



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0066592
(43) 공개일자 2010년06월17일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7012388(분할)

(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년11월04일

심사청구일자 없음

(62) 원출원 특허 10-2004-7006848

원출원일자(국제출원일자) 2002년11월04일

심사청구일자 2007년11월05일

(85) 번역문제출일자 2010년06월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/035429

(87) 국제공개번호 WO 2003/040256

국제공개일자 2003년05월15일

(30) 우선권주장

60/347,911 2001년11월07일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

레클록스, 다니엘, 데이비드

미국 19809 델라웨어주 월밍턴 칼호운 로우드 513

페트로브, 비아체스라브, 에이.

미국 19707 델라웨어주 호케신 카파 코우트 2

왕, 잉

미국 19810 델라웨어주 월밍턴 그린마운트 로우드
4010

(74) 대리인

김영, 장수길

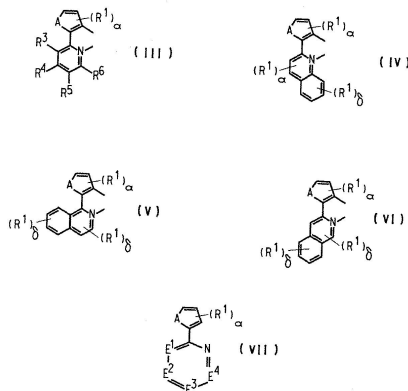
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 등적색 또는 적색 방출을 갖는 전계 발광 이리듐 화합물 및 이러한 화합물로 제조되는 장치

(57) 요약

본 발명은 일반적으로 가시 스펙트럼의 등적색 내지 적색 구역에서 최대 방출을 갖는 전계 발광 Ir(III) 착물 및 Ir(III) 착물로 제조되는 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I 을 갖는 하나 이상의 화합물을 포함하고, 570 내지 700 nm의 범위에서 최대 방출을 갖는 발광층을 포함하는 활성층을 포함하며, 단, 활성층이 하나 이상의 하기 화합물을 20 중량% 미만으로 함유하는 경우 희석제가 존재하는 것인 유기 전자 장치.

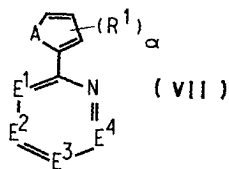
<화학식 I>

IrL_3

상기 식에서

L은 하기 화학식 VII이고,

<화학식 VII>



상기 식에서

A는 S 또는 NR^{11} 이며,

E^1 내지 E^4 는 같거나 또는 다르고 N 또는 CR^{12} 이고, 단, 하나 이상의 E가 N이고,

R^1 은 각 경우에서 같거나 또는 다르고 D, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, OR^{11} , SR^{11} , $\text{N}(\text{R}^{11})_2$, F, $\text{C}_n(\text{H+F})_{2n+1}$, $\text{OC}_n(\text{H+F})_{2n+1}$ 및 OCF_2Y 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R^1 의 쌍들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있으며,

R^{11} 는 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H 또는 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 이고,

R^{12} 는 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H, D, SR^{11} , $\text{N}(\text{R}^{11})_2$, F, $\text{C}_n(\text{H+F})_{2n+1}$, $\text{OC}_n(\text{H+F})_{2n+1}$ 및 OCF_2Y 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R^{12} 의 쌍들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있고, 단, 하나 이상의 R^{12} 가 D, F, $\text{C}_n(\text{H+F})_{2n+1}$, $\text{OC}_n(\text{H+F})_{2n+1}$ 및 OCF_2Y 로부터 선택되고,

Y는 H, Cl 또는 Br이고,

n은 1 내지 12의 정수이며,

a는 0 또는 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 활성층이 추가로 희석제를 포함하는 장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 희석제가 폴리(N-비닐 카바졸), 폴리실란, 4,4'-N,N'-디카바졸 비페닐 및 3차 방향족 아민으로부터 선택되는 장치.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 희석제가 폴리아릴렌비닐렌, 폴리플루오렌, 폴리옥사디아졸, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피리딘, 폴리페닐렌, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 공액 고분자인 장치.

청구항 5

하기 화학식 I 을 갖는 하나 이상의 화합물을 포함하고, 570 내지 700 nm의 범위에서 최대 방출을 갖는 발광층을 포함하는 활성층을 포함하며, 단, 활성층이 하나 이상의 하기 화합물을 20 중량% 미만으로 함유하는 경우 희석제가 존재하는 것인 유기 전자 장치.

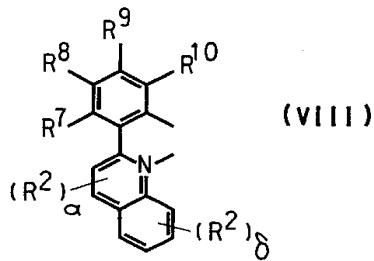
<화학식 I>

IrL_3

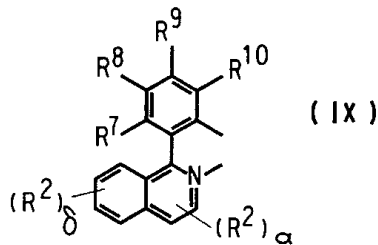
상기 식에서

L은 하기 화학식 VIII, 화학식 IX 및 화학식 X으로부터 선택되고,

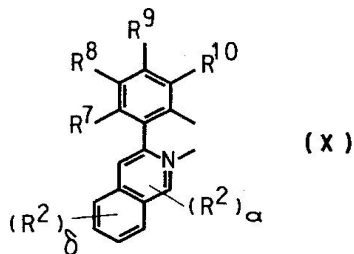
<화학식 VIII>



<화학식 IX>



<화학식 X>



상기 식에서

R^2 , R^7 , R^8 및 R^{10} 은 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H, D, C_nH_{2n+1} , OR^{11} , SR^{11} 및 $N(R^{11})_2$ 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R기들의 쌍들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있고,

R^9 는 알킬이고,

R^{11} 는 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H 또는 C_nH_{2n+1} 이고,

Y는 H, Cl 또는 Br이고,

A는 S 또는 NR^{11} 이며,

n은 1 내지 12의 정수이며,

a는 0, 1 또는 2이고,

δ 는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 R^8 이 OCH_3 및 OH로부터 선택되는 장치.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 R^9 는 t-부틸인 장치.

청구항 8

제5항에 있어서, R^8 및 R^{10} 의 하나 이상이 OR^{11} , SR^{11} 및 $N(R^{11})_2$ 로부터 선택되는 장치.

청구항 9

제8항에 있어서, R^8 및 R^{10} 의 하나 이상이 OR^{11} 인 장치.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 활성층이 추가로 희석제를 포함하는 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 희석제가 폴리(N-비닐 카바졸), 폴리실란, 4,4'-N,N'-디카바졸 비페닐 및 3차 방향족 아민으로부터 선택되는 장치.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 희석제가 폴리아릴렌비닐렌, 폴리플루오렌, 폴리옥사디아졸, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피리딘, 폴리페닐렌, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 공액 고분자인 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 가시 스펙트럼의 등적색 및 적색 구역에서 방출 스펙트럼을 갖는 이리듐(III)의 전계 발광 착물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 활성층이 전계 발광 이리듐(III) 착물을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디스플레이를 구성하는 발광 다이오드와 같이 빛을 방출하는 유기 전자 장치는 많은 다양한 종류의 전자 장비 내에 존재한다. 그러한 모든 장치에서, 유기 활성층은 두개의 전기 접촉층 사이에 배치된다. 빛이 전기 접촉층을 통과할 수 있도록 하나 이상의 전기 접촉층은 광전송성이다. 유기 활성층은 전기가 전기 접촉층을 통해 적용되는 즉시 광전송 전기 접촉층을 통해 빛을 방출한다.

[0003] 발광 다이오드에서 유기 전계 발광 화합물을 활성 성분으로 사용하는 것은 잘 알려져 있다. 안트라센, 티아디아졸 유도체 및 쿠마린 유도체 같은 간단한 유기 분자가 전계 발광을 보이는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 문헌 [Friend et al., U.S. Patent 5,247,190, Heeger et al., U.S. Patent 5,408,109, and Nakano et al.,

Published European Patent Application 443 861]에서 개시된 것 처럼, 반도체성 공액 고분자가 또한 전계 발광 성분으로 사용되어 왔다. 예를 들어 문헌 [Tang et al., U.S. Patent 5,552,678]에서 개시되었 듯이, 3가 금속 이온, 특히 알루미늄과 8-히드록시퀴놀레이트의 착물이 전계 발광 성분으로 광범위하게 이용되어 왔다.

[0004] 이리듐의 유기금속 착물이 도핑된 고분자의 활성층을 갖는 전계 발광 장치가 공개된 PCT 출원 WO 00/70655 및 WO 01/41512에 버로우스(Burrows) 및 톰슨(Tompson)에 의해 기술되어 있다. 대부분의 이들 착물은 녹색 또는 청녹색 구역에서 피크를 보이는 방출 스펙트럼을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 가시 스펙트럼 (625-700 nm)의 적색 구역에서 빛을 방출하는 효율적인 전계 발광 화합물에 대한 지속적인 요구가 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 하기 화학식 I 및 화학식 II로부터 선택되는 화학식을 갖는 금속 착물에 관한 것이다.

