(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003-0011936
(43) 공개일자 2003년02월11일

(21) 출원번호 10-2002-7017946
(22) 출원일자 2002년12월28일
번역문 제출일자 2002년12월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/20539
(86) 국제출원출원일자 2001년06월27일
(87) 국제공개번호 WO 2002/02714
(87) 국제공개일자 2002년01월10일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨, 콜롬비아, 미국,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아, 수단,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장
60/215,362 2000년06월30일 미국(US)
60/224,273 2000년08월10일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자
페트로프,비아체스라프,에이
미국19707델라웨어주혹케신카파코트2
왕,잉
미국19810델라웨어주윌밍톤그린마운트로드4010
그루쉰,블라디미르
미국19707델라웨어주혹케신러니미드로드533

(74) 대리인 주성민
김영

심사청구 : 없음

(54) 플루오르화 페닐피리딘, 페닐피리미딘 및 페닐퀴놀린을갖는 전기발광 이리듐 화합물 및 이러한 화합물로 제조된장치

요약

본 발명은 일반적으로 전기발광 Ir(III) 화합물, Ir(III) 화합물을 제조하는데 이용되는 치환된 2-페닐피리딘, 페닐피리미딘 및 페닐퀴놀린, 및 Ir(III) 화합물로 제조되는 장치에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어
전기발광 Ir(III) 화합물, 2-페닐피리딘, 페닐피리미딘, 페닐퀴놀린

명세서

기술분야

발명의 분야

본 발명은 플루오르화 페닐피리딘, 페닐피리미딘 및 페닐퀴놀린을 갖는 이리듐(III)의 전기발광 착물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 활성층이 전기발광 Ir(III) 착물을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.

관련 기술의 설명

디스플레이를 구성하는 광방출 다이오드와 같은, 광을 방출하는 유기 전자 장치가 많은 다른 종류의 전자 장비에 존재한다. 이러한 모든 장치에서, 유기 활성층은 2 개의 전기 접촉층 사이에 끼워져 있다. 전기 접촉 층들 중의 하나 이상은 광투과성이어서 빛이 전기 접촉층을 통과할 수 있게 한다. 상기 유기 활성층은 전기 접촉층에 걸쳐서 전기가 인가될 때 광투과성 전기 접촉층을 통하여 광을 방출한다.

광방출 다이오드에서 활성 성분으로서 유기 전기발광 화합물을 이용하는 것은 공지이다. 안트라센, 티아디아졸 유도체 및 코우마린 유도체가 전기발광을 나타낸다고 알려져 있다. 반도체 혼성 중합체가 예를 들면 문헌 [Friend et al., 미국 특허 5,247,190, Heeger et al., 미국 특허 5,408,109, and Nakano et al., Published European Patent Application 443 861]에 개시된 바와 같이 전기발광 화합물로서 또한 이용되어 왔다. 8-히드록시퀴놀레이트의 3가 금속 이온, 특히 알루미늄과의 착물이 예를 들면 문헌 [Tang et al., 미국 특허 5,552,678]에 개시된 바와 같이 전기발광 화합물로서 광범위하게 이용되어 왔다.

버로우 (Burrows) 및 톰슨 (Thompson)이 fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐이 유기 광방출 장치에서 활성 성분으로서 이용될 수 있다는 것을 보고하였다. [Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4] 성능은 이리듐 화합물이 주전도 물질에 존재할 때 최대가 된다. 톰슨은 더 나아가 활성층이 fac-트리스[2-(4',5'-디플루오로페닐 피리딘-C^2,N]이리듐(III)으로 도프된 폴리(N-비닐 카르바졸)인 장치를 보고했다. [Polymer Preprints 2000, 41 (1), 770.]

그러나, 향상된 효율을 갖는 전기발광 화합물에 대한 지속적인 필요가 있다.

발명의 요약

본 발명은 리간드 상에 1 이상의 플루오르 또는 플루오르화 기가 있는 2 이상의 2-페닐피리딘 리간드를 갖는 이리듐 화합물 (일반적으로 " Ir(III) 화합물" 로서 불리움)에 관한 것이다. 이리듐 화합물은 하기 화학식 1을 갖는다:

화학식 1

$IrL^{a}L^{b}L^{c}{}_{x}L'_{y}L''_{z}$

상기 식에서,

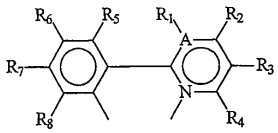
x = 0 또는 1, y = 0, 1 또는 2, 및 z = 0 또는 1이며, 단 x = 0 또는 y + z = 0이고, y = 2일 때 z = 0이고;

L' 은 두자리 리간드 또는 한자리 리간드이고, 페닐피리딘, 페닐피리미딘 또는 페닐퀴놀린이 아니며, 단 L' 이 한자리 리간드일 때, y+z = 2이고, L' 이 두자리 리간드일 때, z = 0이고;

L" 은 한자리 리간드이고, 페닐피리딘, 페닐피리미딘 또는 페닐퀴놀린이 아니고;

L^{a}, L^{b} 및 L^{c} 는 서로 비슷하거나 상이하고, L^{a}, L^{b} 및 L^{c} 각각은 하기 화학식 I을 갖는다:

화학식 I



상기 식에서,

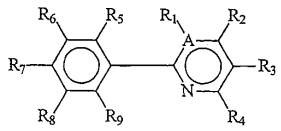
R_1 - R_4 및 R_5 - R_8 의 인접한 쌍은 연결되어 5 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

R_1 - R_8 중 하나 이상은 F, C_nF_{2n+1} , OC_nF_{2n+1} 및 OCF_2X (여기서, n = 1-6 및 X = H, Cl 또는 Br임)에서 선택되고,

A = C 또는 N이며, 단 A = N일 때, R_1 은 없다.

다른 실시태양에서, 본 발명은 상기 Ir(III) 화합물이 제조되는 치환된 2-페닐피리딘, 페닐피리미딘 및 페닐퀴놀린 전구 화합물에 관한 것이다. 전구 화합물은 하기 화학식 II 또는 III을 갖는다:

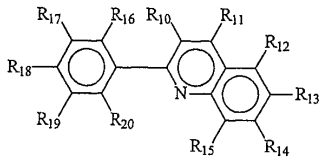
화학식 II



상기 식에서, A 및 R_1 - R_8 은 상기 화학식 I에서 정의된 것과 같고,

R_9 는 H이다.

화학식 III



상기 식에서, R_{10} - R_{19} 중 하나 이상은 F, C_nF_{2n+1} , OC_nF_{2n+1} 및 OCF_2X (여기서, n = 1-6 및 X = H, Cl 또는 Br임)에서 선택되고,

R_{20} 은 H이다.

페닐-피리딘, 페닐-피리미딘 및 페닐-퀴놀린 결합에 대한 자유 회전이 있는 것으로 이해되고 있다. 그러나, 본원의 논지에서는 한방향 관점에서 기술될 것이다.

다른 실시태양에서는 본 발명은 상기 Ir(III) 화합물 및 상기 Ir(III) 화합물의 조합물을 포함하는 하나 이상의 방출층을 갖는 유기 전자 장치에 관한 것이다.

본원에 사용된 대로, " 화합물" 이라는 용어는 근원적으로 물리적인 방법에 의하여 분리될 수 없는 원자로 구성된 분자들로 이루어진 전기적으로 하전되지 않은 물질을 의미한다. " 리간드" 라는 용어는 금속 이온의 배위 구에 부착된 분자, 이온 또는 원자를 의미한다. 명사로 사용될 때의 " 착물" 이라는 용어는 하나 이상의 금속 이온 및 하나 이상의 리간드를 갖는 화합물을 의미한다. " 기" 라는 용어는 화합물의 일부분, 유기 화합물 내의 그러한 치환체 또는 착물 내의 리간드를 의미한다. " 면 (facial)" 은, 3 개의 " a" 기들이 모두 인접한, 즉 8면체의 한 면의 모서리에서 8 면체 기하학적 배열을 갖는 착물, Ma_3b_3 의 한 이성질체를 의미한다. " 자오선 (meridional)" 이라는 용어는 3 개의 " a" 기들이 세 자리를 차지하여 두 기들이 서로에 대해 트랜스 위치에 있는 8 면체 기하학적 배열을 갖는 착물, Ma_3b_3 의 한 이성질체를 의미한다. 장치에서 층을 언급하는데 사용될 때 " 인접한" 이라는 구절은 한 층이 다른 층과 바로 이웃하고 있다는 것을 꼭 의미하지는 않는다. 반면, " 인접한 R 기" 라는 절은 (즉, 결합에 의해 연결된 원자에 있는 R기) 화학식에서 서로 대해 이웃하고 있는 R 기를 일컫을 때 사용된다. " 광활성" 이라는 용어는 전기발광 및/또는 광민감성을 나타내는 물질을 일컫는다.

도면의 간단한 설명

도 1은 광방출 장치 (LED)의 개략 선도이다.

도 2는 LED 시험 기구의 개략 선도이다.

바람직한 실시태양의 상세한 설명

본 발명의 Ir(III) 화합물은 상기 화학식 1의 Ir(III)$L^{a}L^{b}L^{c}{}_{x}L'_{y}$를 갖는다.

상기 Ir(III) 화합물은 시클로메탈화 착물 (cyclometalated complex)로서 자주 일컬어지고, 하기 화학식 2를 갖는 Ir(III) 화합물은 자주 비스-시클로메탈화 착물로서 일컬어진다.

화학식 2

$IrL^{a}L^{b}L'_{y}L''_{z}$

상기 식에서, y, z, L^{a}, L^{b}, L' 및 L''는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

하기 화학식 3을 갖는 Ir(III) 화합물은 트리스-시클로메탈화 착물로서 또한 자주 일컬어진다.

화학식 3

$IrL^{a}L^{b}L^{c}$

상기 식에서, L^{a}, L^{b} 및 L^{c}는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

바람직한 시클로메탈화 착물은 중성이고 비이온성이면서 손상 없이 승화될 수 있다. 진공 증착에 의해 얻어진 이들 물질의 박막은 양호 내지 우월한 전기발광 성질을 나타낸다. 이리듐 원자 상의 리간드로 플루오르 치환기를 도입하는 것은 착물의 안정성 및 휘발성을 증가시킨다. 결과로, 진공 증착은 더 낮은 온도에서 행해질 수 있고 착물의 분해는 피할 수 있다. 리간드에 플루오르 치환기를 도입하는 것은 가끔 비방사성 붕괴 속도 및 고체 상태에서의 자기냉각 현상을 감소시킬 수 있다. 상기 감소는 향상된 발광 효율을 유도할 수 있다. 전자주기 및 전자끌기 성질을 가진 치환기의 변화는 화합물의 전기발광 성질의 미세한 조절을 가능하게 하여 전기발광 장치에서 광도 및 효율성을 최적화한다.

