2가 284-25

(72) 발명자 진성민
 충북 음성군 금왕읍 무극2리 138번지

 시상만
 서울 관악구 봉천3동 관악현대아파트 117-1403

 한근희
 경기 광명시 광명4동 한진아파트 104-1605

 최경훈
 서울 성북구 길음동 1280-2 길음뉴타운아파트 304-601

 곽미영
 서울 강남구 청담1동 65 진흥 APT 5-607

 김봉옥
 서울특별시 광진구 군자동 99번지 일성파크APT 101-801

 김성민
 서울특별시 강서구 화곡8동 392-27 살렘하우스 102호

(74) 대리인 권오식
 박창희

(56) 선행기술조사문헌 EP 1000998 A JP 2002-206088 A EP 924281 A1 * 심사관에 의하여 인용된 문헌	JP 2002-235076 A WO 01-77253 A1
--	------------------------------------

심사관 : 손창호

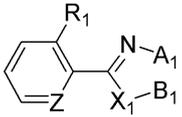
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 전기 발광 재료용 유기 금속착물의 전구체 화합물

(57) 요약

본 발명은 하기의 화학식 1로 표시되는 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물, 상기 금속착물의 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 발광재료 및 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 발광재료를 함유하는 전기발광소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



본 발명에 따른 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 발광재료는 이러한 기존의 발광재료들에 비하여 전기전도특성이 뛰어나고, 고효율의 발광특성을 보이는 장점이 있다.

대표도

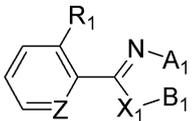
도 5

특허청구의 범위

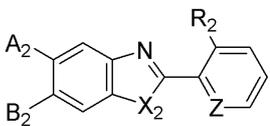
청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물.

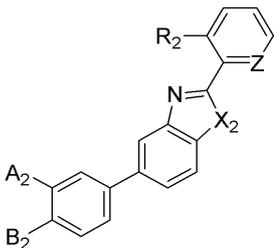
[화학식 1]



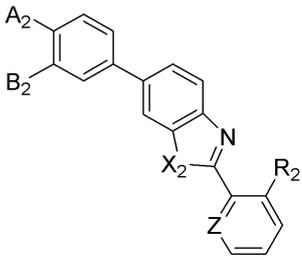
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



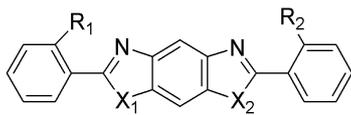
[상기 화학식 1은 상기 화학식 2 내지 화학식 4로부터 선택된 치환체와 각각 A₁-A₂/B₁-B₂ 또는 A₁-B₂/B₁-A₂ 단일결합을 이루며; Z가 탄소(C)일 때 X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 O, S, Se 또는 N-Ph이고 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 NH₂, OH 또는 SH 이며; Z가 질소(N)일 때 X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 NH 또는 PH이며, R₁ 및 R₂는 수소이다.]

청구항 2.

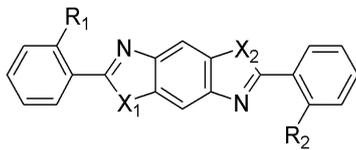
제1항에 있어서,

하기 화학식 5 내지 화학식 8중의 어느 하나로 표시되는 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물.

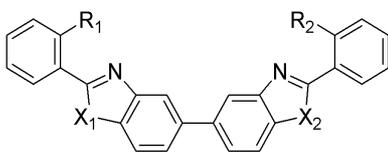
[화학식 5]



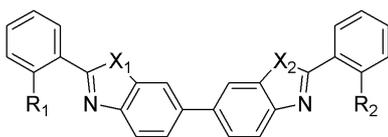
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



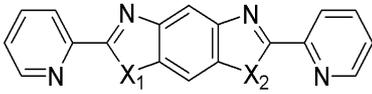
[상기 화학식 5 내지 8는 X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 O, S, Se 또는, N-Ph이고 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 NH₂, OH 또는 SH이다.]

청구항 3.

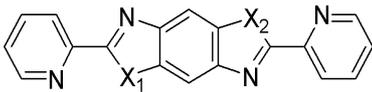
제1항에 있어서,

하기 화학식 9 내지 화학식 12중의 어느 하나로 표시되는 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물.

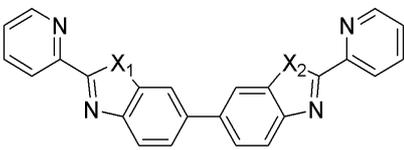
[화학식 9]



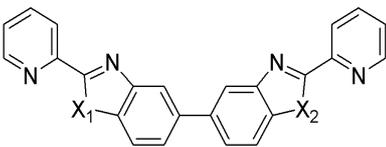
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]

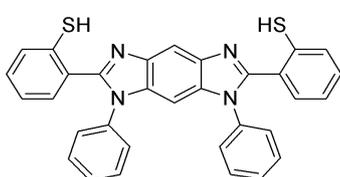
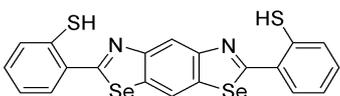
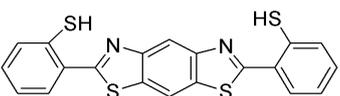
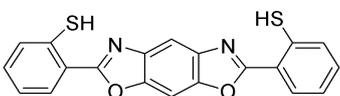
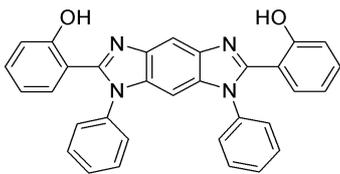
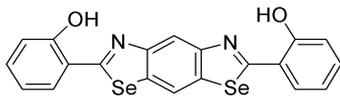
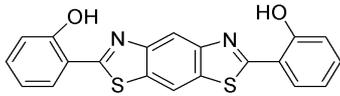
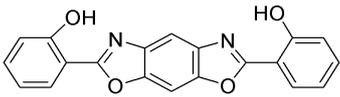


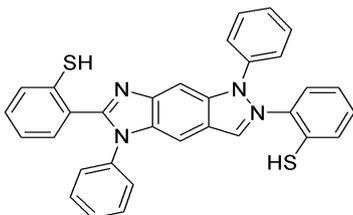
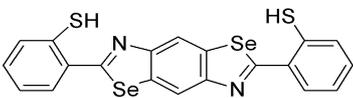
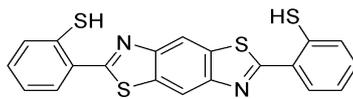
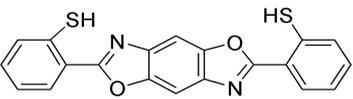
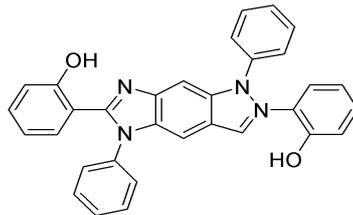
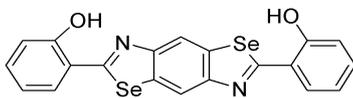
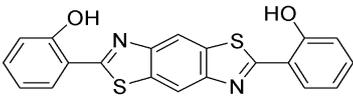
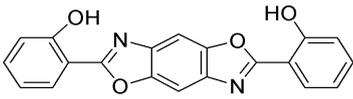
[상기 화학식 9 내지 화학식 12은 X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 NH 또는 PH 이다.]