[0007] <화학식 I>

[0008] IrL_3

[0009] <화학식 II>

[0010] IrL_2Z

[0011] 상기 식에서

[0012] Z는 β -디에놀레이트, 아미노카르복실레이트, 이미노카르복실레이트, 살리실레이트, 히드록시퀴놀레이트 및 디아릴포스포노알콕시드로부터 선택되고,

[0013] L은 도 1의 화학식 III, 화학식 IV, 화학식 V, 화학식 VI 및 화학식 VII, 및 도 2의 화학식 VIII, 화학식 IX 및 화학식 X으로부터 선택되고,

[0014] 화학식 III에서

[0015] R^3 내지 R^6 는 같거나 또는 다르고 R^3 내지 R^6 중 하나 이상은 D, F, C_nF_{2n+1} , OC_nF_{2n+1} 및 OCF_2Y 로부터 선택되며,

[0016] 화학식 III 내지 VII 중 임의의 각 경우에서

[0017] R^1 은 각 경우에서 같거나 또는 다르고 D, C_nH_{2n+1} , OR^{11} , SR^{11} , $N(R^{11})_2$, F, $C_n(H+F)_{2n+1}$, $OC_n(H+F)_{2n+1}$ 및 OCF_2Y 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R^1 의 쌍들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있으며,

[0018] Y는 H, Cl 또는 Br이고,

[0019] A는 S 또는 NR^{11} 이며,

[0020] 화학식 III 내지 X 중 임의의 각 경우에서

[0021] R^{11} 은 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H 또는 C_nH_{2n+1} 이고,

[0022] n은 1 내지 12의 정수이며,

[0023] a는 0, 1 또는 2이고,

[0024] 화학식 IV 내지 X 중 임의의 각 경우에서

[0025] δ 는 0 또는 1 내지 4의 정수이고,

[0026] 화학식 VII에서

- [0027] E^1 내지 E^4 는 같거나 또는 다르고 N 또는 CR^{12} 이고, 단, 하나 이상의 E가 N이고,
- [0028] R^{12} 는 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H, D, SR^{11} , $N(R^{11})_2$, F, $C_n(H+F)_{2n+1}$, $OC_n(H+F)_{2n+1}$, 및 OCF_2Y 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R^{12} 의 쌍들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있고, 단, 하나 이상의 R^{12} 가 D, F, $C_n(H+F)_{2n+1}$, $OC_n(H+F)_{2n+1}$ 및 OCF_2Y 로부터 선택되고,
- [0029] 화학식 VIII 내지 X 중 임의의 각 경우에서
- [0030] R^2 및 R^7 내지 R^{10} 은 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H, D, C_nH_{2n+1} , OR^{11} , SR^{11} 및 $N(R^{11})_2$ 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R기들의 쌍들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있다.
- [0031] 또 다른 실시태양으로, 본 발명은 활성층의 20 중량% 이상이 상기 금속 착물 또는 상기 금속 착물의 혼합물을 포함하는, 570 내지 700 nm 범위에서 최대 방출을 갖는 발광층을 포함하는 하나 이상의 활성층을 갖는 유기 전자 장치에 관한 것이다.
- [0032] 본원에 사용된 것으로, "화합물"이라는 용어는, 물리적 수단에 의해 분리될 수 없는 원자들로 구성되는 분자들로 이루어지는 전기적으로 비대전된 물질을 뜻하려는 의도이다. "리간드"라는 용어는 금속 이온의 배위권에 부착된 분자, 이온 또는 원자를 뜻하려는 의도이다. 문자 "L"은 중성 모화합물 "HL"로부터 수소 이온의 상실에 의해 형성되는, 공칭 (-1) 전하를 갖는 리간드를 가리키기 위해 사용된다. 문자 "Z"는 중성 모화합물 "HZ"로부터 수소 이온의 상실에 의해 형성되는 명목 (-1) 전하를 갖는 두자리 리간드를 가리키기 위해 사용된다. "착물"이라는 용어가 명사로 사용될 때에는 한개 이상의 금속 이온 및 한개 이상의 리간드를 갖는 화합물을 뜻하려는 의도이다. " β -디카르보닐"이라는 용어는 두개의 케톤기가 CHR기에 의해 분리되어 존재하는 중성 화합물을 뜻하려는 의도이다. " β -에놀레이트"라는 용어는 두 카르보닐기 사이의 CHR기로부터 H가 떼어진 β -디카르보닐의 음이온 형태를 뜻하려는 의도이다. "기"라는 용어는 유기 화합물의 치환기 또는 착물의 리간드 등, 화합물의 일부를 뜻하려는 의도이다. "면"이라는 용어는 세개의 "a"기가 모두 인접하는, 즉, 8면체의 한면의 꼭지점에 있는 8면체 기하구조를 갖는 착물 Ma_3b_3 의 하나의 이성질체를 뜻하려는 의도이다. "자오선"이라는 용어는 세개의 "a"기가 두개가 서로 트랜스이도록 세 위치를 차지하는, 8면체 기하구조를 갖는 착물 Ma_3b_3 의 하나의 이성질체를 뜻하려는 의도이다. "인접한"이라는 구절이 장치 내의 층을 언급하는 데 사용된 경우, 반드시 한 층이 다른 층의 바로 다음에 있다는 것을 의미하는 것은 아니다. 반면, "인접한 R기"라는 구절은 화학식에서 서로 옆에 있는 R기 (즉, 결합에 의해 연결된 원자 상에 있는 R기)를 언급하기 위해 사용된다. "광활성"이라는 용어는 전계 발광 및/또는 감광성을 나타내는 임의의 물질을 말한다. 또한, 주기율표의 족이 좌에서 우로 1 내지 18로 매겨지는 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000) IUPAC 번호 체계가 처음부터 끝까지 사용된다. 화학식 및 반응식에서, 문자 A, E, L, R, Q, Y 및 Z는 내부에 한정된 원자 또는 기를 가리키는데 사용된다. 다른 모든 문자들은 일반적인 원자 기호를 가리키는데 사용된다. "(H+F)"라는 용어는 완전히 수소화되거나, 부분적으로 플루오르화되거나 또는 퍼플루오르화된 치환체를 포함하는, 수소 및 플루오르의 모든 조합을 뜻하려는 의도이다. "최대 방출"은 전계 발광의 최대 강도가 얻어지는 나노미터 단위의 파장을 의미한다. 전계 발광은 일반적으로 시험될 물질을 두개의 전기 접촉층 사이에 배치하고 전압을 인가하는 다이오드 구조에서 측정한다. 빛 강도 및 파장은 예를 들어, 광다이오드 및 스펙트로그래프로 각각 측정할 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 가시 스펙트럼 (625-700 nm)의 적색 구역에서 빛을 방출하는 효율적인 전계 발광 화합물을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 금속 착물에 유용한 리간드 L에 대한 화학식 III 내지 VII을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 금속 착물에 유용한 리간드 L에 대한 화학식 VIII 내지 X을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명에 유용한 β -에놀레이트 리간드에 대한 화학식 XI 및 포스피노 알콕시드 리간드에 대한 화학식 XII를 나타낸다.

도 4는 본 발명에 유용한 모리간드 화합물 HL의 합성에 대한 반응식 (1)을 나타낸다.

도 5는 본 발명에 유용한 착물 형성에 대한 반응식 (2) 내지 (4)를 나타낸다.

도 6은 발광 장치 (LED)의 개략도이다.