이론에 의하지 않으면서도, 이리듐 화합물로부터의 방출은 금속에서 리간드로의 전하 전달에 기인한, 리간드에 근거한 것으로 생각된다. 따라서, 전기발광을 나타낼 수 있는 화합물은 상기 화학식 2의 $IrL^{a}L^{b}L'_{y}L''_{z}$ 및 상기 화학식 3의 $IrL^{a}L^{b}L^{c}$의 화합물을 포함하는데, 화학식 3에서의 모든 L^{a}, L^{b} 및 L^{c}는 페닐피리딘, 페닐피리미딘 또는 페닐퀴놀린이다. 화학식 I 및 II의 R_1-R_8 기 및 화학식 III의 R_{10}-R_{19} 기는 알킬, 알콕시, 할로겐, 니트로 및 시아노 기 및 플루오로, 플루오르화 알킬 및 플루오르화 알콕시 기와 같은, 유기 화합물에 대한 통상적인 치환기에서 선택된다. 상기 기들은 부분적으로 또는 완전히 플루오르화될 수 있다 (퍼플루오르화). 바람직한 이리듐 화합물은 플루오로, 퍼플루오르화 알킬 (C_nF_{2n+1}) 및 퍼플루오르화 알콕시 기 (OC_nF_{2n+1}) (여기서, 퍼플루오르화 알킬 및 알콕시 기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 가짐) 또는 화학식 OCF_2X (여기서, X = H, Cl 또는 Br임)의 기에서 선택된 모든 R_1-R_8 및 R_{10}-R_{19} 치환기를 갖는다.

시클로메탈화 이리듐 착물의 전기발광성은 R_1-R_8 및 R_{10}-R_{19} 기 중의 하나 이상이 니트로 기일 때 더 불량하다는 것이 밝혀졌다. 따라서, R_1-R_8 및 R_{10}-R_{19} 기의 어느 것도 니트로 기가 아닌 것이 바람직하다.

질소를 함유하는 고리는 피리딘 고리, 피리미딘 고리 또는 퀴놀린일 수 있다. 하나 이상의 플루오르화 치환기가 질소를 함유하는 고리 상에 있는 것이 바람직한데, 가장 바람직하게는 CF_3이다.

전이 금속 배위화학에 알려진 통상적인 어느 리간드라도 L' 및 L'' 리간드로서 적당하다. 두자리 리간드의 예는 에틸렌디아민 및 아세틸아세토네이트와 같은, 치환될 수 있는 2개의 배위 기를 갖는 화합물을 포함한다. 한자리 리간드의 예는 염화물 및 질산염 이온 및 모노 아민을 포함한다. 이리듐 착물은 중성이고 승화 가능한 것이 바람직하다. 단일 두자

리 리간드가 이용되면, 순 전하량은 마이너스 1이여야 한다. 만일 2개의 한자리 리간드가 이용되면, 통합된 순 전하량이 마이너스 1이여야 한다. 비스-시클로메탈화 착물은 리간드가 모두 같지 않은 트리스-시클로메탈화 착물을 제조하는데 유용하다.

바람직한 실시태양에서는, 이리듐 화합물이 상기 화학식 3의 $IrL^aL^bL^c$을 갖는다.

더욱 바람직한 실시태양에서는 $L^a = L^b = L^c$이다. 이들 더욱 바람직한 화합물은 단일 결정 X선 회절에 의해 결정된 것과 같이, 이리듐에 배위된 질소 원자가 이리듐에 배위된 탄소에 대하여 트랜스 위치인 면 배치를 자주 나타낸다. 상기 더욱 바람직한 화합물은 하기 화학식 4를 갖는다.

화학식 4

$fac\text{-}Ir(L^a)_3$

상기 식에서, L^a는 상기 화학식 I을 갖는다.

화합물은 이리듐에 배위된 질소 원자 중 2개가 서로 트랜스 위치일 때 자오선 배치를 또한 보인다. 이들 화합물은 하기 화학식 5를 갖는다.

화학식 5

$mer\text{-}Ir(L^a)_3$

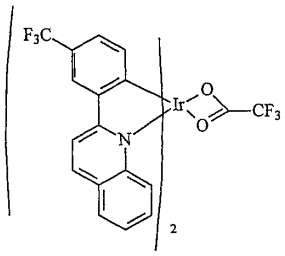
상기 식에서, L^a는 상기 화학식 I을 갖는다.

상기 화학식 4 및 5의 화합물의 예는 아래 표 1에 주어진다.

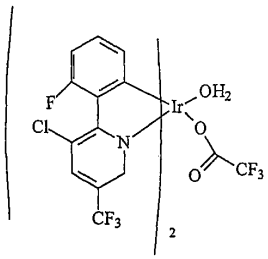
화합물	A	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	화학식
1-a	C	H	H	CF_3	H	H	H	H	H	4
1-b	C	H	H	CF_3	H	H	H	F	H	4
1-c	C	H	H	CF_3	H	F	H	H	H	4
1-d	C	H	H	H	H	F	H	H	H	4
1-e	C	H	H	CF_3	H	H	CF_3	H	H	4
1-f	C	H	H	H	H	H	CF_3	H	H	4
1-g	C	H	H	H	H	H	H	F	H	4
1-h	C	Cl	H	CF_3	H	H	H	H	H	4
1-i	C	H	H	CF_3	H	H	H	OCH_3	H	4
1-j	C	H	H	CF_3	H	H	F	H	H	4
1-k	C	H	H	NO_2	H	H	CF_3	H	H	4
1-l	C	H	H	CF_3	H	H	H	OCF_3	H	4
1-m	N	--	CF_3	H	H	H	H	F	H	4
1-q	C	H	H	CF_3	H	H	OCH_3	H	H	4
1-r	C	H	OCH_3	H	H	H	H	CF_3	H	4
1-s	C	H	H	H	H	F	H	F	H	4 및 5
1-t	C	H	H	CF_3	H	H	F	H	F	5
1-u	C	H	H	CF_3	H	F	H	F	H	5
1-v	C	H	H	CF_3	H	H	H	F	H	5

상기 화학식 2의 $IrL^aL^bL'_yL''_z$화합물의 예는 각각 하기 화학식 IV, V, VI, IX 및 X를 갖는 화합물 1-n, 1-o, 1-p, 1-w 및 1-x를 포함한다.

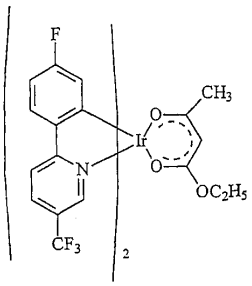
화학식 IV



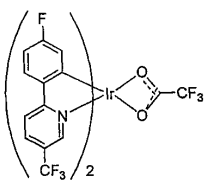
화학식 V



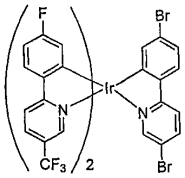
화학식 VI



화학식 IX

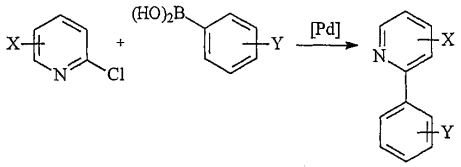


화학식 X



상기 화학식 3의 $IrL^aL^bL^c$의 이리듐 착물은 일반적으로 적절한 치환된 2-페닐피리딘, 페닐피리미딘 또는 페닐퀴놀린으로부터 제조된다. 상기 화학식 II로 표시된 치환된 2-페닐피리딘, 페닐피리미딘 및 페닐퀴놀린은 문헌 [O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45-48]에 기술된 것과 같이 치환된 2-클로로피리딘, 2-클로로피리미딘 또는 2-클로로퀴놀린과 아릴보론산과의 스즈끼 (Suzuki) 커플링을 이용하여 양호 내지 월등한 수율로 제조된다. 이 반응은 하기 반응식 1에서 X 및 Y가 치환기를 나타내는 피리딘 유도체에 대해 예시된다.

반응식 1



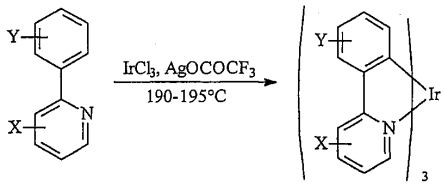
상기 화학식 II를 갖는 2-페닐피리딘 및 2-페닐피리미딘 화합물의 예는 하기 표 2에 주어진다.

화합물	A	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9
2-a	C	H	H	CF_3	H	F	H	H	H	H
2-b	C	H	H	CF_3	H	H	CF_3	H	H	H
2-c	C	H	H	NO_2	H	H	CF_3	H	H	H
2-d	C	H	H	CF_3	H	H	F	H	H	H
2-e	C	H	H	CF_3	H	H	H	CH_3O	H	H
2-f	C	Cl	H	CF_3	H	H	H	H	H	H
2-g	C	H	H	H	CH_3	H	H	F	H	H
2-h	N	--	H	H	H	H	H	F	H	H
2-i	C	H	H	CF_3	H	H	H	CF_3O	H	H
2-j	N	--	CF_3	H	H	F	H	H	H	H
2-k	C	H	H	CF_3	H	H	H	F	H	H
2-l	C	CF_3	H	H	H	H	H	H	H	H
2-m	C	Cl	H	CF_3	H	H	H	F	H	H
2-n	C	CF_3	H	H	H	H	H	F	H	H
2-o	C	CF_3	H	H	H	H	H	CH_3O	H	H
2-p	C	Cl	H	CF_3	H	H	H	CH_3O	H	H
2-q	N	--	CF_3	H	H	H	H	F	H	H
2-r	C	Cl	H	CF_3	H	H	H	H	H	F
2-s	C	H	H	CF_3	H	H	H	H	H	H
2-t	C	Cl	H	H	H	F	H	H	H	H
2-v	C	H	H	CF_3	H	H	CH_3O	H	H	H
2-w	C	H	CH_3O	H	H	H	H	CF_3	H	H
2-x	C	H	H	H	H	H	F	F	H	H
2-y	C	H	H	CF_3	H	H	F	H	F	H
2-z	C	H	H	CF_3	H	F	H	F	H	H
2-aa	C	H	H	Br	H	H	H	Br	H	H

상기 화학식 III을 갖는 치환된 2-페닐퀴놀린 화합물의 한 예는 R_{17} = CF_3 및 R_{10} - R_{16} 및 R_{18} - R_{20} = H인 화합물 2-u이다

이렇게 제조된 2-페닐피리딘, 피리미딘 및 퀴놀린은 시클로메탈화 이리듐 착물의 합성에 이용된다. 간편한 단일 단계 방법이 시판되고 있는 삼염화 이리듐 수화물 및 트리플루오로아세트산 은을 이용하여 개발되었다. 반응은 용매 없이 3당량의 $AgOCOCF_3$의 존재하에 과량의 2-페닐피리딘, 피리미딘 또는 퀴놀린을 이용하여 수행된다. 이 반응은 아래 반응식 2에서 2-페닐피리딘에 대해 예시된다.

