



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0017978
(43) 공개일자 2010년02월16일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7027494

(22) 출원일자 2008년06월05일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년12월30일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/056954

(87) 국제공개번호 WO 2008/148830

국제공개일자 2008년12월11일

(30) 우선권주장

07109876.8 2007년06월08일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

솔베이(소시에떼아노님)

벨기에왕국 브뤼셀스 비-1050 뤼 두 프린스 알버트 33

(72) 발명자

나제루딘 모하메드 카자

스위스 체하-1024 에꾸블랑 슈맹 드 몽타네 - 10

바라노프 에띠앙느 다비드

스위스 체하-1020 르낭 브이디 슈맹 드 리옹자 17

그래첼 미카엘

스위스 체하-1025 생 줄피세 슈맹 뒤 마르퀴자 7
에이

(74) 대리인

특허법인코리아나

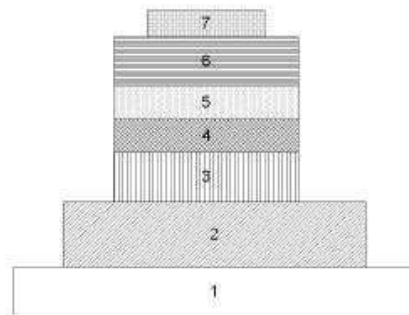
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발광 물질로서 사용하기 위한 비피리딘 금속 착물

(57) 요약

본 발명은, 2개의 오르토금속화된 리간드(C^N 리간드) 및 중성 두자리 비피리딘 리간드(N^N))가 포함된 신규의 오르토-금속화된 전이금속 착물류[C^N]₂[N^N]를 포함하는 발광 물질류에 관한 것이다. 놀랍게도, 상기 금속에 오르토금속화된 킬레이트 C^N 리간드들 및 중성 두자리 비피리딘 리간드(N^N) 양쪽 모두가 결합하는 경우, 상기 리간드들이 방출 과정에 참여함으로써, [C^N]₂[N^N] 착물류의 적색 방출 효율을 상당히 개선한다는 것을 발견하였다. 본 발명은 또한 상기 발광 물질류의 용도, 및 상기 발광 물질을 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

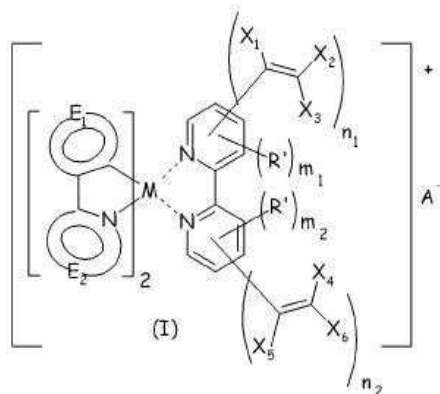
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

화학식(I)의 착물:



(식 중에서:

M은 원자번호 40 이상인 전이금속, 바람직하게는 8 내지 12족에 속하는 전이금속, 더욱 바람직하게는 Ir 또는 Pt, 가장 바람직하게는 Ir을 나타내고;

E₁은 추가의 방향족 잔기들 또는 비방향족 고리들과 임의로 축합되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 나타내되, 상기 고리는 임의로 하나 이상의 치환기를 가지며 E₂를 포함하는 고리와 함께 축합된 구조를 임의로 형성하고, 상기 고리는 SP² 혼성 탄소를 이용하여 금속 M에 배위결합되며;

E₂는 추가의 방향족 잔기들 또는 비방향족 고리들과 임의로 축합된 N-함유 방향족 고리를 나타내되, 상기 고리는 임의로 하나 이상의 치환기를 가지며 E₁를 포함하는 고리와 함께 축합된 구조를 임의로 형성하고, 상기 고리는 SP² 혼성 질소를 이용하여 금속 M에 배위결합되고;

R'은 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, -H, -F, -Cl, -Br, -NO₂, -CN, 선형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클릭 알킬, 선형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알콕시, C₁₋₂₀ 디알킬아미노, C₄₋₁₄ 아릴, 하나 이상의 비방향족 라디칼로 치환가능한 C₄₋₁₄ 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되되, 여기서 복수의 치환기들 R'(동일 고리 상 또는 2개의 상이한 고리 상에 위치)은 함께 추가의 모노- 또는 폴리사이클릭 고리계(임의로 방향족)를 형성할 수 있으며;

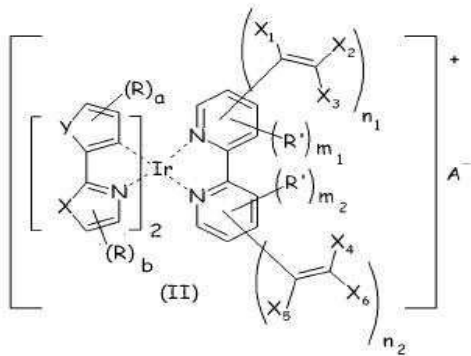
X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ 및 X₆는 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로알킬 중에서 독립적으로 선택되되, 이들 각각은 하나 이상의 치환기로 치환가능하고;

A⁻는 상대 음이온이며;

n₁, n₂, m₁ 및 m₂는 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수를 나타내고, 단 n₁ 및 n₂가 동시에 0 이 아니라면, n₁+m₁=4이고 n₂+m₂=4).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 화학식(II)로 표현되는 착물:



(식 중에서:

$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, R', n_1, n_2, m_1, m_2$ 및 A^- 는 상기 정의된 것과 동일한 의미를 가지며;

X 는 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$, $-CR=CR-$, $N-H$, $N-R^1$, O , S 및 Se 로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게 X 는 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$ 또는 S 중에서 선택되고;

Y 는 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$, $-CR=CR-$, $N-H$, $N-R^1$, O , S 및 Se 로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게 Y 는 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$ 또는 S 중에서 선택되며;

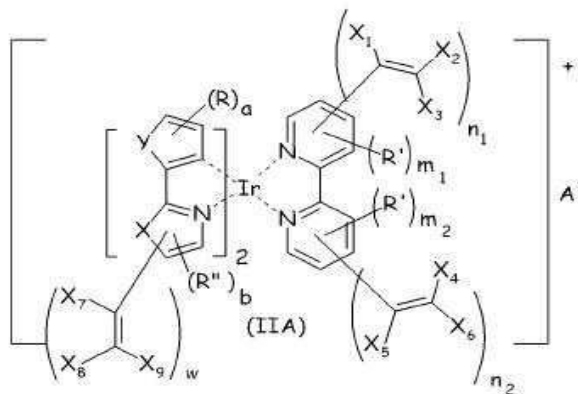
R 은 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$, $-CN$, 선형 또는 분지형 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클릭 알킬, 선형 또는 분지형 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 디알킬아미노, 하나 이상의 방향족 또는 비방향족 라디칼로 치환 가능한 비닐, C_{4-14} 아릴 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼로 치환 가능한 C_{4-14} 헤테로아릴을 나타내며, 여기서 복수의 치환기들 R (동일 고리 상 또는 2개의 상이한 고리 상에 위치)은 함께 추가의 모노- 또는 폴리사이클릭 고리계(임의로 방향족)를 형성할 수 있으며;

a 는 0 내지 4의 정수이고;

b 는 0 내지 4의 정수).

