



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월07일
(11) 등록번호 10-1179480
(24) 등록일자 2012년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7021378
(22) 출원일자(국제) 2004년05월17일
심사청구일자 2009년05월15일
(85) 번역문제출일자 2005년11월10일
(65) 공개번호 10-2006-0018218
(43) 공개일자 2006년02월28일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2004/002127
(87) 국제공개번호 WO 2004/101707
국제공개일자 2004년11월25일
(30) 우선권주장
0311234.9 2003년05월16일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
US20020055014 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
더 유니버시티 코트 오브 더 유니버시티 오브 세인트 앤드류스
영국 케이와이16 9에이제이 스코틀랜드 파이프 세인트 앤드류스 노쓰 스트리트 컬리지 게이트 아이시스 이노베이션 리미티드
영국 오엑스2 7에스취 옥스퍼드주 썸머타운 에워트 플레이스 에워트 하우스 내 영국법인체
(72) 발명자
번 폴 레슬리
영국 옥스포드 오엑스1 3큐와이 사우스 팩스 로드 더 다이슨페린스 레보레이토리 내
사무엘 이포 데이비드 윌리엄
영국 파이프 케이와이16 9에스에스 유니버시티 오브 세인트앤드류스 스쿨 오브 피직스 앤 애스트로노미 내
로 시이-춘
영국 옥스포드 오엑스1 3큐와이 사우스 팩스 로드 더 다이슨페린스 레보레이토리 내
(74) 대리인
정삼영

전체 청구항 수 : 총 28 항

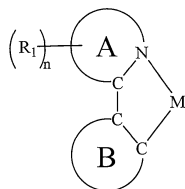
심사관 : 소재현

(54) 발명의 명칭 유기 인광물질 및 유기 광전자 장치

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 구조를 포함하는 시클로메탈레이트 착체를 제공한다.

(화학식 I)



상기 식에서, M은 d-블록 전이금속이고;

B는 선택적으로 치환되고 선택적으로 하나 이상의 다른 아릴 또는 헤테로아릴 고리와 융합된 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리이고;

A는 적어도 3개의 질소 원자를 포함하는 5- 또는 6-원 헤테로아릴 고리이고;

R₁은 수소 이외의 다른 기이고;

n은 0 또는 1 이상의 정수이고;

A와 B는 선택적으로 하나 이상의 공유결합에 의해 융합되거나 연결된다.

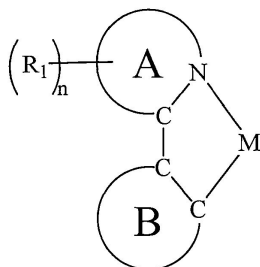
또한, 본 발명은 광전자 장치, 특히 유기발광장치에서의 그러한 착체의 사용을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 구조를 포함하는 시클로메탈레이트 착체.

(화학식 I)



상기 식에서,

M은 d-블록 전이금속이고;

B는 선택적으로 치환되고 선택적으로 하나 이상의 다른 아릴 또는 헤테로아릴 고리와 융합된 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리이고;

A는 트리아졸 또는 테트라졸이고;

R₁은 수소 이외의 다른 기이고;

n은 0 또는 1 이상의 정수이고;

A와 B는 선택적으로 하나 이상의 공유결합에 의해 융합되거나 연결된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, B는 5-원 고리인 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 3

제 2 항에 있어서, B는 티오펜, 푸란 및 피롤을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, B는 6-원 고리인 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 5

제 4 항에 있어서, B는 벤젠, 피리딘, 피라진 및 피리미딘을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, M은 이리듐, 로듐, 팔라듐, 백금, 금, 오스뮴 및 루테튬을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 7

제 6 항에 있어서, M은 이리듐 및 백금을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 8

제 1 항에 있어서, n 은 1 이상이고, 적어도 하나의 R_1 기는 전자제공기인 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 9

제 8 항에 있어서, n 은 1보다 큰 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 전자제공기는 알킬아미노, 아릴아미노, 알킬, 알콕시, 아릴 및 카르바줄기를 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 B 고리는 적어도 하나의 전자수용기로 치환된 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 전자수용기는 할로겐 원자, 할로알킬기, 술폰시드 및 술폰을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 전자수용기는 불소 또는 과불소화된 C_{1-6} 할로알킬기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 14

제 1 항에 있어서, A는 전자제공기인 적어도 하나의 R_1 기로 치환된 트리아줄기를 포함하고, B는 적어도 하나의 불소 또는 불소화된 기로 치환된 페닐기를 포함하며, 상기 d-블록 전이금속은 이리듐인 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 15

제 1 항에 있어서, A 고리는 텐드론인 적어도 하나의 R_1 기로 치환된 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 16

제 1 항에 있어서, B 고리는 적어도 하나의 텐드론으로 치환된 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서, 상기 텐드론은 카르바줄 부분 또는 트리아릴아민 부분을 포함하는 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

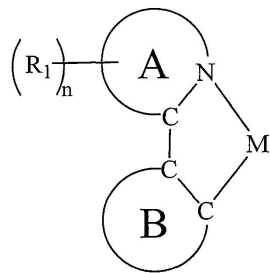
청구항 18

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서, 상기 텐드론은 1,3,5-치환 페닐 부분을 포함하는 것을 특징으로 하는 시클로메탈레이트 착체.

청구항 19

하기 화학식 II의 구조를 포함하는 시클로메탈레이트 착체.

(화학식 II)



상기 식에서, M은 d-블록 전이금속이고, A는 선택적으로 치환되거나 융합된 트리아졸 또는 테트라졸이고, B는 선택적으로 치환되거나 융합된 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리이고, n은 1보다 크고, R₁은 텐드론 또는 가용화 기이다.

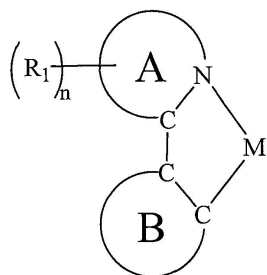
청구항 20

제 1 항 내지 제 16 항 및 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 시클로메탈레이트 착체를 포함하는 폴리머.

청구항 21

하기 화학식 III의 구조를 포함하는 시클로메탈레이트 착체를 포함하는 폴리머.

(화학식 III)



상기 식에서, M은 d-블록 전이금속이고, A는 선택적으로 치환되거나 융합된 트리아졸 또는 테트라졸이고, B는 선택적으로 치환되거나 융합된 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리이고, n은 0이거나 1보다 크고, R₁은 수소 이외의 다른 치환기이다.