도 7은 LED 시험 기구의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명의 금속 착물은 상기 화학식 I 및 II 중의 하나이고, 고리금속화 착물이라고 한다. 화학식 I 및 II의 이리듬은 +3 산화 상태이고 6배위이다. 화학식 I에서 착물은 추가적인 리간드가 없는 트리스-고리금속화 착물이다. 트리스 착물은 면 또는 자오선 기하구조를 나타낼 수 있으나 대부분 면 이성질체가 형성된다. 화학식 II에서, 착물은 추가적인 모노음이온 두자리 리간드 Z를 갖는 비스-고리금속화 착물이다. 이들 고리금속화 이리듬 착물은 중성 및 비이온성이고, 그대로 승화될 수 있다. 진공 증착에 의해 얻어진 이들 물질의 박막은 양호한 내지 뛰어난 전계 발광 특성을 보인다.
- [0036] 본 발명의 착물은 가시 스펙트럼의 등적색 내지 적색 구역인 570 내지 700 nm의 범위에서 최대치를 나타내는 방출 스펙트럼을 갖는다. 바람직한 적색 방출은 620 nm 이상이다.
- [0037] 도 1에 나타난 화학식 III을 갖는 리간드 L은 피리딘 고리 상에 한개 이상의 플루오르-함유 치환체가 있는 티에닐-피리딘 (A가 S일 때) 또는 피롤릴-피리딘 (A가 NR¹¹일 때) 화합물로부터 유도된다. R³ 내지 R⁶기는 듀테로, 플루오로, 플루오르화 알킬 및 플루오르화 알콕시기 뿐만 아니라 알킬, 알콕시, 할로젠, 니트로 및 시아노기같은 유기 화합물에 대한 일반적인 치환체로부터 선택될 수 있다. 이 기들은 부분적으로 또는 완전히 플루오르화 (퍼플루오르화) 될 수 있다. α는 0이고 R³ 및/또는 R⁵는 플루오르-함유 치환체인 것이 바람직하다. CF₃가 가장 바람직하다. A가 NR¹¹일 때, R¹¹은 CH₃인 것이 바람직하다.
- [0038] 도 1에 나타난 화학식 IV를 갖는 리간드 L은 티에닐- 또는 피롤릴-퀴놀린 화합물로부터 유도된다. 도 1에 나타난 화학식 V 또는 화학식 VI를 갖는 리간드 L은 티에닐- 또는 피롤릴-이소퀴놀린 화합물로부터 유도된다. α는 0인 것이 바람직하다. A가 NR¹¹일 때, R¹¹이 CH₃인 것이 바람직하다.
- [0039] 도 1에 나타난 화학식 VII를 갖는 리간드 L은 티에닐- 또는 피롤릴-디아진 화합물, 또는 3개 이상의 질소를 갖는 유사체로부터 유도된다. D, F, C_n(H+F)_{2n+1}, OC_n(H+F)_{2n+1} 및 OCF₂Y로부터 선택되는, 가장 바람직하게는 CF₃인 한개 이상의 치환체가 6-원 고리 상에 있다. α는 0인 것이 바람직하다. A가 NR¹¹일 때, R¹¹이 CH₃인 것이 바람직하다.
- [0040] 도 2에 나타난 화학식 VIII를 갖는 리간드 L은 페닐-퀴놀린 화합물로부터 유도된다. 도 2에 나타난 화학식 IX 또는 X을 갖는 리간드 L은 페닐-이소퀴놀린 화합물로부터 유도된다. R⁷ 내지 R¹⁰기는 중수소 뿐만 아니라 알킬, 알콕시, 할로젠, 니트로 및 시아노기같은 유기 화합물에 대한 일반적인 치환체로부터 선택될 수 있다. R⁸ 및/또는 R¹⁰이 비결합 파이 전자를 갖는 헤테로원자, 가장 바람직하게는 산소를 통해 결합되는 치환체인 것이 바람직하다. R⁹ 치환체는 알킬, 바람직하게는 3차 알킬인 것이 바람직하다.
- [0041] 모리간드 화합물 HL은 예를 들어, 문헌 [O. Lohse, P.Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45-48]에 기술된 바와 같이 일반적으로 유기보론산 또는 유기마그네슘 시약과 해당 헤테로고리 아릴 클로라이드의 표준 팔라듐-촉매화 스즈키 (Suzuki) 또는 쿠마다 (Kumada) 교차-짝지음 반응에 의해 제조될 수 있다. 이 반응은 도 4의 반응식 (1)에서, R 및 R'이 치환체를 나타내는 페닐-이소퀴놀린에 대해 예시된다.
- [0042] Z 리간드는 단일음이온 두자리 리간드이다. 일반적으로 이들 리간드는 배위결합 원자로 N, O, P 또는 S를 갖고 이리듬에 배위결합할 때 5- 또는 6-원 고리를 형성한다. 적절한 배위결합기는 아미노, 이미노, 아미도, 알콕시드, 카르복실레이트, 포스포노, 티올레이트 등을 포함한다. 이들 리간드에 대한 적절한 모화합물의 예는 β-디카르보닐 (β-에놀레이트 리간드) 및 이들의 N 및 S 유사체, 아미노 카르복실산 (아미노카르복실레이트 리간드), 피리딘 카르복실산 (이미노카르복실레이트 리간드), 살리실산 유도체 (살리실레이트 리간드), 히드록시퀴놀린 (히드록시퀴놀리네이트 리간드) 및 이들의 S 유사체, 그리고 디아릴포스포노알칸올 (디아릴포스포노알콕시

드 리간드)를 포함한다.

- [0043] β -에놀레이트 리간드는 일반적으로 R^{13} 이 각 경우에 같거나 다른 도 3에 나타난 화학식 X I 을 갖는다. R^{13} 기는 수소, 할로젠, 치환되거나 또는 치환되지 않은 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 헤테로고리기일 수 있다. 인접한 R^{13} 기들은 치환될 수 있는 5- 및 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있다. 바람직한 R^{13} 기는 H, F, $C_n(H+F)_{2n+1}$, $-C_6H_5$, $-C_4H_9S$ 및 $-C_4H_9O$ 로부터 선택되고, n은 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 6의 정수이다.
- [0044] 적절한 β -에놀레이트 리간드 Z의 예는 하기의 화합물들을 포함한다. β -에놀레이트 형태에 대한 약자는 아래 괄호 안에 주어진다.
- [0045] 2,4-펜탄디오네이트 [acac]
- [0046] 1,3-디페닐-1,3-프로판디오네이트 [DI]
- [0047] 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 [TMH]
- [0048] 4,4,4-트리플루오로-1-(2-티에닐)-1,3-부탄디오네이트 [TTFA]
- [0049] 7,7-디메틸-1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로-4,6-옥탄디오네이트 [FOD]
- [0050] 1,1,1,3,5,5,5-헵타플루오로-2,4-펜탄디오네이트 [F7acac]
- [0051] 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-2,4-펜탄디오네이트 [F6acac]
- [0052] 1-페닐-3-메틸-4-i-부티릴-피라졸리노네이트 [FMBP]
- [0053] β -디카르보닐 모화합물 HZ는 일반적으로 상업적으로 이용가능하다. F7acac의 모화합물 1,1,1,3,5,5,5-헵타플루오로-2,4-펜탄디온 ($CF_3C(O)CFHC(O)CF_3$)은 가수분해 단계가 뒤따르는 암모니아와 퍼플루오로펜텐-2의 반응에 기초한 2-단계 합성을 이용해 제조할 수 있다. 이 화합물은 가수분해되기 쉽기 때문에 무수 조건 하에서 보관하고 반응시켜야 한다.
- [0054] 히드록시퀴놀린 모화합물 HZ는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화될 수 있는 알킬 또는 알콕시기같은 기들로 치환할 수 있다. 일반적으로 이들 화합물은 상업적으로 이용가능하다. 적절한 히드록시퀴놀리네이트 리간드 Z의 예는
- [0055] 8-히드록시퀴놀리네이트 [8hq]
- [0056] 2-메틸-8-히드록시퀴놀리네이트 [Me-8hq]
- [0057] 10-히드록시벤조퀴놀리네이트 [10-hbq]
- [0058] 를 포함한다.
- [0059] 모히드록시퀴놀린 화합물은 일반적으로 상업적으로 이용가능하다.
- [0060] 포스피노 알콕시드 모화합물 HZ는 일반적으로,
- [0061] R^{14} 가 각 경우에서 같거나 또는 다르고 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 및 $C_6(H+F)_5$ 로부터 선택되고,
- [0062] R^{15} 가 각 경우에 같거나 또는 다르고 H 및 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 로부터 선택되며,
- [0063] λ 가 2 또는 3인
- [0064] 도 3에 나타난 화학식 X II를 갖는다.
- [0065] 적절한 포스피노 알콕시드 리간드의 예가 아래 나열되어 있다. 이들 리간드에 대한 약자는 아래 괄호 안에 주어진다.
- [0066] 3-(디페닐포스피노)-1-옥시프로판 [dpp0]
- [0067] 1,1-비스(트리플루오로메틸)-2-(디페닐포스피노)-에톡시드 [tfmdpe0]

[0068] 모포스피노 알칸올 화합물은 일반적으로 상업적으로 이용가능하다.

[0069] 화학식 I 및 II의 착물은 일반적으로 처음에 다리걸친 염화물 이량체를 형성함으로써 금속 염화물 염으로부터 제조된다. 이 반응은 도 5에 나타난 반응식 (2)에서 티에닐-피리딘 리간드에 대해 예시되어 있다. 화학식 I의 착물은 그 후 용매 없이, 이량체 당 2 당량의 실버 트리플루오로아세테이트 AgOCCF_3 의 존재 하에 과량의 리간드 모화합물 III을 첨가함으로써 형성된다. 이 반응은 도 5의 반응식 (3)에 예시되어 있다. 화학식 II의 착물은 다리걸친 염화물 이량체에 Z 리간드의 나트륨염을 첨가함으로써 형성된다. 이 반응은 도 5의 반응식 (4)에 예시되어 있다.

[0070] 본 발명의 금속 착물의 예는 하기 표 1에 주어진다. 각 경우에서 α 및 δ 는 0이다.

표 1

착물	착물 화학식	리간드 화학식	A	R 치환체	Z
1-a	I	III	S	$\text{R}^5 = \text{CF}_3$	-
1-b	I	V	S	무	-
1-c	I	IX	-	$\text{R}^9 = \text{t-부틸}$	-
1-d	I	IX	-	$\text{R}^8 = \text{OCH}_3$	-
1-e	I	IX	-	$\text{R}^8 = \text{OH}$	-
1-f	I	VIII	-	$\text{R}^9 = \text{t-부틸}$	-
1-g	II	III	N-CH ₃	$\text{R}^5 = \text{CF}_3$	acac
1-h	II	V	S	무	acac
1-i	II	IX	-	무	acac
1-j	II	IX	-	$\text{R}^9 = \text{t-부틸}$	acac
1-k	II	IX	-	$\text{R}^8 = \text{OCH}_3$	acac
1-l	II	VIII	-	$\text{R}^9 = \text{t-부틸}$	acac
1-m	II	IX	-	$\text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{R}^9 = \text{R}^{10} = \text{D}$	acac

[0072] 표 1의 착물은 화합물 1-a에 대해 약 570 nm부터 화합물 1-k에 대해 약 670 nm까지의 전계 발광 최대 방출을 갖는다.