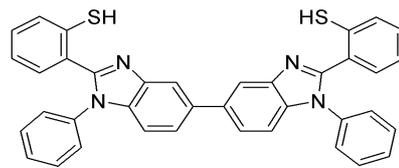
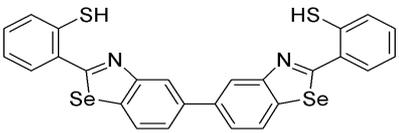
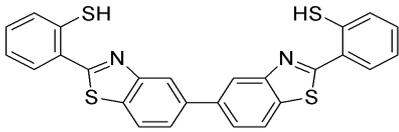
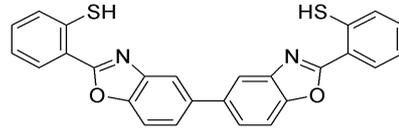
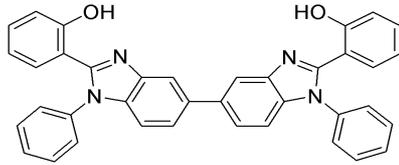
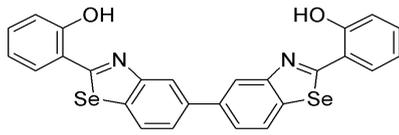
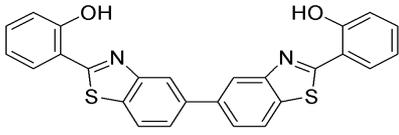
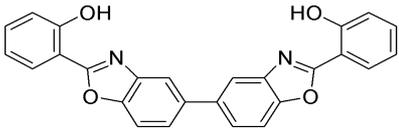
청구항 4.

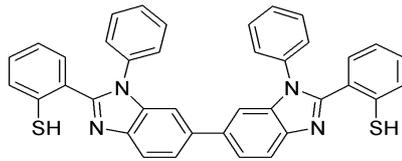
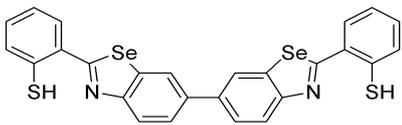
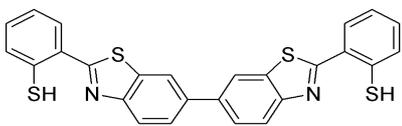
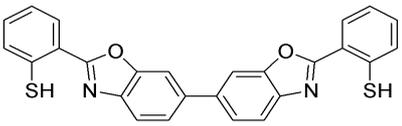
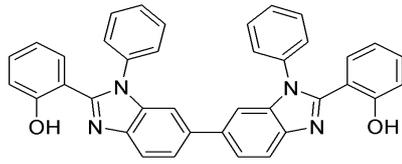
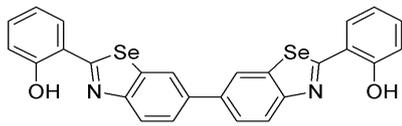
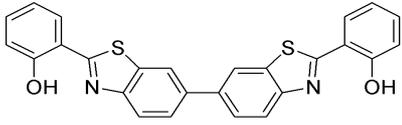
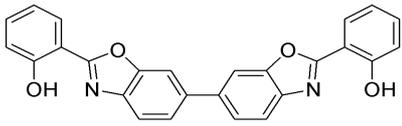
제1항에 있어서,

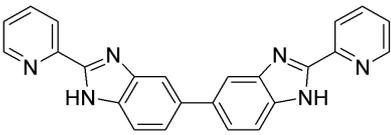
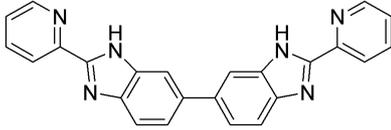
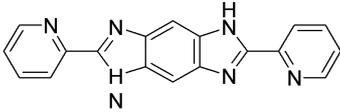
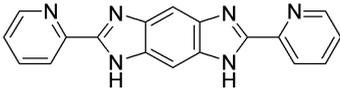
하기 구조의 화합물로부터 선택되는 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물.











청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 금속착물 발광재료.

청구항 6.

제5항에 있어서,

금속은 Be, Zn, Mg 또는 Al으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 금속착물 발광재료.

청구항 7.

제5항에 따른 금속착물 발광재료를 양극과 음극 사이에 함유하는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물, 상기 금속착물의 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 발광재료 및 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 발광재료를 함유하는 전기발광소자에 관한 것이다.

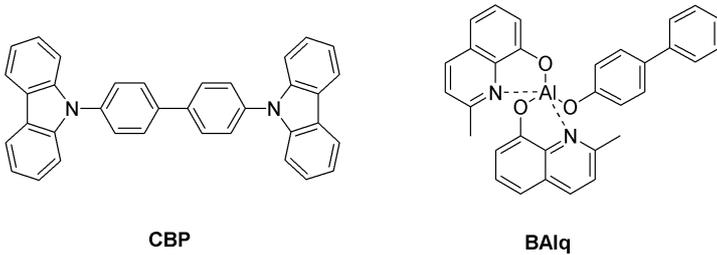
표시 소자 중, 유기 전기 발광 소자(organic electroluminescent device: organic EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다.

한편, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

OLED에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인으로 작용하는 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법으로 공지되어 있다.

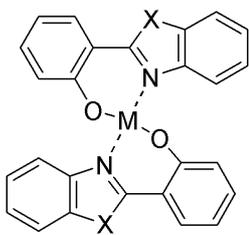
현재까지 이리듐(III)착물 계열의 인광 발광 재료로서 각 RGB 별로 (acac)Ir(btp)₂, Ir(ppy)₃ 및 Firpic 등의 재료가 공지되어 있으며, 최근 한국, 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되어지고 있어, 보다 개선된 인광 재료들이 발표되리라 기대되어진다.

인광 발광 재료의 호스트 재료로는 현재까지 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)가 가장 널리 알려져 있으며, 상기 CBP와 함께 정공차단층을 적용하여 고효율의 OLED가 개발되고 있다. 또한, 일본의 동북파이오니어 등에서는 Bis(2-methyl-8-quinolinato)(*p*-phenylphenolato)aluminum(III)(BALq) 및 그 유도체를 인광 발광 재료의 호스트로 이용하여 고성능의 OLED를 개발한 바 있다.

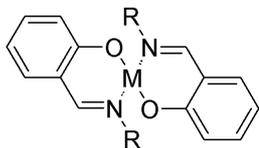


한편, 방향족 고리에 포함되었거나, 측쇄치환기로서 비공유전자쌍을 포함하는 헤테로 원자는 금속에 배위결합을 매우 잘하는 특성을 가지고 있는데, 이러한 배위결합은 전기화학적으로 매우 안정된 특성을 보이며, 이는 이미 널리 알려져 있는 착물 특성으로서, 상기의 착물 특성을 응용하여 하기 2-(2-히드록시페닐)벤즈옥사졸 등의 금속착물인 화학식 A(Appl. Phys. Lett., 64, 815, 1994) 및 아조메틴 금속착물(azomethine metal complex)인 화학식 B (Jpn. J. Appl. Phys., 32, 1511, 1993) 등으로 표시되는 금속착물을 청색 발광재료에 응용하는 등 발광 재료용 금속착물에 대한 연구가 1990년대 중반부터 진행되고 있다.

[화학식 A]



[화학식 B]



그러나 지금까지의 금속 착물들은 전기전도도와 발광효율에 있어서 제한이 있다.