청구항 22

제 20 항에 있어서, 상기 폴리머는 카르바졸 또는 트리아릴아민기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머.

청구항 23

제 1 항 내지 제 16 항 및 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 시클로메탈레이트 착체를 포함하는 광전자 장치.

청구항 24

제 1 항 내지 제 16 항 및 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 시클로메탈레이트 착체를 포함하는 유기발광장치.

청구항 25

두 전극 사이에 배치된 인광층을 포함하는 유기발광장치로서, 상기 인광층이 제 1 항 내지 제 16 항 및 제 19 항 중 어느 한 항에 정의된 시클로메탈레이트 착체를 포함하고, 상기 유기발광장치는 0.25 이하의 CIE-y 좌표를 갖는 것을 특징으로 하는 유기발광장치.

청구항 26

두 전극 사이에 배치된 인광층을 포함하는 유기발광장치로서, 상기 인광층이 제 21 항에 정의된 폴리머를 포

함하고, 상기 유기발광장치는 0.25 이하의 CIE-y 좌표를 갖는 것을 특징으로 하는 유기발광장치.

청구항 27

제 25 항에 있어서, 인광층의 필름 형성을 개선하기 위해 희석제로서 폴리메틸메타크릴레이트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광장치.

청구항 28

제 26 항에 있어서, 인광층의 필름 형성을 개선하기 위해 희석제로서 폴리메틸메타크릴레이트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광장치.

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

명세서

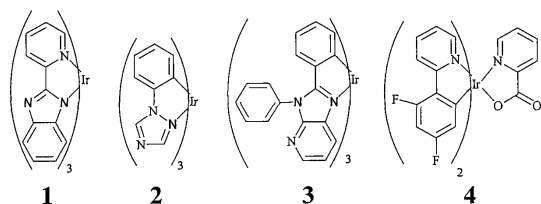
기술분야

[0001] 본 발명은 유기 인광물질, 특히 청색 유기 인광물질과 유기 인광물질을 포함하는 유기 전자발광장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전자발광장치는 두 전극 사이에 위치된 유기 전자발광물질의 층을 포함한다. 두 전극 사이에 전류를 인가하면 이 유기물질이 전자발광하게 된다. 유기 전자발광 현상은 디스플레이 및 조명 분야에서 많은 용도를 가진다. 1980년대 후반에는 효과적인 유기 전자발광이 WO 90/13148에 설명된 콘주게이트 폴리머와 Tang 등의 Applied Physics Letters 51, 913 (1987)에 설명된 알루미늄 8-히드록시퀴놀레이트의 착체에서 관찰되었다. 그러한 시스템에서의 전자발광을 형광이라고 하는데, 폴리머나 분자의 전기적 여기에 의해 야기된 싱글렛 여기 상태에서부터의 발광성 방출에 의해 야기된다. 지난 10년 동안의 많은 연구는 그러한 형광 시스템의 연구를 향하고 있었다.

[0003] 1990년대에 전기적으로 여기된 분자의 트리플렛 여기 상태에서부터 빛의 효과적인 방출이 관찰되었는데, 이것은 Baldo 등에 의해 Applied Physics Letters 75, 4 (1999)에 설명되었다. 이 전자발광 시스템은 녹색 빛을 방출하는 시클로메탈레이트(cyclometallated) 이리듐 페닐피리딘 착체를 포함했으며, 이전의 형광 시스템에서 관찰되었던 것보다 더 높은 효율을 나타냈다. 인광으로 알려진 이 현상이 광범위하게 연구되었다. US 2002/0134984는 하기 화합물 1과 같은 이리듐이 2개의 질소 원자에 의해 바이텐테이트 리간드에 배워진 일련의 이리듐 착체를 개시하고 있다. US 2001/0019782는 하기 화합물 2와 같은 이리듐이 C-N 결합에 의해 결합된 2개의 아릴 부분을 포함하는 바이텐테이트 리간드에 배워진 일련의 이리듐 착체를 개시하고 있다. US 2002/0055014는 하기 화합물 3과 같은 이리듐이 페닐라졸 유도체를 포함하는 리간드에 배워진 일련의 이리듐 착체를 개시하고 있다. WO 02/15645는 하기 나타낸 Firpic라고 알려진 청색 인광성 착체 4를 개시하고 있다.



[0004]

[0005]

상기 언급된 시클로메탈레이트 인광성 착체들은 진공증발에 의해 부착될 수 있도록 휘발성으로 디자인되었다. 진공증발은 전자발광장치의 제조시에 저분자량 물질의 층을 부착하는데 사용되는 흔한 기술이다. 다른 연구들은 WO 02/068435 및 EP 1245659개시된 대로 폴리머에 인광 방출원을 편입시키는데 집중되었다. 폴리머에 인광 방출원의 편입은 잉크-젯 프린팅 및 스크린 프린팅과 같은 용액처리기술을 사용하여 인광 시스템을 부착하는 것을 허용한다. 전자발광 디스플레이를 제조하는데 있어 용액처리를 사용하는 것의 이점은, 예를 들어 EP 0 880 303에 개시된 것처럼 본 분야에서 널리 인정되고 있다.

[0006]

용액처리가능한 인광물질을 제공하는 또 다른 접근법은 인광 방출원을 덴드리머에 편입시키는 것인데, 이것은 WO 02/066552에 개시되어 있다. 덴드리머는 덴드론 또는 덴드라이트라고 하는 분지된 분자 서브-유닛이 코어에 부착되어 있는 고도로 분지된 거대분자이다. WO 02/066552에 개시된 덴드리머는 시클로메탈레이트 인광성 코어와 일련의 유기 덴드론들을 포함한다. 그러한 덴드리머의 성질은 이들을 용액처리에 대해 이상적으로 만든다. 전자발광 덴드리머의 추가의 부류가 개발되었는데, 이들은 WO 02/067343에 개시된 아릴-아릴 부분에 기반한 덴드론을 포함하는 덴드리머와 WO 02/066575에 개시된 비대칭 덴드리머를 포함한다.

[0007]

대부분의 유기발광장치의 개발은 이동전하 및 대형 디스플레이 용도에서 이들 장치를 이용하는 것을 목표로 한다. 풀 칼라 디스플레이는 전자기 스펙트럼의 적색, 녹색 및 청색 영역에서 빛을 방출하는 발광물질을 필요로 한다. 적색, 녹색 및 청색 빛을 방출할 수 있는 형광유기물질이 개발되었다.