청구항 3

제 2 항에 있어서, 화학식(IIA)로 표현되는 착물:



(식 중에서:

$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X, Y, R, R', n_1, n_2, m_1, m_2, a$ 및 A^- 는 상기 정의된 것과 동일한 의미를 가지며;

X_7 , X_8 , 및 X_9 는 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로알킬 중에서 독립적으로 선택되며, 이들 각각은 하나 이상의 치환기로 치환가능하고;

R'' 은 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$, $-CN$, 선형 또는 분지형 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클릭 알킬, 선형 또는 분지형 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 디알킬아미노, C_{4-14} 아릴 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼로 치환가능한 C_{4-14} 헤테로아릴을 나타내며, 여기서 복수의 치환기들 R'' (동일 고리 상 또는 2개의 상이한 고리 상에 위치)은 함께 추가의 모노- 또는 폴리사이클릭 고리계(임의로 방향족)를 형성할 수 있으며;

b 는 0 내지 3의 정수이고;

w 는 1 내지 4의 정수).

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 및 X_6 가 수소 및 비치환 또는 치환된 아릴기들 중에서 각각 독립적으로 선택되는, 착물.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 X_1 , X_2 및 X_3 중 2개는 수소이고 나머지 하나는 벤조산 라디칼인, 착물.

청구항 6

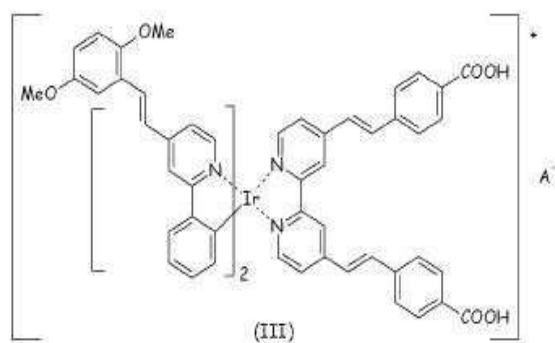
제 4 항에 있어서, 상기 X_4 , X_5 및 X_6 중 2개는 수소이고 나머지 하나는 벤조산 라디칼인, 착물.

청구항 7

제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 X_7 , X_8 및 X_9 중 2개는 수소이고 나머지 하나는 벤조산 라디칼인, 착물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 화학식(III)으로 표현되는 착물:



청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 상기 착물을 포함하는 발광 물질.

청구항 10

유기발광소자의 발광층 내에서의 제 9 항에 따른 상기 발광 물질의 용도.

청구항 11

유기발광소자에서 발광층으로서 기능하는, 호스트층 내에서 제 9 항에 따른 상기 발광 물질의 도펀트로서의 용

도.

청구항 12

발광층(EML)을 포함하는 유기발광소자(OLED)로서, 상기 발광층이 제 9 항에 따른 상기 발광 물질, 및 임의로 호스트 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는, 소자.

청구항 13

제 12 항에 따른 상기 유기발광소자를 포함하는 디스플레이 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 발광 물질, 상기 물질의 용도 및 전기 에너지를 빛으로 전환할 수 있는 발광 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재, 각종 디스플레이 장치, 특히 유기 물질류로부터의 전계발광(EL)을 바탕으로 하는 장치가 활발한 연구 및 개발 중에 있다.

[0003] 광발광(즉, 여기 상태의 방사성 감쇠에 의한 광학 흡수와 완화의 결과로서 활성 물질로부터의 빛의 방출)과는 대조적으로, 전계발광(EL)은 기관에 전기장을 인가함으로써 야기되는 비열성 빛을 발생시키는 것이다. 후자의 경우, 여기현상은 외부 회로의 존재 하에서 유기 반도체에 주입된 반대 부호의 전하 운반체들(전자들 및 정공들)이 재조합됨으로써 이루어진다.

[0004] 유기발광다이오드(OLED)의 단순 원형, 즉, 단일층 OLED는 전형적으로 두 전극 사이에 개재되어 있는 활성 유기 물질의 박막으로 구성되며, 이 중 하나는 유기층으로부터의 빛 방출을 관찰하기 위해 반투명일 필요가 있다. 보통, 산화인듐주석(ITO)으로 코팅된 유리 기관이 음극으로 사용된다.

[0005] 이러한 두 전극에 외부전압이 인가되면, 음극에서의 전하 운반체들(즉, 정공들) 및 양극에서의 전자들은 적용된 유기 물질에 따라 결정되는 특정 문턱전압을 넘어 유기층에 주입된다. 전기장의 존재하에, 전하 운반체들은 활성층을 통해 이동하다가, 반대 전하로 대전된 전극에 도달하면 비방사성으로 방전된다. 그러나, 정공 및 전자가 유기층을 통해서 이동하는 동안 서로 마주치면, 여기된 단일항(비대칭) 및 삼중항(대칭) 상태들(즉, 소위 여기자들)이 형성된다. 따라서, 분자 여기 상태들(또는 여기자들)의 붕괴로 인해 유기 물질에서 빛이 발생한다. OLED 내 전기적 여기에 의해 형성되는 모든 3개의 삼중항 여기자에 대해, 오직 하나의 대칭 상태(단일항) 여기자가 생성된다.

[0006] 많은 유기 물질류는 단일항 여기자들로부터 형광(즉, 대칭-허용 과정으로부터의 발광)을 나타낸다. 이 과정은 동일한 대칭 상태들 사이에서 발생하기 때문에, 매우 효율적일 수 있다. 반대로, 여기자의 대칭이 바닥상태의 대칭과 상이한 경우에, 여기자의 방사성 완화는 허용되지 않으며, 발광은 느리고 비효율적일 것이다. 바닥 상태가 보통 비대칭이므로, 삼중항으로부터의 붕괴가 대칭을 파괴한다. 따라서, 이 과정은 허용되지 않으며 EL의 효율은 매우 낮다. 그러므로, 삼중항 상태에 포함되어 있던 에너지는 대부분 소진된다.