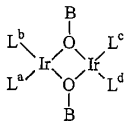
반응식 2



트리스-시클로메탈화 이리듐 착물이 단리되고, 정제되고 원소 분석, ^1H 및 ^{19}F NMR 스펙트럼 자료에 의해, 화합물 1-b, 1-c 및 1-e에 대해서는 단일 결정 X선 회절에 의해 완전하게 특징지어졌다. 일부 경우에는 이성질체의 혼합물이 얻어졌다. 종종 개별적인 이성질체를 단리하지 않고 혼합물이 사용될 수 있다.

상기 화학식 2의 $IrL^aL^bL'_yL''_z$를 갖는 이리듐 착물은 일부 경우에서 상기 화학식 3의 $IrL^aL^bL^c$를 갖는 착물을 제조하는 것과 동일한 합성 과정을 이용하여 반응 혼합물로부터 단리될 수 있다. 착물은 먼저 하기 화학식 VII을 갖는 중간체 이리듐 이량체를 제조함으로써 또한 제조될 수 있다.

화학식 VII



상기 식에서,

B = H, CH_3 또는 C_2H_5 이고,

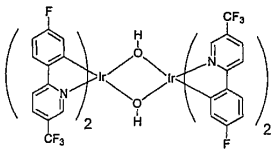
L^a, L^b, L^c 및 L^d는 같거나 서로 상이할 수 있고,

L^a, L^b, L^c 및 L^d 각각은 상기 화학식 I을 갖는다.

이리듐 이량체는 먼저 삼염화 이리듐 수화물을 2-페닐피리딘, 페닐피리미딘 또는 페닐퀴놀린과 반응시키고 NaOB를 첨가함으로써 일반적으로 제조될 수 있다.

특히 유용한 이리듐 이량체는 하기 화학식 VIII을 갖는 히드록소 이리듐 이량체이다.

화학식 VIII



상기 중간체는 에틸 아세토아세테이트의 첨가에 의해 1-p 화합물을 제조하는데 이용될 수 있다.

전자 장치

본 발명은 또한 2개의 전기 접촉층 사이에 위치된 하나 이상의 광활성 층을 포함하는 전자 장치에 관한 것으로, 장치의 하나 이상의 층은 본 발명의 이리듐 착물을 포함한다. 장치는 추가의 정공 수송 및 전자 수송 층을 가진다. 전형적인 구조는 도 1에 나타난다. 장치 (100)는 양극층 (110) 및 음극층 (150)을 갖는다. 양극에 인접해서는 정공 수송 물질을 포함하는 층 (120)이 있다. 음극에 인접해서는 전자 수송 물질을 포함하는 층 (140)이 있다. 정공 수송 층과 전자 수송 층 사이에는 광활성층 (130)이 있다.

장치 (100)의 용도에 따라서 광활성층 (130)은 인가된 전압 (광방출 다이오드 또는 광방출 전기화학적 전지에서와 같이)에 의해 활성화된 광방출층으로 방사선 에너지에 반응하고 인가된 바이어스 전압 (광검출기에서와 같이)이 있거나 또는 없을 때 신호를 생성하는 물질의 층일 수 있다. 광검출기의 예는 광전도 전지, 포토레지스터, 포토스위치, 포토트랜지스터 및 광전관 및 광전지를 포함하는데, 이들 용어는 문헌 [Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)]에 쓰인 것과 같다.

본 발명의 이리듐 화합물은 층 (130)에서 광활성 물질로서 또는 층 (140)에서 전자 수송 물질로서 특히 유용하다. 바람직하게는 본 발명의 이리듐 착물은 다이오드에서 광방출 물질로서 이용된다. 상기 용도에서 본 발명의 플루오르화 화합물이 효과적이기 위해서 고체 매트릭스 희석제에 있을 필요가 없다는 것이 밝혀졌다. 층의 총 중량에 기초하여 이리듐 화합물이 20 중량% 내지 100 중량%인 층이 방출층으로서 이용될 수 있다. 이러한 것은 방출층에 6-8 중량%의 양으로만 존재해야 최대 효율에 도달하는 것으로 밝혀진 비플루오르화 이리듐 화합물, 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)과 대조적이다. 이것은 자기 냉각 효과를 감소시키기 위해서 필요하다. 추가의 물질이 이리듐 화합물과 함께 방출층에 존재할 수 있다. 예를 들면, 형광 염료가 방출의 색깔을 바꾸기 위해서 존재할 수 있다. 희석제가 또한 첨가될 수 있다. 희석제는 폴리(N-비닐 카르바졸) 및 폴리실란과 같은 중합성 물질일 수 있다. 그것은 또한 4,4'-N,N'-디카르바졸 비페닐 또는 삼급 방향족 아민과 같은 소분자일 수 있다. 희석제가 이용될 때, 이리듐 화합물은 일반적으로 소량으로, 일반적으로 층의 총 중량에 기초하여 20 중량% 미만으로, 바람직하게는 10 중량% 미만으로 존재한다.

일부 경우에 이리듐 착물은 하나 이상의 이성질 형태로 존재할 수 있고, 또는 다른 착물의 혼합물이 존재할 수 있다. 상기 OLED의 논의에서, " 이리듐 화합물" 이라는 용어는 화합물 및/또는 이성질체의 혼합물을 통칭한다.

높은 효율 LED를 이루려 하면, 정공 수송 물질의 HOMO (최고 점유 분자 궤도)는 양극의 작업 기능과 일치해야 하고 전자 수송 물질의 LUMO (최저 점유 분자 궤도)은 음극의 작업 기능과 일치해야 한다. 물질의 화학적 상용성 및 승화 온도가 전자 및 정공 수송 물질을 선택하는 또한 중요한 고려 사항이다.

OLED에서의 다른 층들은 이러한 층에 유용한 것으로 공지된 어떠한 물질로도 만들어질 수 있다. 양극 (110)은 양 전하 캐리어를 주입하는데 특히 효과적인 전극이다. 이것은 예를 들면 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 금속 산화물을 함유하는 물질로 만들어지거나, 또는 전도 중합체일 수 있다. 적합한 금속은 11 족 금속, 4, 5 및 6 족 금속 및 8-10 족 전이 금속을 포함한다. 만약 양극이 광투과성이어야 하면, 이리듐-틴-산화물과 같은 12, 13 및 14 족의 혼합 금속 산화물이 일반적으로 이용된다. IUPAC 넘버링 시스템이 전체적으로 이용되었는데, 주기율표로부터의 족은 왼쪽에서부터 오른쪽으로 1-18 [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81 st Edition, 2000]로서 숫자가 매겨진다. 양극 (110)은 문헌 [" Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer," Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)]에 기술된 것과 같은 폴리아닐린과 같은 유기 물질을 또한 포함한다. 양극 및 음극 중의 적어도 하나는 발생되는 빛이 관찰될 수 있도록 적어도 부분적으로 투명해야 한다.

층 (120)에 대한 정공 수송 물질의 예는 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체 모두가 이용될 수 있다. 일반적으로 이용되는 정공 수송 분자들은 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD), 1,1-비스[(di-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD), 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA), a-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존 (DEH), 트리페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(l,l'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB), 및 프탈로시아닌 구리와 같은 포르피리닉 화합물이다. 일반적으로 이용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란 및 폴리아닐린이다. 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 중합체로 상기 물질과 같은 정공 수송 분자를 도핑하는 것에 의해 정공 수송 중합체를 얻을 수 있다.

층 (140)에 대한 전자 수송 물질의 예는 트리스(8-히드록시퀴놀라토) 알루미늄 (Alq_3)과 같은 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA) 또는 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DPA)과 같은 페난트롤린 기재 화합물, 및 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD) 및 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ)과 같은 아졸 화합물을 포함한다. 층 (140)은 전자 수송을 용이하게 하고 또한 완충층 또는 제한층으로서 작용하여 층 계면에서 엑사이톤의 급냉을 방지할 수 있다. 바람직하게는, 이 층은 전자 이동성을 촉진시키고 엑사이톤 급냉을 감소시킨다.

음극 (150)은 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는데 특히 효과적인 전극이다. 음극은 양극보다 낮은 작업 기능을 갖는 어떠한 금속 또는 비금속일 수 있다. 음극의 물질은 1 족 (예를 들면, Li, Cs), 2 족 (알칼리 토)금속, 희토류 원소 및 란타나이드 및 악티나이드를 포함하는 12 족 금속에서 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘 및 그의 조합과 같은 물질이 이용될 수 있다. Li를 포함하는 유기금속성 화합물이 작동 전압을 낮추기 위해서 유기층 및 음극층 사이에서 증착될 수 있다.

유기 전자 장치에서 다른 층들을 갖는 것은 공지이다. 예를 들면, 전도 중합체층 (120) 및 활성층 (130) 사이에 양전하 수송 및/또는 층들의 밴드 간격 매칭 (band-gap matching)을 용이하게 하거나, 또는 보호층으로서 기능을 하도록 (보여지지 않은) 층이 있을 수 있다. 비슷하게, 활성층 (130) 및 음극층 (150) 사이에 음전하 수송 및/또는 층들 사이의 밴드 간격 매칭 (band-gap matcing)을 용이하게 하거나, 또는 보호층으로서 기능을 하도록 (보여지지 않은) 추가의 층이 있을 수 있다. 당 분야에 알려진 층들이 이용될 수 있다. 추가로, 상기의 어떠한 층은 둘 이상의 층으로 만들어질 수 있다. 대안으로, 무기 양극층 (110), 전도 중합체층 (120), 활성층 (130) 및 음극층 (150)의 일부 또는 전체는 전하 캐리어 수송 효율이 증가하도록 표면 처리될 수 있다. 각 요소 층의 물질의 선택은 바람직하게는 높은 장치 효율을 보장하는 목표를 비교 대조함으로써 결정된다.