[0073] 전자 장치

[0074] 본 발명은 또한 두 전기 접촉층 사이에 위치한, 본 발명의 착물을 포함하는 하나 이상의 광활성층을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 대표적 장치 (100)은 애노드층 (110) 및 캐소드층 (150)을 갖고 애노드 (110) 및 캐소드 (150) 사이에 층 (120), (130) 및 임의적으로 (140)을 갖는다. 층 (120), (130) 및 (140)은 집합적으로 활성층이라 부른다. 애노드에 인접해서 홀 주입/전달층 (120)이 있다. 캐소드에 인접해서 전자 전달 물질을 포함하는 임의적인 층 (140)이 있다. 홀 주입/전달층 (120) 및 캐소드 (또는 임의적인 전자 전달층) 사이에 광활성층 (130)이 있다. 층 (120), (130) 및 (140)은 개별적으로 그리고 집합적으로 활성층이라 부른다.

[0075] 장치 (100)의 용도에 따라서, 광활성층 (130)은 인가되는 전압에 의해 활성화되는 발광층 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지에서와 같이), 방사 에너지에 반응하고 인가된 바이어스 전압의 인가로 또는 인가없이 신호를 발생하는 물질층 (광검출기에서와 같이)일 수 있다. 광검출기의 예는 광전도성 전지, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터 및 광튜브, 그리고 광볼타 전지를 포함하는데, 이들 용어는 문헌 [Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)]에 기술되어 있다.

[0076] 본 발명의 착물은 특히 층 (130) 내의 광활성 물질 또는 층 (140) 내의 전자 전달 물질로서 유용하다. 층 (130)에 사용될 경우, 효과가 있기 위해 본 발명의 착물이 고체 기질 희석제 내에 있어야 할 필요는 없다고 밝

혀졌다. 층의 총 중량에 기초했을 때, 금속 착물이 20 중량%보다 크고 최대 100% 금속 착물인 층이 방출층으로 이용될 수 있다. 추가적인 물질이 금속 착물을 갖는 방출층 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 방출 색을 바꾸기 위해 형광 염료가 존재할 수 있다. 희석제 또한 첨가될 수 있다. 바람직하게는 희석제는 층 내의 전하 전달을 용이하게 한다. 희석제는 폴리(N-비닐 카바졸) 및 폴리실란같은 고분자 물질일 수 있다. 또한, 4,4'-N,N'-디카바졸 비페닐 또는 3차 방향족 아민과 같이 작은 분자일 수도 있다. 희석제가 사용될 경우, 금속 착물은 일반적으로, 층의 총 중량에 기초해서 대개 20 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만의 적은 양으로 존재한다.

[0077] 본 발명의 이리듐 금속 착물에 있어 유용한 희석제의 한 유형은 고분자의 3중 들뜬 상태가 이리듐 착물의 3중 들뜬 상태보다 높은 에너지 수준에 있는 공액 고분자이다. 적절한 공액 고분자의 예는 폴리아릴렌비닐렌, 폴리플루오렌, 폴리옥사디아졸, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피리딘, 폴리페닐렌, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 공액 고분자는 예를 들어, 아크릴, 메트아크릴 또는 비닐의 단량체 단위의 비-공액 부분을 갖는 공중합체일 수 있다. 특히, 플루오렌 및 치환된 플루오렌의 단일중합체 및 공중합체가 유용하다.

[0078] 어떤 경우에는 본 발명의 금속 착물이 한가지보다 많은 이성질체 형태로 존재하거나, 또는 여러가지 착물들의 혼합물이 존재할 수 있다. 상기 OLED에 관한 논의에서 "금속 착물"이라는 용어는 착물 및/또는 이성질체의 혼합물을 포괄하려는 의도인 것으로 이해될 것이다.

[0079] 장치는 일반적으로 애노드 또는 캐소드에 인접할 수 있는 (나타나 있지 않은) 지지체를 또한 포함한다. 가장 흔하게, 지지체는 애노드에 인접한다. 지지체는 연질 또는 경질일 수 있고, 유기물이거나 무기물일 수 있다. 일반적으로, 유리 또는 연질 유기막이 지지체로 사용된다. 애노드 (110)은 양전하 운반체를 주입 또는 수집하는 데 특히 효율적인 전극이다. 애노드는 바람직하게는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합-금속 산화물을 함유하는 물질로 제조된다. 적절한 금속은 11족 금속, 4, 5 및 6족 금속, 및 8-10 족 전이 금속을 포함한다. 애노드가 광전송성이려면, 이리듐-주석-산화물같은 12, 13 및 14족 금속의 혼합-금속 산화물을 일반적으로 이용한다. 애노드 (110)은 또한 문헌 ["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)]에 기술된 것처럼 폴리아닐린같은 유기 물질을 포함할 수 있다.

[0080] 애노드층 (110)은 대개 물리적 증착 공정 또는 스핀-주조 공정이 적용된다. "물리적 증착"이라는 용어는 진공에서 행하는 여러가지 증착 접근법을 말한다. 따라서, 예를 들어 물리적 증착은 e-빔 증발 및 저항 증발같은 모든 형태의 증착 뿐 아니라 이온 빔 스퍼터링을 포함한 모든 형태의 스퍼터링을 포함한다. 유용한 특별한 형태의 물리적 증착은 rf 마그네트론 스퍼터링이다.

[0081] 일반적으로 애노드에 인접하여 홀 전달층 (120)이 있다. 층 (120)을 위한 홀 전달 물질의 예가 예를 들어 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p.837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 홀 전달 분자 및 고분자 모두 사용될 수 있다. 앞서 언급한 TPD 및 MPMP 외에 흔히 사용되는 홀 전달 분자는 1,1-비스[(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), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB), 및 코피 프탈로시아닌같은 포르피린 화합물이다. 흔히 사용되는 홀 전달 고분자는 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT) 및 폴리아닐린이다. 앞서 언급한 것들과 같은 홀 전달 분자를 폴리스틸렌 및 폴리카보네이트같은 고분자 내에 도핑함으로써 홀 전달 고분자를 얻는 것도 역시 가능하다.

[0082] 임의적인 층 (140)은 전자 전달을 용이하게 하고, 또한 층 경계에서 켄칭 반응을 막는 완충층 또는 켄칭 방지층으로 역할하는 기능을 할 수 있다. 바람직하게는 이 층은 전자 이동성을 촉진하고 켄칭 반응을 감소시킨다. 임의적인 층 (140)을 위한 전자 전달 물질의 예는 트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄 (Alq₃)같은 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린 (DDPA) 또는 4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린 (DP A)같은 펜안트롤린계 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)같은 아졸 화합물을 포함한다.

[0083] 캐소드 (150)은 특히 전자 또는 음전하 운반체를 주입 또는 수집하는데 효율적인 전극이다. 캐소드는 첫번째 전기 접촉층 (이 경우에는 애노드)보다 더 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 두번째 전

기 접촉층에 대한 물질은 1족의 알칼리 금속 (예를 들어 Li, Cs), 2족 (알칼리 토) 금속, 12족 금속, 란탄족 및 악티늄족으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 갈륨, 바륨, 사마륨 및 마그네슘같은 물질 뿐 아니라 조합물도 사용될 수 있다.

[0084] 유기 전자 장치 내에 다른 층들이 있는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 양 전하 전달 및/또는 층들의 밴드-간격 정합을 용이하게 하거나, 또는 보호층으로 기능하기 위해 전도성 고분자층 (120) 및 활성층 (130) 사이에 (나타나있지 않은) 하나의 층이 있을 수 있다. 유사하게, 음전하 전달 및/또는 층들 간의 밴드-간격 정합을 용이하게 하거나, 또는 보호층으로 기능하기 위해 활성층 (130) 및 캐소드층 (150) 사이에 (나타나있지 않은) 추가적인 층들이 있을 수 있다. 당해 기술분야에 알려진 층들이 사용될 수 있다. 게다가, 상기된 층들 어느 것이나 두개 이상의 층들로 제조될 수 있다. 별법으로, 일부 또는 모든 무기 애노드층 (110), 전도성 고분자층 (120), 활성층 (130) 및 캐소드층 (150)은 전하 운반체 전달 효율을 향상시키기 위해 표면 처리될 수 있다. 각 구성층에 대한 물질의 선택은 바람직하게는 장치를 준비하는 목적과 높은 장치 효율을 비교 평가하여 결정한다.

[0085] 각 기능층은 한개 층 이상으로 구성될 수 있는 것으로 이해된다.

