

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0038319 (43) 공개일자 2012년04월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/06 (2006.01) C07F 17/02 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0100016 (22) 출원일자 2010년10월13일 심사청구일자 2010년10월13일		(71) 출원인 순천대학교 산학협력단 전라남도 순천시 매곡동 315 (72) 발명자 정민철 광주광역시 북구 호동로 99, 106동 602호 (문흥동, 우성아파트) (74) 대리인 이동희

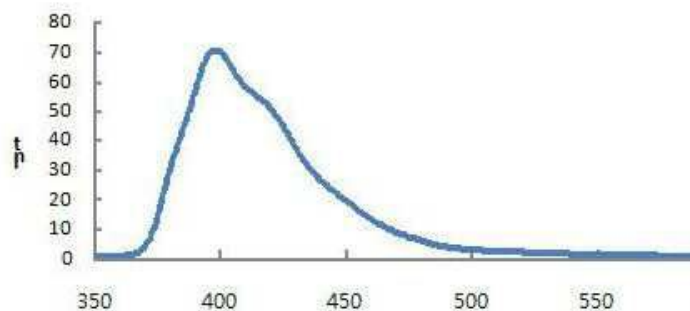
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 유기전계발광소자의 인광재료용 백금 착체

(57) 요약

본 발명은 유기전계발광소자의 인광재료용 백금 착체에 관한 것이다. 본 발명의 화학식 I 내지 화학식 VI으로 나타내어지는 백금 착체는 유기전계발광소자의 도판트(dopant) 물질인 신규 백금착체를 제공하는 것으로, 단파장 발광 특성을 갖고, 내부양자효율이 매우 높은 발광특성을 보인다. 따라서, 유기전계발광용 청색발광재료로서의 응용이 가능하고 산업상 대단히 유용하다.

대 표 도 - 도1

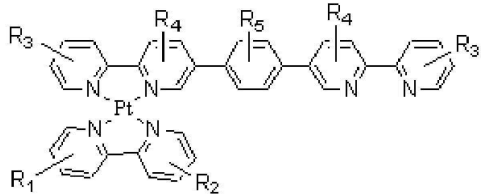


특허청구의 범위

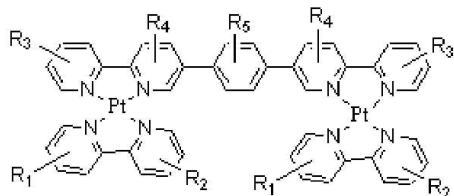
청구항 1

하기 화학식 I 내지 화학식 VI으로 표시되는 유기 금속화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전계발 광소자의 인광재료용 백금 착체:

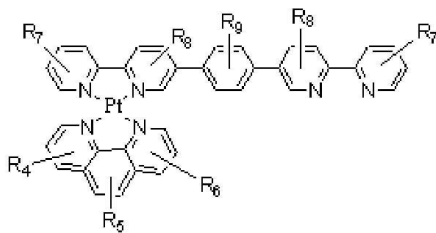
[화학식 I]



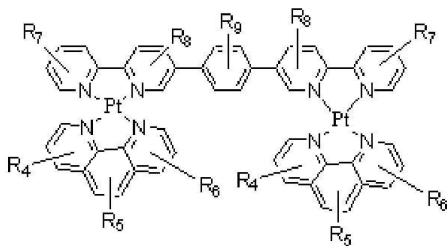
[화학식 II]



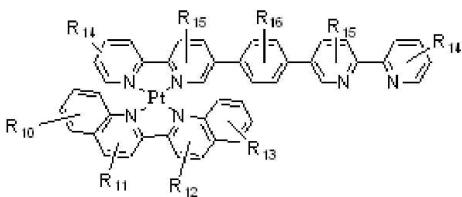
[화학식 III]



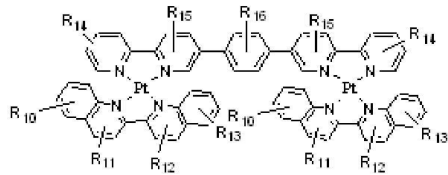
[화학식 IV]



[화학식 V]



[화학식 VI]



여기에서,

R₁ 내지 R₁₆은 수소, 탄소수가 C₁ 내지 C₂₀인 알칸(alkane), 탄소수가 C₂ 내지 C₂₀인 알켄(alkene), 탄소수가 C₂ 내지 C₂₀인 알킨(alkyne), 이소프로필, 터트-부틸, 메톡시, 페닐옥시, 벤질옥시, 디메틸아미노, 디페닐아민노, 피롤리딘, 페닐, 불소, 브롬, 염소, 요오드, 시아노, 니트로 및 트리플루오로메틸로부터 선택된다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 I 내지 화학식 VI으로 표시되는 유기 금속화합물로부터 선택되는 유기전계발광소자의 인광재료용 백금 착체의 인광발광의 파장은 청색발광영역인 350~520nm인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 인광재료용 백금 착체.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기전계발광소자의 인광재료용 백금 착체에 관한 것으로, 인광용 유기전계발광소자에 응용 가능한 새로운 구조의 이핵 백금 착체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 유기전계발광소자(Organic light emitting diode, OLED)에 적용되는 발광물질에 관한 것으로, 평면 벽걸이용 텔레비전이나, 플렉시블 유기 소자의 평면 발광체 표시 장치에 발광체로서 응용되거나, 발광소자의 조명의 광원으로 사용되는 발광물질, 특히 고휘도에서도 높은 발광 효율 및 낮은 소비전력을 나타내는 유기전계발광소자에 응용 가능한 인광재료에 관한 것이다.

[0003] 오늘날 정보화 사회로의 움직임이 더욱 가속화되고 있으며 이에 따라 정보를 언제 어디서나 주고받을 수 있어야 하는 필요성이 증대되고 있다. 이러한 필요성의 증대와 더불어 최근에는 디스플레이로서 평판디스플레이의 비중이 점차 확대되고 있다. 평판 디스플레이 중 유기발광다이오드 표시장치는 자체발광이 가능한 유기발광다이오드 소자를 채용함에 따라 경박형이 가능할 뿐만 아니라, 저전압 구동, 광시야각 및 빠른 응답속도와 같은 많은 장점을 가지고 있다. 따라서, 유기발광다이오드 표시장치는 차세대 디스플레이로서 급성장하고 있다.

[0004] 유기재료를 사용하는 유기전계발광소자는 양극, 음극 및 이들 사이에 기재된 유기 발광층을 포함한다. 유기발광다이오드 소자는 발광층 및 발광층 양면에 배치된 한 쌍의 전극을 포함하는 구성을 갖는다. 유기발광다이오드 소자의 발광은 양 전극 사이에 전계가 인가되는 경우 음극 측으로부터 전자가 주입되고, 양극 측으로부터 정공이 주입되어, 이 전자가 발광층에서 정공과 조합하여 여기 상태를 형성하고, 여기 상태가 기저상태로 되돌아 갈 때에 생성되는 에너지가 광으로서 방출되는 형상이다.