[0007] 대칭-불허용 과정으로부터의 발광은 인광(phosphorescence)으로 공지되어 있다. 특징적으로, 급속한 붕괴에서 비롯되는 형광과는 달리, 인광은, 낮은 전이 가능성으로 인해 여기 후에도 수 초까지 지속될 수 있다.

[0008] 그러나, 극히 소수의 유기 물질류만이 삼중항으로부터 효율적인 실은 인광을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0009] 인광 물질의 성공적 활용은 유기 전계발광 소자에 대해 엄청난 잠재성을 지닌다. 예를 들어, 인광 물질 활용의 한가지 장점은, 인광 소자에서 (부분적으로) 삼중항을 바탕으로 하는 모든 여기자들(EL에서 정공들과 전자들의 조합으로 형성됨)이 에너지 전이와 발광에 참여할 수 있다는 것이다. 이는 인광 방출 자체를 통해 달성하거나, 형광과정의 효율을 개선하기 위한 인광 물질을 사용함으로써 달성할 수 있다.

[0010] 어느 경우이든, 발광 물질이 OLED에서 착색층으로서 사용될 수 있도록, 발광 물질이 삼원색(즉, 적색, 녹색 및 청색) 중 하나에 해당하는, 선택된 스펙트럼 영역들 가까이에 집중되어 있는 비교적 좁은 밴드에서 전계발광 방출을 제공하는 것이 중요하다.

[0011] 발광 소자들의 성능을 개선하기 위한 수단으로, 오르토-금속화된 이리듐 착물로부터의 발광을 활용하는 녹색 발

광 소자가 보고되었다(Ir(ppy)₃: 2-페닐피리딘(ppy)과 이리듐(III)의 트리스-오르토-금속화된 착물. *Appl. phys. lett.*, 1999, vol.75, p.4.).

- [0012] 따라서, US 2005214576(SERGEY LAMANSKY ET AL.) 29/09/2005에는 유기발광소자 제조에 유용한 발광 인광성 유기금속 화합물류가 개시되어 있으며, 이들의 예로는: 백금(II)(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})(아세틸 아세토네이트)[Pt(ppy)(acac)]; 백금(II)(2-(p-토릴)피리디나토-N,C^{2'})(아세틸 아세토네이트)[Pt(tpy)(acac)]; 백금(II)(7,8-벤조퀴놀리나토-N,C^{3'})(아세틸 아세토네이트)[Pt(bzq)(acac)]; 백금(II)(2-벤질피리디나토-N,C^{2'})(아세틸 아세토네이트)[Pt(bzpy)(ocac)]; 백금(II)(2-(2'-티에닐)피리디나토-N,C^{3'})(아세틸 아세토네이트)[Pt(thpy)(acac)]; 백금(II)(2-(2'-(4',5'-벤조티에닐)피리디나토-N,C^{3'})(아세틸 아세토네이트)[Pt(btp)(acac)]; 백금(II)(2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'})(아세틸 아세토네이트)[Pt(4,6-F₂ppy)(acac)]; 백금(II)(2-(4',5'-디플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'})(아세틸 아세토네이트)[Pt(4,5-F₂ppy)(acac)]; 및 백금(II)(2-(4',5'-디플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'})(2-피콜리나토)[Pt(4,5-F₂ppy)(pico)]가 있다.
- [0013] WO 2005/117159(CDT OXFORD LIMITED) 8/12/2005에는 하기에 나타나 있는 화학식 I:
- [0014] M-L
- [0015] (식 중에서, M은 금속, L은 리간드이며, 하나 이상의 인 원자를 함유하는, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴 고리인 Ar을 포함)로 표현되는 발광용 금속착물이 개시되어 있다. 이는, L이 바람직하게 바이피리딜과 같은 두자리 리간드임을 제시한다.
- [0016] WO 2005/117160(CDT OXFORD LIMITED) 8/12/2001에는 발광 소자들에 유용한 하전된 금속착물이 개시되어 있다. 이러한 하전된 금속착물은 형광성 또는 인광성일 수 있으며, 금속 M 및 배위 리간드 L을 함유한다. 적합한 금속류 M으로는 란타늄 금속류, d-블록 금속류 및 형광성 착물을 형성하는 금속류가 있다. 또한, 리간드 L은 한자리, 두자리 또는 세자리일 수 있다.
- [0017] SPROUSE, S. et al.은 Ir(III) 및 Rh(III)의 오르토-금속화된 착물류 내 금속-탄소 σ 결합의 광물리적 효과. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, vol.106, p.6647-6653에서, [M(L)₂Cl]₂ (식 중에서, L은 2-페닐피리딘(ppy) 또는 벤조[h]퀴놀린(bzq)이고, M은 Rh(III) 또는 Ir(III)임) 유형의 디클로로-브릿지된 이량체류(dimers)를 개시하고 있다. 위 참조문헌은, 2,2'-비피리딘(bpy) 및 1,10-페난트롤린(phen)의 Rh(III) 및 Ir(III) 착물류에 비해, 오르토-금속화된 리간드가 현저하게 더 높은 분광효과와 더 낮은 에너지의 전하이동전이를 나타낸다는 것을 가르치고 있다.
- [0018] SLINKER, Jason D., et al.은 고리금속화 이리듐 착물의 단일층으로부터의 효율적인 황색 전계발광. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, vol.126, p.2763-2767에서, 하전된 이리듐 착물인 [Ir(ppy)₂-(dtb-bpy)]⁺(PF₆)⁻ 및 그의 다기능성 고리금속화 리간드로서의 용도에 대해 개시하고 있다. 이러한 하전된 이리듐 착물은 3개의 리간드들을 함유하며, 이리듐 금속 중심을 배위결합 하도록 그 중 2개의 고리금속화 리간드들(ppy:2-페닐피리딘)을 선택하여 리간드장 분리 에너지가 더욱 증가하도록 한다. 또한, 제 3 리간드인 4,4'-di-tert-부틸-2,2'-디피리딜(dtb-bpy)는 산화환원 가역성을 보장하고, 자가소멸현상을 감소시키며 소자 특성들을 개선시킨다.
- [0019] LEPETIER, Marc, et al.은 페닐화 비피리딘 리간드를 가진 고리금속화 이리듐(III) 착물의 합성, 구조 및 광물리적, 전기화학적 성질들. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, p.110-117에서, 일련의 양이온성 디미노이리듐(III) 착물들인 [Ir(ppy-N,C)₂(L-N,N)](PF₆)(Hppy=2-페닐피리딘, L=4,4'-tBu₂dpbpy, 4,4'-Me₂dpbpy, 4,4'-Me₂pbbpy, 4,4'-Me₂bpy) 및 이들의 광물리적, 전기화학적 성질들에 대해 개시하고 있다.
- [0020] SLINKER, Jason D., et al.은 이온성 이리듐 착물로부터의 녹색 전계발광. *Appl. phys. lett.*, 2005, vol.86, p.173506에서, 이온성 이리듐 착물인 [Ir(F-mpy)₂(dtb-ppy)]⁺(PF₆)⁻(식 중에서, F-mpy는 2-(4'-플루오로페닐)-5-메틸피리딘이며, dtb-bpy는 4,4'-di-tert-부틸-2,2'-비피리딘)로부터의 녹색형광에 대해 개시하고 있다.
- [0021] EVANS, Rachel C., et al.은 실온 인광특성을 나타내는 배위 착물들: 유기발광다이오드에서 삼중항 방출원