[0008]

적색 및 녹색 빛을 방출하는 인광물질들은 개발되었지만, 청색 빛을 방출할 수 있는 인광물질은 상대적으로 적은 예들에 불과했다. 상기 언급된 이리듐 착체 Firpic가 청색 빛을 방출하기는 하지만, 이것은 풀 칼라 디스플레이에 필요한 질은 청색보다는 오히려 연한 청색을 가질 뿐이다.

[0009]

본 분야에서의 최근 연구를 상기와 같이 간략히 살펴본 바, 효율이 높고 디스플레이 용도에서 사용하기에 적합한 색의 범위에서 이용할 수 있는 인광성 화합물의 개발이 분명히 필요하다. 특히, 전자기 스펙트럼의 청색 영역에서 빛을 방출하는 어떤 범위의 고효능 인광성 착체가 필요하다. 더 나아가, 어떤 범위의 용액처리 가능한 인광 방출 화합물이 필요하다.

발명의 상세한 설명

[0010]

발명의 개요

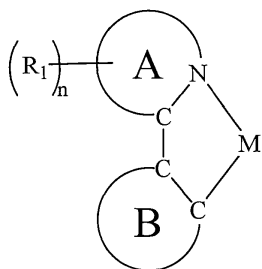
[0011]

본 발명은 전자발광장치에서 사용하기에 적합한 인광 발광 화합물을 제공한다.

[0012]

제 1 구체예에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 착체를 제공한다:

화학식 I



[0013]

[0014]

상기 식에서,

[0015]

M은 d-블록 전이금속이고;

[0016]

B는 선택적으로 치환되고 선택적으로 하나 이상의 다른 아릴 또는 헤테로아릴 고리와 융합된 5- 또는 6-원 아

릴 또는 헤테로아릴 고리이고;

[0017] A는 적어도 3개의 질소 원자를 포함하는 5- 또는 6-원 헤테로아릴 고리이고;

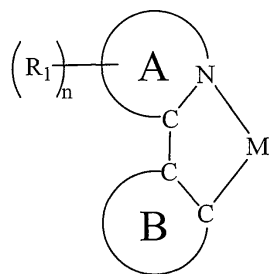
[0018] R_1 은 수소 이외의 다른 기이고;

[0019] n 은 0 또는 1 이상의 정수이고;

[0020] A와 B는 선택적으로 하나 이상의 공유결합에 의해 융합되거나 연결된다.

[0021] 제 2 구체예에서, 본 발명은 하기 화학식 II의 구조를 포함하는 시클로메탈레이트 착체를 포함한다:

화학식 II

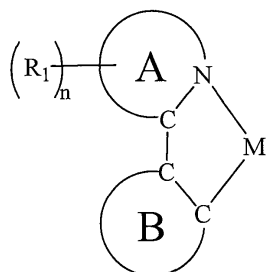


[0022]

[0023] 상기 식에서, M은 d-블록 전이금속이고, A는 적어도 3개의 헤테로 원자를 포함하는, 선택적으로 치환되거나 융합된 5- 또는 6-원 헤테로아릴 고리이고, B는 선택적으로 치환되거나 융합된 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리이고, n 은 1보다 크고, R_1 은 텐드론 또는 가용화 기이다.

[0024] 제 3 구체예에서, 본 발명은 하기 화학식 III의 구조를 포함하는 시클로메탈레이트 착체를 포함하는 폴리머를 포함한다:

화학식 III



[0025]

[0026] 상기 식에서, M은 d-블록 전이금속이고, A는 적어도 3개의 헤테로 원자를 포함하는, 선택적으로 치환되거나 융합된 5- 또는 6-원 헤테로아릴 고리이고, B는 선택적으로 치환되거나 융합된 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리이고, n 은 0이거나 1보다 크고, R_1 은 수소 이외의 다른 치환기이다.

[0027] 또한, 본 발명은 본 발명의 시클로메탈레이트 착체를 포함하는 광전자 장치에 관한 것이다. 바람직한 구체예에서, 상기 광전자 장치는 유기 발광 다이오드이다.

[0028] 더 이상으로, 본 발명은 본 발명에 따른 시클로메탈레이트 착체와 유기 호스트를 포함하는 블렌드를 포함하는 유기발광장치에 관한 것이다. 이론과 결부되는 것을 원하지는 않지만, 유기 호스트는 전하 수송자 및 발광 시클로메탈레이트 착체로 수송되는 트리플렛 여기자의 공급원으로서 작용한다고 생각된다. 다른 식으로는, 여기자를 형성하기 위한 홀 및 전자 전하 캐리어들의 재결합이 전하 수송자로서 작용하는 호스트와의 시클로메탈레이트 착체에서 발생할 수 있다. 바람직하게, 유기 호스트는 카르바졸 부분 또는 트리아릴아민 부분을 포함한다.

[0029] 또한, 본 발명은 광전자 장치에서 본 발명에 따른 시클로메탈레이트 착체의 사용에 관한 것이다.

[0030] 또한, 본 발명은 두 전극 사이에 배치된 인광층을 포함하는 유기발광장치를 제공하며, 상기 인광층, 여기서 상기 장치는 0.25 미만의 CIE-y 좌표를 가진다.

실시예

실시예 1

3,5-디브로모-1-이소-부틸-1H-[1,2,4]트리아졸 (화합물 1B)

3,5-디브로모-1H-[1,2,4]트리아졸(Zumbrunn, Synthesis, 1998, 1357)(1A)(440 mg, 1.94mmol), 탄산칼륨(483mg, 3.49mmol), 이소부틸브로마이드(0.4mL, 3.49mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(5mL)의 혼합물을 아르곤 하에 4시간 동안 103℃에서 가열했다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 물(20mL)을 가하고 혼합물을 에테르(3x20 mL)로 추출했다. 에테르 추출물을 합쳐서 간수(1x30mL)로 세척하고 무수 황산나트륨 위에서 건조시키고 여과한 다음 용매를 완전히 제거하면 엷은 황색 오일(548mg, 100%)로서 1B가 남는다; ^1H (200MHz; CDCl_3) 0.96(6H, J 6.6 Hz, CH_3), 2.28(1H, m, CH), 및 3.94(2H, d, J 7.4 Hz, CH_2); m/z [APCI $^+$] 280, 282, 284 (M^+).