각각의 기능성 층이 하나 이상의 층으로 구성될 수 있다고 이해된다.

장치는 적합한 기판 위에 개개의 층을 순차적으로 증착하는 것에 의해 제조될 수 있다. 유리 및 중합체 필름과 같은 기판이 이용될 수 있다. 열적 증발, 화학적 증착 등과 같은 통상적인 증착 기술이 이용될 수 있다. 대안으로, 유기층은 어떠한 통상적인 코팅 기술을 이용하여, 적당한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 코팅될 수 있다. 일반적으로, 상이한 층은 하기 범위의 두께를 갖는다: 양극 (110), 500-5000 Å, 바람직하게는 1000-2000 Å, 정공 수송 층 (120), 50-1000 Å, 바람직하게는 200-800 Å, 광방출층 (130), 10-1000 Å, 바람직하게는 100-800 Å, 전자 수송층 (140), 50-1000 Å, 바람직하게는 200-800 Å, 음극 (150), 200-10000 Å, 바람직하게는 300-5000 Å. 장치에서 전자공 재결합부의 위치 및 이에 따른 장치의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 따라서 전자 수송 층의 두께는 전자공 재결합부가 광방출 층에 있도록 선택되어야 한다. 층 두께의 원하는 비는 이용되는 물질의 정확한 성질에 좌우될 것이다.

본 발명의 이리듐 화합물로 제조된 장치의 효율은 장치에 있는 다른 층들을 최적화함으로써 더욱 향상될 수 있다는 것으로 이해된다. 예를 들면, Ca, Ba 또는 LiF와 같은 더욱 효과적인 음극이 이용될 수 있다. 작업 전압을 감소시키거나 또는 양자 효율을 증가시키도록 성형된 기판 및 신규 정공 수송 물질이 또한 이용 가능하다. 추가 층이 다양한 층의 에너지 수준을 맞추고 전기발광을 용이하게 하기 위하여 또한 첨가될 수 있다.

본 발명의 이리듐 착물은 종종 인광 및 발광성인데 OLED 외의 용도에서 유용할 수 있다. 예를 들면, 이리듐의 유기금속 착물은 산소 민감성 지표로서, 생물평가에서 인광 지표로서 또한 촉매로서 이용되어 왔다. 비스-시클로메탈화 착물은 제3 리간드가 동일하거나 또는 상이한 트리스-시클로메탈화 착물을 합성하기 위해 이용될 수 있다.

실시예

하기 실시예들은 본 발명의 일련의 특징과 장점을 예증한다. 본 발명을 예증하고자 했으며, 제한적이지는 않다. 모든 비율은 달리 명시하지 않으면 중량 기준이다.

실시예 1:

본 실시예는 이리듐 화합물의 제조에 사용되는 2-페닐피리딘 및 2-페닐피리미딘의 제조를 예증한다.

사용되는 일반적인 과정은 문헌 [O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45-48]에 기술되어 있다. 전형적인 실험에서는 200 ml의 탈가스수, 20 g의 탄산칼륨, 150 ml의 1,2-디메톡시에탄, 0.5 g의 $Pd(PPh_3)_4$, 0.05 몰의 치환된 2-클로로피리딘 (퀴놀린 또는 피리미딘) 및 0.05 몰의 치환된 페닐보론산의 혼합물을 80 내지 90 ℃에서 16 내지 30시간 동안 환류시켰다. 결과로 생긴 반응 혼합물을 300 ml의 물로 희석하고 CH_2Cl_2로 추출하였다 (100 ml로 두번). 합해진 유기층을 $MgSO_4$상에서 건조하고, 용매는 진공으로 제거하였다. 액체 생성물은 분별 진공 증류법으로 정제하였다. 고체 물질은 헥산으로부터 재결정화하였다. 단리된 물질의 전형적인 순도는 98 % 이상이었다. 신규물질의 출발 물질, 수율, 융점 및 비점은 표 3에 나와있다. NMR 자료 및 분석 자료는 표 4에 나와있다.

2-페닐피리딘, 페닐피리미딘 및 페닐퀴놀린의 제조

화합물	수율 %	B.p./ mm Hg (m.p.) °C
2-s	70	---
2-a	72	---
2-b	48	---
2-u	75	(76-78)
2-c	41	(95-96)
2-d	38	(39-40)
2-e	55	74.5/0.1
2-g	86	71-73/0.07
2-t	65	77-78/0.046
2-k	50	(38-40)
2-m	80	72-73/0.01
2-f	22	52-33/0.12
2-v	63	95-96/13
2-w	72	
2-x	35	61-62/0.095
2-y	62	(68-70)
2-z	42	66-67/0.06 (58-60)
2-aa	60	

2-페닐 피리딘, 페닐피리미딘 및 페닐퀴놀린의 성질

화합물	^{1}H NMR	^{19}F NMR	분석%, 실측치(계산치) 또는 MS (M^+)
2-s	7.48(3H), 7.70(1H), 7.83(1H), 7.90(2H), 8.75(1H)	-62.68	C,64.50 (64.57) H,3.49 (3.59) N,6.07 (6.28)
2-a	7.19(1H), 7.30(1H), 7.43(1H), 7.98(2H), 8.07 (1H) 9.00(1H)	-60.82 (3F,s), -116.96 (1F, m)	C,59.56 (59.75) H,3.19 (2.90) N, 5.52 (5.81)
2-b	7.58(1H), 7.66(1H), 7.88(1H), 8.03(1H), 8.23(1H), 8.35 (1H) 8.99(1H)	-62.75 (3F,s), -63.10 (3F, s)	C, 53.68 (53.60) H, 2.61 (2.40) N, 4.53 (4.81)
2-u	7.55(1H), 7.63(1H), 7.75(2H), 7.89(2H), 8.28(2H), 8.38(1H), 8.50 (1H)	-62.89 (s)	C, 69.17 (70.33) H, 3.79 (3.66) N, 4.88 (5.12)
2-c	7.53(1H), 7.64(1H), 7.90(1H), 8.18(1H), 8.30(1H), 8.53(1H), 9.43(1H)	-62.14 (s)	C, 53.83 (53.73) H, 2.89 (2.61) N, 9.99 (10.44)
2-d	7.06(1H), 7.48(1H), 7.81(3H), 8.01(1H), 8.95(1H),	-62.78 (3F, s), -112.61 (1F,m)	C, 59.73 (59.75) H,2.86 (2.90) N, 5.70 (5.81)

화합물	^{1}H NMR	^{19}F NMR	분석%, 실측치(계산치) 또는 MS (M^+)
2-e	3.80(3H) 6.93(2H), 7.68(1H), 7.85(1H), 7.96(2H), 8.82(1H),	-62.63 (s)	C, 61.66 (61.90) H, 3.95 (4.04) N, 5.53 (5.38)
2-g	2.70(3H) 7.10(3H), 7.48(1H), 7.60(1H), 8.05(2H),	-114.03 (m)	C, 76.56 (77.00) H,5.12 (5.30) N, 5.43 (7.50)
2-t	7.10(2H), 7.35(2H), 7.96(1H), 8.78(1H),	-62.73 (3F, s) -113.67 (1F, m)	C, 50.51 (52.17) H,1.97 (2.17) N, 5.09 (5.07)
2-k	7.08(2H), 7.62(1H), 7.90(3H), 8.80(1H),	-62.75 (3F,s) -111.49 (m)	C, 60.39 (59.75), H,3.38 (2.90), N, 5.53 (5.51)
2-m	7.10(2H), 7.80(2H), 8.00(1H), 8.75(1H),	-62.63 (3F,s) -111.24 (m)	C, 52.13 (52.17) H,2.16 (2.17) N, 4.85 (5.07)
2-f	7.55(3H), 7.77(2H), 8.06(1H), 8.87(1H)	-62.57(s)	257(M^+, $C_{12}H_7F_3ClN^+$), 222(M-Cl)
2-v	3.8(3H), 6.95(1H), 7.30(1H), 7.50(1H), 7.58(1H), 7.75(1H), 7.90(1H), 8.87(1H)	-62.70 ppm	C, 61.66 (61.37), H, 3.98 (3.67), N,5.53 (5.48)

화합물	^{1}H NMR	^{19}F NMR	분석%, 실측치(계산치) 또는 MS (M^+)
2-w	8.54 (1H, d), 8.21 (2H, d), 7.70 (2H, d), 7.24 (1H, s), 6.82 (1H, dd), 3.91 (3H, s)	-63.08 (3F, s)	
2-x	6.9 (2H, m), 7.18 (2H,m), 7.68 (2H, m), 7.95(1H, m), 8.65(1H, m);	-109.70 (1F, m), -113.35(1F, m).	
2-y	6.94(1H), 7.62(2H), 7.82(1H), 8.03(1H), 8.96(1H);	-62.72 (3F, s), -109.11 (2F, m)	
2-z	6.85(1H), 6.93(1H), 7.80, 7.90, 8.05(3H), 8.89(1H);	-62.80 (3F, s), -107.65 (1F, m), -112.45(1F, m).	
2-aa	7.70(3H,m), 7.85(3H, m), 7.80, 7.90, 8.85(1H,m).		

실시예 2:

이 실시예는 상기 화학식 4의 fac-Ir(L^a)$_3$의 이리듐 화합물의 제조를 예증한다.

전형적인 실험에서는, $IrCl_3 \cdot nH_2O$ (53-55 % Ir), $AgOCOCF_3$ (Ir 당 3.1 당량), 2-아릴피리딘 (과량) 및 (부가적으로) 소량의 물의 혼합물을 180 내지 195 ℃ (유조)에서 2 내지 8시간 동안 질소 기체하에서 강하게 교반하였다. 결과 혼합물을 추출물이 무색이 될 때까지 CH_2Cl_2로 완전히 추출하였다. 추출물은 투명한 황색 용액을 생산하기 위해 실리카 칼럼을 통해 여과하였다. 유색의 결정성 트리스-시클로메탈화 Ir 착물을 생산하기 위해 이 용액을 증발시켜 메탄올로 처리한 잔류물을 얻었다. 착물을 여과 분리하고, 메탄올 세척하고, 진공 건조시키고 (부가적으로) 결정화, 진공 승화 또는 속실렛 (Soxhlet) 추출로 정제하였다. 수율: 10 내지 82 %. 모든 물질의 특성을 NMR 분광 자료 및 원소 분석으로 밝혔으며, 결과들은 아래 표 5에 나와있다. 일련의 3개 착물들의 단일 결정 X선 구조를 얻었다.