(emitter)으로서의 이들의 안정성 평가. *Coordination Chemistry review*. 2006., vol.150, p.2093-2126에서, 예컨대 4-(4'-클로로페닐)-6'-페닐-2,2'-비피리딘(c1ppy), 4'-(4-카르복시페닐)-6'-페닐-2,2'-비피리딘(cpbpy), 4,4'-디부틸-2,2'-비피리딘(dbppy), 4-(4-하이드록시페닐)-6'-페닐-2,2'-비피리딘(hppy) 또는 4'-(4-토릴)-6'-페닐-2,2'-비피리딘 및 이의 유도체들 같은 고리금속화 리간드를 함유하는 몇몇 이리듐(III) 착물들을 개시하고 있다.

[0022] 그러나, 이상의 선행기술에 따른 발광 물질류는 순수색들을 표시하지 않기 때문에, 즉 이들의 방출파들(일반적으로는 녹색에 국한되어 있음)이, 선택된 스펙트럼 영역들(삼원색들인 적색, 녹색 및 청색 중 하나에 해당) 가까이 집중되어 있지 않기 때문에, OLED 활성 화합물로서 적용될 수 있는 범위는 좁다. 따라서, 특히 적색 영역 내에서, 기타 색들의 빛을 방출할 수 있는 발광 물질류를 개발하는 것이 요구된다.

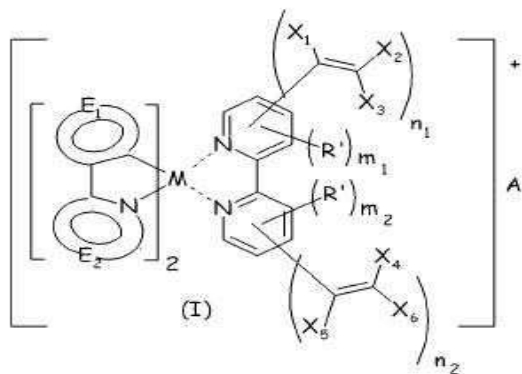
[0023] 양호한 색좌표를 가진, 효율적이고 수명이 긴 적색광원(red-light emitter)은 현재 유기 전계발광 소자 분야에 서 부족한 점으로 인식되어 있다.

발명의 상세한 설명

[0024] 따라서, 본 발명의 목적은 하기에 상술하는 바와 같은 보조 리간드를 가진 오르토금속화된 착물을 포함하는 발광 물질을 제공하는 것이다.

[0025] 본 발명의 다른 목적은 상기 발광 물질의 용도이며, 또한 상기 발광 물질을 포함하는 유기발광소자를 제공하는 것이다.

[0026] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명의 목적은 하기 화학식(I):



[0027]

[0028] (식 중에서:

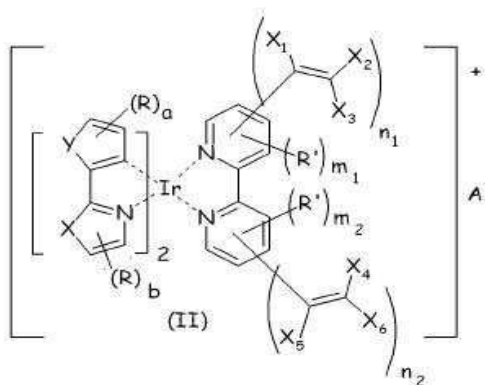
[0029] M은 원자번호 40 이상인 전이금속, 바람직하게는 8 내지 12족에 속하는 전이금속, 더욱 바람직하게는 Ir 또는 Pt, 가장 바람직하게는 Ir을 나타내고;

[0030] E₁은 추가의 방향족 잔기들 또는 비방향족 고리들과 임의로 축합되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 나타내되, 상기 고리는 임의로 하나 이상의 치환기를 가지며 E₂를 포함하는 고리와 함께 축합된 구조를 임의로 형성하고, 상기 고리는 sp² 혼성 탄소를 이용하여 금속 M에 배위결합되며;

[0031] E₂는 추가의 방향족 잔기들 또는 비방향족 고리들과 임의로 축합된 N-함유 방향족 고리를 나타내되, 상기 고리는 임의로 하나 이상의 치환기를 가지며 E₁를 포함하는 고리와 함께 축합된 구조를 임의로 형성하고, 상기 고리는 sp² 혼성 질소를 이용하여 금속 M에 배위결합되고;

[0032] R'은 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, -H, -F, -Cl, -Br, -NO₂, -CN, 선형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클릭 알킬, 선형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알콕시, C₁₋₂₀ 디알킬아미노, C₄₋₁₄ 아릴, 하나 이상의 비방향족 라디칼로 치환가능한 C₄₋₁₄ 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되되, 여기서 복수의 치환기들 R'(동일 고리 상 또는 2개의 상이한 고리 상에 위치)은 집합적으로 추가의 모노- 또는 폴리사이클릭 고리계(임의로 방향족)를 형성할 수 있으며;