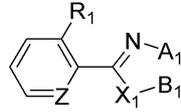
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 재료에 비하여 전기전도도가 뛰어나고 고효율의 발광 특성을 보이는 우수한 금속착물을 제공하기 위한 발광 재료용 금속착물 전구체를 제공하는 것이며, 또 다른 목적으로서 제조된 금속착물의 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 발광재료 및 이를 함유하는 전기발광소자를 제공하는 것이다.

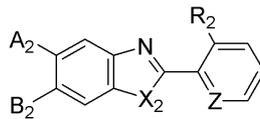
발명의 구성

본 발명은 하기의 화학식 1로 표시되는 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물, 상기 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 발광재료 및 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 발광재료를 함유하는 전기발광소자에 관한 것이다.

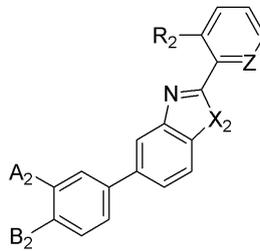
화학식 1



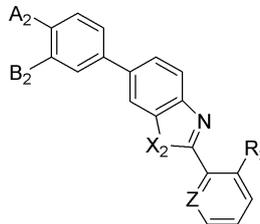
화학식 2



화학식 3



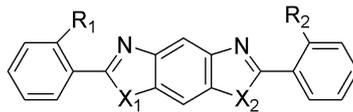
화학식 4



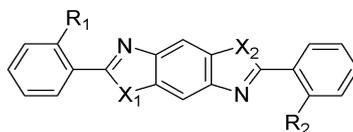
[상기 화학식 1의 화합물은 상기 화학식 2 내지 화학식 4로부터 선택된 치환체와 각각 A₁-A₂/B₁-B₂ 또는 A₁-B₂/B₁-A₂ 단일결합을 이루며; Z가 탄소(C)일 때 X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 O, S, Se 또는, N-Ph이고 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 NH₂, OH 또는 SH 이며; Z가 질소(N)일 때 X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 NH 또는 PH 이며, R₁ 및 R₂는 수소이다.]

상기 화학식 1 화합물은 하기 화학식 5 내지 화학식 8로 표시되는 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물을 포함한다.

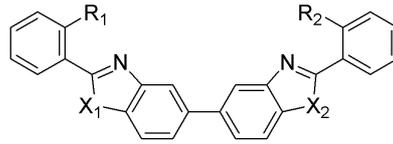
화학식 5



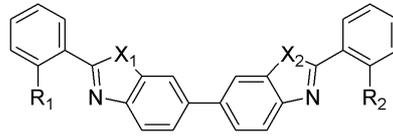
화학식 6



화학식 7



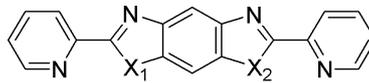
화학식 8



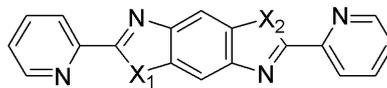
[상기 화학식 5 내지 8에서 X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 O, S, Se 또는, N-Ph이고 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 NH_2 , OH 또는 SH 이다.]

또한 상기 화학식 1 화합물은 하기 화학식 9 내지 화학식 12로 표시되는 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물을 포함한다.

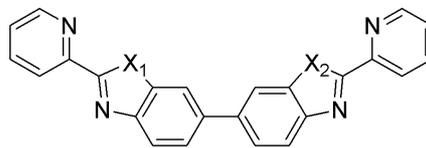
화학식 9



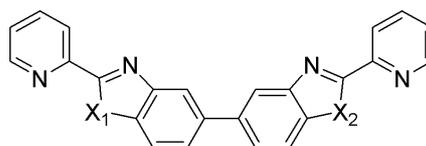
화학식 10



화학식 11

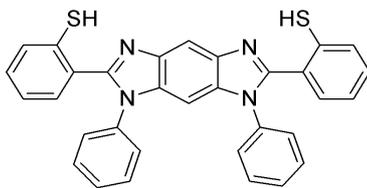
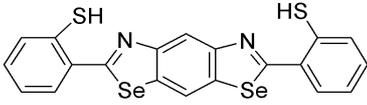
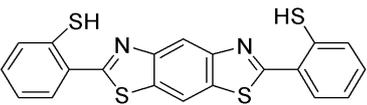
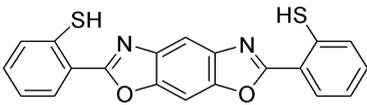
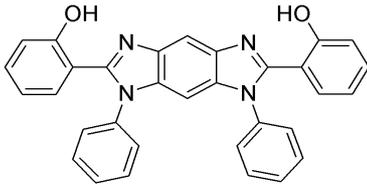
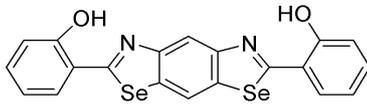
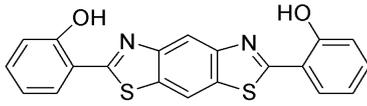
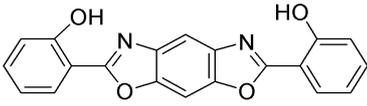


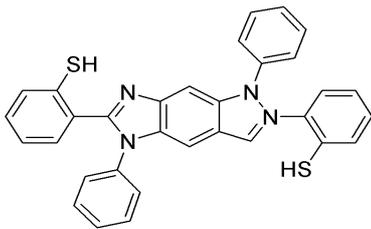
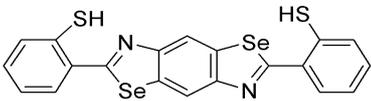
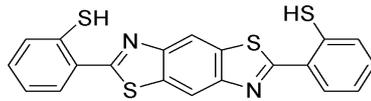
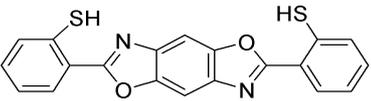
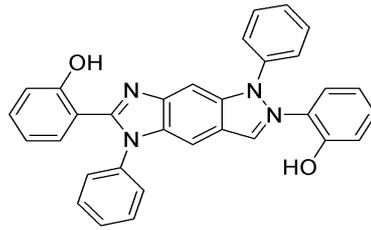
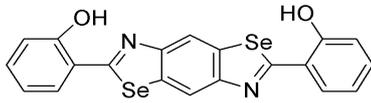
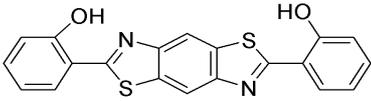
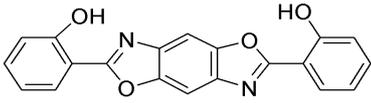
화학식 12

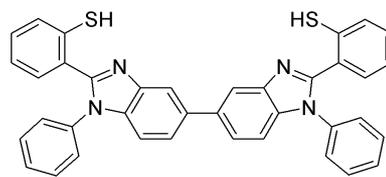
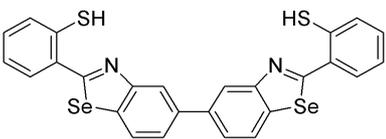
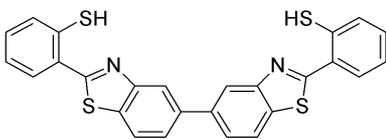
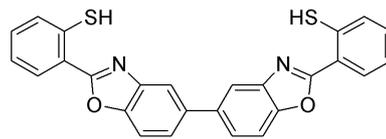
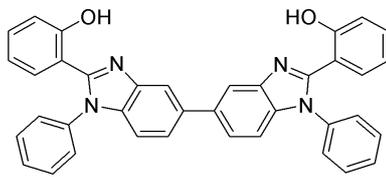
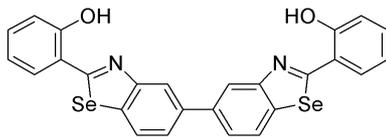
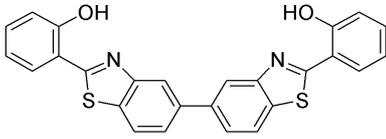
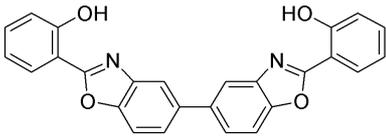