[0086] 장치는 적절한 기판 위에 개별적인 층들을 순차적으로 증착시켜서 제조할 수 있다. 유리 및 고분자막같은 기판이 사용될 수 있다. 열 증발, 화학적 증착 등과 같은 일반적인 증착 기법이 이용될 수 있다. 별법으로, 임의의 일반적 코팅 기법을 이용해, 적절한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 유기 층들이 코팅될 수 있다. 일반적으로, 서로 다른 층들은 하기의 두께 범위를 갖게 될 것이다: 애노드 (110), 500-5000 Å, 바람직하게는 1000-2000 Å; 홀 전달층 (120), 50-2500 Å, 바람직하게는 200-2000 Å; 발광층 (130), 10-1000 Å, 바람직하게는 100-800 Å; 임의적인 전자 전달층 (140), 50-1000 Å, 바람직하게는 100-800 Å; 캐소드 (150), 200-10,000 Å, 바람직하게는 300-5000 Å. 장치 내에서의 전자-홀 재결합 영역의 위치 및 따라서, 장치의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적 두께에 의해 영향을 받는다. 예를 들어, 전자 전달층으로 Alq_3 같은 방출원이 사용될 경우, 전자-홀 재결합 영역은 Alq_3 층 내일 수 있다. 그러면 방출은 Alq_3 의 방출이고, 양호한 예리한 란탄족 방출은 아닐 것이다. 따라서 전자 전달층의 두께는 전자-홀 재결합 영역이 발광층 내에 있도록 선택되어야 한다. 양호한 층 두께의 비는 사용되는 물질의 정확한 성질에 의존할 것이다.

[0087] 금속 착물로 제조되는 본 발명의 장치의 효율은 장치 내의 다른 층들을 최적화함으로써 더욱 개선될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, Ca, Ba, Mg/Ag 또는 LiF/Al 같은 더 효율적인 캐소드가 사용될 수 있다. 작동 전압의 감소 또는 양자 효율의 증가를 가져오는 성형된 기판 및 신규의 홀 전달 물질 또한 적용가능하다. 추가적인 층들이 또한 여러 층들의 에너지 수준을 맞춤 조절하고 전계 발광을 용이하게 하기 위해 첨가될 수 있다.

[0088] 본 발명의 이리듐 착물은 종종 인광 및 광루미네선스이고 다른 용도에도 유용할 수 있다. 예를 들어, 이리듐의 유기금속 착물은 산소 감지 지시제로, 생물검정에서 인광 지시제로, 그리고 촉매로 이용되어 왔다. 비스 고리금속화 착물은 세번째 리간드가 같거나 또는 다른 트리스 고리금속화 착물을 합성하기 위해 사용될 수 있다.

[0089] <실시예>

[0090] 하기의 실시예들은 본 발명의 일정한 특징 및 장점을 예시한다. 이것들은 본 발명을 예시하려는 의도이나 이에 한정되는 것은 아니다. 다른 지시가 없는 한 모든 퍼센티지는 몰 퍼센트이다.

[0091] 실시예 1

[0092] 본 실시예는 리간드 모화합물 (HL) 2-(2-티에닐)-5-(트리플루오로메틸)피리딘의 제조를 예시한다.

[0093] 2-티에닐보론산 (란카스터 신세시스, 인크. (Lancaster Synthesis, Inc.), 1.00 g, 7.81 mmol), 2-클로로-5-트리플루오로메틸피리딘 (알드리치 케미칼 코. (Aldrich Chemical Co.), 1.417 g, 7.81 mmol), 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 (0) (알드리치, 451 mg, 0.391 mmol), 탄산칼륨 (EM 사이언스, 3.24 g, 23.4 mmol), 물 (20 mL) 및 디메톡시에탄 (알드리치, 20 mL)을 N_2 하에서 20 시간 동안 환류에서 교반한 후, 혼합물을 냉각하여 실온으로 하고 유기 및 수성층을 분리하였다. 수성층을 3×50 mL의 디에틸 에테르로 추출하고, 합한 유기 분획물을 황산나트륨으로 건조하고, 여과하고 여과물을 증발시켜 건조하였다. 조생성물을 용출액 (생성물 $R_f = 0.5$)으로 CH_2Cl_2 /헥산 (1:1)을 이용하는 실리카겔 속성 크로마토그래피로 정제하여, 흰색 결정질 고체 (수득량= 5.2 g, 73% 단리 수율)로서의 생성물을 산출하였다. 1H NMR ($CDCl_3$, 296 K, 300 MHz): $\delta = 7.73-7.57$ (2H, m), 7.55 (1H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.34 (1H, d, $J = 4.8$ Hz), 6.88 (1H, d, $J = 4.8$ Hz)ppm. ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 296 K, 282

MHz) $\delta = -62.78$ ppm.

[0094] 실시예 2

[0095] 본 실시예는 중간 디클로로 다리걸친 이량체 $[\text{IrCl}\{2-(2\text{-티에닐})-5-(\text{트리플루오로메틸})\text{피리딘}\}_2]_2$ 의 제조를 예시한다.

[0096] 실시예 1로부터의 2-(2-티에닐)-5-(트리플루오로메틸)피리딘 (555 mg, 2.42 mmol), 이리듐 트리클로라이드 (스트렘 케미칼스 (Strem Chemicals), 401 mg, 1.13 mmol), 2-에톡시에탄올 (알드리치 케미칼 코., 10 mL) 및 물 (1 mL)을 질소 하에서 15 시간 동안 환류한 후, 반응물을 냉각하여 실온으로 하였다. 생성된 침전 생성물을 여과에 의해 수집하고 헥산으로 세척하고 진공에서 건조하여 등적색 고체로서의 575 mg (37%) 생성물을 산출하였다. ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): $\delta = 9.30$ (4H, d, $J = 1.5$ Hz), 7.80 (4H, dd, $J = 2.0$ Hz 및 8.5 Hz), 7.59 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.21 (8H, d, $J = 4.8$ Hz), 5.81 (d, 4H, $J = 4.9$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3 , 296 K, 282 MHz) $\delta = -62.07$ ppm.

[0097] 실시예 3

[0098] 본 실시예는 표 1의 1-a 화합물인 트리스-고리금속화 이리듐 착물 $[\text{Ir}\{2-(2\text{-티에닐})-5-(\text{트리플루오로메틸})\text{피리딘}\}_3]$ 의 제조를 예시한다.

[0099] 실시예 2로부터의 $[\text{IrCl}\{2-(2\text{-티에닐})-5-(\text{트리플루오로메틸})\text{피리딘}\}_2]_2$ (100 mg, 0.073 mmol), 실시예 1로부터의 2-(2-티에닐)-5-(트리플루오로메틸)피리딘 (201 mg, 0.88 mmol) 및 실버 트리플루오로아세테이트 (알드리치, 40 mg, 0.18 mmol)를 혼합하고 질소 하에서 10분 동안 170-180 °C에서 교반하였다. 그리고 나서, 혼합물을 냉각하여 실온으로 하고 최소량의 디클로로메탄에 재용해하였다. 이 용액을 용출 용매로 디클로로메탄/헥산 (1:1)을 이용하는 실리카겔 컬럼에 통과시켰다. 컬럼 (생성물 $R_f = 0.5$)을 빠져나온 최초 등적색 분획물을 수집하고 증발시켜 건조하였다. 잔여물을 헥산에서 현탁하고, 침전 생성물을 여과하고 과량의 헥산으로 세척하여 남아있는 임의의 2-(2-티에닐)-5-(트리플루오로메틸)피리딘을 제거하여, 등적색 고체로서의 생성물을 산출하였다. 단리된 수득량 = 50 mg (39%)이었다. ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): $\delta = 7.73$ -7.57 (6H, m), 7.55 (3H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.34 (3H, d, $J = 4.8$ Hz), 6.88 (3H, d, $J = 4.8$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3 , 296 K, 282 MHz) $\delta = -62.78$.

[0100] 표 1의 1-b 내지 1-f 화합물을 비슷한 과정을 이용해 제조하였다.

[0101] 실시예 4

[0102] 본 실시예는 리간드 모화합물인 1-(4-t-부틸페닐)-이소퀴놀린의 제조를 예시한다.

[0103] 4-t-부틸페닐보르산 (알드리치 케미칼 코., 5.00 g, 30.56 mmol), 1-클로로이소퀴놀린 (알드리치 케미칼 코., 5.44 g, 30.56 mmol), 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 (0) (알드리치, 800 mg, 0.69 mmol), 탄산칼륨 (EM 사이언스, 12.5 g, 23.4 mmol), 물 (50 mL) 및 디메톡시에탄 (알드리치, 75 mL)을 N_2 하에서 20 시간 동안 환류에서 교반한 후, 혼합물을 냉각하여 실온으로 하고 유기 및 수성층을 분리하였다. 수성층을 3×75 mL의 디에틸 에테르로 추출하고 합한 유기 분획물을 황산나트륨으로 건조하고, 여과하고, 여과물을 증발시켜 건조하였다. 처음에는 4:1 헥산/디클로로메탄으로 촉매 부산물을 용출함으로써 조물질을 실리카겔 컬럼 상에서 크로마토그래피하였고, 마지막으로 생성물을 디클로로메탄/MeOH (9.5:0.5, 생성물 $R_f = 0.7$)로 용출하였다. 순수한 생성물 분획물을 수집하고 진공에서 건조하여 4.5 g (56% 단리 수율)의 밝은 황색 고체 (>95% 순도 NMR 분광)를 산출하였다. ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): $\delta = 8.58$ (1H, d, $J = 5.70$ Hz), 8.15 (1H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.83 (1H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.5-7.7 (7H, m), 1.38 (9H, s) ppm.