[0005] 이때 유기 발광층은 저분자 발광물질과 고분자 발광물질로 나누어질 수 있다. 저분자 발광물질은 고분자 발광물질에 비해 합성 경로가 간단하고 발광재료의 정제가 용이하여 고순도의 물질을 얻을 수 있다. 이로써, 저분자 발광 물질은 유기발광다이오드소자의 효율과 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 저분자 발광 물질은 적절한 분자 설계를 통해서 삼원색의 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있다. 이에 반해, 고분자 발광물질은 저분자 발광물질에 비해 내구성이 뛰어난 유기 발광층을 형성할 수 있으며, 성막 공정이 용이하다는 장점을 가진다. 그러나 저분자 발광물질과 고분자 발광물질은 공통적으로 발광효율이 작다는 문제점을 가지고 있다.

[0006] 유기전계발광소자에서 빛이 방출되는 현상은 크게 형광(fluorescence)과 인광(phosphorescence)으로 구분될 수

있는데, 형광이 유기분자 단일항(singlet) 여기상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 방출하는 현상이라면, 인광은 유기분자가 삼중항(triplet) 여기상태에서부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이다.

[0007] 이를 좀 더 자세하게 설명하면, 분자전자궤도를 형성함에 있어서 형성되는 결합궤도들에 의해 형성되는 띠를 갖는 가전자띠(valence band)와 반결합궤도들에 의해 형성되는 띠를 전도성띠(conducting band)라고 하고, 가전자대 띠의 가장 높은 에너지 레벨을 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)라고 하고, 전도성 띠의 가장 낮은 에너지 레벨을 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)라고 하며, HOMO 에너지와 LUMO에너지의 차이를 밴드갭(Band Gap)이라고 한다.

[0008] 유기전계발광소자를 구성하는 유기발광층에 주입된 전자와 정공은 재결합하여 엑시톤(Exciton)을 형성하고 이 엑시톤의 전기에너지가 빛에너지로 전환되는 과정에서 발광층의 밴드갭에 해당되는 색상의 빛을 구현한다. 이와 정에서 스핀이 1인 단일항 엑시톤과 스핀이 1인 삼중항 엑시톤이 1:3의 비율로 생성된다. 전기 쌍극자 전이에 대한 선택 규칙에 따르면, 여기상태에서 바닥상태로 전이할 때 스핀 양자수가 바뀌지 않아야 하는데, 유기분자의 바닥상태는 단일항 상태이므로 단일항 엑시톤은 빛을 내며 바닥상태로 전이할 수 있으나, 삼중항 엑시톤은 빛을 내며 전이할 수가 없다. 따라서 일반적으로 최대 양자효율은 25%로 제한된다.

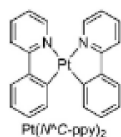
[0009] 그런데, 스핀-궤도 결합(spin-orbital coupling)이 크면 단일항 형태와 삼중항 형태가 혼합되어 단일항-삼중항 상태에서 계간전이(inter-system crossing)가 일어나므로 삼중항 엑시톤도 바닥상태로 인광을 내며 전이할 수가 있다. 결국 삼중항 엑시톤을 모두 빛을 내는데 활용할 수 있다면 유기전계발광소자의 내부 양자효율은 이론적으로 100%까지 향상시킬 수 있다.

[0010] 이로써, 최근에는 유기발광다이오드 소자를 유기 발광층에 인광 도판트의 호스트로 형성함에 따라, 유기발광다이오드 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다. 이는 인광은 여기 일중항만을 발광에 이용하는 형광에 비해, 여기 삼중항 여기상태로부터의 발광을 이용하므로 외부 양자효율을 100%에 도달할 수 있기 때문이다(Baldo, et al., Nature, Vol.395. 151-154, 1998).

[0011] 유기분자에 루테튬, 이리듐, 백금과 같은 중금속을 도입하게 되면 착체는 중원자 효과(heavy atom effect)에 의해 발생하는 스핀 오비탈 커플링(spin-orbital coupling)을 통해서 일중항 상태(¹MLCT)와 삼중항 상태(³MLCT)가 섞이게 되면서 금지된 전이가 가능하게 되고 상온에서도 효과적으로 인광이 일어날 수 있다.

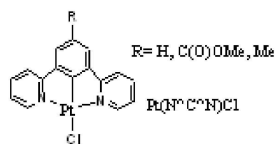
[0012] 이와 같이, 유기전계발광소자의 발광효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 인광용 유기전계발광소자는 1999년 미국 프린스턴 대학의 S.R. Forrest 교수와 USC의 M.E. Thompson 교수팀에 의하여 개발되었는데, 특히 스핀-궤도 결합은 원자번호의 4제곱에 비례하므로 이리듐, 백금, 유퀴륨(Eu) 등과 같은 무거운 원자의 착체가 인광 효율이 높은 것으로 알려졌다. 이와 관련하여 인광용 단핵 착체에 대해 C. Adachi 등은 이리듐을 중심금속으로 갖는 인광물질 bis(2-phenylpyridine)iridium(acetylacetonate) [(ppy)₂Ir(acac)]을 발표한 바 있다. 또한, 최근 인광 특성을 갖는 Ir(dfmpy)₂(picN), Ir(dfmpy)₂(ppc), Ir(dfmpy)₂(anth), Ir(dfmpy)₂(prz)이라는 물질들이 발표(한국특허출원번호 10-2006-0130554)되는 등 단핵 착체에 관한 보고가 많이 되었다.

[0013] 그러나, 백금을 활용한 인광재료에 대한 연구는 그다지 활발하지 않다. 인광용 백금착체로 대표적인 물질인 옥타데틸포피린 백금착체(Platinum octaethylporphyrin, PtOET)는 적색영역인 641nm영역에서 60%의 내부양자효율을 나타내고 있다(D. Eastwood, M. Gouterman. *J. Mol. Spectrosc.* 35 (1970) 359). 그러나 아쉽게도 life time이 60으로 비교적 길어서 상업적으로 활용하기에는 어렵다. 그리고 최근에 발표된 백금착체를 활용한 인광재료로 활용가능한 착체들의 배위자에 대한 논문을 보면, 파라페닐피리딘(para-phenyl pyridine, ppy)으로 배위된 (C^N)배위자의 경우 백금착체에 시그마 결합된 탄소는 매우 강한 시그마 전자 도너이고, 피리딘 기는 좋은 파이-억셉터이다(L. Chassot, E. Muller. A. Von Zelewsky, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4249).