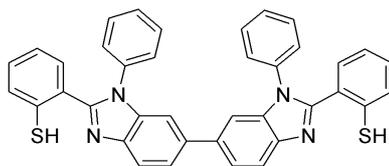
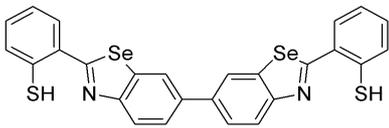
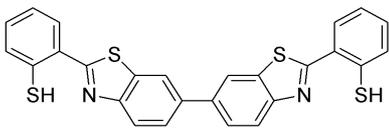
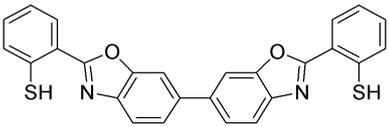
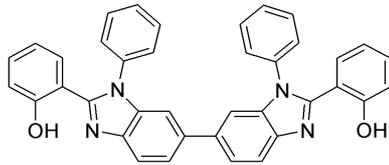
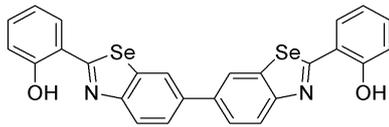
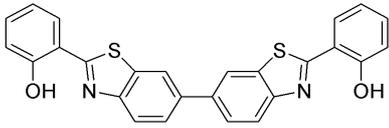
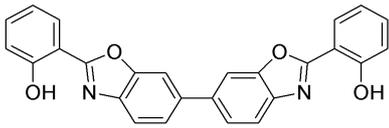
[상기 화학식 9 내지 화학식 12은 X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 NH 또는 PH 이다.]

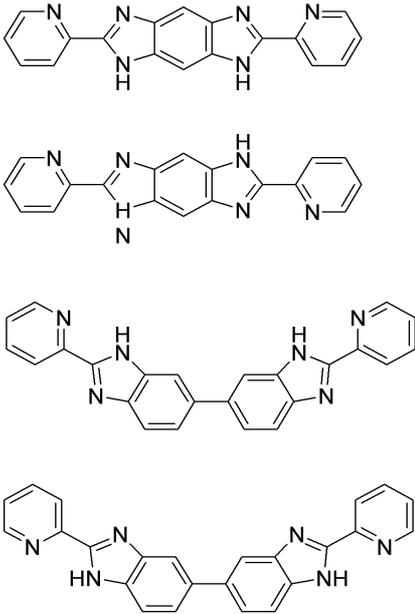
상기 화학식 5 내지 화학식 12의 발광 재료용 금속착물의 전구체 화합물 화합물은 구체적으로는 하기 구조의 화합물로 예시될 수 있다.



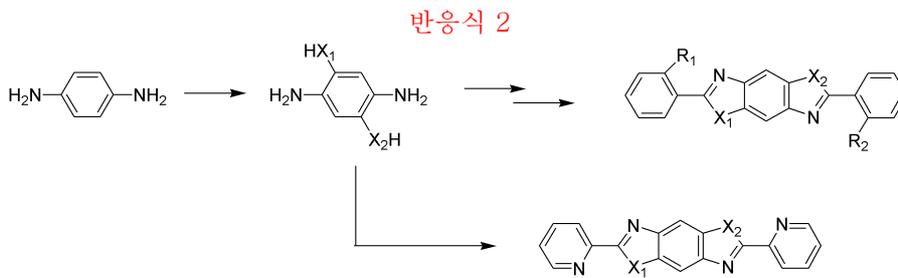
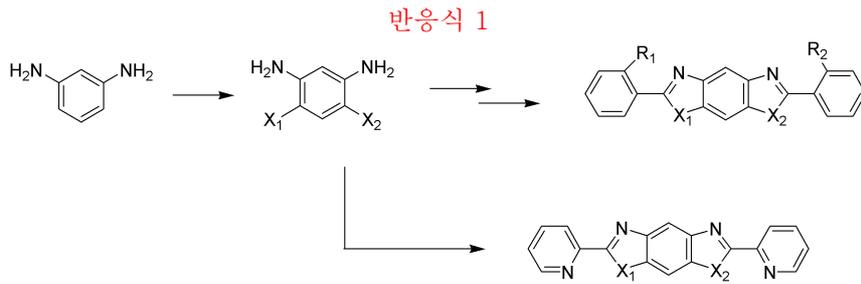




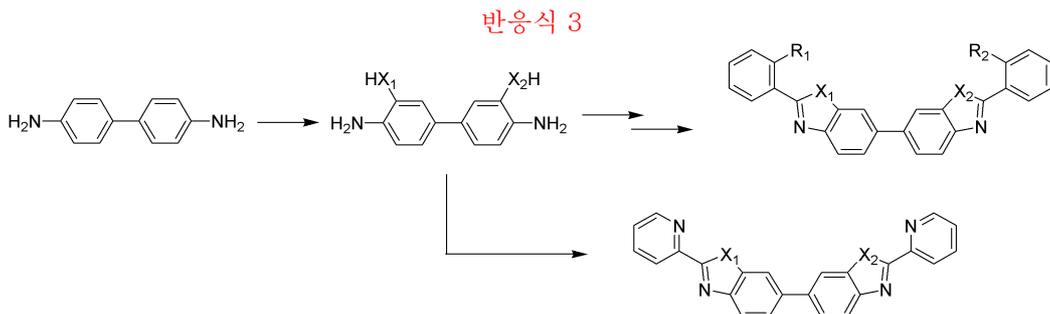




발광 재료용 금속착물의 전구체인 상기 화학식 5과 화학식 9 화합물은 하기 반응식 1에 도시된 바와 같은 반응 경로를 통하여 제조될 수 있으며, 상기 화학식 6과 화학식 10 화합물은 하기 반응식 2의 경로를 통하여 제조될 수 있다.



상기 반응식 1과 반응식 2와 유사하게 비페닐 유도체인 화학식 8과 화학식 11 화합물은 하기 반응식 3에 도시된 바와 같은 반응 경로를 통하여 제조될 수 있으며, 상기 화학식 7과 화학식 12 화합물 등은 상기 반응식 1 내지 반응식 3과 유사한 방법으로서 제조될 수 있다.

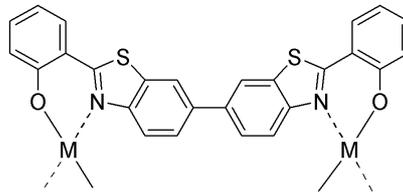


본 발명에 따른 금속착물의 전구체 화합물은 Be, Zn, Mg 또는 Al 등의 금속염과 반응하여 발광 재료용 금속착물을 형성하며, 본 발명에 따른 금속착물은 하기의 화학식 13 내지 화학식 14에 도시된 바와 같이 전구체 화합물의 구조 상 전구체 화합물 분자와 분자 사이에 금속이온이 배위되어 착물을 형성하며 전체 조성비로서 전구체 화합물과 금속이온이 1:1로 구성된다. 이 때, 반응 조건은 다음과 같다.