[0104] 실시예 5

[0105] 본 실시예는 디클로로 다리걸친 이량체 $\text{IrCl}[1-(4\text{-t-Bu-페닐})\text{-이소퀴놀린}]_2$ 의 제조를 예시한다.

[0106] 실시예 4로부터의 1-(4-t-Bu-페닐)-이소퀴놀린 (1.00 g, 3.82 mmol), $\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (스트렘 케미칼스, 633 mg,

1.79 mmol) 및 2-에톡시에탄올 (알드리치 케미칼 코., 40 mL)을 15 시간 동안 환류에서 교반하고, 이 시간 후에 혼합물을 동일 부피의 물에 넣었다. 생성된 등색 침전물을 여과에 의해 분리하고, 물로 세척하고, 진공에서 건조하였다. 그리고 나서 고체를 디클로로메탄에 재용해하고 실리카겔 패드를 통과시켰다. 용출된 적색 디클로로메탄 용액을 증발시켜 건조하고 생성된 고체를 헥산에서 현탁하였다. 고체를 여과에 의해 분리하여 650 mg (49%)의 등적색 고체 (NMR 분광에 의한 >95% 순도)를 산출하였다. ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 296 K, 300 MHz): δ = 9.37 (4H, d, J = 6.5 Hz), 8.95 (4H, d, J = 8.2 Hz), 8.07 (4H, d, J = 8.5 Hz), 7.90 (4H, dd, J = 1.4 및 8.2 Hz), 7.7-7.9 (8H, m), 6.94 (4H, dd, J = 2.0 및 8.4 Hz), 6.86 (4H, d, J = 6.4 Hz), 5.92 (4H, d, J = 2.0 Hz), 0.81 (36H, s) ppm.

[0107] 실시예 6

[0108] 본 실시예는 표 1로부터의 화합물 1-j인 비스 고리금속화 이리듐 착물 $[\text{Ir}(\text{acac})\{1-(4\text{-t-Bu-페닐})\text{-이소퀴놀린}\}_2]$ 의 제조를 예시한다.

[0109] 실시예 5로부터의 $\text{IrCl}[1-(4\text{-t-Bu-페닐})\text{-이소퀴놀린}]_2$ (200 mg, 0.135 mmol), 소듐 아세틸아세토네이트 (알드리치, 80 mg, 0.656 mmol) 및 2-에톡시에탄올 (알드리치, 5 mL)을 10 분 동안 120 °C에서 교반하고, 그 후 휘발성 성분을 진공에서 제거하였다. 잔여물을 디클로로메탄에서 재용해하고 용출 용매로 CH_2Cl_2 를 이용하는 소결 유리 깔대기 상의 실리카겔 패드를 통과시켰다. 적색 발광 여과물을 증발시켜 건조하여 190 mg (87% 단리 수율)의 원하는 생성물 (1H NMR에 의해 >95%)을 산출하였다. ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): δ = 8.94 (2H, dd, J = 2.1 및 8.2 Hz), 8.49 (2H, d, J = 6.4 Hz), 8.11 (2H, d, J = 8.50 Hz), 7.98 (2H, d, J = 3.9 및 9.6 Hz), 7.6-7.8 (4H, m), 7.55 (2H, d, J = 6.4 Hz), 6.99 (2H, d, J = 2.1 및 8.5 Hz), 6.21 (2H, d, J = 2.0 Hz), 5.35 (1H, s), 1.84 (6H, s), 0.95 (18H, s) ppm.

[0110] 표 1의 화합물 1-g 내지 1-i 및 1-k 내지 1-l을 비슷한 과정을 이용해 제조하였다.

[0111] 실시예 7

[0112] 본 실시예는 리간드 모화합물인 1-(퍼듀테로페닐)-이소퀴놀린의 제조를 예시한다.

[0113] 퍼듀테로-벤젠보론산, 디메틸에스테르: 질소 하 -78 °C에서 건조 디에틸 에테르 (50 mL) 내의 브로모벤젠- d_5 (알드리치 케미칼 코., 10.0 g, 61.7 mmol) 용액에 $n\text{-BuLi}$ (알드리치, 헥산 내 1.6 M, 38.6 mL)을 2 분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 교반한 혼합물을 2 시간 동안 실온으로 데우고, 이것을 N_2 하 -78 °C에서의 트리메틸보레이트 (알드리치, 50 mL, 494 mmol) 및 건조 디에틸에테르 (200 mL)의 교반된 용액이 있는 또 다른 플라스크에 옮겼다. 생성된 혼합물을 데워서 실온으로 하고 15 시간 동안 교반한 후에 차가운 2 M HCl (50 mL)을 첨가하여 반응 혼합물을 키펠하였다. 유기상을 분리하고 황산나트륨으로 건조하고, 여과하고, 증발시켜 건조하여 흰색 고체로서의 4.9 g (52% 수율)의 원하는 생성물을 산출하였다. ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz) δ 3.73 (br s) ppm.

[0114] 1-(퍼듀테로페닐)-이소퀴놀린: 1-클로로이소퀴놀린 (알드리치 케미칼 코., 5.00 g, 30.6 mmol), 상기 합성으로부터의 퍼듀테로벤젠보론산, 디메틸 에스테르 (4.87 g, 31.4 mmol), 탄산칼륨 (EM 사이언스, 8.4 g, 61.2 mmol), 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 (0) (알드리치, 707 mg, 0.611 mmol), 디메톡시메탄 (알드리치, 100 mL) 및 물 (100 mL)을 질소 하에서 혼합하고 이 혼합물을 15 시간 동안 환류하였다. 이 시간 후에 유기층을 분리하고 수성층을 3 × 50 mL의 디에틸 에테르로 추출하였다. 합한 유기 성분을 황산나트륨으로 건조하고, 여과하고, 증발시켜 건조하였다. 생성된 조생성물을 실리카겔 크로마토그래피로 정제하였다. 먼저 포스핀 촉매를 4:1 디클로로메탄/헥산으로 먼저 용출하였다. 그 후 원하는 생성물을 100% 디클로로메탄으로, 그리고 나서 디클로로메탄/메탄올 (95:5, 생성물 R_f = 0.6)로 용출하였다. 생성물 분획물들을 합하고 증발시켜 건조하여 흰색 고체로서의 4.5 g (70%)의 원하는 생성물을 산출하였다. ^1H NMR(CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): δ = 8.60 (1H, d, J = 5.7 Hz), 8.10 (1H, d, J = 8.5 Hz), 7.88 (1H, d, J = 8.4 Hz), 7.67 (2H, m), 7.53 (1H, m) ppm.

[0115] 실시예 8

[0116] 본 실시예는 디클로로 다리걸친 이량체 $[\text{IrCl}\{1-(\text{퍼듀테로페닐})\text{-이소퀴놀린}\}_2]$ 의 제조를 예시한다.

[0117] 실시예 7로부터의 1-(피루테로페닐)-이소퀴놀린 (3.00 g, 14.3 mmol), $\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (스트램 케미칼스, 인크, 2.42 g, 6.80 mmol), 2-에톡시에탄올 (알드리치 케미칼 코., 45 mL) 및 물 (5 mL)을 질소 하에서 15 시간 동안 환류에서 교반한 후, 생성된 침전 생성물을 여과에 의해 분리하였다. 그 후 이것을 과량의 메탄올로, 그리고 나서 디에틸 에테르로 세척하고, 마지막으로 진공에서 건조하여 등적색 고체로서의 원하는 생성물을 산출하였다. 수득량= 2.12 g (48%)이었다.

[0118] 실시예 9

[0119] 본 실시예는 표 1로부터의 화합물 1-m인 비스 고리금속화 이리듐 착물 $\text{Ir}(\text{acac})\{1-(\text{피루테로페닐})-\text{이소퀴놀린}\}_2$ 의 제조를 예시한다.

[0120] 실시예 8로부터의 $[\text{IrCl}\{1-(\text{피루테로페닐})-\text{이소퀴놀린}\}_2]_2$ (300 mg, 0.232 mmol), 아세틸아세톤, 나트륨 염 (알드리치 케미칼 코., 71 mg, 0.581 mmol) 및 2-에톡시에탄올 (알드리치, 15 mL)을 45 분 동안 120 °C에서 교반한 후, 휘발 성분을 진공에서 제거하였다. 생성된 잔여물을 디클로로메탄에 용해시키고, 용출 용매로써 디클로로메탄을 이용하는 실리카겔 패드를 통과시켰다. 처음 적색 분획물 ($R_f = 1.0$)을 수집하고 증발시켜 건조하여 등적색 고체로서의 원하는 생성물을 산출하였다. 수득량= 230 (70%)이었다. ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz) δ = 8.99 (1H, m), 8.45 (1H, d, $J = 6.4$ Hz), 7.98 (1H, m), 7.75 (2H, m), 7.55 (1H, d, $J = 6.3$ Hz), 5.29 (1H, s), 1.79 (6H, s) ppm. 고리금속화 반응에서 발생한 소량의 H/D 교환으로 인한 추가적인 신호들이 관찰되었다: 8.24 (0.5H, m), 6.96 (0.20H, d, $J = 9.8$ Hz).

[0121] 실시예 10

[0122] 본 실시예는 본 발명의 이리듐 착물을 이용하는 OLED의 형성을 예시한다.