[0014]

[0015] 윌리엄스 등(*Inorg. Chem.* 42 (2003) 8609)은 백금 금속에 (N^C^N)이 포함된 비피리딜벤젠(bipyridylbenzene)을 배위시켜 얻은 착체에서 480~580nm의 녹색계열의 인광재료(내부양자효율: 58 ~ 68%)에 대한 결과를 보고하였다.



[0016]

[0017]

Yam 등(J. Organometal. Chem. 689 (2004), 1393)은 2핵 백금착체([Pt₂(dppm)(CC-R)(CC-R)]⁺에 대한 연구결과를 발표하였으나, 대부분이 적색영역(590~640nm)에서 발광특성을 나타내고 있다. 가장 최근에 isoquinolinyll indazole을 포함한 백금(II)착체의 경우(Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 223)는 적색영역(553nm와 635nm영역)에서 매우 높은 내부양자효율(내부양자효율: 64~81%)과 전계발광소자에서의 외부양자효율이 14.9%(24.57cd/A, 100mA/)로 높은 결과를 보여주고 있다.

[0018]

하지만, 지금까지 보고된 백금착체들은 대부분이 적색계열의 발광을 보여주고 있으며, 파란색의 발광을 갖는 백금착체에 대한 결과가 매우 부족하며, 청색계열에서 발광되는 백금 착체의 내부양자효율이 2% 정도로 매우 낮다(Inorg. Chem. 41 (2002) 3055).

[0019]

지금까지의 연구 동향을 보면, 인광 발광 재료로서는 이리듐을 중심 금속으로 한 착체가 많이 검토되어 왔지만, 최근에는 백금을 중심 금속으로 한 착체에 대해서도 검토가 행해지고 있다(Coord. Chem Rev. 250 (2006) 2093과 Coord. Chem. Rev. 252 (2008) 2596 참조).

[0020]

예를 들면, 아릴피리딘 골격을 갖는 화합물을 배위자로 하고, 백금을 중심 원자로 하는 오르토 메탈화 백금 착체가 인광 발광 재료로서 유용한 것이 보고되어 있고(예를 들면, 일본 공개특허공보 2001-181617호), 비피리딘?비아릴 골격 화합물을 배위자로 하는 백금 착체도 보고되어 있다(예를 들면, 일본 공개특허공보 2002-175884호). 또, 비피리딘 골격 혹은 페난트롤린 골격에 수산기가 도입된 4좌 배위자를 이용한 백금 착체가 보고되어 있다(예를 들면, 일본 공표공보 2005-524727호). 또한, 페닐피리딘 골격 등을 가교기로 연결한 4좌 배위자를 이용한 백금 착체도 보고되어 있다(WO2005/42444호, 일본 공개특허공보 2005-310733호, 일본 공개특허공보 2006-93542호 및 미국 공개공보 2007/82284호). 인광 발광을 이용한 유기 EL 소자는, 현재 상태로서는 적색 및 녹색 발광에 한정되기 때문에, 컬러 디스플레이로서의 적용 범위는 좁고, 다른 색에 대해서도 발광 특성이 개선된 소자의 개발이 요망되고 있다. 특히 녹색?청색 발광 소자에 대한 개선이 가능하면 풀 컬러화 및 백색화가 가능해져, 인광 EL 소자의 실용화를 크게 향상시킬 수 있다.

[0021]

이상과 같이, 여러 가지의 인광 발광 재료가 개발되고 있지만, 아직도 해결하여야 할 부분이 산적해 있다. 특히 녹색?청색의 영역에서 발광하는 인광 발광 재료의 개발과 그 재료의 효율적인 공급이 절실히 요청되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022]

본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 인광용 유기전계발광소자에 응용 가능한 재료로서 기존의 재료보다 특성이 우수한 골격 화합물을 제공하는 것, 즉 유기발광다이오드 소자에 적용 가능한 새로운 구조의 단핵 혹은 이핵 백금 착체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0023]

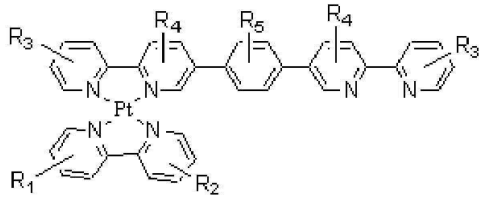
상기와 같은 과제를 해결하기 위하여,

[0024]

본 발명은 하기 화학식 I 내지 화학식 VI으로 표시되는 유기 금속화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 인광재료용 백금 착체를 제공한다:

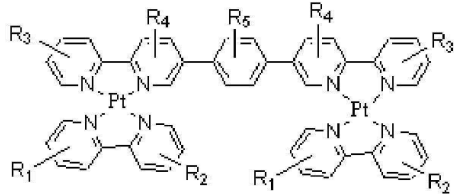
[0025]

[화학식 I]



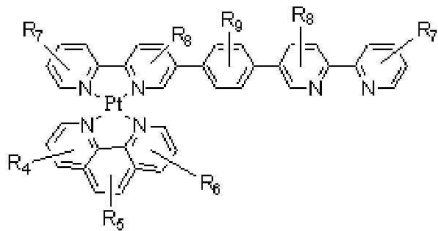
[0026]

[0027] [화학식 II]



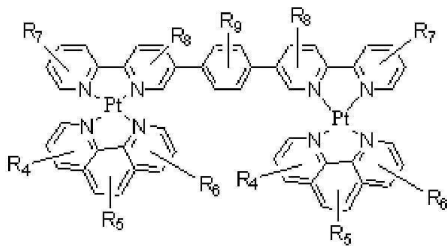
[0028]

[0029] [화학식 III]



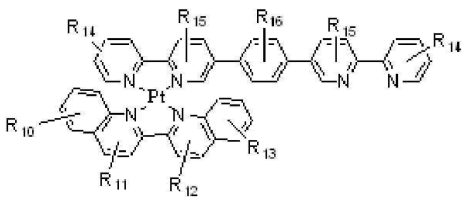
[0030]

[0031] [화학식 IV]



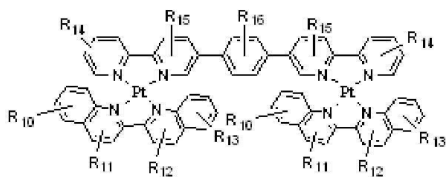
[0032]

[0033] [화학식 V]



[0034]

[0035] [화학식 VI]



[0036]

[0037] 여기에서,

[0038] R₁ 내지 R₁₆은 수소, 탄소수가 C₁ 내지 C₂₀인 알칸(alkane), 탄소수가 C₂ 내지 C₂₀인 알켄(alkene), 탄소수가 C₂ 내지 C₂₀인 알킨(alkyne), 이소프로필, 터트-부틸, 메톡시, 페닐옥시, 벤질옥시, 디메틸아미노, 디페닐아민노, 피

몰리딘, 페닐, 불소, 브롬, 염소, 요오드, 시아노, 니트로 및 트리플루오로메틸로부터 선택된다.