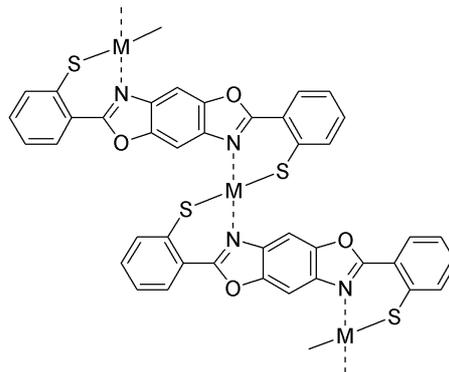
전구체 화합물 1.0 mmol을 30~50 mL 메탄올에 넣은 후, 수산화나트륨 2.2 mmol을 첨가하여 강하게 교반, 용해시킨 후, 상기 용액에 황산베릴륨(II), 아세트산아연(II), 또는 아세트산마그네슘(II) 등의 금속염 1.2 mmol을 녹인 메탄올 용액 5 mL를 천천히 첨가하여 상온에서 2 시간 동안 교반하여 준다. 생성된 침전물을 여과하여, 증류수 20 mL, 메탄올 50 mL 및 에틸에테르 10 mL로 씻어 준 후, 진공 하에서 건조시킨다.

본 발명에 따른 전구체 화합물과 금속과의 착물의 제조 수율은 사용한 금속염에 따라 황산베릴륨(II), 아세트산아연(II), 아세트산마그네슘(II) 별로 30~50 %, 50~70 %, 10~40 % 정도로 수득할 수 있으며, 전구체의 구조에 따른 수율이 변화할 수 있다.

화학식 13



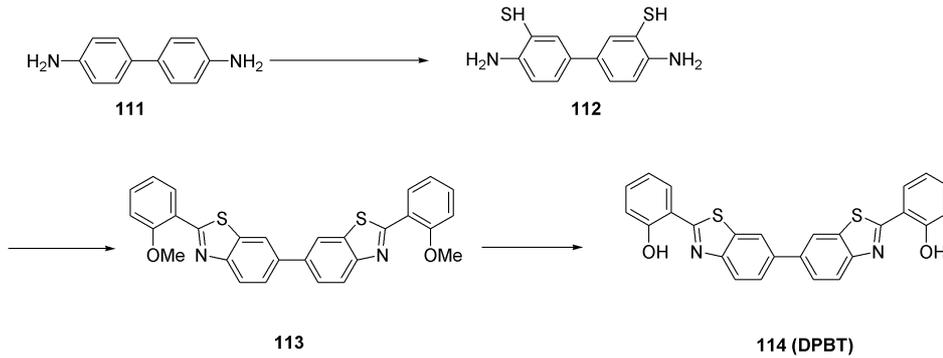
화학식 14



본 발명에 따른 전구체 화합물과 금속이온에 의한 발광재료용 금속착물은 다른 발광재료와 함께 진공 증착 장비에 의하여 전기 발광소자의 발광층으로 증착시킨다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 본 발명에 따른 신규한 발광 재료용 전구체 화합물과 상기 전구체와 금속이온의 금속착물의 제조방법을 예시하며, 제조된 금속착물의 발광재료를 이용한 전기발광 소자의 제조방법과 발광소자의 발광특성을 예시하나, 하기의 실시예들은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[합성예 1] DPBT의 합성



벤지딘 1.0 g(5.4 mmol)과 티오시안칼륨(potassium thiocyanate) 2.4 g(24.4 mmol)을 아세트산 20 mL에 넣고, 상온에서 10분 동안 교반한 후 브롬 0.5 mL(1 eq)를 천천히 첨가하여 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 1 시간이 지나면서 노란색 침전이 형성되며, 교반이 완료된 후, 이 반응용액에 메탄올 20 mL를 첨가하고, 0.1 N 수산화칼륨 수용액으로 중화시켰다. 중화된 반응용액에 증류수를 40 ~ 50 mL 첨가하여 형성된 고체를 여과한 후, 증류수 및 메탄올로 씻어 얻은 1.2 g(4.1 mmol, 수율 75 %)의 중간체를 2,3-부탄디올 15 mL에 넣고 가온하여 녹인 다음, 과량의 수산화칼륨을 첨가하고 200°C 까지 가열하여 3 시간동안 환류시킨 후, 온도를 낮추면서 아세트산 적당량으로 중화시키고, 상온에 도달하였을 때 에틸에테르로 추출하여 112화합물 0.75 g(3.0 mmol, 수율 73 %)을 수득하였다.

얻어진 112 화합물 0.75 g(3.0 mmol)을 DMSO 15 mL에 녹인 후, 2-메톡시벤즈알데히드(2-methoxybenzaldehyde) 0.8 mL(6.6 mmol)를 첨가하여 가열하였다. 반응용액의 온도가 180°C 이상에 도달하면 더 이상 온도를 올리지 않고 1 시간 동안 반응용액의 온도를 유지시킨 후, 반응용액의 온도를 상온까지 낮추고 증류수 20 mL 이상을 첨가하여 형성된 침전을 여과하고 과량의 증류수와 n-헥산으로 세척하고, 건조시켜 113 화합물 1.2 g(2.5 mmol, 수율 83 %)을 수득하였다.

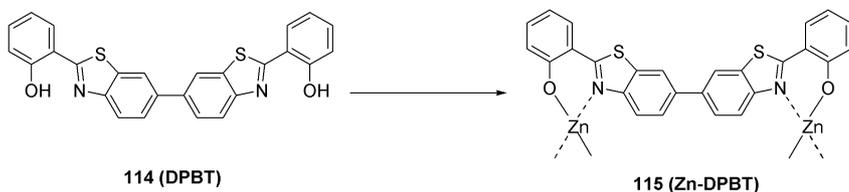
$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 3.8(s, 6H), 6.78-6.9(m, 4H), 7.1-7.14(m, 2H), 7.35-7.4(d, 2H), 7.75-7.8(d, 2H), 8.25-8.35(m, 4H)

MS: 480(found), 480.61(calculated)

1,2-디클로로에탄 30 mL에 녹인 상기의 113 화합물 1.2 g(2.5 mmol)의 용액에 보론트리브로마이드-디메틸설파이드 착물 8.0 g(5 eq, 25.6 mmol)을 첨가하여 85°C에서 5 시간 동안 교반시킨 후, 온도를 상온까지 낮추고, 0.1 N HCl 수용액을 첨가하여 반응을 종료시킨 후, 염화메틸렌으로 추출하여, 표제 화합물인 DPBT 0.9 g(2.0 mmol, 수율 80 %)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 4.7(s, 2H), 6.8-7.1(m, 6H), 7.3(d, 2H), 7.8(d, 2H), 8.3-8.4(m, 4H)

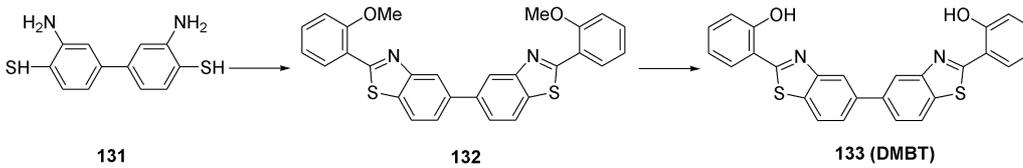
[합성예 2] Zn-DPBT의 합성



상기 합성예 1에서 수득된 DPBT 0.9 g(2.0 mmol)을 메탄올 30 mL에 넣은 후, 5 eq 이상의 수산화나트륨을 첨가하여 용해될 때까지 교반시켰다. 아세트산아연(II) 0.35 g(2.2 mmol)을 녹인 메탄올 용액 5 mL를 이 반응 용액에 천천히 첨가하여, 상온에서 2 시간 동안 교반한 후, 반응 용액에서 생성된 침전을 여과하여, 증류수 20 mL, 메탄올 50 mL, 에틸에테르 10 mL로 씻어준 후, 진공 하에서 건조하여 표제 화합물인 DPBT의 Zn(II) 착물(Zn-DPBT) 0.9 g(수율 74 %)을 수득하였다.