- [0033] X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 및 X_6 는 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로알킬 중에서 독립적으로 선택되되, 이들 각각은 하나 이상의 치환기로 치환가능하고;
- [0034] A^- 는 상대 음이온이며;
- [0035] n_1, n_2, m_1 및 m_2 는 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, 0 내지 4의 정수를 나타내고, 단 n_1 및 n_2 가 동시에 0이 아니라면, $n_1+m_1=4$ 이고 $n_2+m_2=4$)
- [0036] 의 착물을 포함하는 발광 물질을 제공하는 것으로,
- [0037] 상기 화학식 (I)에 구체화된 바와 같이, 2개의 킬레이팅 일가음이온성 리간드는 탄소 원자 및 질소 원자를 통해 금속에 결합되며, E_1 및 E_2 잔기들을 포함한다. 이러한 리간드들은 일반적으로 오르토-금속화된 리간드("C^N 리간드")로서 지칭된다.
- [0038] 2개의 질소 원자들을 통해 금속에 결합된 킬레이팅 두자리 비피리딘 리간드는 일반적으로 보조 리간드("N^N 리간드")로서 지칭된다.
- [0039] 놀랍게도, 중성 킬레이트 리간드(N^N)(보조 리간드라고도 불림)가 2,2'-비피리딘-함유 접합된 에틸렌계 불포화 치환기들을 포함하여 적절한 전자-받개 성질을 가지게 되는 경우, 상기 리간드는 방출 과정에 유리한 쪽으로 참여한다는 것을 발견하였다. 즉, 이러한 리간드는 방출을 더 낮은 에너지로 현저히 이동시키고(장파장 이동), 적색 영역에서 착물 $[C^N]_2M[N^N]$ 의 방출 효율을 상당히 개선한다.
- [0040] 게다가, 상기 킬레이트 리간드(N^N)-함유 접합된 에틸렌계 불포화 치환기들을 통해, 650 nm 내지 750 nm의 최대 방출을 가짐으로써 적색 방출에 상응하는 상기 화학식(I)의 $[C^N]_2M[N^N]$ 착물을 포함하는 고인광성 발광 물질을 얻을 수 있게 된다.
- [0041] 바람직하게, 본 발명의 발광 물질은 하기 화학식(II):



- [0042]
- [0043] (식 중에서:
- [0044] $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, R', n_1, n_2, m_1, m_2$ 및 A^- 는 상기 정의된 것과 동일한 의미를 가지며;
- [0045] X 는 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$, $-CR=CR-$, $N-H$, $N-R^1$, O , S 및 Se 로 이루어진 군에서 선택되되, 바람직하게 X 는 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$ 또는 S 중에서 선택되고;
- [0046] Y 는 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$, $-CR=CR-$, $N-H$, $N-R^1$, O , S 및 Se 로 이루어진 군에서 선택되되, 바람직하게 Y 는 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$ 또는 S 중에서 선택되며;
- [0047] R 은 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$, $-CN$, 선형 또는 분지형 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클릭 알킬, 선형 또는 분지형 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 디알킬아미노, 하나 이상의 방향족 또는 비방향족 라디칼로 치환 가능한 비닐, C_{4-14} 아릴, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼로 치환가능한 C_{4-14} 헤테로아릴을 나타내고, 여기서 복수의 치환기들 R (동일 고리 상 또는 2개의 상이한 고리 상에 위치)은 함께 추가의 모노- 또는 폴리사이클릭

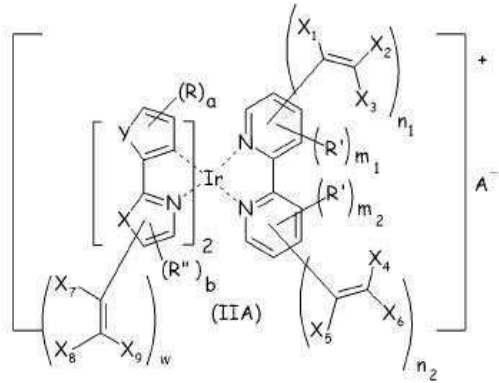
고리계(임의로 방향족)를 형성할 수 있으며;

[0048] a는 0 내지 4의 정수이고;

[0049] b는 0 내지 4의 정수)

[0050] 의 착물을 포함한다.

[0051] 더 바람직하게, 본 발명의 발광 물질은 하기 화학식(IIA):



[0052]

[0053] (식 중에서:

[0054] $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X, Y, R, R', n_1, n_2, m_1, m_2, a$ 및 A^- 는 상기 정의된 것과 동일한 의미를 가지며;

[0055] X_7, X_8 , 및 X_9 는 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 헤테로알킬 중에서 독립적으로 선택되며, 이들 각각은 하나 이상의 치환기로 치환가능하고;

[0056] R'' 은 각 경우에 서로 동일하거나 상이하며, $-F, -Cl, -Br, -NO_2, -CN$, 선형 또는 분지형 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클릭 알킬, 선형 또는 분지형 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 디알킬아미노, C_{4-14} 아릴 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼로 치환가능한 C_{4-14} 헤테로아릴을 나타내며, 여기서 복수의 치환기들 R'' (동일 고리 상 또는 2개의 상이한 고리 상에 위치)은 함께 추가의 모노- 또는 폴리사이클릭 고리계(임의로 방향족)를 형성할 수 있으며;

[0057] b는 0 내지 3의 정수이고;

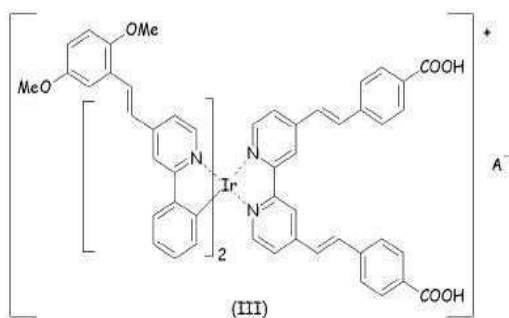
[0058] w는 1 내지 4의 정수)

[0059] 의 착물을 포함한다.

[0060] 본 발명의 착물들 중에서, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 및 X_6 가 수소 및 비치환 또는 치환된 아릴기들 중에서 각각 독립적으로 선택되는 착물들이 바람직한 착물이다.

[0061] X_1, X_2 및 X_3 중 2개가 수소인 한편 나머지 하나는 벤조산 라디칼이거나; X_4, X_5 및 X_6 중 2개가 수소인 한편 나머지 하나는 벤조산 라디칼이거나; X_7, X_8 및 X_9 중 2개가 수소인 한편 나머지 하나는 벤조산 라디칼인 착물들이 더욱 바람직한 착물이다.

[0062] 하기에 도시된 화학식(III):



[0063]

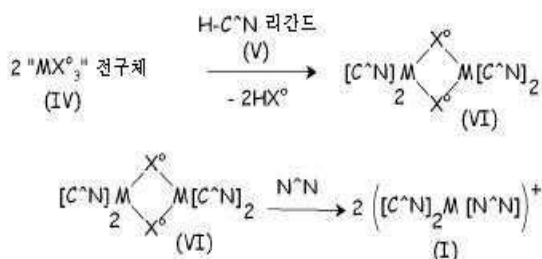
[0064] (식 중에서, A⁻는 상기 정의한 것과 동일한 의미를 지님)

[0065] 의 착물이 우수한 결과를 생성하였다.

[0066] 2-페닐-N-피리딘(ppy) 오르토금속화된 리간드들 및 두자리 비피리딘(bpy)-함유 접합된 에틸렌계 불포화 치환기들을 보조 리간드로서 포함하는 화학식(III)의 착물은 고색순도를 갖는 적색 영역에서의 그의 방출성 때문에 본 발명을 위해 특히 유리하다.