[0039] 상기 유기전계발광소자의 인광재료용 백금 착체의 인광발광의 파장은 청색영역인 350~520nm인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 화학식 I 내지 화학식 VI으로 나타내어지는 백금 착체는 유기 EL의 도판트(dopant) 물질인 신규 백금착체를 제공하는 것으로, 단파장 발광 특성을 갖고, 내부양자효율이 매우 높은 발광특성을 보인다. 따라서, 유기전계발광용 청색발광재료로서의 응용이 가능하고 산업상 대단히 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 착체의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2로부터 제조된 착체의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3으로부터 제조된 착체의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

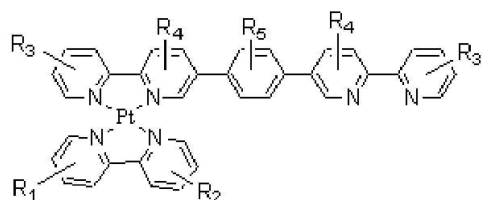
도 4는 본 발명의 실시예 4로부터 제조된 착체의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 반복 연구를 수행한 결과, 하기 화학식 I 내지 화학식 VI으로 표시되는 화합물에 나타내어지는 백금 착체가 청색계열의 단파장 발광을 갖는 우수한 발광 특성을 나타내고, 배위자의 치환기변화에 따라서 발광 파장의 조절이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0043] 즉, 본 발명은, 하기 화학식 I 내지 화학식 VI으로 표시되는 백금 착체에 관한 것이다. 상기 화학식 I 내지 화학식 VI으로 표시되는 화합물의 특징은 다음과 같다.

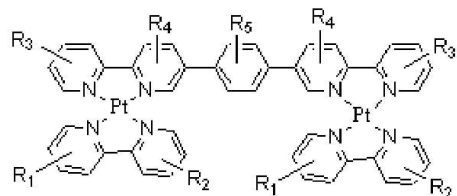
[0044] [화학식 I]



[0045]

[0046] 상기 화학식 I로 표시되는 화합물은 R₁~R₅를 치환기로 가지는 비피리딘 배위자(bpy) 및 또 다른 비피리딘 배위자(BPB)로 구성된 화합물이 단핵 백금 원자에 배위되어 있다.

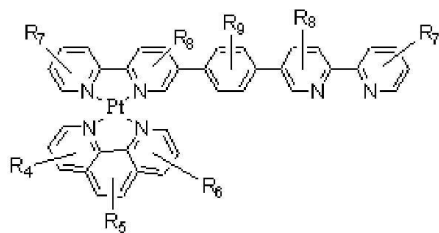
[0047] [화학식 II]



[0048]

[0049] 상기 화학식 II로 표시되는 화합물은 R₁~R₅를 치환기로 가지는 비피리딘 배위자(bpy) 및 또 다른 비피리딘 배위자(BPB)로 구성된 화합물이 이핵 백금 원자에 배위되어 있다.

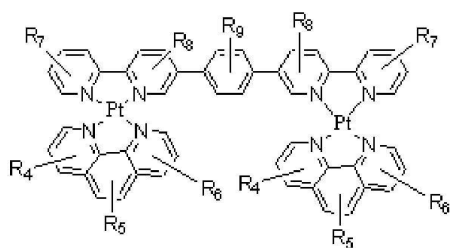
[0050] [화학식 III]



[0051]

[0052] 상기 화학식 III으로 표시되는 화합물은 R₄~R₇을 치환기로 가지는 페난트롤린 배위자(PT) 및 비피리딘계 배위자(BPB)로 구성된 화합물이 단핵 백금 원자에 배위되어 있다.

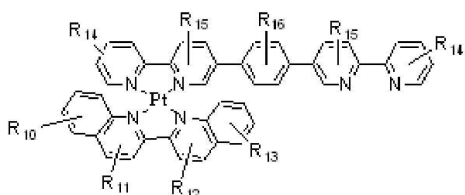
[0053] [화학식 IV]



[0054]

[0055] 상기 화학식 IV로 표시되는 화합물은 R₄~R₉를 치환기로 가지는 페난트롤린 배위자(PT) 및 비피리딘계 배위자(BPB)로 구성된 화합물이 이핵 백금 원자에 배위되어 있다.

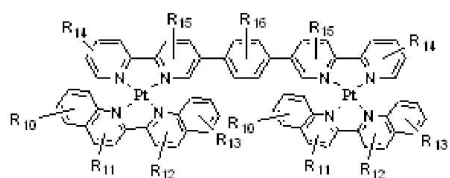
[0056] [화학식 V]



[0057]

[0058] 상기 화학식 V로 표시되는 화합물은 R₁₀~R₁₆을 치환기로 가지는 벤조퀴놀린 배위자(bqx) 및 비피리딘계 배위자(BPB)로 구성된 화합물이 단핵 백금 원자에 배위되어 있다.

[0059] [화학식 VI]



[0060]

[0061] 상기 화학식 VI으로 표시되는 화합물은 R₁₀~R₁₆을 치환기로 가지는 벤조퀴놀린 배위자(bqx) 및 비피리딘계 배위자(BPB)로 구성된 화합물이 이핵 백금 원자에 배위되어 있다.

[0062] 본 발명에서 사용되는 배위자들의 치환기들(R₁ 내지 R₁₆)은 발광과장의 변화를 주기 위해 조절가능하며, 그들은 같은 종류의 치환기이거나 다른 치환기로 혼합되어 사용되어 질 수 있다.

[0063] 바람직한 치환기의 예로는 수소, 탄소수가 C₁ 내지 C₂₀인 알칸(alkane), 탄소수가 C₂ 내지 C₂₀인 알켄(alkene), 탄소수가 C₂ 내지 C₂₀인 알킨(alkyne), 이소프로필, 터트-부틸, 메톡시, 페닐옥시, 벤질옥시, 디페닐아민노, 피롤리딘, 페닐, 불소, 브롬, 염소, 요오드, 시아노, 니트로 및 트리플루오로메틸 등을 들 수 있다.