실시예 2

3-브로모-1-이소-부틸-5-(2',4'-디플루오로페닐)-1H-[1,2,4]트리아졸

(화합물 1C)

1B(6.80g, 24.0mmol), 2,4-디플루오로페닐보론산(6.07g, 38.5mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(833mg, 0.721mmol), 수성 탄산나트륨(2M, 21mL), 에탄올 (21mL) 및 톨루엔(63mL)의 혼합물을 아르곤 하에 19시간 동안 103℃에서 가열했다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 유기층을 분리했다. 수성층을 에테르(3x30mL)로 추출했다. 유기층과 에테르 추출물을 합쳐서 간수(1x50mL)로 세척하고 무수 황산나트륨 위에서 건조시키고 여과했다. 용매를 완전히 제거하여 연황색 오일 8.2g을 얻었다. 오일을 용리액으로 디클로로메탄-경유 혼합물(1:100 내지 1:10)을 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 1C(900mg, 12%)를 얻었다;

^1H (200MHz; CDCl_3) 0.80(6H, d, J 6.6 Hz, CH_3), 2.26(1H, m, CH), 3.84(2H, d, J 8.0 Hz, CH_2), 6.92-7.14(2H, m, ArH) 및 7.45-7.60(1H, m, ArH).

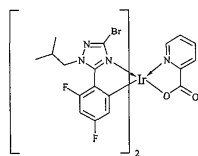
실시예 3

[BDFIB트리아졸] $_3\text{Ir}$ (화합물 4B)

1C(470mg, 1.49mmol), 염화이리듐 3수화물(131mg, 0.371mmol), 물(2.0mL) 및 2-에톡시에탄올(6.0mL)의 혼합물을 아르곤 하에 13시간 동안 130℃에서 가열한 다음 냉각시켰다. 혼합물로부터 침전물을 분리했다. 고체를 에탄올(8x3mL) 및 경유(5x8mL)로 세척하고 건조시켜 엷은 황색 고체로서 디클로로-다리 다이머 4A(262mg, 82%)를 얻었다; ^1H (200MHz; CDCl_3) 0.95-1.10(24H, m, CH_3), 2.20-2.43(4H, m, CH), 4.40-4.68(8H, m, CH_2), 5.74(4H, m, ArH), 및 6.40(4H, m, ArH).

이리듐 착체(4A)(180mg, 0.210mmol)와 1C(370mg, 1.17mmol) 그리고 은 황산 트리플루오로메탄(108mg, 0.420mmol)의 혼합물을 아르곤 하에 38시간 동안 156-160℃에서 가열했다. 다음에, 반응물을 실온으로 냉각시켰다. 혼합물을 디클로로메탄(~4mL)에 용해하고 용리액으로 디클로로메탄-경유 혼합물(1:30 내지 1:8)을 사용하는 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 이성질체 혼합물로서 엷은 황색 고체의 4B(232mg, 97%)를 얻었다; ^1H (200 MHz; CDCl_3) 0.80-1.02(18H, m, CH_3), 2.10-2.31(3H, m, CH), 4.40(6H, m, CH_2), 6.05(3H, m, ArH), 및 6.46(3H, m, ArH); m/z [MALDI] 1133, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1140, 1141, 1142 (M^+).

9.5% 클로로포름 용액으로서 스핀 코팅된 착체 4B의 니트(neat) 필름의 광발광 스펙트럼을 도 1에 나타낸다. 이 니트 필름은 매우 우수한 청색 방출을 나타내며, 428, 450 및 490nm에서 피크를 제공하는 전자진동 구조를 갖는 것이 분명하다.



[0174] 실시예 4

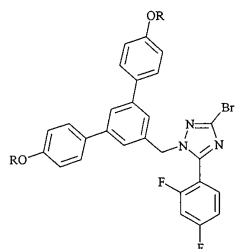
[0175] (IBBrF₂Ph트리아졸)₃IrPic (화합물 4C, 상기 나타냄)

[0176] 이리듐 착체(4A)(28mg, 0.033mmol), 피콜린산(12mg, 0.098mmol), 탄산나트륨(35mg, 0.284mmol) 및 1,2-디클로로에탄(2mL)의 혼합물을 아르곤(기체) 하에 20시간 동안 환류가열했다. 디클로로메탄(3mL)과 물(2mL)을 가했다. 유기층을 분리하고 수성층을 디클로로메탄(3x2mL)으로 추출했다. 유기 부분을 합쳐서 간수(1x5mL)로 세척하고 건조(Na₂SO₄)시켜 용매를 제거했다. 잔류물을 용리액으로 에틸 아세테이트-디클로로메탄(0:1 내지 2:1)을 사용하여 실리카겔 상에서 정제하여 황색을 띤 고체 4C(31mg, 100%)를 얻었다; ¹H (200 MHz; CDCl₃) 0.80-1.02(12H, m, Me); 2.13-2.38(2H, m, CH), 4.32-4.67(4H, m, CH₂), 5.79(1H, m, ArH), 6.10(1H, m, ArH), 6.49(2H, m, ArH), 7.41(1H, m, PyH), 7.72(1H, m, PyH), 7.93(1H, m, PyH), 및 8.31(1H, m, PyH); m/z [APES⁺] 942, 944, 946, 947, 948, 949 (MH⁺).

[0177] 실시예 5

[0178] 3,5-디브로모-1-(3',5'-디[4'-(2'''-에틸헥실옥시)페닐]벤질)-1H-[1,2,4]트리아졸 (반응식 3의 화합물 3A)

[0179] 디브로모-트리아졸 1A(805mg, 3.55mmol), 3,5-디[4'-(2'''-에틸헥실옥시)페닐]벤질브로마이드(WO 0159030에 개시된 대로 제조된)(2.67g, 4.61mmol), K₂CO₃(896 mg, 6.48mmol) 및 건조 DMF(16cm³)의 혼합물을 탈산소화한 다음 아르곤 하에 46시간 동안 98-108℃의 욕조온도로 가열했다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고 물 70cm³에 부었다. 혼합물을 에테르(4x30cm³)로 추출했다. 에테르 추출물을 합쳐서 물(2x 40cm³)과 간수(1x40cm³)로 세척하고 무수 황산나트륨에서 건조시켰다. 용매를 완전히 제거하면 황색 오일이 남았다. 이 오일을 용리액으로 DCM-경유(0:1 내지 1:10)를 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체로서 1.82g(71%)의 3A를 얻었다; ¹H(400MHz ; CDCl₃) 0.91-1.02(12H, m, 4 x Me), 1.32-1.63(16H, m, 8 x CH₂), 1.72-1.83(2H, m, 2 x CH), 3.91(4H, m, 2 x ArOCH₂), 5.42(2H, s, ArCH₂), 7.01(4H, m, 4 x ArCH), 7.42(2H, m, 2 x ArH), 7.54(4H, m, 4 x ArCH), 및 7.70(1H, m, ArH)