화합물 1-b

$IrCl_3 nH_2O$ (54 % 이리듐; 508 mg), 2-(4-플루오로페닐)-5 트리플루오로메틸피리딘, 화합물 kk (2.20 g), AgO$COCF_3$ (1.01 g), 및 물 (1 ml)의 혼합물을 온도를 185 ℃ (유조)까지 천천히 (30분) 올리며 질소 기체 유입하에 강하게 교반하였다. 185-190 ℃에서 2시간 후 혼합물은 고형화되었다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 추출물이 무색이 될 때까지 고체를 디클로로메탄으로 추출하였다. 합해진 디클로로메탄 용액을 짧은 실리카 칼럼을 통해 여과하고 증발시켰다. 메탄올 (50 ml)를 잔류물에 첨가한 후 플라스크를 -10 ℃에서 하룻밤 동안 유지하였다. 트리스-시클로메탈화 착물의 황색 침전물, 화합물 b를 분리하고, 메탄올 세척하고, 진공 건조시켰다. 수율: 1.07 g (82 %). 착물의 X선 품질 결정은 따뜻한 용액을 1,2-디클로로에탄 하에서 천천히 냉각시켜 얻었다.

화합물 1-e

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54 % 이리듐; 504 mg), 2-(3-트리플루오로메틸페닐)-5-트리플루오로메틸피리딘, 화합물 bb (1.60 g) 및 $AgOCOCF_3$ (1.01 g)의 혼합물을 온도를 192 ℃ (유조)까지 천천히 (30분) 올리며 질소 기체 유입하에 강하게 교반하였다. 190-195 ℃에서 6시간 후 혼합물은 고형화되었다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 고체를 실리카 칼럼에 놓고 다량의 디클로로메탄으로 세척하였다. 황색 고체를 생산하기 위해 여과물의 증발 후 잔류물을 메탄올로 처리하였다. 고체를 모으고, 25ml 소형 속실렛 추출기에서 디클로로메탄에 의한 추출로 정제하였다. 트리스-시클로메탈화 착물의 황색 침전물, 화합물 e를 분리하고, 메탄올 세척하고, 진공 건조시켰다. 수율: 0.59 g (39 %). 착물의 X선 품질 결정은 뜨거운 1,2-디클로로에탄으로부터 얻었다.

화합물 1-d

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54 % 이리듐; 508 mg), 2-(2-플루오로페닐)-5-트리플루오로메틸피리딘, 화합물 aa (1.53 g) 및 $AgOCOCF_3$ (1.01 g)의 혼합물을 190-195 ℃(유조)에서 6시간 15분 동안 질소 기체 유입하에 강하게 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰으며 뜨거운 1,2-디클로로에탄으로 추출하였다. 추출물을 짧은 실리카 칼럼을 통해 여과하고 증발시켰다. 잔류물을 메탄올 (20 ml)로 처리하여 원하는 생성물의 침전, 화합물 d의 침전을 얻었으며, 이들을 여과 분리하고, 메탄올 세척하고, 진공 건조시켰다. 수율: 0.63 g (49 %). 착물의 X선 품질 결정은 디클로로메탄/메탄올로부터 얻었다.

화합물 1-i

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54 % 이리듐; 503 mg), 2-(4-트리플루오로메톡시페닐)-5-트리플루오로메틸피리딘, 화합물 ee (2.00 g), 및 $AgOCOCF_3$ (1.10 g)의 혼합물을 190-195 ℃(유조)에서 2시간 45분 동안 질소 기체 유입하에 강하게 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰으며 디클로로메탄으로 추출하였다. 추출물을 짧은 실리카 칼럼을 통해 여과하고 증발시켰다. 잔류물을 메탄올 (20 ml)로 처리하여 원하는 생성물, 화합물 i의 침전을 얻었으며, 이들을 여과 분리하고, 메탄올 세척하고, 진공 건조시켰다. 수율은 0.86 g이었다. 추가적으로, 착물 0.27 g을 모액 증발시키고 잔류물에 석유 에테르를 첨가하여 얻었다. 총 수율: 1.13 g (72%).

화합물 1-q

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54 % 이리듐; 530 mg), 2-(3-메톡시페닐)-5-트리플루오로메틸피리딘 (2.50 g), $AgOCOCF_3$ (1.12 g) 및 물 (1 ml)의 혼합물을 온도를 185 ℃(유조)까지 천천히 (30분) 올리며 질소 기체 유입하에 강하게 교반하였다. 185 ℃에서 1시간 후 혼합물은 고형화되었다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 추출물이 무색이 될 때까지 고체를 디클로로메탄으로 추출하였다. 합해진 디클로로메탄 용액을 짧은 실리카 칼럼을 통해 여과하고 증발시켰다. 잔류물을 헥산으로 세척하고 이후 1,2-디클로로에탄-헥산으로부터 재결정화하였다 (두번). 수율: 0.30 g. ^{19}F NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: -63 (s). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: 8.1 (1H), 7.9 (1H), 7.8 (1H), 7.4 (1H), 6.6 (2H), 4.8 (3H). 착물의 X선 품질 결정 (1,2-디클로로에탄, 헥산 용매화물)은 1,2-디클로로에탄-헥산으로부터 얻었다. 상기 면 착물은 오렌지색 발광성이다.

화합물 1-a, 1-c, 1-f 내지 1-h, 1-j 내지 1-m 및 1-r은 비슷하게 제조하였다. 화합물 1-i의 제조에서, R_6 또는 R_8 위치에 플루오르를 갖는 이성질체 혼합물을 얻었다.

화합물	분석 계산치(실측치)	NMR (CD_2Cl_2, 25°C)
1-a	C: 50.3 (50.1) H: 2.5 (2.7) N: 4.9 (4.9) Cl: 0.0 (0.2)	^1H: 6.8 (1H), 6.9 (1H), 7.0 (1H), 7.8 (2H), 7.95 (1H), 8.1 (1H) ^{19}F: -63.4
1-b	C: 47.4 (47.3) H: 2.0 (2.1) N: 4.6 (4.4)	^1H: 6.4 (1H), 6.75 (1H), 7.7 (1H), 7.8 (1H), 7.95 (1H), 8.05 (1H) ^{19}F: -63.4 (s); -109.5 (ddd)
1-c	C: 47.4 (47.2) H: 2.0 (2.0) N: 4.6 (4.5)	^1H: 6.6 (1H), 6.7 (1H), 6.9 (1H), 7.8 (1H), 8.0 (1H), 8.6 (1H) ^{19}F: -63.5 (s); -112.8 (ddd)
1-d	C: 55.9 (56.1) H: 3.0 (3.2) N: 5.9 (5.8)	^1H: 6.6 (2H), 6.8 (1H), 7.0 (1H), 7.6 (1H), 7.7 (1H), 8.4 (1H) ^{19}F: -115.0 (ddd)
1-e	C: 44.1 (43.3) H: 1.7 (2.1) N: 3.9 (3.6)	^1H: 6.9 (1H), 7.1 (1H), 7.8 (1H), 8.0 (2H), 8.2 (1H) ^{19}F: -63.0 (1F), -63.4 (1F)
1-f	C: 50.4 (50.5) H: 2.5 (2.7) N: 4.9 (4.9)	^1H: 6.9 (1H), 7.1 (2H), 7.6 (1H), 7.8 (1H), 7.9 (1H), 8.1 (1H) ^{19}F: -62.4

화합물	분석 계산치(실측치)	NMR (CD_2Cl_2, 25°C)
1-g	C: 55.9 (56.3) H: 3.0 (3.2) N: 5.9 (6.0)	^1H; 6.4 (1H), 6.7 (1H), 7.0 (1H), 7.6 (1H), 7.7 (2H), 7.9 (1H) ^{19}F: -112.6 (ddd)
1-h	C: 51.0 (45.2) H: 2.1 (2.3) N: 4.9 (4.2)	^1H: 6.8 (1H), 6.95 (1H), 7.05 (1H), 7.7 (1H), 8.0 (1H), 8.9 (1H) ^{19}F: -63.3
1-i	C: 49.4 (49.3) H: 2.9 (2.8) N: 4.4 (4.4)	^1H: 3.6 (3H), 6.3 (1H), 6.6 (1H), 7.7 (2H), 7.85 (1H), 7.95 (1H) ^{19}F: -63.2
1-j	C: 47.4 (47.4) H: 2.0 (2.3) N: 4.6 (4.7)	^1H: 6.7 (m), 7.1 (m), 7.5 (m), 7.6 (m), 7.7 (m), 8.0 (m), 8.2 (m) ^{19}F: 8 s resonances (-63.0 - -63.6) and 8 ddd resonances (-92.2 - -125.5)
1-k	C: 43.5 (44.0) H: 1.8 (2.1) N: 8.5 (8.4)	^1H: 6.9 (1H), 7.15 (1H), 8.1 (1H), 8.3 (1H), 8.45 (1H), 8.6 (1H) ^{19}F: -62.9
1-l	C: 42.2 (42.1) H: 16. (1.8) N: 3.8 (3.7)	^1H: 6.5 (1H), 6.7 (1H), 7.75 (1H), 7.85 (1H), 8.0 (1H), 8.1 (1H) ^{19}F: -58.1 (1F), -63.4 (1F)

실시예 3:

본 실시예는 상기 화학식 2의 $IrL^aL^bL^c_xL'_yL'_z$의 이리듐 화합물의 제조를 예증한다.

화합물 1-n

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54 % Ir; 510 mg), 2-(3-트리플루오로메틸페닐)퀴놀린 (1.80 g) 및 트리플루오로아세트산 은 (1.10 g)의 혼합물을 190-195 ℃에서 4시간 동안 강하게 교반하였다. 디시클로메탈화 착물 및 미반응 리간드의 혼합물을 생산하기 위해 결과 고체를 디클로로메탄으로 실리카에서 크로마토그래피하였다. 따뜻한 헥산에 의한 추출로 혼합물에서 후자를 제거하였다. 추출물이 무색이 된 이후 헥산 불용성 고체를 모으고 진공 건조시켰다. 수율은 0.29 g이었다. ^{19} F NMR : -63.5 (s, 6F), -76.5 (s, 3F). 착물의 구조를 단일 결정 X선 회절 연구로 확립하였다.