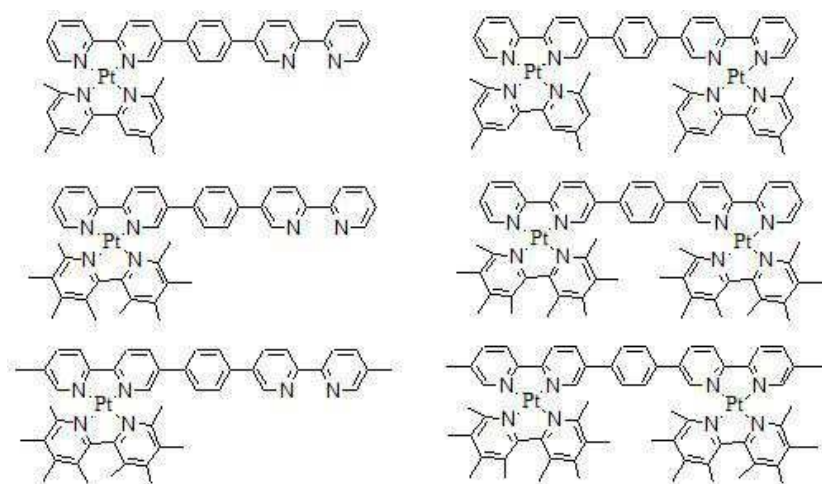
[0064] 이하, 본 발명의 화학식 I 내지 화학식 VI으로 표시되는 백금 착체에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0065]

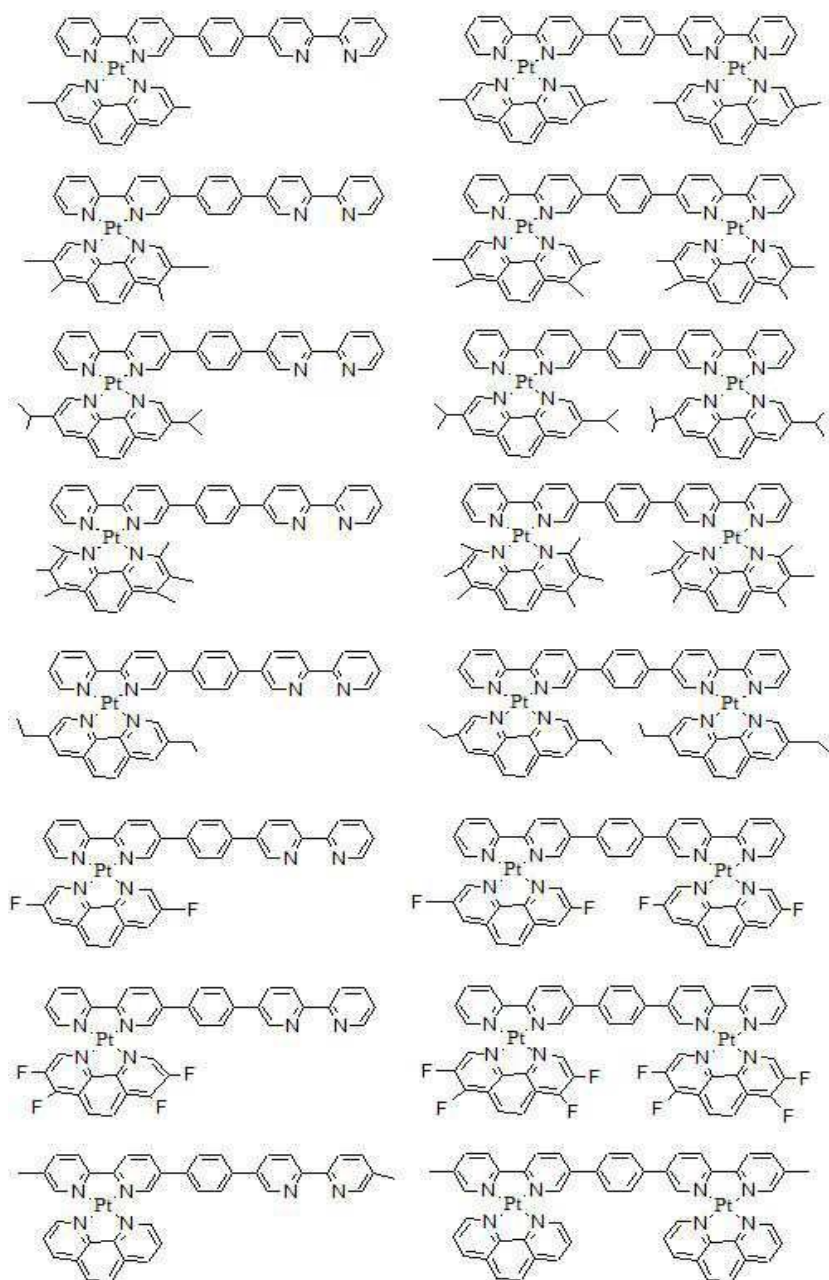
본 발명의 화학식 I 과 화학식 II에 나타내어지는 화합물은 두 개의 비피리딘으로 구성된 4배위 Pt(II)의 단핵 혹은 이핵 착체이다. 그리고, 본 발명의 화학식 III과 화학식 IV에 나타내어지는 화합물은 한 개의 비피리딘 배위자와 페난트롤린으로 구성된 4배위 Pt(II)의 단핵 혹은 이핵 착체이다. 또한, 본 발명의 화학식 V와 화학식 VI에 나타내어지는 화합물은 한 개의 비피리딘 배위자와 한 개의 비스벤조퀴놀린으로 구성된 4배위 Pt(II)의 단핵 혹은 이핵 착체이다.

[0066]