MS/FAB: 516, 1032, 1546(found)

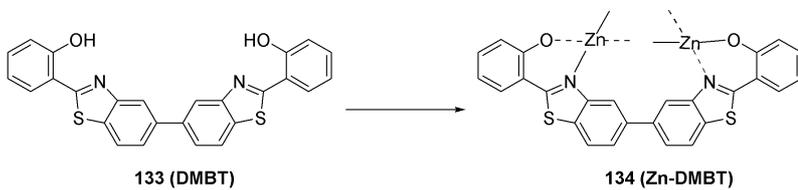
[합성예 3] DMBT의 합성



3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디티올(3,3'-diaminobiphenyl-4,4'-dithiol) 1.0 g(4.0 mmol)을 112 화합물로서 이용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 화합물 133(DMBT) 0.75 g(1.66 mmol, 수율 42%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 4.7(s, 2H), 6.8-7.1(m, 6H), 7.3(d, 2H), 7.8(d, 2H), 8.2(d, 2H), 8.4(s, 2H)

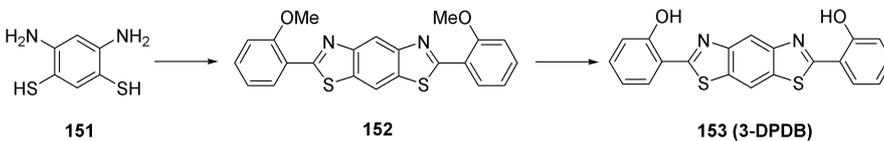
[합성예 4] Zn-DMBT의 합성



DPBT를 사용하는 대신에 상기에서 얻어진 DMBT 0.75 g(1.66 mmol)을 이용하는 것을 제외하고는 합성예 2와 동일한 방법으로 표제 화합물인 DMBT의 Zn(II) 착물(화합물 134, Zn-DMBT) 0.5 g(수율 58%)을 수득하였다.

MS/FAB: 516, 1032, 1546(found)

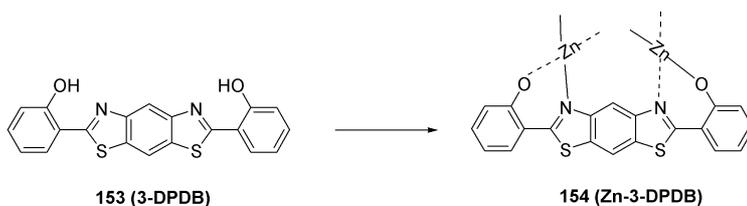
[합성예 5] 3-DPDB의 합성



151 화합물 1.0 g(5.8 mmol)을 112 화합물로서 이용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 화합물 153(3-DPDB) 0.65 g(1.7 mmol, 수율 29%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 4.8(s, 2H), 6.8-7.1(m, 6H), 7.3(d, 2H), 8.1(s, 1H), 8.3(s, 1H)

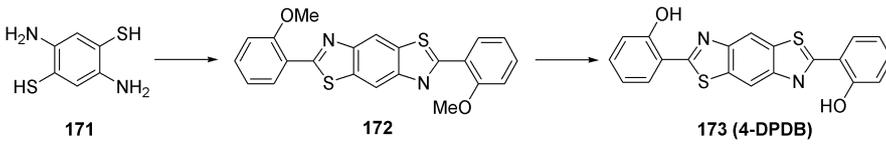
[합성예 6] Zn-3-DPDB의 합성



DPBT를 사용하는 대신에 상기에서 얻어진 3-DPDB 0.65 g(1.7 mmol)을 이용하여 합성예 2와 동일한 방법으로 표제 화합물인 3-DPDB의 Zn(II) 착물 (화합물 154, Zn-3-DPDB) 0.3 g(수율 40%)을 수득하였다.

MS/FAB: 439, 879(found)

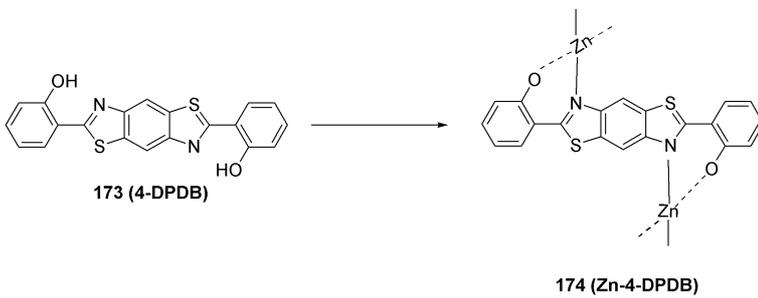
[합성예 7] 4-DPDB의 합성



171 화합물 1.0 g(5.8 mmol)을 112 화합물로서 이용하는 것을 제외하고는 합성예 4와 동일한 방법으로 표제 화합물인 화합물 173(4-DPDB) 0.8 g(2.1 mmol, 수율 36%)을 수득하였다.

¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ4.85(s, 2H), 6.75-7.1(m, 6H), 7.3(d, 2H), 8.15(s, 2H)

[합성예 8] Zn-4-DPDB의 합성



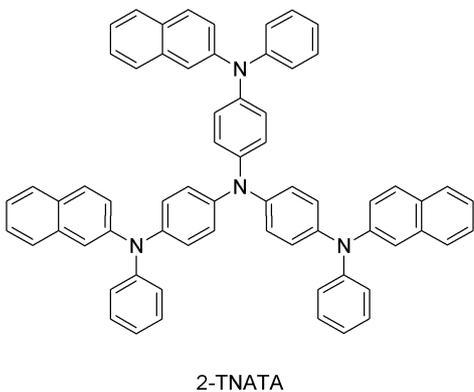
DPBT를 사용하는 대신에 상기에서 얻어진 4-DPDB 0.8 g(2.1 mmol)을 이용하여 합성예 2와 동일한 방법으로 표제 화합물인 4-DPDB의 Zn(II) 착물(174 화합물, Zn-4-DPDB) 0.25 g(수율 27%)을 수득하였다.

MS/FAB: 439, 879, 1318(found)

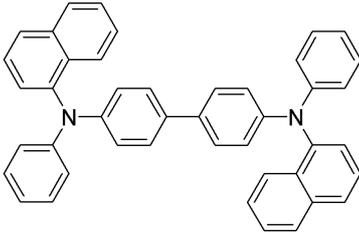
[실시예 1]

본 발명에 따른 금속착물 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자의 제조

OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 4,4',4''-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino) triphenylamine (2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.