[0067] 화학식(I)의 착물(즉, 2개의 오르토금속화된 리간드(C[∧]N 리간드) 및 중성 두자리 비피리딘 리간드(N[∧]N))를 포함하는 금속 착물)의 합성은 임의의 공지된 방법으로 달성할 수 있다. 화학식(I)의 착물 제조에 적합한 합성 방법들에 대한 세부사항들은 하기의 문헌들: "Inorg. Chem.," No.30, pg.1685(1991); "Inorg. Chem.," No.27, pg.3464(1988); "Inorg. Chem.," No. 33, pg.545(1994); "Inorg. Chem. Acta," No.181, pg.245(1991); "J.Organomet. Chem.," No.35, pg.293(1987); 및 "J.Am. Chem. Soc.," No.107, pg.1431(1985)에 상세하게 개시되어 있다.

[0068] 일반적으로, 본 발명의 제 1 구현예에 따르면, 화학식(I)에 따른 착물류는 하기의 반응식:



[0069]

[0070] 에 따라 제조할 수 있다.

[0071] 오르토금속화된 리간드(H-C[∧]N) 및 보조 리간드(N[∧]N)의 산 형태는 모두 상업적으로 이용가능하거나, 잘 공지된 유기 합성반응 경로를 이용하여 쉽게 합성될 수 있다.

[0072] 특히, Olivier Lohse, *et al.*의 (2- 및 4-클로로피리딘의 팔라듐 촉매화된 스즈키 커플링; *Syn. Lett.*, 1999, No. 1, pgs.15-18 및 US 6670645 (DU PONT DE NEMOURS) 30/12/2003에 기재된 바와 같이, 치환된 피리딘 화합물을 상응하는 아릴보론산과 스즈키 커플링을 함으로써 오르토금속화된 리간드(H-C[∧]N)를 양호 내지는 우수한 수율로 제조할 수 있다.

[0073] 불소화된 오르토금속화된 리간드(H-C[∧]N)의 제조에 특히 적용되는 합성방법들이 JP 2003113164 A(MITSUBISHI MATERIALS CORP) 18/04/2003 및 JP 2003113163 A(MITSUBISHI MATERIALS CORP) 18/04/2003에 개시되어 있다.

[0074] 전이 금속이 이리듐이라면, IrCl₃ · H₂O와 같은 트리할로젠화된 이리듐(III) 화합물류, M^o₃IrX₆(식 중에서, X^o는 할로젠(바람직하게는 Cl)이고, M^o는 알칼리 금속(바람직하게는 K))와 같은 헥사할로젠화 이리듐(III) 화합물,

M_2IrX_6 (식 중에서, X° 는 할로젠(바람직하게는 Cl)이고, M° 는 알칼리 금속(바람직하게는 K))와 같은 헥사할로젠화된 이리듐(IV) 화합물(이하, "Ir 할로젠화 전구체")이 상기 화학식(I)의 착물을 합성하기 위한 출발물질로서 사용될 수 있다.

[0075] X° 가 할로젠(바람직하게는 Cl)인 $[C^N]_2Ir(\mu-X^\circ)_2Ir[C^N]_2$ 착물류(화학식 VI, 식 중에서 $M=Ir$)는 문헌상의 절차에 의해 상기 Ir 할로젠화된 전구체와 적절한 오르토금속화된 리간드로부터 제조할 수 있다(S. Sprouse, K.A. King, P.J. Spellane, R.J. Watts, J.Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653; M.E. Thompson *et al.*, Inorg. Chem., 2001, 40(7), 1704; M.E. Thompson *et al.*, J.Am. Chem. Soc., 2001, 123(18), 4304-4312).

[0076] 바람직하게, 반응은 오르토금속화된 리간드($H-C^N$)의 중성 형태를 초과량 사용하여 수행한다. 또한, 고비등점 용매류가 바람직하다.

[0077] "고비등점 용매"란 용어는 비등점이 $80^\circ C$ 이상, 바람직하게는 $85^\circ C$ 이상, 더욱 바람직하게는 $90^\circ C$ 이상인 용매를 가리키고자 한다. 예를 들어, 적합한 용매류로는 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 글리세롤, 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸설폭시드(DMSO) 등이며, 상기 용매류는 그대로 또는 물과 혼합하여 사용될 수 있다.

[0078] 임의로, 금속 탄산염(특히, 탄산칼륨(K_2CO_3)), 금속 수소화물(특히, 수소화나트륨(NaH)), 금속 에톡사이드 또는 금속 메톡사이드(특히, $NaOCH_3$ 및 $NaOC_2H_5$), 알킬암모늄 수산화물(특히, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드) 또는 이미다졸리움 수산화물 같은 적합한 브윈스테드 염기의 존재 하에, 반응이 수행될 수 있다.

[0079] 상응하는 $[C^N]_2Ir[N^N]^+A^-$ (화학식 I, 식 중에서 $Me = Ir$)를 형성하기 위해, 바람직하게는 적합한 용매 내에서 화학양론적 양의 리간드 N^N 을 브릿지된 중간체(VI)와 대강 접촉시킴으로써, 적합한 리간드(N^N)로의 친핵성 치환이 전술된 금속 원자에서 수행되도록 한다.

[0080] 이러한 반응용으로는 극성의 비양성자성 용매류가 일반적으로 바람직하다. 메틸렌 디클로라이드(CH_2Cl_2)가 특히 양호한 결과를 주는 용매이다.

[0081] 본 발명은 또한 유기발광소자(OLED)의 발광층(emitting layer)에 있어서 발광 물질의 용도에 관한 것이다.

[0082] 더욱이, 본 발명은 유기발광소자에서 발광층으로 기능하도록, 호스트층의 도펀트에 있어서 발광 물질의 용도에 관한 것이다.

[0083] 발광 물질이 호스트층에서 도펀트로서 사용되는 경우, 호스트 및 도펀트 총중량에 대해 일반적으로는 1 중량% 이상, 바람직하게는 3 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이상의 양으로 사용된다. 또한, 일반적으로는 25 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이하의 양으로 사용된다.

[0084] 본 발명은 또한 발광층(EML)을 포함하는 유기발광소자(OLED)에 관한 것으로, 상기 발광층은 전술된 발광 물질을 포함한다. OLED는 임의로 호스트 물질을 포함하며(이 경우 발광 물질은 도펀트로 존재하는 것이 바람직함), 상기 호스트 물질은 소자 구조에 전압이 인가될 때 발광에 응용된다.