[0123] 홀 전달층 (HT층), 전계 발광층 (EL층) 및 하나 이상의 전자 전달층 (ET층)을 포함하는 박막 OLED 장치를 열 증발 기법에 의해 제작하였다. 오일 분산 펌프가 있는 에드워드 오토 306 증발기 (Edward Auto 306 evaporator)를 이용하였다. 모든 박막 증착을 위한 기본 진공은 10^{-6} torr 범위였다. 증착 챔버는 진공을 해제할 필요없이 5종의 다른 막을 증착할 수 있었다.

[0124] 약 1000-2000 Å의 인듐 주석 산화물 (ITO) 층을 갖는, ITO 코팅한 유리 기판을 사용하였다. 처음에 1 N HCl 용액으로 원치 않는 ITO 구역을 식각해 내어 기판을 패터닝하여 첫번째 전극 패터를 형성하였다. 폴리이미드 테이프를 마스크로 사용하였다. 패터닝한 ITO 기판을 그 후 세제 수용액에서 초음파로 세정하였다. 그리고 나서 기판을 증류수로 행구고 이소프로판올로 행군 후, 톨루엔 증기에서 ~3 시간 동안 탈지하였다. 별법으로, 티넬름 디바이스, 인크 (Thin Film Devices, Inc)의 패터닝된 ITO를 사용하였다. 이들 ITO는 시트 저항 30 옴/스퀘어 및 80% 투광성을 갖는 1400 Å ITO 코팅으로 코팅한 코닝 1737 유리 (Corning 1737 glass)를 기재로 하였다.

[0125] 세정하고 패터닝한 ITO 기판을 그 후 진공 챔버에 장착하고 챔버를 10^{-6} torr로 감압하였다. 그리고 나서 기판을 산소 플라즈마를 이용해 약 5-10 분 동안 추가로 세정하였다. 세정 후, 박막의 다수개의 층들을 열 증발에 의해 기판 상에 순차적으로 증착하였다. 마지막으로, 패터닝한 Al의 금속 전극을 마스크를 통해 증착하였다. 막의 두께를 증착 동안 수정 결정 모니터 (시콘 (Sycon) STC-200)를 이용해 측정하였다. 실시예에 기록된 모든 막 두께는 증착된 물질의 밀도가 한가지라고 가정하고 계산한 공칭 값이다. 그리고 나서 완성한 OLED 장치를 진공 챔버 밖으로 꺼내고 캡슐화 없이 즉시 특성화하였다.

[0126] 장치 층들 및 두께의 요약이 표 2에 주어진다. 앞에서 논했듯이 모든 경우에서 애노드는 ITO이고, 캐소드는 700-760 Å 범위의 두께를 갖는 Al이었다.

표 2

샘플	HT층 두께, Å	EL층 두께, Å	ET층 두께, Å	캐소드 두께, Å
1	MPMP	화합물 1-a	DPA	A1
	504	411	418	737
2	MPMP	화합물 1-i	DPA	A1
	513	420	412	737

3	MPMP 513	화합물 1-j 414	DPA 400	A1 721
4	MPMP 530	화합물 1-k 407	DPA 407	A1 732
5	MPMP 533	화합물 1-l 411	DPA 414	A1 727
6	MPMP 563	화합물 1-f 305	DPA 408	A1 725
7	MPMP 538	화합물 1-h 409	DPA 418	A1 734
8	MPMP 526	화합물 1-c 428	DPA 402	A1 728
9	MPMP 530	화합물 1-m 404	DPA 415	A1 725
DPA = 4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린 ET = 전자 전달 EL = 전계 발광 HT = 홀 전달 MPMP = 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄				

[0128] OLED 샘플들을 그들의 (1) 전류-전압 (I-V) 곡선, (2) 전계 발광 방사 대 전압 및 (3) 전계 발광 스펙트럼 대 전압을 측정하여 특징화하였다. 사용하는 기구 (200)을 도 7에 나타내었다. OLED 샘플 (220)의 I-V 곡선을 케이슬리 소스-메저먼트 유닛 모델 237 (Keithley Source-Measurement Unit Model 237) (280)으로 측정하였다. 전압을 케이슬리 SMU를 이용해 주사하면서 전계 발광 방사 (Cd/m^2 단위) 대 전압을 미놀타 LS-110 발광 메터 (Minolta LS-110 luminescence meter) (210)으로 측정하였다. 전계 발광 스펙트럼을 한쌍의 렌즈 (230)을 이용해 전자 셔터 (240)을 통과하여 빛을 수집하여 획득하고, 스펙트로그래프 (250)을 통해 분산시키고, 그 후 다이오드 어레이 감지기 (260)으로 측정하였다. 세가지 측정 모두를 동시에 수행하였고 컴퓨터 (270)에 의해 통제하였다. 특정 전압에서 장치의 효율은 LED의 전계 발광 방사를 장치를 작동시키는데 필요한 전류 밀도로 나누어서 결정하였다. 단위는 Cd/A 이다.

[0129] 결과는 아래의 표 3에 주어진다.

표 3

[0130] 이리듐 화합물의 전계 발광 특성

샘플	피크 방사, Cd/m^2	피크 효율, Cd/A	대략적인 피크 파장, nm
1	25 V에서 200	1.5	570
2	22 V에서 100	0.65	620
3	22 V에서 200	1.2	625
4	21 V에서 1	0.04	>670
5	22 V에서 400	1.6	605 및 640
6	20 V에서 5	0.3	585
7	23 V에서 7	0.06	620
8	23 V에서 2.5	0.3	625
9	19 V에서 350	0.6	625

[0131] 실시예 11

[0132] 본 실시예는 폴리(플루오렌) 고분자 기질 내의 도핑물로 본 발명의 적색-방출 물질을 이용하는 OLED의 형성을 예시한다. 생성된 배합물을 OLED 내의 활성 적색-방출층으로 이용하였다. 표 1의 화합물 1-j인 이리듐 착물 $[\text{Ir}(\text{acac})\{1-(4\text{-t-Bu-페닐})\text{-이소퀴놀린}\}_2]$ 를 실시예 6에서 기술한대로 제조하였다. 단량체 단위의 디할로, 바람직하게는 디브로모 유도체가 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈 (0)과 같은 0가 니켈 화합물의 화학량과 반응하는

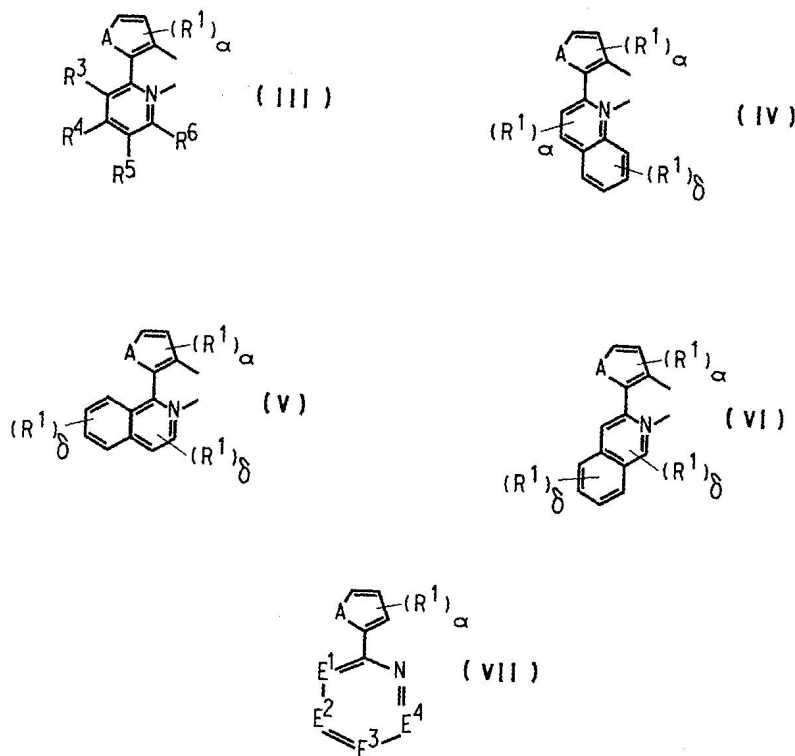
내용의 문헌 [Yamamoto, Progress in Polymer Science, Vol. 17, p 1153 (1992)]에 기술된 것 처럼, 폴리플루오렌 고분자를 제조하였다.

[0133] 이 OLED 실시예에서의 유기막 성분들을 모두 용액으로 처리하였다. 장치 조립을 다음과 같이 하였다: ITO/유리 기판 (어플라이드 필름스 (Applied Films))를 패틴화하고 (장치 활성 구역= 전체 3 cm^2) 실시예 10에 기술된 것 처럼 세정하였다. 그리고 나서 기판을 300 W 플라즈마 오븐에 15 분 동안 두어 추가로 세정하였다. 폴리(에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌술폰산) (PEDOT-PSSA, 바이엘 코. (Bayer Corp.)) 완충층 (즉, 홀 전달/주입층)을 90 nm의 두께로 스핀-코팅하였다. 막을 3 분 동안 200 °C의 열판에서 건조하였다. 그 후 기판을, 폴리(플루오렌) 고분자, $[\text{Ir}(\text{acac})\{1-(4\text{-t-Bu-페닐})\text{-이소퀴놀린}\}_2]$ ($1.6\text{ }\mu\text{mol}$) 및 무수 톨루엔 (7.5 mL)의 용액을 70 nm 두께로 기판 상에 스핀 코팅하는 지점인 질소-충전 글러브상자에 옮겼다. 그 다음에 기판을 Ba (3.5 nm), 그 후 Al (400 nm)을 $2.0 \times 10^{-6}\text{ torr}$ 에서 열 증착하는 고진공 챔버로 옮겼다. 그리고 UV-경화성 에폭시 수지를 사용해 캐소드 위에 유리 슬라이드를 접착함으로써, 생성된 OLED 장치를 공기로부터 밀폐하였다.