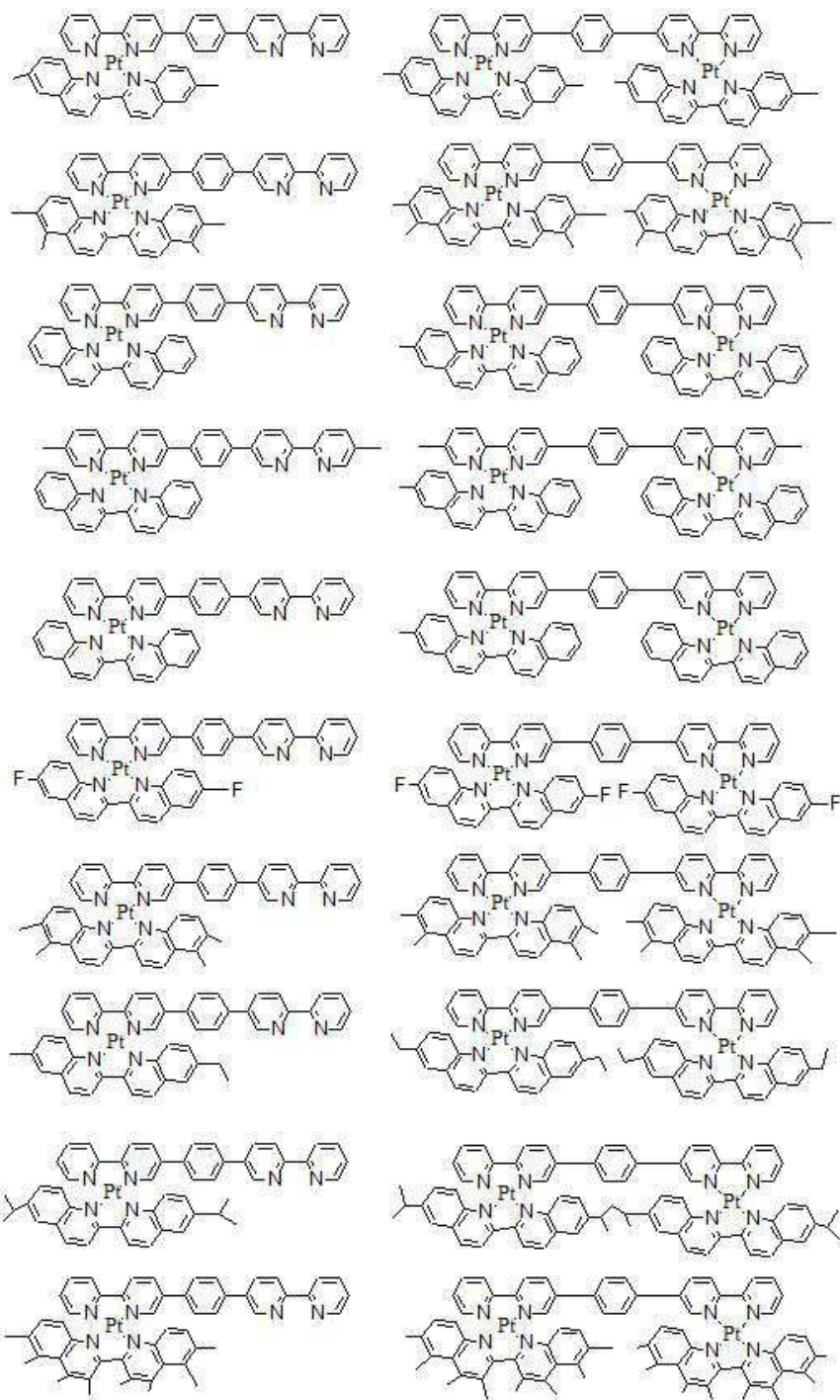
본 발명의 화학식 I 내지 화학식 VI의 치환기 R₁~R₁₆은 전자주개 성분이거나 전자받개 성분이 포함된 화합물이다. 치환기로는 수소, 탄소수가 C₁ 내지 C₂₀인 알칸(alkane), 탄소수가 C₂ 내지 C₂₀인 알켄(alkene), 탄소수가 C₂ 내지 C₂₀인 알킨(alkyne), 이소프로필, 터트-부틸, 메톡시, 페닐옥시, 벤질옥시, 디메틸아미노, 디페닐아민노, 피롤리딘, 페닐, 불소, 브롬, 염소, 요오드, 시아노, 니트로 및 트리플루오로메틸 등이 동종의 치환기 혹은 조합된 치환기로 구성된 것이다. 본 발명의 백금 착체로서는, 상기 백금 착체에서 얻어지는 인광의 max(발광 극대 파장)가, 녹색~청색 발광 재료에 있어서는, 380nm 이상 520nm 이하인 것이 바람직하다. 이하에 본 발명의 화학식 I 내지 화학식 VI으로 나타내어지는 백금 착체의 구체예를 나타내지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.



[0067]



[0068]



[0069]

[0070] 다음은 본 발명의 화학식 I 내지 화학식 VI으로 표시되는 백금 착체의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.

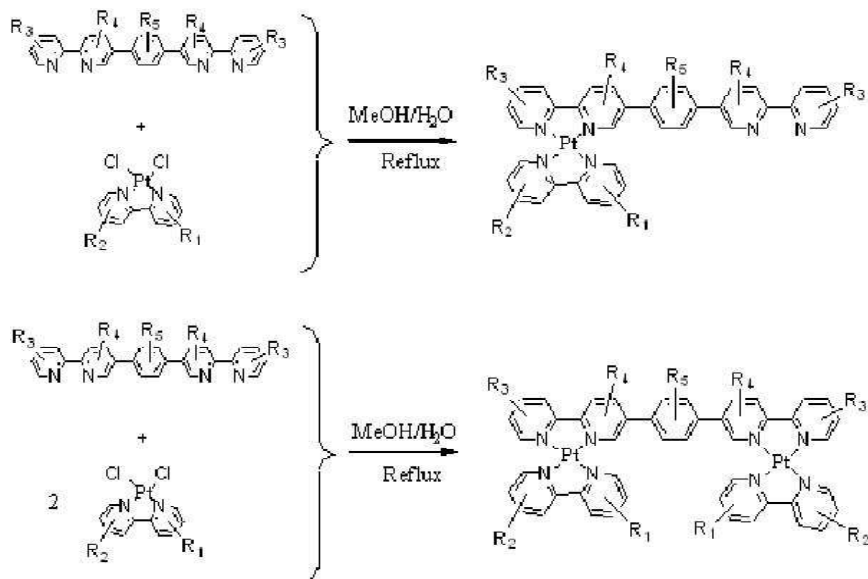
[0071] 본 발명의 화학식 I, 화학식 III 및 화학식 V와 같은 백금이 1개 결합된 화합물은 다음과 같이 합성될 수 있다.

[0072] Pt(bpy)Cl₂착체와 중간가교제 역할을 하는 1,4-Bis(5'-2',2''-bipyridine)benzene을 같은 당량비로 물/에탄올 용액에 넣고 100~110℃ 정도에서 1~12시간 정도 환류시킨 후 냉각시키고, 여기에 과량의 NH₄PF₆(245mg, 1.503mmol)를 넣고, 30분간 교반시킨다. 다음으로, 침전물을 필터링하여 상등액을 제거하고, 침전된 고체를 CH₃CN 용매로 추출한 후 추출된 액을 건조시켜 제조된다.

[0073] 또한, 본 발명의 화학식 II, 화학식 IV 및 화학식 VI과 같은 백금이 2개 결합된 화합물은 상기 합성법 중 Pt(bpy)Cl₂의 양을 가교제인 1,4-Bis(5'-2',2''-bipyridine)benzene보다 약 2.1 당량을 더 넣고 반응시키는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된다.

[0074] 바람직한 합성예로서, 본 발명의 화학식 I 로 나타내어지는 화합물은 하기 합성식 1에 기재하는 바와 같이 제조할 수 있다.

[0075] (합성식 1)



[0076]

[0077] 반응온도는 통상 40~300℃, 바람직하게는 60~250℃, 보다 바람직하게는 80~200℃에서 적절히 선택된다. 반응시간은 반응온도, 그 외 용매나 첨가물에 따라서 다르지만 통상 30분~1주일, 바람직하게는 30분~48시간, 보다 바람직하게는 1~12시간 범위에서 적절히 선택된다.