[0085] 일반적으로 OLED는:

[0086] 유리 기판;

[0087] 일반적으로 투명한 음극, 예컨대 산화인듐주석(ITO) 음극 ;

[0088] 정공전달층(HTL);

[0089] 발광층(EML);

[0090] 전자전달층(ETL); 및

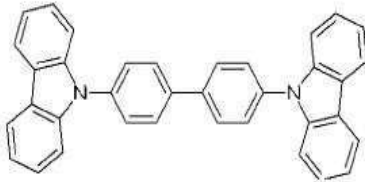
[0091] 일반적으로 금속 양극, 예컨대 Al 층

[0092] 을 포함한다.

[0093] 정공 전도성 발광층을 위해, 여기자 차폐층, 그 중에서도 발광층과 전자전달층 사이에 정공 차폐층(HBL)을 가질 수 있다. 전자 전도성 발광층을 위해, 여기자 차폐층, 그 중에서도 발광층과 정공전달층 사이에 전자 차폐층

(EBL)을 가질 수 있다. 발광층은 정공전달층(이 경우, 여기자 차폐층은 음극에 인접하여 있거나 음극에 있음) 또는 전자전달층(이 경우, 여기자 차폐층은 양극에 인접하여 있거나 양극에 있음)과 동일할 수 있다.

[0094] 발광층은 발광 물질이 게스트로서 잔류하고 있는 호스트 물질을 이용하여 형성될 수 있다. 선택적으로, 발광층은 본질적으로 발광 물질 그 자체를 포함할 수 있다. 전자의 경우, 호스트 물질은 치환된 트리-아릴 아민류로 이루어진 군에서 선택된 정공-전달 물질일 수 있다. 바람직하게, 발광층은 발광 물질이 게스트로서 잔류하고 있는 호스트 물질을 이용하여 형성된다. 호스트 물질은 금속 퀴놀레이트(예컨대, 알루미늄 퀴놀레이트(Alq_3), 리튬 퀴놀레이트(Liq), 옥사디아졸류 및 트리아졸류로 이루어진 군에서 선택된 전자-전달 물질일 수 있다. 이러한 호스트 물질의 예는 하기의 화학식으로 특징지어지는 4,4'-N,N'-디카르바졸-바이페닐["CBP"]이다:



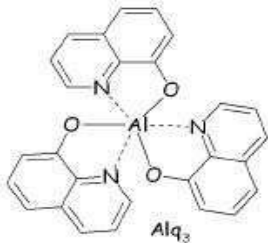
[0095]

[0096]

CBP.

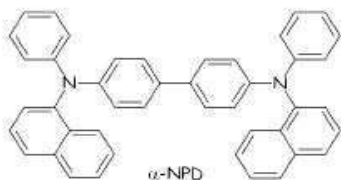
[0097] 임의로, 발광층은 또한 상기 호스트 물질 내에 도펀트로서 존재하며 쌍극자 모멘트를 갖는 극성화 분자를 함유할 수 있으며, 이는 도펀트로서 사용된 상기 발광 물질이 발광할 때, 방출된 빛의 파장에 일반적으로 영향을 미친다.

[0098] 전자전달 물질로 형성된 층은 전자를 발광 물질 및 임의로 호스트 물질이 포함된 발광층으로 전달하는데 사용된다. 전자전달 물질은 금속 퀴놀레이트(예컨대, Alq_3 , Liq), 옥사디아졸 및 트리아졸로 이루어진 군에서 선택된 전자-전달 물질일 수 있다. 전자전달 물질의 예는 하기 화학식 [" Alq_3 "]의 트리스-(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄이다:



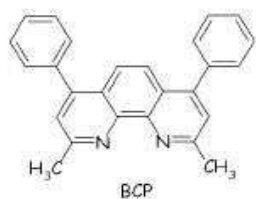
[0099]

[0100] 정공전달 물질로 형성된 층은 정공들을 전술된 발광 물질 및 임의의 호스트 물질이 포함된 발광층으로 전달하는데 사용된다. 정공전달 물질의 예로는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐[" α -NPD"]이다:



[0101]

[0102] 여기자를 발광층("발광 영역") 내로 가두기 위한 여기자 차폐층("차단층")의 사용은 매우 바람직하다. 정공전달 호스트를 위해, 차폐층이 발광층과 전자전달층 사이에 위치할 수 있다. 이러한 차단층을 위한 물질의 예는 하기의 화학식을 가지는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(바토큐프로인 또는 "BCP"라고도 불림)이다:



[0103]

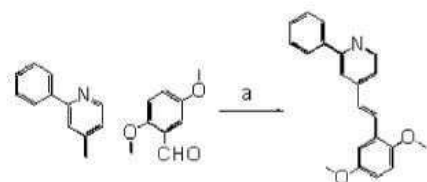
[0104]

바람직하게 OLED는 (도 1에 도시된 바와 같이) 다층구조를 가지고 있으며, 도면에서 (1)은 유리기판; (2)는 ITO 층; (3)은 α -NPD를 포함하는 HTL층; (4)는 CBP를 호스트 물질로 포함하고 발광 물질을 도펀트로 포함하되, 도펀트의 양은 호스트 및 도펀트 총 중량에 대해 약 8 중량%로 포함되어 있는 EML; (5)는 BCP를 포함하는 HBL; (6)은 Alq_3 을 포함하는 ETL; (7)은 Al층 양극이다.

실시예

[0106]

2-페닐-4-(2,5-디메톡시스티릴)피리딘의 합성



[0107]

[0108]

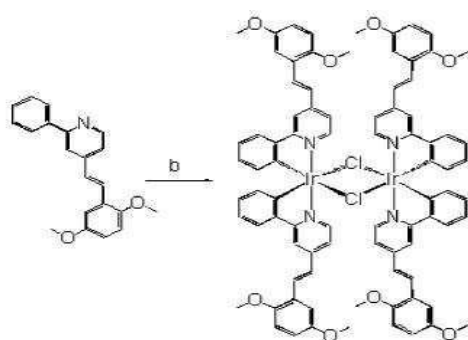
a) $t\text{BuOK}$, DMF, rt

[0109]

무수 DMF(40 ml) 중의 2-페닐-4-메틸피리딘 하이드로클로라이드(1g, 4.9 mmol)와 2,5-디메톡시벤즈알데하이드(1.2g, 7.3 mmol)의 혼합물에, 고체 $t\text{-BuOK}$ (2g, 18 mmol)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 밤새 질소하에 80°C 에서 교반하였다. DMF를 증발시킨 후, Et_2O 을 여기에 첨가하고 침전물을 여과하여 물로 세척하였다. 생성된 고형물을 컬럼 크로마토그래피(SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 99/1)로 정제하여 표제 화합물 0.6 g(39%)을 황색 고체로서 수득하였다.