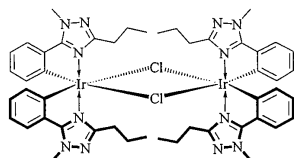


[0180]

[0181] 실시예 6

[0182] 3-브로모-1-(3',5'-디[4'-(2'''-에틸헥실옥시)페닐]벤질)-5-(2',4'-디플루오로페닐)-1H-[1,2,4]트리아졸 (상기 나타낸 화합물 3B)

[0183] 디브로모-트리아졸 3A(375mg, 0.517mmol), 2',4'-디플루오로페닐 보론산(146 mg, 0.93mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(42mg, 0.036mmol), 2M Na₂CO₃ (수성)(0.3cm³), EtOH(0.3cm³) 및 톨루엔(1.0cm³)의 혼합물을 탈산소화하고 아르곤 하에 5일 동안 환류가열했다(110℃의 욕조온도). 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 물(5cm³)과 에테르(10cm³)를 혼합물에 가했다. 유기층을 분리했다. 수성층을 에테르(3x6cm³)로 추출했다. 유기층과 에테르 추출물을 합쳐서 간수(1x19cm³)로 세척하고 무수 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 용매를 완전히 제거했다. 잔류물을 용리액으로 DCM-경유(0:1 내지 1:10)를 사용하는 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 무색 오일로서 187mg(48%)의 3B를 얻었다; ¹H(200MHz; CDCl₃) 0.72-1.04(12H, m, CH₃), 1.12-1.84(18H, m, CH₂ & CH), 3.89(4H, m, OCH₂), 5.37(2H, s, ArCH₂) 및 6.80-7.62(14H, m, ArH)



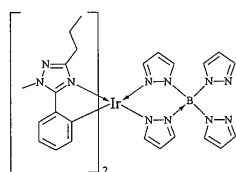
[0184]

[0185] 실시예 7

[0186] (MePrPh트리아졸)₂IrCl (상기 나타낸 화합물 6A)

[0187] 트리아졸 리간드(MePrPh트리아졸)(5C)(1.43g, 7.09mmol), 염화이리듐 3수화물(1.00g, 2.84mmol), 물(14mL) 및 2-EtOEtOH(40mL)의 혼합물을 질소(기체)하에 13시간 동안 환류가열했다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 물(48mL)을 혼합물에 가하여 황색 고체를 침전시켰다. 고체를 여과하고 물로 세척했다. 혼합물을 건조상태로 증발시켜 갈색을 띤 황색 고체 6A를 1.50g(84%) 얻었다;

[0188] ¹H(200MHz; CDCl₃) 0.83(12H, m, Me), 1.51-1.98(8H, m, CH₂), 2.20-2.42 (4H, m, CH₂), 2.71-2.94(4H, m, CH₂), 4.31(12H, s, Me), 6.21(4H, m, ArH), 6.66 (4H, m, ArH), 6.80(4H, m, ArH), 및 7.40(4H, m, ArH).



[0189]

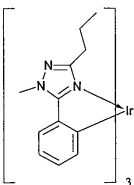
[0190] 실시예 8

[0191] (MePrPh트리아졸)₂IrTPB (상기 나타낸 화합물 6D)

[0192] 이리듐 착체(6A)(250mg, 0.398mmol), 테트라키스(1-피라졸릴)보레이트(TPB) 칼륨염(250mg, 0.786mmol) 및 디클로로메탄(25mL)의 혼합물을 질소(기체) 하에 23시간 동안 실온에서 교반했다. 용매를 제거하고 혼합물을 용리액으로 에틸 아세테이트-경유((1:10 내지 1:3)를 사용하여 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여 황색 분말 6D(206mg, 59%)를 얻었다;

[0193] ¹H(400MHz; CDCl₃) 0.68(6H, m, Me), 1.21-1.28 (2H, m, CH₂), 1.36-1.58(6H, m, CH₂), 4.23(6H, s, Me), 6.12(4H, m, 피라졸릴 H), 6.40(2H, d, 7.6Hz, ArH), 6.45(2H, m, 피라졸릴 H), 6.71(2H, m, 피라졸릴 H), 6.88(2H, m, ArH), 7.00(2H, m, ArH), 7.20(2H, m, 피라졸릴 H), 7.53(2H, d, 7.6Hz, ArH), 및 7.68(2H, m, 피라졸릴 H).

[0194] 클로로포름 용액으로 스핀 코팅된 6D의 니트 필름의 광발광 양자 수율은 1%이고, CIE 좌표는 x=0.16, y=0.19이다.



[0195]

[0196] 실시예 9

[0197] (MePrPh트리아졸)₃Ir (상기 나타낸 화합물 6B)

[0198] 이리듐 착체 6A(370mg, 0.589mmol), 트리아졸 리간드(MePrPh트리아졸)(5C) (710mg, 3.53mmol) 및 은 트리플레이트(303mg, 1.18mmol)의 혼합물을 질소(기체)하에 19시간 동안 170℃의 오일욕조온도로 가열했다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고 용리액으로 에틸 아세테이트-경유(1:50 내지 1:2)를 사용하여 실리카겔 상에서 정제하여 황색 분말로서 6B(450mg, 96%)를 얻었다;