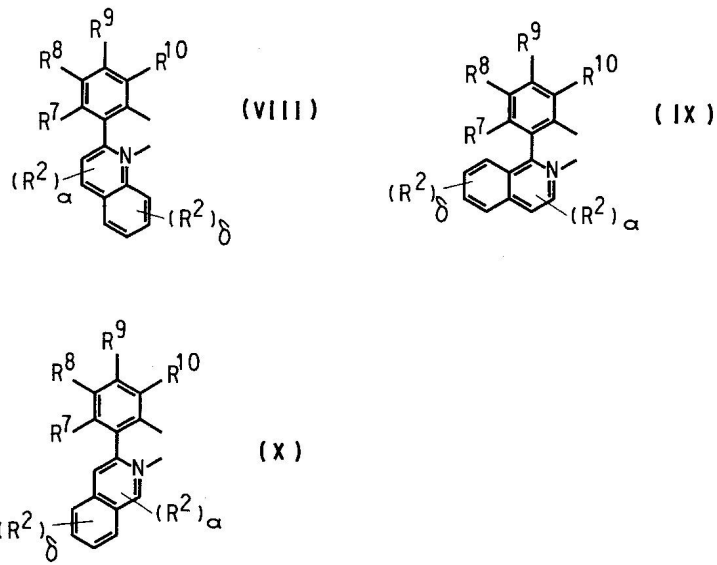
[0134] 전류-전압, 발광-전압, 발광-전류, 효율-전압 및 효율-전류 프로파일을 획득함으로써 장치를 완전히 특징지었다. 이는 컴퓨터로 구동되는 (랩뷰 (Labview) 소프트웨어) 케이슬리 소스-메저먼트 유닛 및 빛 출력을 전체 3 cm^2 장치 활성 구역에 통합하는 광다이오드를 이용해 달성하였다.

도면

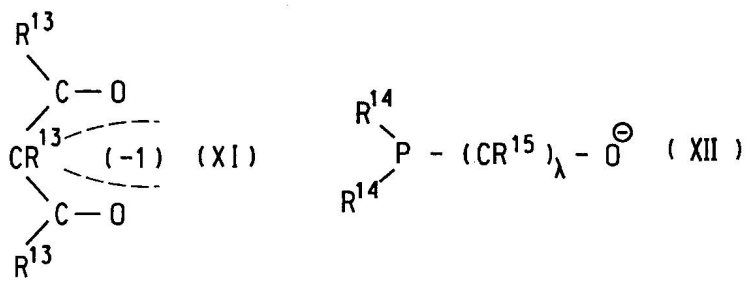
도면1



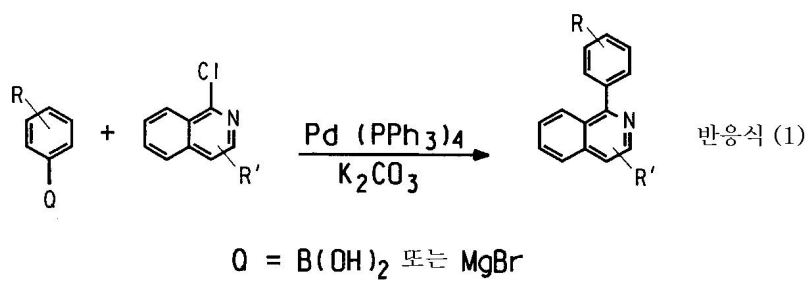
도면2



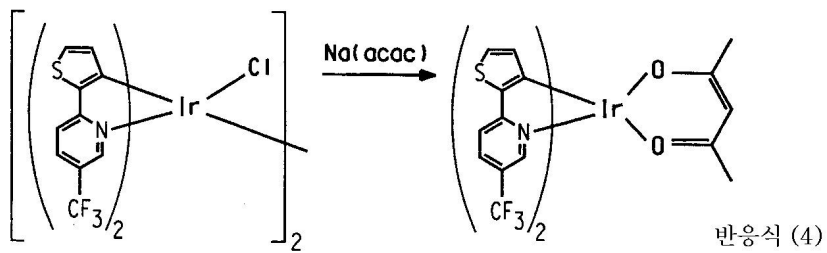
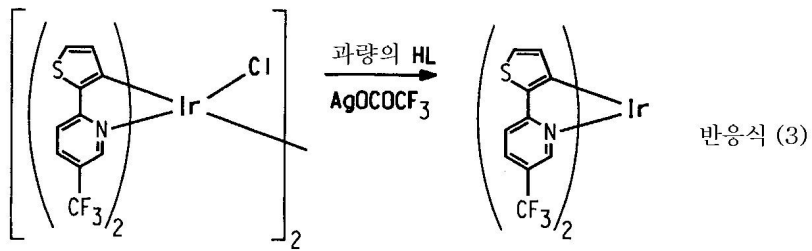
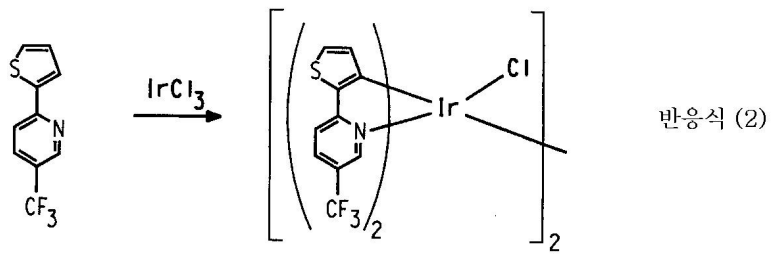
도면3



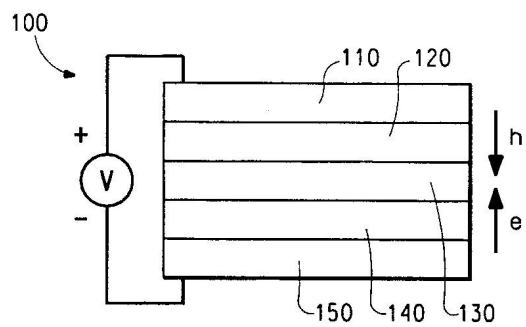
도면4



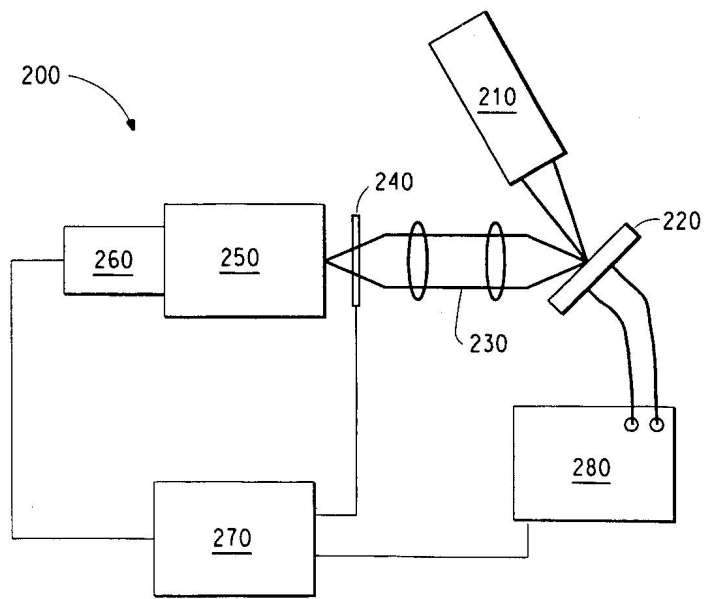
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	具有虹彩或红色发光的电致发光铱化合物和由这些化合物制成的器件		
公开(公告)号	KR1020100066592A	公开(公告)日	2010-06-17
申请号	KR1020107012388	申请日	2002-11-04
[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		
当前申请(专利权)人(译)	杜邦德四个孩子在一起，你和公司		
[标]发明人	LECLOUX DANIEL DAVID 레클룩스다니엘데이비드 PETROV VIACHESLAV A 페트로브비아체스라브에이 WANG YING 왕잉		
发明人	레클룩스,다니엘,데이비드 페트로브,비아체스라브,에이. 왕,잉		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F15/00 C07D215/10 C07D217/10 C07D217/16 C07D401/04 C07D409/04 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C07D409/04 H01L51/0086 H05B33/14 H01L51/0059 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5048 H01L2251/30 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/0042 Y10S428/917		
代理人(译)	Jangsugil 金荣		
优先权	60/347911 2001-11-07 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明一般涉及在可见光谱的红橙色至红色区域具有发射最大值的电致发光Ir (III) 络合物，以及由Ir (III) 络合物制成的器件.COPYRIGHT KIPO 0026 #WIPO 2010