화합물 1-o

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54 % 이리듐; 500 mg), 2-(2-플루오로페닐)-3-클로로-5-트리플루오로메틸피리딘 (2.22 g), 물 (0.3 ml) 및 트리플루오로아세트산 은 (1.00 g)의 혼합물을 190 ℃에서 1시간 30분 동안 교반하였다. 0.33 g의 2:1의 디시클로메탈화 수성 트리플루오로아세테이토 착물의 공결정화 부가물, 화합물 1-p 및 미반응 리간드를 생산하기 위해 고체 생성물을 디클로로메탄으로 실리카에서 크로마토그래피하였다.^{19} F NMR : -63.0 (9F), -76.5 (3F), -87.7 (2F), -114.4 (1F). 공결정화된 페닐피리딘 리간드를 디클로로메탄-헥산으로부터 재결정화하여 제거하였다. 부가물과 착물의 구조를 단일 결정 X선 회절 연구로 확립하였다.

실시예 4:

본 실시예는 상기 화학식 VIII의 히드록소 이리듐 이량체의 제조를 예증한다.

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54 % 이리듐; 510 mg), 2-(4-플루오로페닐)-5-트리플루오로메틸피리딘 (725 mg), 물 (5 ml) 및 2-에톡시에탄올 (20 ml)의 혼합물을 환류하에 4시간 30분 동안 강하게 교반하였다. 물 5 ml 중의 수산화 나트륨 2.3 g의 용액을 첨가한 후 20 ml의 물을 추가하고, 혼합물을 환류하에 2시간 동안 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 50 ml의 물로 희석하고, 여과하였다. 고체를 30 ml의 1,2-디클로로에탄 및 수산화 나트륨 수용액 (8 ml의 물 중의 2.2 g)과 함께 환류시키며 6시간 동안 강하게 교반하였다. 유기 용매를 혼합물로부터 증발시켜 수성의 오렌지색 고체 현탁액을 남겼다. 오렌지색 고체를 여과 분리, 완전한 물 세척, 진공 건조시켜 0.94 g (95%)의 이리듐 히드록소 이량체 (분광학적으로 순수)를 생산하였다. ^1H NMR (CD_2Cl_2) : -1.0 (s, 1H, IrOH), 5.5 (dd, 2H), 6.6 (dt, 2H), 7.7 (dd, 2H), 7.9 (dd, 2H), 8.0 (d, 2H), 9.1 (d, 2H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) : -62.5 (s, 3F), -109.0 (ddd, 1F).

실시예 5:

본 실시예는 이리듐 이량체로부터의 비스-시클로메탈화 착물의 제조를 예증한다.

화합물 1-p

실시예 4의 이리듐 히드록소 이량체 (100 mg), 에틸 아세토아세테이트 (0.075 ml; 4배 과량) 및 디클로로메탄 (4 ml)의 혼합물을 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 용액을 짧은 실리카 플러그를 통해 여과하고 증발시켜 오렌지황색 고체를 얻어 헥산으로 세척하고 건조시켰다. 착물의 수율은 109 mg이었다 (94 %). ^1H NMR (CD_2Cl_2) : 1.1 (t, CH_3), 3.9 (dm, CH_2), 4.8 (s, CH_3COCH), 5.9 (m), 6.7 (m), 7.7 (m), 8.0 (m), 8.8 (d). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) : -63.1 (s, 3F), -63.2 (s, 3F), -109.1 (ddd, 1F), -109.5 (ddd). 분석: 계산치: C, 44.9; H, 2.6 ; N, 3.5. 실측치: C, 44.4 ; H, 2.6; N, 3.3.

화합물 1-w

THF (6 ml) 중의 실시예 4의 히드록소 이리듐 이량체 (0.20 g)의 용액을 50 mg의 트리플루오로아세트산으로 처리하고, 짧은 실리카 플러그를 통해 여과하고 약 0.5 ml로 증발시키고, 헥산 (8 ml)으로 처리하여, 하룻밤 동안 방치하였다. 황색 결정성 고체를 분리하고, 헥산 세척하고, 진공 건조시켰다. 수율 (1:1 THF 용매화물): 0.24 g (96 %). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: -63.2 (s, 3F), -76.4 (s, 3F), -107.3 (ddd, 1F). ^1H NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: 9.2 (br s, 1H), 8.2 (dd, 1H), 8.1 (d, 1H), 7.7 (m, 1H), 6.7 (m, 1H), 5.8 (dd, 1H), 3.7 (m, 2H, THF), 1.8 (m, 2H, THF).

화합물 1-x

트리플루오로아세테이트 중간체, 화합물 1-w (75 mg) 및 2-(4-브로모페닐)-5-브로모피리딘 (130 mg)의 혼합물을 150-155 ℃에서 30 분 동안 질소 기체하에서 교반하였다. 결과로 생긴 고체를 실온으로 냉각하고 CH_2Cl_2에 용해시켰다. 결과 용액을 실리카겔로 여과하고 증발시켰다. 잔류물을 따뜻한 헥산으로 여러번 세척하고 진공 건조시켜 황색의 황색 발광 고체를 남겼다. 수율: 74 mg (86 %). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: -63.1 (s, 3F), -63.3 (s, 3F), -108.8 (ddd, 1F), -109.1 (ddd, 1F). ^1H NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: 8.2 (s), 7.9 (m), 7.7 (m), 7.0 (d), 6.7 (m), 6.2 (dd), 6.0 (dd). 착물은 X선 분석으로 확증된 바와 같이 플루오르화 리간드의 질소가 트랜스인 자오선이었다.

실시예 6:

이 실시예는 상기 화학식 5의 mer-$Ir(L^a)_3$의 이리듐 화합물의 제조를 예증한다.

화합물 1-s

이 착물은 화합물 1-n과 비슷한 방식으로 합성하였다.

NMR, TLC 및 TGA 자료에 따르면, 결과는 면 및 자오선 이성질체의 약 1:1 혼합물이었다.

화합물 1-t

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54 % 이리듐; 0.40 g), 2-(3,5-디플루오로페닐)-5-트리플루오로메틸피리딘 (1.40 g), AgOCOCF$_3$ (0.81 g) 및 물 (0.5 ml) 혼합물을 온도 165 ℃(유조)까지 천천히 (30분 내지 40분) 올리며 질소 기체 유입하에 강하게 교반하였다. 165 ℃에서 40분 후 혼합물은 고형화된다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 추출물이 무색이 될 때까지 고체를 디클로로메탄으로 추출하였다. 합해진 디클로로메탄 용액을 짧은 실리카 칼럼을 통해 여과하고 증발시켰다. 잔류물을 헥산으로 완전히 세척하고 진공 건조시켰다. 수율: 0.53 g (49 %). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: -63.55 (s, 3F), -63.57 (s, 3F), -63.67 (s, 3F), -89.1 (t, 1F), -100.6 (t, 1F), -102.8 (dd, 1F), -118.6 (ddd, 1F), -119.3 (ddd, 1F), -123.3 (ddd, 1F). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: 8.4 (s), 8.1 (m), 7.9 (m), 7.6 (s), 7.5 (m), 6.6 (m), 6.4 (m). 착물은 X선 분석으로도 확증되었듯이 자오선이었다.

화합물 1-u

이 착물은 화합물 1-q와 유사하게 제조 및 단리하였으며, 1,2-디클로로에탄-헥산으로부터 결정화하여 정제하였다. 정제된 생성물의 수율은 53 %였다. 착물은 NMR 자료에서도 나타나듯 mer이었다. ^{19}F NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: -63.48 (s, 3F), -63.52 (s, 6F), -105.5 (ddd, 1F), -105.9 (ddd, 1F), -106.1 (ddd, 1F), -107.4 (t, 1F), -107.9 (t, 1F), -109.3 (t, 1F). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: 8.6 (m), 8.3 (s), 8.2 (s), 8.1 (m), 7.9 (m), 7.6 (m), 6.6 (m), 6.4 (m), 6.0 (m), 5.8 (m).

화합물 1-v

본 mer- 착물은 트리플루오로아세테이트 디시클로메탈화 중간체, 화합물 1-x 및 2-(4-플루오로페닐)-5-트리플루오로메틸피리딘을 사용하여 화합물 1-w와 유사한 방식으로 제조하였다.^{19}F NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: -63.30 (s, 3F), -63.34 (s, 3F), -63.37 (s, 3F), -108.9 (ddd, 1F), -109.0 (ddd, 1F), -109.7 (ddd, 1F). ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: 8.3-7.6 (m), 6.7 (m), 6.6 (dd), 6.3 (dd), 6.0 (dd). 이 황색-발광 자오선 착물은 1기압에서 승화하여 녹색 발광 면 이성질체 화합물 1-b로 되었다.

실시예 7:

이 실시예는 본 발명의 이리듐 착물을 이용하여 OLED의 형성을 예증한다.

정공 수송층 (HT 층), 전기발광층 (EL 층) 및 하나 이상의 전자 수송층 (ET 층)을 포함하는 박막 OLED 장치는 열 증발 기술로 제작하였다. 유확산 펌프를 지닌 에드와드 오토 (Edward Auto) 306 증발기를 사용하였다. 모든 박막 증착에 사용된 기본 진공압은 10^{-6} 토르 범위였다. 증착 챔버는 진공을 멈출 필요 없이 5개의 다른 막들을 증착시킬 수 있었다.

인듐 주석 산화물 (ITO) 층이 약 1000 내지 2000 Å인 ITO 코팅된 유리 기판을 사용하였다. 기판은 우선 1N HCl 용액으로 원하지 않는 ITO 면을 에칭하여 패턴화하여 제1 전극 패턴을 형성하였다. 폴리이미드 테이프를 마스크로서 사용하였다. 패턴화된 ITO 기판을 세제 수용액에서 초음파로 세정하였다. 그후에 기판을 증류수, 이소프로판올로 차례대로 헹구고 톨루엔 증기에서 3시간 동안 탈지하였다.

세정된, 패턴화 ITO 기판을 진공 챔버에 놓고 10^{-6} 토르까지 감압하였다. 기판을 이후 산소 플라즈마를 이용하여 약 5-10분 동안 더 세척하였다. 세정 후, 박막 다층을 열 증발에 의해 기판에 연속적으로 증착시켰다. 마지막으로, 알루미늄의 패턴화 금속 전극을 마스크를 통해 증착시켰다. 막 두께는 석영 결정 탐지기 (Sycon STC-200)를 사용하여 증착하는 동안 측정하였다. 실시예에 보고된 모든 막 두께는 증착되는 물질의 밀도가 1이라는 가정에서 산출된 공칭의 것이다. 완성된 OLED 장치를 진공 챔버에서 꺼내어 캡슐화없이 즉시 특성을 밝혔다.

장치 층과 두께의 요약이 표 6에 나와 있다. 모든 경우 양극은 상기 논의되었던 ITO이며, 음극은 두께가 700 내지 760 Å 범위인 알루미늄이었다. 몇몇 샘플에서는 이층 전자 수송층을 사용하였다. 처음 적시했던 층은 EL 층에 인접하여 적용하였다.