[0110]

$[(2\text{-페닐-4-(2,5-디메톡시스티릴)피리딘})_2\text{IrCl}]_2$ 의 합성



[0111]

[0112]

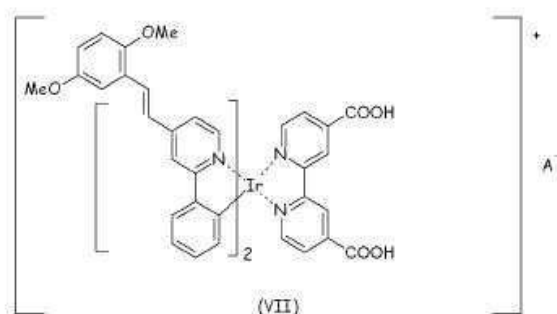
b) $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, Δ

[0113]

1 당량의 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 및 2.5 당량의 2-페닐-4-(2,5-디메톡시스티릴)피리딘을 2-에톡시에탄올과 물(3/1, v/v)의 혼합물에 밤새 질소하에 110°C 에서 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 생성된 침전물을 여과하고, 메탄올, 다음으로는 Et_2O 로 연속적으로 세척하고, 마지막으로 건조하여 원하는 이량체를 수득하였다. 이 화합물의 낮은 용해도 때문에, $^1\text{H-NMR}$ 은 그의 $[\text{C}^*\text{N}]_2\text{Ir}(\text{Cl})(\text{DMSO})$ 유도체로서 DMSO-d^6 에서 기록되었다.

[0114] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d^6 , 298K, 200 MHz, δ ppm) 3.80(s, 12H), 3.88(s, 12H), 5.85(d, J = 7 Hz, 1H), 6.31(d, J = 7 Hz, 1H), 6.70-7.90(m, 42H), 8.26(s, 1H), 8.32(s, 1H), 9.45(d, J = 7 Hz, 1H), 9.75(d, J = 7 Hz, 1H).

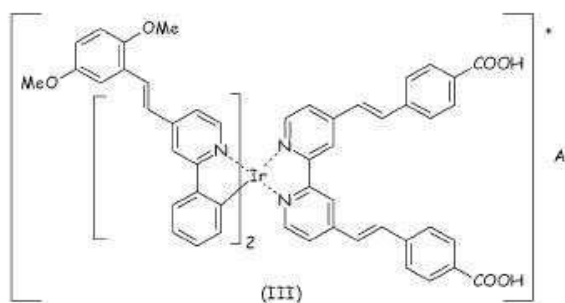
[0115] [(2-페닐-4-(2,5-디메톡시스티릴)피리딘) $_2$ Ir(4,4'-디카르복실산 2,2'-비피리딘)][비교 착물 (VII)]의 합성



[0116]

[0117] [(2-페닐-4-(2,5-디메톡시스티릴)피리딘) $_2$ IrCl] $_2$ (122 mg, 0.071 mmol), 4,4'-디카르복실산 2,2'-비피리딘(44 mg, 0.164 mmol) 및 테트라부틸암모늄하이드록사이드 30 하이드레이트(261 mg, 0.326 mmol)를 CH_2Cl_2 (100 ml) 중에서 6시간 동안 아르곤하에 환류시켰다. 생성된 주황색 용액을 5 mL로 농축하고 에탄올의 서방성 확산으로 결정화시켰다. 미황색의 침전물을 여과하고, Et_2O 로 세척한 다음, 대기 중에 건조시켜 표제 착물 50 mg(수율: 33%)을 수득하였다.

[0118] [(2-페닐-4-(2,5-디메톡시스티릴)피리딘) $_2$ Ir(4,4'-디카르복실산 스티릴)-2,2'-비피리딘][착물 (III)]의 합성



[0119]

[0120] [(2-페닐-4-(2,5-디메톡시스티릴)피리딘) $_2$ IrCl] $_2$ (83 mg, 0.048 mmol), (4,4'-파라카르복실산 스티릴)-2,2'-비피리딘(44 mg, 0.095 mmol) 및 테트라부틸암모늄하이드록사이드 30 하이드레이트(194 mg, 0.242 mmol)를 DMF(30 ml) 중에서 8시간 동안 아르곤하에 환류시켰다. 생성된 용액을 건조상태로 증발시켜 얻은 고형물을 메탄올로 재결정화시켜 표제 착물 100 mg(수율: 80%)을 수득하였다.

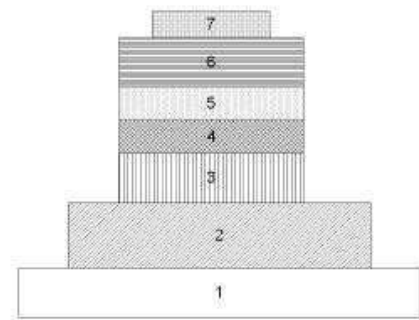
[0121] 착물(III)의 방출 스펙트럼은 대략 710 nm(적색 방출에 해당)에서 극대치를 보여주며, 방출 세기는 기준 착물(VII)의 세기를 크게 초과하고, 기준 착물(VII)에 대해 약 20 nm의 적색이동을 함으로써 순수한 적색 방출이 가능하게 되었다.

도면의 간단한 설명

[0105] 도 1은 OLED의 다층구조를 보여주는 도면.

도면

도면1



专利名称(译)	一种联吡啶金属配合物，用作发光材料		
公开(公告)号	KR1020100017978A	公开(公告)日	2010-02-16
申请号	KR1020097027494	申请日	2008-06-05
[标]申请(专利权)人(译)	索尔维公司		
申请(专利权)人(译)	苏威 (兴业牛群阿尔诺的)		
[标]发明人	NAZEERUDDIN MOHAMMAD KHAJA 나제루딘모하매드카자 BARANOFF ETIENNE DAVID 바라노프에띠앙느다비드 GRAETZEL MICHAEL 그라첼미카엘		
发明人	나제루딘모하매드카자 바라노프에띠앙느다비드 그라첼미카엘		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5004 H01L51/0084 C07F15/0033 C09K2211/185 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/0095 H01L51/5016 H05B33/14		
优先权	2007109876 2007-06-08 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含新的邻 - 金属化的过渡金属配合物 $C^1N^2N^3N$ 的发光材料，其包含两个邻位金属化配体 (C^1N 配体) 和中性二齿联吡啶配体 (N^1N)。令人惊奇的是，已发现当金属结合两个邻位金属化的螯合物 C^1N 配体和中性二齿联吡啶配体 (N^1N) 时，所述配体参与发射过程，从而大大提高配合物 C^1N^2MN 的红色发射效率。 N^1 。本发明还涉及所述发光材料和包含所述发光材料的有机发光器件的用途。

COPYRIGHT KIPO 0026 # WIPO 2010