- [0199] ^1H (400MHz ; CDCl_3) 0.69(9H, t, 7.3Hz, Me), 1.09-1.22(3H, m, CH_2), 1.30-1.44(3H, m, CH_2), 1.82-1.94(3H, m, CH_2), 2.14-2.26(3H, m, CH_2), 4.16(9H, s, Me), 6.61(3H, d, 7.5Hz, ArH), 6.81(3H, m, ArH), 6.90(3H, m, ArH), 및 7.52(3H, d, 7.7Hz, ArH).
- [0200] 클로로포름 용액으로 스핀 코팅된 6B의 니트 필름의 광발광 양자 수율은 9%이고, CIE 좌표는 $x=0.21$, $y=0.30$ 이다.
- [0201] 실시예 10
- [0202] 전자발광 장치
- [0203] 유리 기판/ITO/화합물 6B(100nm)/TPBI(40nm)/LiF(5nm)/Ca(20nm)/Al(100nm)의 구조를 갖는 유기 전자발광 장치를 제조했다. 5V의 포워드 바이어스 하에 작동시켰을 때 이 장치는 CIE 좌표 $x=0.21$, $y=0.31$ 을 갖는 청색 빛을 방출했다.
- [0204] 실시예 11
- [0205] 전자발광 장치
- [0206] ITO 애노드를 지닌 유리 기판 위에 스핀 코팅에 의해 PEDT/PSS(폴리에틸렌 디옥시테오펜/폴리스티렌 술포네이트, 독일의 H. C. Starckof Leverkusen로부터 입수가가능하다)의 층을 부착했다. 호스트 물질 디(t-부틸)CBP, 인광 화합물 6B 그리고 선택적으로 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 포함하는 인광층을, 톨루엔 용액으로부터 인광층 성분의 혼합물을 스핀 코팅에 의해 PEDT/PSS 위에 부착했다. 혼합물 중에서 화합물 6B의 양은 10중량%였다.
- [0207] 다음에, 불화리튬의 제 1 층과 알루미늄의 제 2 층을 포함하는 캐소드를 진공증발에 의해 인광층 위에 부착했다. 인광층의 PMMA의 수준은 다양했다.
- [0208] 실시예 12
- [0209] 전자발광 장치
- [0210] 또한, 실시예 11에 따른 장치를 PEDT/PSS 대신에 산화규소(SiO)층을 사용하여 형성했다.
- [0211] 실시예 13
- [0212] 전자발광 장치들의 발광 특징
- [0213] 실시예 11 및 12의 장치를 시험하여 이들의 CIE 및 양자 효율을 측정했다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다. 디(t-부틸)CBP:PMMA:6B의 비율은 중량비이다.

표 1

장치 구조	CIE-x	CIE-y	QE Max (%)
PEDT:PSS / di ^t Bu-CBP:6B (9:1)	0.201	0.268	1.15
PEDT:PSS / di ^t Bu-CBP:PMMA:6B (9:9:2)	0.176	0.233	1.93
SiO / di ^t Bu-CBP:PMMA:6B (9:9:2)	0.176	0.284	1.26
PEDT:PSS / di ^t Bu-CBP:PMMA:6B (13:5:2)	0.186	0.245	1.62
SiO / di ^t Bu-CBP:PMMA:6B (13:5:2)	0.177	0.279	0.43
PEDT:PSS / di ^t Bu-CBP:PMMA:6B (5:13:2)	0.175	0.243	2.28
SiO / CBP2:PMMA:PBIA (5:13:2)	0.171	0.284	0.19

- [0214]
- [0215] 실시예 14
- [0216] 전자발광층의 진공증발
- [0217] 장치가 다음의 구조를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 11의 과정을 그대로 했다.
- [0218] 유리/ITO/SiO/NPD(선택적)/조합된 호스트-방출원 6B/TPBI/LiF/Al

[0219] 홀-수층 NPD 층이 존재한다면 이것과 조합된 호스트-방출원층을 모두 진공증발에 의해 형성했다. 사용된 호스트 물질은 CBP와 MTDATA였다.

[0220] NPD 층이 존재하면서 mTDATA를 사용했을 때 최상의 결과(즉, 호스트 물질로부터의 방출이 최소인 경우)가 얻어졌다. NPD 홀-수층층과 mTDATA:화합물 6B(9:1 비율)의 전자발광층을 갖는 장치는 0.44%의 최대 양자 효율, CIE-x 0.175, CIE-y 0.232를 제공했다.

[0221] 본원에 교시된 것이 본 발명의 많은 다른 구체예와 효과적인 대안들을 만든다는 것은 당업자에게 분명하며 의심의 여지가 없다. 본 발명은 여기 설명된 특정한 구체예들에 한정되지 않으며, 당업자에게 명백하고 첨부된 청구항의 정신과 범위에 들어가는 변형들을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명에 따른 시클로메탈레이트 착체의 광발광 스펙트럼을 나타낸다.

[0032] 발명의 상세한 설명

[0033] 다른 언급이 없다면, 용어 알킬은 C_{1-4} 알킬기 또는 알킬 부분과 같은 바람직하게 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지 알킬기 또는 알킬 부분을 나타낸다. C_{1-4} 알킬기 및 알킬 부분의 예들은 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸 및 t-부틸을 포함한다. 의심을 피하기 위해서, 하나의 기에 2개의 알킬 부분이 존재하는 경우 알킬 부분은 동일할 수도 상이할 수도 있다.

[0034] 본원에서 사용된 바와 같은, 할로젠은 전형적으로 염소, 불소, 브롬 또는 요오드이다. 염소, 불소 또는 브롬이 바람직하다.

[0035] 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 아미노는 식 $-NH_2$ 의 기를 나타낸다. 용어 C_{1-6} 알킬아미노는 식 $-NHR'$ 의 기를 나타내며, 여기서 R' 는 C_{1-6} 알킬기, 바람직하게는 앞서 정의된 C_{1-4} 알킬기를 나타낸다. 용어 디(C_{1-6} 알킬)아미노는 식 $-NR'R''$ 의 기를 나타내며, 여기서 R' 및 R'' 는 동일하거나 상이하고, C_{1-6} 알킬기, 바람직하게는 앞서 정의된 C_{1-4} 알킬기를 나타낸다. 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 아미도는 식 $-C(O)NH_2$ 의 기를 나타낸다.

[0036] 본원에서 사용된 바와 같은, 아릴기는 전형적으로 페닐 또는 나프틸과 같은 C_{6-10} 아릴기이다. 아릴기는 치환되지 않을 수도 있고, 또는 어떤 위치에서 치환될 수도 있다. 전형적으로는 0, 1, 2 또는 3개의 치환기를 지닌다.

[0037] 본원에서 사용된 바와 같은, 아릴기에 관한 언급은 아릴기가 카르보시클릴, 헤테로시클릴 또는 헤테로아릴기와 융합된 융합 고리 시스템을 포함한다. 아릴기가 융합된 카르보시클릴, 헤테로시클릴 또는 헤테로아릴기는 그 자체가 추가의 아릴, 헤테로아릴, 카르보시클릴 또는 헤테로시클릴과 융합될 수 있다. 따라서, 용어 아릴은 다른 1환 또는 다환 고리 시스템과 융합되었을 때의 페닐과 같은 아릴기를 포괄한다. 전형적인 융합 고리 시스템은 페닐 고리가 페닐 고리와 융합된 1환 카르보시클릴 고리와 융합된 것들, 예를 들어 카르바졸릴기를 포함한다.