Alq_3 =트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄
DDPA = 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린
$Ir(ppy)_3$ = fac트리스(2-페닐피리딘)이리듐
MPMP = 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄

샘플	HT층 (두께, Å)	EL층 (두께, Å)	ET층 (두께, Å)
비교	MPMP (528)	$Ir(ppy)_3$ (408)	DDPA (106) + Alq_3 (320)
1	MPMP (520)	화합물 1-b (499)	DDPA (125) + Alq_3(365)
2	MPMP (541)	화합물 1-b (580)	DDPA (407)
3	MPMP (540)	화합물 1-e (499)	DDPA(112) + Alq_3(340)
4	MPMP (525)	화합물 1-k (406)	DDPA (106) Alq_3 (341)
5	MPMP (570)	화합물 1-i (441)	DDPA (107) + Alq_3 (339)
6	MPMP (545)	화합물 1-j (462)	DDPA (111) + Alq_3 (319)
7	MPMP (643)	화합물 1-g (409)	DDPA (112) + Alq_3 (361)
8	MPMP (539)	화합물 1-f (430)	DDPA (109) + Alq_3 (318)
9	MPMP (547)	화합물 1-a (412)	DDPA (105) + Alq_3 (300)
10	MPMP (532)	화합물 1-h (457)	DDPA (108) + Alq_3 (306)
11	MPMP (603)	화합물 1-d (415)	DDPA (111) + Alq_3 (303)
12	MPMP (551)	화합물 1-c (465)	DDPA (106) + Alq_3 (313)
13	MPMP (520)	화합물 1-l (405)	DDPA (410)

샘플	HT층 (두께, Å)	EL층 (두께, Å)	ET층 (두께, Å)
14	MPMP (504)	화합물 1-b (400)	DDPA (393)
15	MPMP (518)	화합물 1-b (153)	DDPA (418)
16	MPMP (556)	화합물 1-m (416)	DDPA (430)
17	MPMP (520)	화합물 1-n (419)	DDPA (420)
18	MPMP (511)	화합물 1-o (412)	DDPA (413)
19	MPMP (527)	화합물 1-p (425)	DDPA (412)
20	MPMP (504)	화합물 1-q (417)	DPA (407)
21	MPMP (525)	화합물 1-t (419)	DPA (416)
22	MPMP (520)	화합물 1-u (421)	DPA (405)

OLED 샘플의 특성은 (1) 전류-전압 (I-V) 곡선, (2) 전기발광 방사 휘도 대 전압 및 (3) 전기발광 스펙트럼 대 전압을 측정하여 밝혔다. 사용한 장치 (200)는 도 2에 나와있다. OLED 샘플 (220)의 I-V 곡선은 케이틀리 소스 측정기 (Keithley Source-Measurement Unit) 모델 237,280으로 측정하였다. 전기발광 방사 휘도 (Cd/㎡ 단위) 대 전압은 미놀타 (Minolta) LS-110 발광계 (210)로 측정하고 전압은 케이틀리 SMU로 주사하였다. 전기발광 스펙트럼은 전자 셔터 (240)를 통한 한쌍의 렌즈 (230)를 사용하여 빛을 모아 얻었으며, 분광사진기 (250)로 분산시켜 다이오드 배열 검출기 (260)로 측정하였다. 모든 3가지 측정은 동시에 수행하였으며 컴퓨터 (270)로 제어하였다. 특정 전압에서 장치의 효능은 LED의 전기발광 방사 휘도를 장치 가동에 필요한 전류 밀도로 나누어서 결정하였다. 단위는 Cd/A이다.

결과는 하기 표 7에 나와 있다.

이리듐 화합물의 전기 발광 성질				
샘플	피크 방사 휘도 Cd/m2	피크 방사 휘도에서의 효율 Cd/A	피크 효율 Cd/A	근사 피크 파장 nm
비교	540 22 V 에서	0.39	0.48	522
1	1400 21 V 에서	3.4	11	525
2	1900 25 V 에서	5.9	13	525
3	830 18 V 에서	1.7	13.5	525
4	7.6 27 V 에서	0.005	0.13	521
5	175 25 V 에서	0.27	1.8	530, 563
6	514 20 V 에서	1.5	2.2	560
7	800 26 V 에서	0.57	1.9	514
8	1200 28 V 에서	0.61	2	517
9	400 18 V 에서	1.1	4	545
10	190 16 V 에서	2.3	3.3	575
11	1150 25 V 에서	1.2	3.8	506, 526
12	340 20 V 에서	0.49	2.1	525
13	400 21 V 에서	3	5	520
14	1900	5	9	525
15	2500	6	11	525
16	100 27 V 에서	0.17	0.2	560
17	3.5 28 V 에서	0.005	0.014	575
18	30 26 V 에서	0.08	0.16	590

샘플	피크 방사 휘도 Cd/m2	피크 방사 휘도에서의 효율 Cd/A	피크 효율 Cd/A	근사 피크 파장 nm
19	2000 21 V에서	6	8	532
20	350 26 V에서	0.60	1.6	595
21	1200 22 V에서		5	545
22	80 19 V에서		1	540

피크 효율은 장치의 전기발광 화합물의 가치를 가장 잘 나타내준다. 일정한 수의 광자 (방사 휘도)를 얻기 위해 장치에 투입되어야 하는 전자량의 척도이다. 이는 기본적으로 중요한 수이며 발광물질 고유의 효율을 반영한다. 이는 또한 높은 효율은 동일한 방사 휘도를 얻기 위해 적은 수의 전자가 필요함을, 바꿔 말해 낮은 전력소비를 의미하기 때문에 실제 응용에서도 중요하다. 더 높은 효율의 장치는 주입된 전자 중 더 많은 비율이 발열 또는 원치 않는 화학적 부반응을 야기하는 대신 광자로 변하기 때문에 긴 수명을 갖는 경향이 있다. 본 발명의 이리듐 착물의 대부분은 모 fac-트리스(2-페닐피리딘) 이리듐 착물보다 매우 높은 피크 효율을 갖는다. 낮은 효율을 가진 착물들은 상기 논의한 것처럼 인광 또는 발광 물질로서 또는 촉매로서의 용도를 찾을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

방출층의 20 중량% 이상이 하기 화학식을 갖는 하나 이상의 화합물을 포함하는 방출층을 포함하는 유기 전자 장치.

$IrL^{a}L^{b}L^{c}_{x}L'_{y}L''_{z}$

상기 식에서,

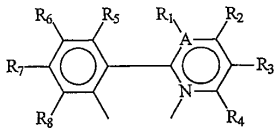
x = 0 또는 1, y = 0, 1 또는 2, 및 z = 0 또는 1이며, 단 x = 0 또는 y + z = 0이고, y = 2일 때 z = 0이고;

L'은 두자리 리간드 또는 한자리 리간드이고, 페닐피리딘, 페닐피리미딘 또는 페닐퀴놀린이 아니며, 단 L'이 한자리 리간드일 때, y+z = 2이고, L'이 두자리 리간드일 때, z = 0이고;

L"은 한자리 리간드이고, 페닐피리딘, 페닐피리미딘 또는 페닐퀴놀린이 아니고;

L^{a}, L^{b} 및 L^{c}는 서로 비슷하거나 상이하고, L^{a}, L^{b} 및 L^{c} 각각은 하기 화학식 I을 갖는다:

< 화학식 I>



상기 식에서,

R_1 - R_4 및 R_5 - R_8의 인접한 쌍은 연결되어 5 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

R_1 - R_8 중 하나 이상은 F, C_nF_{2n+1} , OC_nF_{2n+1} 및 OCF_2X (여기서, n = 1-6 및 X = H, Cl 또는 Br임)에서 선택되고,

A = C 또는 N이며, 단 A = N일 때, R_1은 없다.

청구항 2.

제1항에 있어서, x = 1, y = 0 및 z = 0인 장치.

청구항 3.

제2항에 있어서, A = C이고, R_1 - R_8 중 어느 것도 니트로에서 선택되지 않는 장치.

청구항 4.

제1항에 있어서, R_3이 CF_3인 장치.

청구항 5.

제4항에 있어서, R_5 - R_8 중 하나 이상이 F, C_nF_{2n+1} , OC_nF_{2n+1} 및 OCF_2X (여기서, n = 1-6 및 X = H, Cl 또는 Br임)에서 선택되는 장치.

청구항 6.

제2항에 있어서, A = C, R_3 = CF_3, R_7 = F, 및 R_1, R_2, R_4 - R_6 및 R_8 = H인 장치.

청구항 7.

제2항에 있어서, A = C, R_3 및 R_6 = CF_3, 및 R_1, R_2, R_4, R_5, R_7 및 R_8 = H인 장치.

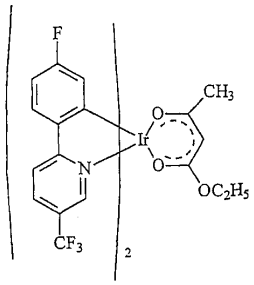
청구항 8.

제2항에 있어서, A = C, R_3 = CF_3, R_6 및 R_8 = F, 및 R_1, R_2, R_4, R_5 및 R_7 = H인 장치.

청구항 9.

제1항에 있어서, 하기 화학식 VI을 갖는 x = 0 및 y = 1인 장치.

< 화학식 VI>



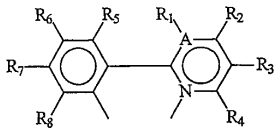
청구항 10.

방출층이 희석제 및 20 중량% 미만의 하기 화학식을 갖는 하나 이상의 화합물을 포함하는 방출층을 포함하는 유기 전자 장치.

$IrL^aL^bL^c$

상기 식에서, L^a, L^b 및 L^c는 서로 비슷하거나 상이하고, L^a, L^b 및 L^c 각각은 하기 화학식 I을 갖는다:

< 화학식 I>



상기 식에서,

R_1 - R_4 및 R_5 - R_8의 인접한 쌍은 연결되어 5 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

R_1 - R_8 중 하나 이상은 F, C_nF_{2n+1} , OC_nF_{2n+1} 및 OCF_2X (여기서, n = 1-6 및 X = H, Cl 또는 Br임)에서 선택되고,

A = C 또는 N이며, 단 A = N일 때, R_1은 없다.

청구항 11.

제10항에 있어서, 희석제가 폴리(N-비닐 카르바졸), 폴리실란, 4,4'-N,N'-디카르바졸 비페닐 및 삼급 방향족 아민에서 선택되는 장치.