[0078] 본 발명 화합물의 제조에 이용하는 백금 착체 전구체로서는, 무기 백금 화합물 및 유기 백금 착체 중 어느 것이나 적합하게 이용할 수 있다. 바람직한 무기 백금 화합물로서는, 염화 백금, 브롬화 백금 및 요오드화 백금 등의 백금 할로겐화물, 염화 백금산 나트륨, 염화 백금산 칼륨, 브롬화 백금산 칼륨 및 요오드화 백금산 칼륨 등의 할로겐화 백금산염을 들 수 있다. 염화 백금 및 염화 백금산 칼륨이 입수의 용이성 등에서 보다 바람직하게 이용된다.

[0079] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

[0080] 또한 실시예에서 화합물의 구조는 ¹H{¹³C}-NMR(Bruker DRX-400)를 사용하여 확인하였다.

[0081] 발광특성 조사를 위하여 사용한 기기는 JASCO FP-6500를 사용하였다. 착체의 excitation 파장은 흡수 파장을 참고로 하였다. 측정된 데이터를 바탕으로 착체가 갖는 내부양자효율(Φ_s)을 구하는 식은 다음과 같다. 본 발명에서 사용된 기준 발광물질은 [Ru(bpy)₃]²⁺로서 내부양자효율은 0.062이다.

[0082]
$$\Phi_s = (A_{std}/A_s)(I_s/I_{std})\Phi_{std}$$

[0083] Φ_s = quantum yield of the sample

[0084] A_s = absorption of the sample at the excitation wavelength

[0085] A_{std} = absorption of the stadard Complex at the excitation wavelength

[0086] I_s = point of maxima intensity in the corrected emission spectra(sample)

[0087] I_{std} = point of maxima intensity in the corrected emission spectra(standard complex)

[0088] Φ_{std} = quantum yield of standard complex ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, $\Phi_{\text{std}} = 0.062$)

[실시예 1]

[0090] $\text{Pt}(4,4'',6,6''\text{-tetramethyl-2,2''-bipyridyl})\text{Cl}_2$ (0.09mmol)와 1,4-Bis(5'-2',2''-bipyridine)benzene (0.09mmol)를 물 90ml와 메탄올 90ml에 넣고, 약 3시간 동안 상온에서 교반시킨 후, 다시 이를 100~110℃에서 1시간 정도 환류 반응시켰다. 환류반응 후 이를 냉각시키고, 여기에 과량의 NH_4PF_6 (245mg, 1.503mmol)를 넣고, 30분간 교반시켰다. 다음으로, 침전물을 필터링하여 상등액을 제거하였다. 침전된 고체를 CH_3CN 용매로 추출하였다. 추출된 액을 건조시켜 옅은 노란색의 착체 1을 얻었다(수율 65%).

[0091] $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6/\text{ppm})$: 9.12(s), 8.73(d), 8.52(d), 8.47(d), 8.37(d), 8.15, 8.06(t), 7.50(t) 7.30(s) 2.6(s), 2.4(s)

[0092] 본 실시예에 의한 착체 1의 인광발광 특성을 보면, 발광파장은 399nm, 418nm에서 나타났으며, 발광 수명(life time, τ)은 3.2 μs 이었다. 또한 내부양자효율은 0.95로 매우 높았다.

[실시예 2]

[0094] 200cc 쉬랭크 튜브 속에 존재하는 산소와 수분의 제거를 위해 아르곤과 진공을 세 번 정도 치환 후, 1,4-bis(4'-2',2''-bipyridine)benzene(0.06mmol)을 넣고 메탄올 60cc를 넣고 교반시키면서 $\text{Pt}(3,4,7,8\text{-Tetramethyl-1,10-phenanthroline})\text{Cl}_2$ (0.06mmol)과 증류수 60cc를 넣고 3시간 동안 교반시켰다. 다음으로 혼합물이 담겨진 쉬랭크 튜브에 환류장치를 하고 아르곤 기체 분위기 하에서 1시간 동안 환류시켰다. 반응의 완결 여부를 TLC로 확인 후 혼합물을 상온에서 냉각시켰다. 냉각 후 NH_4PF_6 (0.158mmol)을 넣고 교반시킨 후 침전시켰다. 여과지를 사용하여 침전물과 상등액을 분리하였다. 침전물을 진공 건조 후 아세토니트릴로 추출하여 깨끗한 착체 2를 얻었다(수율 70%).

[0095] $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6/\text{ppm})$: 9.32(s), 9.11(s), 8.64(d), 8.46(dd), 8.33(d), 7.98(t), 7.49(t), 2.74(s), 2.67(s),

[0096] $^{13}\text{C-NMR}(\text{DMSO-d}_6/\text{ppm})$: 154.2, 151.7, 146.1, 139.1, 137.6, 136.5, 130.5, 128.9, 126.2, 122.2, 19.3, 169.9

[0097] 본 실시예에 의한 착체 2의 인광발광 특성을 보면, 325nm 입사광에서 발광은 381, 397, 418nm에서 최대 발광특성을 보여주었으며, 발광수명(life time, τ)은 2.1 μs 이었다. 내부양자효율은 0.98로 매우 높았다.

[실시예 3]

[0099] 100cc 쉬랭크 튜브 속에 존재하는 산소와 수분의 제거를 위해 아르곤과 진공을 세 번 정도 치환 후 1,4-bis(4'-2',2''-bipyridine)benzene(0.041mmol)을 넣고 메탄올 60cc를 넣고 교반시키면서 $\text{Pt}(1,10\text{-phenanthroline})\text{Cl}_2$ (0.05mmol)과 증류수 60cc를 넣고 3시간 동안 교반시켰다. 그리고 나서 혼합물이 담겨진 쉬랭크 튜브에 환류장치를 하고 아르곤 기체 분위기 하에서 1시간 동안 환류시켰다. 반응의 완결 여부를 TLC로 확인 후 혼합물을 상온에서 냉각시켰다. 냉각 후 NH_4PF_6 (0.158mmol)을 넣고 교반시킨 후 침전시켰다. 여과지를 사용하여 침전물과 상등액을 분리하였다. 침전물은 진공 건조 후 아세토니트릴로 추출하여 깨끗한 착체 3을 얻었다(수율 70%).