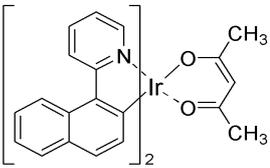


이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N-bis(α-naphthyl)-N,N-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.



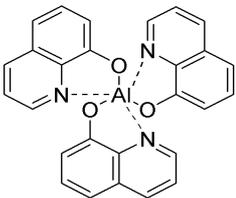
NPB

정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 본 발명에 따른 금속착물 Zn-DPBT (합성예1에서 제조된 DPBT와 Zn(II) 이온의 1:1 금속착물)을 넣고, 다른 셀에는 또 다른 발광재료인 하기 구조의 (NP_y)₂Ir(acac)를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4 내지 10mol%로 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.

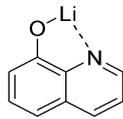


(NP_y)₂Ir(acac)

이어서 전자전달층으로써 tris(8-hydroxyquinoline)- aluminum(III) (Alq)을 20 nm 두께로 증착하였다. 다음으로 전자주입층으로 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.



Alq



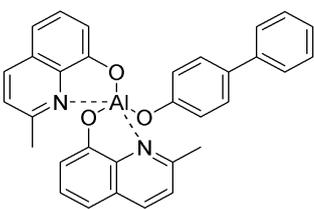
Liq

[실시예 2]

전자전달층으로써 본 발명에 따른 금속 착물(실시예 1에서 발광층에 증착)인 Zn-DPBT을 20 nm의 두께로 증착한 것 이외에는 실시예 1와 동일하게 OLED 소자를 제작하였다.

[비교예 1]

진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 하기 Bis(2-methyl-8-quinolinato)(*p*-phenylphenolato)aluminum (III) (BAIq)을 넣고, 또 다른 셀에는 발광 재료로 (NP_y)₂Ir(acac)를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4 내지 10mol%로 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착한 것 이외에는 실시예 1와 동일하게 OLED 소자를 제작하였다.



BAIq

[실시예 3]

OLED 특성 확인

실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 OLED의 성능을 확인하기 위하여 2,000 cd/m² 및 10,000 cd/m² 에서 발광효율을 측정하였다.

도 1은 orange-red 발광을 하는 (NPy)₂Ir(acac)의 화합물을 발광재료로 사용하고, BA1q를 호스트로 사용한 비교예 1의 EL 스펙트럼으로서, 도 1에 도시된 바와 같이 597 nm 정도의 최대발광피크를 갖고 있다.

본 발명의 금속착물을 발광층으로 적용하는 경우, EL 스펙트럼의 2~4 nm 적색편이를 관찰 할 수 있었으나, 이는 색순도 측면에서는 오히려 유리한 효과를 나타내었다.

도 2는 비교예 1의 전류밀도-전압 특성을 나타내 것으로서 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이 비교예 1 소자의 구동 전압은 6 V 정도이며, 10 V에서의 전류밀도는 88 mA/cm² 정도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

도 3은 비교예 1의 발광효율-휘도 특성을 도시한 것으로서, 2,000 cd/m² 정도의 휘도에서의 발광효율은 11.3 cd/A 정도를 나타내며, 10,000 cd/m²의 휘도에서는 9.2 cd/A 정도의 발광효율을 나타내었다.

도 4는 실시예 1에 따라 제조된 OLED 소자의 전류밀도-전압 특성을 나타낸 도면이다. 도 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 금속착물 발광재료를 이용한 실시예 1 소자의 구동전압은 2.5~3 V 정도였으며, 8.5 V 정도에서 88 mA/cm² 정도의 전류밀도를 보이며, 이는 비교예 1 OLED 소자와 비교할 때, 1.5 V 정도 구동 전압이 낮은 것이다.

실시예 1 소자의 발광효율-휘도 특성을 나타낸 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 2,000 cd/m²의 휘도에서 16.3 cd/A, 10,000 cd/m²에서 12.1 cd/A 정도의 발광효율을 보였고, 이는 비교예 1 소자와 비교하여 볼 때, 동일 휘도에서 3~5 cd/A 정도 좋은 발광 효율이다.

한편, 본 발명에 따른 금속 착물인 Zn-DPBT를 발광층과 전자전달층으로 동시에 적용한 경우인 실시예 2의 전류밀도-전압 특성 및 발광효율-휘도 특성을 도시한 도 6과 도 7의 에서 알 수 있는 바와 같이 5.2 V 정도에서 88 mA/cm² 정도의 전류밀도를 보이며, 이는 비교예 1 소자와 비교할 때, 무려 4.5 V 이상 구동전압이 낮아진 것이며, 실시예 1 소자의 구동전압보다도 더욱 낮아진 것이다.

또한, 실시예 2에 따른 소자는 2,000 cd/m²의 휘도에서 16.1 cd/A, 10,000 cd/m²에서 13.0 cd/A이나 되는 발광효율을 보였고, 이는 비교예 1 소자와 비교하여 볼 때, 동일 휘도에서 약 4~5 cd/A 정도 좋은 발광 효율이다.

실제 패널에서 중요시 하는 파워효율(power efficiency)은 식 1과 같이 '전압'의 항이 분모에 들어가게 되어, 구동전압이 낮아진 소자는 전력소모 측면에서 훨씬 유리해지는 장점을 보이게 된다.

$$\text{power efficiency(lm/W)} = (\pi \times \text{휘도}) / (\text{전류밀도} \times \text{전압}) \quad (\text{식 1})$$

따라서 본 발명에 따른 금속착물을 사용한 실시예 1과 실시예 2의 OLED은 종래의 물질에 의한 OLED 소자에 비하여 저전류밀도 내지 고전류밀도에서 2 배 이상의 월등한 파워효율을 갖는 결과를 보이게 되는 것이며, 특히, 발광층과 전자전달층으로 함께 사용한 경우인 실시예 2 소자에서는 무려 3 배에 달하는 효율증대효과를 갖는 것을 확인할 수 있다.

하기의 표 1은 본 발명에서 개발한 착물들의 발광 특성들이다. 성능 측면에서 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[표 1] 화합물 별 OLED 특성(발광재료 B : (NPy)₂Ir(acac))

발광재료 A	ETL	구동전압 (V)	발광효율 (cd/A)	파워효율 (lm/W)	
		@ 88 mA/cm ²	@ 2,000cd/m ²	@ 2,000 cd/m ²	@ 10,000 cd/m ²
BAIq	Alq	10.0	11.3	4.7	2.8
Zn-DPBT (합성예 2)	Alq	8.5	16.3	8.3	4.5
Zn-DPBT (합성예 2)	Zn-DPBT	5.2	16.1	14.3	8.1
Zn-DMBT (합성예 4)	Alq	6.5	13.5	9.0	6.1
Zn-3-DPDB (합성예 6)	Alq	8.1	17.5	9.5	5.0
Zn-4-DPDB (합성예 8)	Alq	6.9	14.8	9.5	4.7

상기 표 1에서 보는 바와 같이 대체로 본 발명의 이량체 구조를 갖는 전구체의 금속착물을 적용하는 경우, EL 성능의 향상은 현저한 증가를 보이는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