청구항 12.

제1항에 있어서, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'디아민 (TPD), 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD), 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA), a-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐디페닐히드라존 (DEH), 트리페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(l,l'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB) 및 포르피리닉 화합물, 및 그의 조합에서 선택되는 정공 수송층을 더 포함하는 장치.

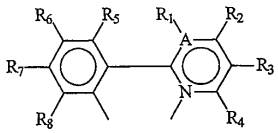
청구항 13.

제1항에 있어서, 트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA) 또는 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DPA), 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ), 및 그의 조합에서 선택되는 전자 수송층을 더 포함하는 장치.

청구항 14.

L이 표 1에 보여진 1-a 내지 1-m 및 1-q 내지 1-v의 기에서 선택되고, 하기 화학식 I을 갖는 fac-Ir(L)$_3$, mer-Ir(L)$_3$ 및 그의 조합에서 선택되는 화학식을 갖는 화합물.

< 화학식 I>



상기 식에서,

R_1-R_4 및 R_5-R_8의 인접한 쌍은 연결되어 5 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

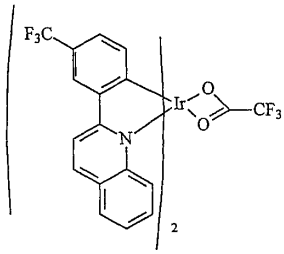
R_1-R_8 중 하나 이상은 F, C_nF_{2n+1}, OC_nF_{2n+1} 및 OCF_2X (여기서, n = 1-6 및 X = H, Cl 또는 Br임)에서 선택되고,

A = C 또는 N이며, 단 A = N일 때, R_1은 없다.

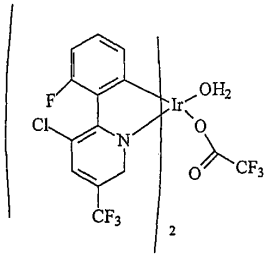
청구항 15.

하기 화학식 IV, V, VI, IX 및 X에서 선택되는 화학식을 갖는 화합물.

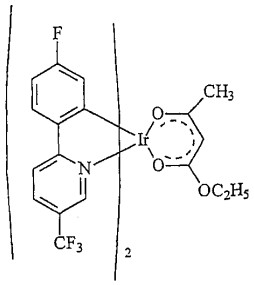
< 화학식 IV>



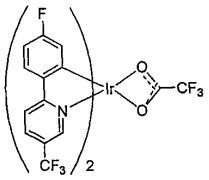
< 화학식 V>



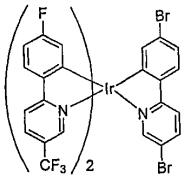
< 화학식 VI>



< 화학식 IX>



< 화학식 X>

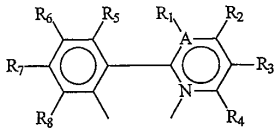


청구항 16.

다음 (i) 및 (ii)로부터 선택되는 화합물을 포함하는 방출층을 포함하는 유기 전자 장치:

(i) L이 표 1에 보여진 1-a 내지 1-m 및 1-q 내지 1-v의 기에서 선택되고, 하기 화학식 I을 갖는 fac-Ir(L)$_3$, mer-Ir(L)$_3$ 및 그의 조합에서 선택되는 화학식을 갖는 화합물:

< 화학식 I>



상기 식에서,

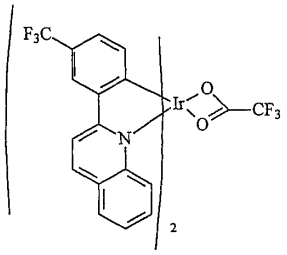
R_1 - R_4 및 R_5 - R_8 의 인접한 쌍은 연결되어 5 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

R_1 - R_8 중 하나 이상은 F, C_nF_{2n+1} , OC_nF_{2n+1} 및 OCF_2X (여기서, n = 1-6 및 X = H, Cl 또는 Br임)에서 선택되고,

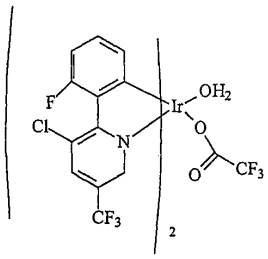
A = C 또는 N이며, 단 A = N일 때, R_1 은 없다;

(ii) 하기 화학식 IV, V, VI, IX 및 X 중의 하나를 갖는 화합물:

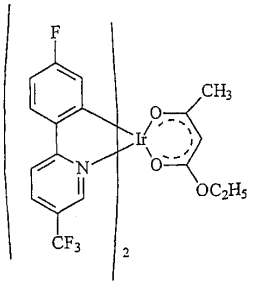
< 화학식 IV>



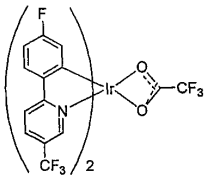
< 화학식 V>



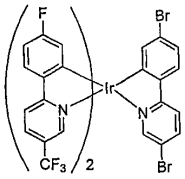
< 화학식 VI>



< 화학식 IX>



< 화학식 X>



청구항 17.

제16항에 있어서, 방출층이 희석제를 더 포함하는 장치.

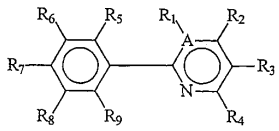
청구항 18.

제17항에 있어서, 희석제가 폴리(N-비닐 카르바졸), 폴리실란, 4,4'-N,N'-디카르바졸 비페닐 및 삼급 방향족 아민으로부터 선택되는 장치.

청구항 19.

하기 화학식 II를 갖는, 표 2에 보여진 화합물 2-a 내지 2-aa로부터 선택되는 화합물.

< 화학식 II>



상기 식에서,

R_9 는 H이고,

R_1 - R_4 및 R_5 - R_8의 인접한 쌍은 연결되어 5 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

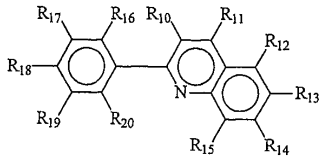
R_1 - R_8 중 하나 이상은 F, C_nF_{2n+1} , OC_nF_{2n+1} 및 OCF_2X (여기서, n = 1-6 및 X = H, Cl 또는 Br임)에서 선택되고,

A = C 또는 N이며, 단 A = N일 때, R_1 은 없다.

청구항 20.

하기 화학식 III을 갖는 화합물.

< 화학식 III>

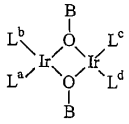


상기 식에서, R_{17} = CF_3 이고, R_{10} - R_{16} 및 R_{18} - R_{20} = H이다.

청구항 21.

하기 화학식 VII을 갖는 화합물.

< 화학식 VII>

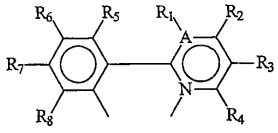


상기 식에서,

B = H, CH_3 또는 C_2H_5 이고,

L^a, L^b, L^c 및 L^d는 서로 동일하거나 상이하고, L^a, L^b, L^c 및 L^d각각은 하기 화학식 I을 갖는다:

< 화학식 I>



상기 식에서,

R_1 - R_4 및 R_5 - R_8의 인접한 쌍은 연결되어 5 또는 6-원 고리를 형성할 수 있고,

R_1 - R_8 중 하나 이상은 F, C_nF_{2n+1} , OC_nF_{2n+1} 및 OCF_2X (여기서, n = 1-6 및 X = H, Cl 또는 Br임)에서 선택되고,

A = C 또는 N이며, 단 A = N일 때, R_1은 없다.

청구항 22.

제21항에 있어서,

$L^a = L^b = L^c = L^d$;

B = H;

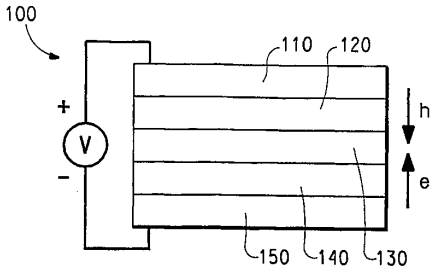
$R_3 = CF_3$;

$R_7 = F$;

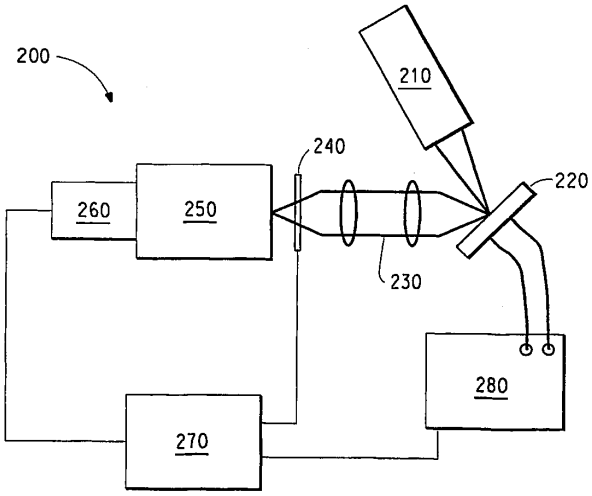
R_1, R_2, R_4 - R_6 및 R_8 = H인 화합물.

도면

도면 1



도면 2



专利名称(译)	具有氟化苯基吡啶，苯基嘧啶和苯基喹啉的电致发光铱化合物，以及由这些化合物制成的装置		
公开(公告)号	KR1020030011936A	公开(公告)日	2003-02-11
申请号	KR1020027017946	申请日	2001-06-27
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	杜邦德四个孩子在一起，你和公司		
[标]发明人	PETROV VIACHESLAV A 페트로프비아체스라프에이 WANG YING 왕잉 GRUSHIN VLADIMIR 그루쉰블라디미르		
发明人	페트로프,비아체스라프,에이 왕,잉 그루쉰,블라디미르		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D213/26 C07D213/30 C07D213/61 C07D213/68 C07D215/04 C07D215/12 C07D239/26 C07F15/00 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C07D213/26 C07D213/30 C07D213/61 C07D213/68 C07D215/04 C07D239/26 C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/005 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/50 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	Juseongmin 金荣		
优先权	60/215362 2000-06-30 US 60/224273 2000-08-10 US		
其他公开文献	KR100838010B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明一般涉及由电致发光Ir（III）化合物，取代的2-苯基吡啶，苯基嘧啶和苯基喹啉和用于制备Ir（III）的Ir（III）化合物制成的器件。 。 1 指数方面 电致发光的Ir（III）化合物，2-苯基吡啶，苯基嘧啶，苯基喹啉