[0038] 본원에서 사용된 바와 같은, 헤테로아릴기는 전형적으로 O, S 및 N로부터 선택된 적어도 1개의 헤테로 원자, 예를 들어 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 함유하는 5- 내지 14-원 방향족 고리, 예를 들어 5- 내지 10-원 고리, 더 바람직하게는 5- 또는 6-원 고리이다. 예들은 피리딘, 피라지닌, 피리미디닌, 피리다지닌, 푸라닌, 티에닌, 피라졸리디닌, 피롤릴, 옥사디아졸릴, 이속사졸릴, 티아디아졸릴, 티아졸릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 옥사졸릴, 이소티아졸릴, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 벤조티오펜, 인돌릴, 인다졸릴, 카르바졸릴, 아크리디닐, 푸리닐, 신놀리닐, 퀴놀살리닐, 나프티리디닐, 벤즈이미다졸릴, 벤족사졸릴, 퀴놀리닐, 퀴나졸리닐 및 이소퀴놀리닐을 포함한다.

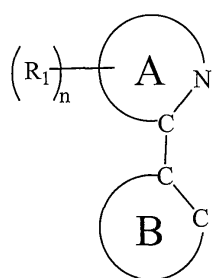
[0039] 본원에서 사용된 바와 같은, 헤테로아릴기에 관한 언급은 헤테로아릴기가 아릴기와 융합된 융합 고리 시스템을 포함한다. 헤테로아릴기가 그러한 융합 헤테로아릴기일 때의 바람직한 예들은 5- 내지 6-원 헤테로아릴기가 페닐기와 융합된 융합 고리 시스템이다. 그러한 융합 고리 시스템의 예들은 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 벤조티오펜, 인돌릴, 인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤족사졸릴, 퀴놀리닐, 퀴나졸리닐 및 이소퀴놀리닐 부분이다.

[0040] 헤테로아릴기는 치환되지 않을 수도 있고, 또는 어떤 위치에서 치환될 수도 있다. 전형적으로는 0, 1, 2 또는 3개의 치환기를 지닌다.

[0041] 본원에 사용된 바와 같은, 알콕시기는 전형적으로 상기 알킬기가 산소 원자에 부착된 것이다. 할로알킬 또는 할로알콕시기는 전형적으로 1개 이상의 상기 할로젠 원자에 의해 치환된 상기 알킬 또는 알콕시기이다. 전형적으로는 1, 2 또는 3개의 상기 할로젠 원자에 의해 치환된다. 할로알킬 및 할로알콕시기는 $-CX_3$ 및 $-OCX_3$ 와 같은 퍼할로알킬 및 퍼할로알콕시기를 포함하며, 여기서 X는 상기 할로젠 원자, 예를 들어 염소 또는 불소이다.

[0042] 본 발명의 시클로메탈레이트 착체에 적합한 리간드는 A라고 명명한 적어도 3개의 헤테로 원자를 포함하는 5- 또는 6-원 헤테로아릴 고리와 B라고 명명한 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리를 포함한다.

[0043] 의심을 피하기 위해서, 시클로메탈레이트 착체는 A와 B 고리를 포함하는 1개의 리간드를 지닌 화학식 I, II 및 III으로 나타내지지만, 이 착체는 간결히 하기 위해서 나타내지 않은 추가의 리간드를 포함할 수도 있다. 예를 들어, 착체는 동일한 구조의 추가 리간드, 즉 하기 구조의 추가 리간드를 포함할 수 있다.



[0044]

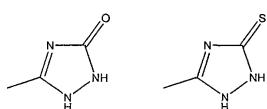
[0045] 다른 식으로 또는 추가적으로, 착체는 상이한 구조의 추가 리간드를 포함할 수 있다. 이들 선택사항은 본 명세서에서 차후 논의된다.

[0046] 화학식 I 및 이어진 정의에 의해 나타낸 구체예에서, A는 적어도 3개의 질소 원자를 포함한다. 한 구체예에 따르면, M이 d-블록 전이금속이고, B가 선택적으로 치환되거나 융합된 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리이고, (i) A는 적어도 3개의 질소 원자를 포함하는 5-원 헤테로아릴 고리이고, R_1 은 수소 이외의 다른 기이고, n은 0 이상이거나, 또는 (ii) A는 적어도 3개의 질소 원자를 포함하는 6-원 헤테로아릴 고리이고, R_1 은 수소 이외의 다른 기이고, n은 2 이상인, 화학식 I의 시클로메탈레이트 착체가 제공된다.

[0047] A 고리와 B 고리는 탄소-탄소 결합에 의해 연결된다. A 고리는 시클로메탈레이트 착체의 금속에 배위된 질소 원자를 포함한다. B 고리는 시클로메탈레이트 착체의 금속과 탄소-금속 시그마 결합을 형성한다. 이런 방식에서, 중심 금속 원자, A 고리 상의 질소, B 고리 상의 탄소 원자 및 A 고리와 B 고리 사이의 결합을 형성하는 2개의 탄소 원자가 5-원 고리를 형성한다. A 고리가 5-원 고리인 경우, 그것은 적합하게는 트리아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸 또는 테트라졸일 수 있다. 상기 논의된 A 고리와 B 고리 사이의 탄소-탄소 결합에 더하여, 이 고리들은 1개 이상의 공유결합에 의해 융합되거나 연결될 수도 있는데, 이것은 하기 논의된다.

[0048] A는 고리 내에 적어도 3개의 질소 원자를 갖는 5- 또는 6-원 헤테로아릴 고리이다. 헤테로아릴 고리는 선택적으로 치환되거나 1개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기와 융합될 수 있다. 따라서, 적합한 A 기는 트리아졸, 테트라졸 및 트리아진을 포함한다.

[0049] 또한, A 기는 고리 내에서 1개 이상의 케톤 또는 티오케톤에 의해 치환될 수 있다. 따라서, 적합한 A 기는, 예를 들어 하기 식의 기들인 트리아졸론 및 트리아졸티온을 포함한다.



[0050]

[0051] 한 구체예에서, A가 5-원 고리인 경우, A는 바람직하게는 트리아졸 또는 테트라졸이다. 한 구체예에서, A가 6-원 고리인 경우, A는 바람직하게는 트리아진이다. A가 5-원 고리인 것이 바람직하다.