[0100] $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6/\text{ppm})$: 9.59(d), 9.19(d), 8.40(d), 8.32(dd), 8.20(s)

[0101] $^{13}\text{C-NMR}(\text{DMSO-d}_6/\text{ppm})$: 154.5, 144.0, 139.1, 132.3, 130.0, 129.6, 128.6, 128.1, 127.7, 122.2

[0102] 본 실시예에 의한 착체 3의 인광발광 특성을 보면, 327nm의 입사광에서 발광파장은 379, 390, 402nm에서 나타났으며, 내부양자효율은 1.0의 값으로 매우 높은 값을 나타내었다. 그리고 발광수명은 3.2 μs 이었다.

[0103] [실시예 4]

[0104] Pt(2,2'-benzoquinoline)Cl₂ (0.09mmol)와 1,4-Bis(5'-2',2"-bipyridine)benzene (0.09mmol)를 물 90ml와 메탄올 90ml에 넣고, 약 3시간 동안 상온에서 교반시킨 후, 다시 이를 100~110℃에서 1시간 정도 환류반응시켰다. 환류반응 후 이를 냉각시키고, 여기에 과량의 NH₄PF₆ (245mg, 1.503mmol)를 넣고, 30분간 교반시켰다. 그리고 나서 침전물을 필터링하여 상등액을 제거하였다. 침전된 고체를 CH₃CN 용매로 추출하였다. 추출된 액을 건조시켜 옅은 노란색의 착체 4를 얻었다(수율 70%).

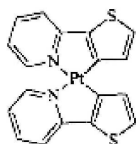
[0105] ¹H-NMR(CDCl₃/ppm) : 8.83(d), 8.43(d), 8.31(d), 7.94(d), 7.84(t), 7.63(t)7.52(s), 7.0(s)

[0106] 질량분석(MALI-TOF): M⁺(m/e): 837.109

[0107] 본 실시예에 의한 착체 4의 내부 양자효율은 0.95로 매우 높았으며, 발광수명(life time, τ)은 3.4μs이었다. 그리고, 발광장은 DMSO용액에서 419, 432, 508 nm로 나타났다.

[0108] [비교예]

[0109] 한국 공개특허 10-2010-0042665에 의해 합성된 시스-비스[2-(2'-티에닐) 피리디나토] Pt(II) 착체 대한 최대 발광파장은 적색영역인 578nm이었고, 수명시간은 2.2μs이었다. 그리고 내부양자효율은 0.27이었다.



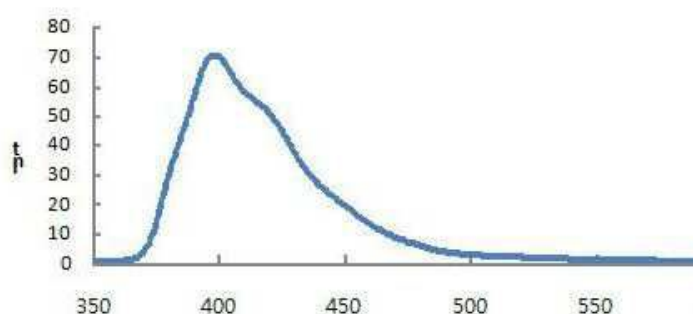
시스-비스 [2-(2'-티에닐) 피리디나토] Pt(II)
Pt(Thpy)₂

[0110]

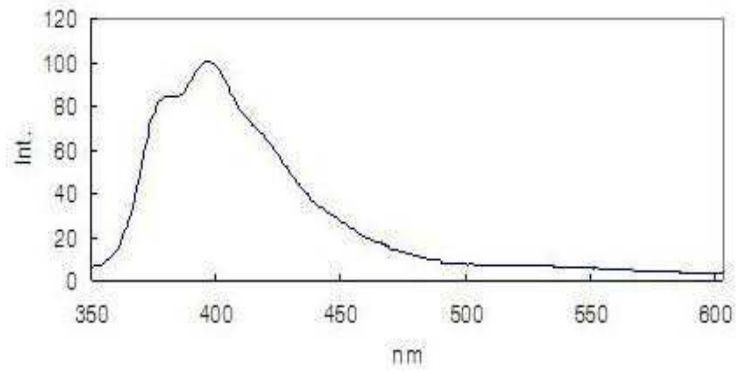
[0111] 본 발명은 상기한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

도면

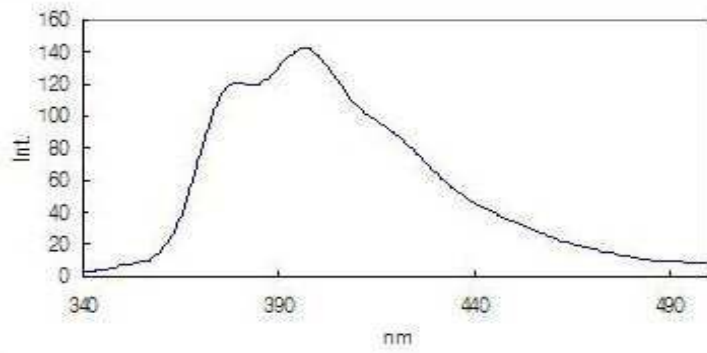
도면1



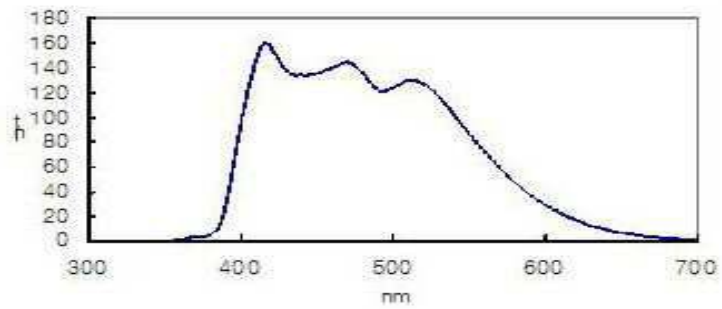
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	标题：用于有机电致发光器件的磷光材料的铂络合物		
公开(公告)号	KR1020120038319A	公开(公告)日	2012-04-23
申请号	KR1020100100016	申请日	2010-10-13
[标]申请(专利权)人(译)	IND学术合作FOUND顺天NAT UNIV的		
申请(专利权)人(译)	顺天国立大学产学合作基金会		
当前申请(专利权)人(译)	顺天国立大学产学合作基金会		
[标]发明人	JEONG MIN CHUL 정민철		
发明人	정민철		
IPC分类号	C09K11/06 C07F17/02 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0087 H01L51/009 C07F15/0086 C09K11/87 C09K2211/185		
代理人(译)	李，东 - 熙		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于有机电致发光器件的磷光材料的铂络合物。由本发明的通式 (I) 至 (VI) 表示的铂络合物是新型铂络合物，其是有机电致发光器件的掺杂剂材料并且具有短波长发光特性和非常高的内量子效率。。因此，它可以用作有机电致发光的蓝色发光材料，并且在工业上非常有用。