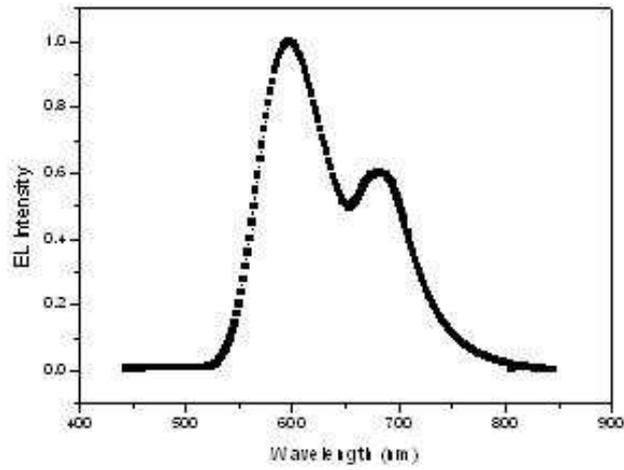
본 발명에 따른 전구체 화합물과 금속으로 이루어진 금속착물 발광재료는 OLED 소자에서 구동전압을 현저히 낮추고, 발광효율을 상당히 상승시키는 성능을 보여, 차세대 재료로 적합하다고 할 수 있으며, OLED의 대형화에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

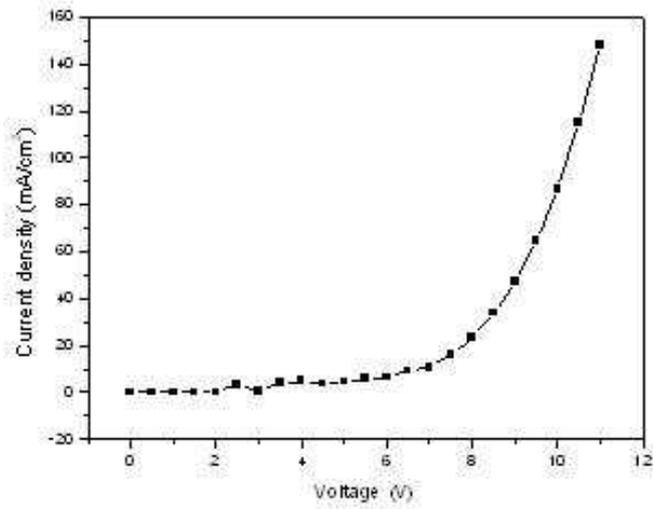
- 도 1은 비교예 1에 따라 제조된 OLED 소자의 EL 스펙트럼이고,
- 도 2는 비교예 1에 따라 제조된 OLED 소자의 전류밀도-전압 특성이며,
- 도 3은 비교예 1에 따라 제조된 OLED 소자의 발광효율-휘도 특성이고,
- 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 OLED 소자의 전류밀도-전압 특성이며,
- 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 OLED 소자의 발광효율-휘도 특성이고,
- 도 6은 실시예 2에 따라 제조된 OLED 소자의 전류밀도-전압 특성이며,
- 도 7은 실시예 2에 따라 제조된 OLED 소자의 발광효율-휘도 특성이다.

도면

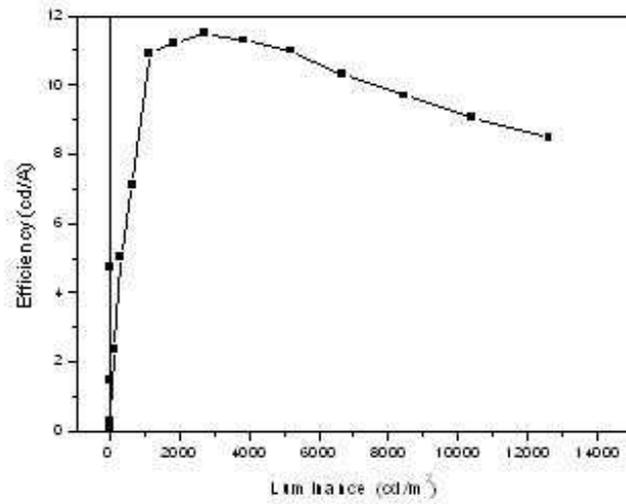
도면1



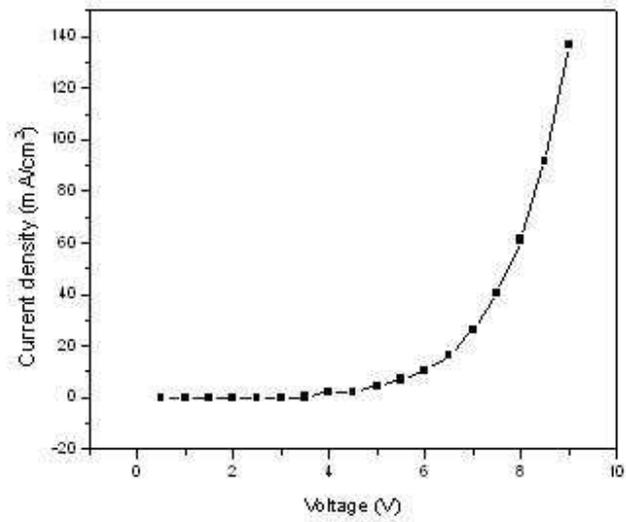
도면2



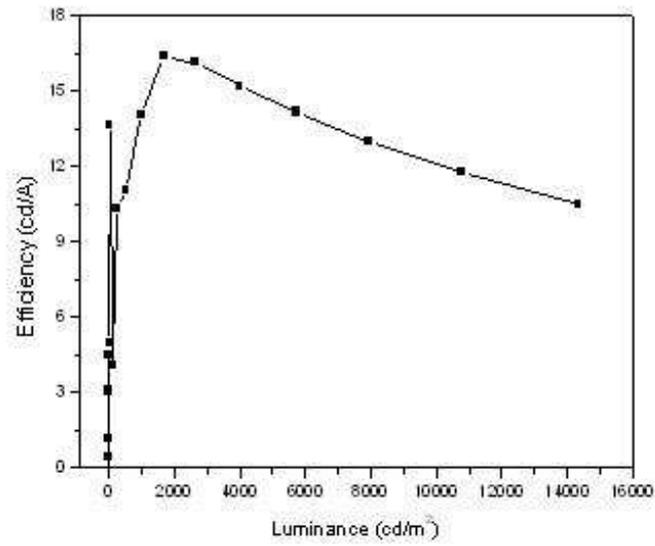
도면3



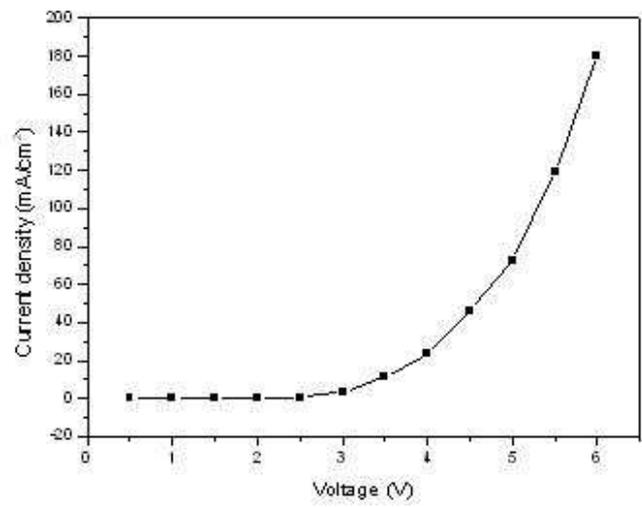
도면4



도면5



도면6



도면7