[0052] A 고리는 치환되지 않을 수도 있고, 또는 1개 이상의 R_1 기에 의해서 치환될 수도 있다. 적합한 R_1 기는 할로

겐 원자 및 C_{1-6} 알킬, 아릴, C_{1-6} 알콕시, 아미노, C_{1-6} 알킬아민, 디(C_{1-6} 알킬)아미노 및 카르바졸기를 포함한다. 이들 치환기는 그 자체가, 치환기들 중에서도 특히, 할로겐 원자, C_{1-6} 알킬기 및 C_{1-6} 알콕시기에 의해 치환될 수 있다.

[0053] 바람직하게, A 고리 상의 적어도 1개의 R_1 기는 전자를 제공한다. 더 바람직하게는, A 고리 상의 모든 R_1 치환기가 전자를 제공한다. 특히 바람직한 R_1 기는 C_{1-6} 알콕시, C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬아미노, 디(C_{1-6} 알킬)아미노, 아릴, 카르바졸, 아릴아미노 및 디아릴아미노를 포함한다. 바람직한 C_{1-6} 알콕시기는 C_{1-4} 알콕시기, 예를 들어 메톡시 또는 에톡시이다. 바람직한 C_{1-6} 알킬기는 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸 및 t-부틸을 포함한다. 바람직한 디아릴아미노기는 -NPhPh를 포함하며, 여기서 페닐 고리는 그 자체가 1, 2 또는 3개의 C_{1-2} 알콕시기에 의해 치환될 수 있다.

[0054] 다른 구체예에서, R_1 기는, 예를 들어 1개 이상의 할로겐 원자, 할로알킬기(퍼플루오로알킬기와 같은 퍼할로알킬기를 포함하는) 또는 아릴기에 의해 치환된 전자수용기이다.

[0055] A 고리는 더 치환될 수도 있다. 바람직한 구체예에서, 헤테로아릴 고리 A는 적어도 1개의 텐드론으로 치환된다. 그러한 구체예는 코어-[텐드론] $_m$ 형태의 구조를 가질 수 있으며, 여기서 코어는 본 발명에 따른 시클로메탈레이트 착체를 나타내고, m은 1 이상의 정수를 나타내고, 각 텐드론은 동일할 수도 상이할 수도 있으며, 수지상 분자 구조를 나타낸다. 바람직하게, 상기 수지상 분자 구조는 아릴 및/또는 헤테로아릴기 또는 바람직하게 상기 아릴 또는 헤테로아릴기의 sp^2 또는 sp 혼성화 탄소 원자에 의해 또는 N과 상기 아릴 또는 헤테로아릴기 사이의 단일결합을 통해 연결된 질소를 포함한다. 코어는 제 1 아릴 또는 헤테로아릴기의 sp^2 혼성화 고리 탄소 원자 또는 1개 이상의 수지상 분자가 부착된 질소에 연결된 A 고리로부터의 단일결합에서 종결하는 것으로서 정의되며, 상기 고리 탄소 원자 또는 N은 상기 텐드론의 일부를 형성한다. 텐드론이 존재한다면 이것은 연결기에 의해 코어에 부착되는 것이 바람직하며, 더 바람직하게 연결기는 알킬렌기와 같은 비-콘쥬게이트된 연결기, 특히 메틸렌 또는 에틸렌기이다.

[0056] n은 바람직하게 0 또는 1 내지 5, 적합하게는 1 내지 4의 정수이다. 더 바람직하게 n은 0, 1, 2 또는 3이고, 가장 바람직하게는 1, 2 또는 3이다.

[0057] B는 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴기이다. 아릴 또는 헤테로아릴기는 그 자체가 1개 이상의 추가의 아릴 또는 헤테로아릴기로 치환될 수 있거나 이들 기와 융합될 수 있다.

[0058] B가 5- 또는 6-원 아릴기일 때, 그것은 바람직하게는 다른 아릴 또는 헤테로아릴기와 선택적으로 융합된 페닐 고리로부터 선택된다. 예를 들어, 적합한 아릴기는 페닐, 페난트레닐, 나프틸, 피레닐 및 플루오레닐기를 포함한다. 더 바람직하게 B는 페닐 고리이다.

[0059] B가 5- 또는 6-원 헤테로아릴기일 때, 이 고리는 바람직하게 산소, 황 및 질소로부터 독립적으로 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함한다. 적합한 헤테로아릴기는 피리딘, 피라진, 피리미딘, 티오펜, 푸란 및 피롤을 포함하며, 피리딘, 피라진 및 피리미딘이 바람직하다. 이들 헤테로아릴기는 선택적으로 다른 아릴 또는 헤테로아릴기, 예를 들어 페닐 고리와 융합될 수 있다. 예를 들어, B는 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조이미다졸, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴나졸린으로부터 선택된 기일 수 있다.

[0060] B 기는 치환되지 않을 수도 있고, 또는 1개 이상의 치환기에 의해 치환될 수도 있다. 적합한 치환기는 할로겐 원자, C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알콕시, 술폭시드, 술폰, =O 기, 페닐 고리와 같은 아릴기 및 헤테로아릴기를 포함하며, 여기서 이들 치환체는 그 자체가 1개 이상의 할로겐 원자, C_{1-4} 알킬, C_{1-4} 알콕시, 아미노, C_{1-4} 알킬아미노 또는 디(C_{1-4} 알킬아미노)기에 의해 치환될 수 있다. 바람직하게, B 기는 할로겐 원자, 할로알킬, 할로알콕시, 술폭시드 또는 술폰기와 같은 적어도 1개의 전자수용기에 의해 치환된다. 바람직한 할로겐 원자는 브롬, 염소 및 불소를 포함하며, 더 바람직한 것은 염소 및 불소이고, 가장 바람직한 것은 불소이다. 특히 바람직한 할로알킬기는 플루오로알킬기이다. 알킬기는 모든 위치에서 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있는데, 예를 들어 이로써 트리플루오로메틸이나 $-CF_2CF_3$ 를 형성하게 된다. 또는 달리, 할로알킬기의 알킬 부분은 단지 어떤 위치에서만 치환될 수 있는데, 예를 들어 이로써 디플루오로메틸이나 $-CFHCFH_2$ 를 형성하게 된다. 바람직한 할로알콕시기는 상기 할로알킬기가 산소 원자에 의해 연결된 것들을 포함하며, 예를 들어 $-OCF_3$ 또는

-OCF₂CF₃이다. 술폭시드기는 식 -SO₂R'의 기이며, 여기서 R'는 바람직하게는 수소 또는 C₁₋₆ 알킬기이다. 술폰기는 식 -SOR'의 기이며, 여기서 R'는 바람직하게는 수소 또는 C₁₋₆ 알킬기이다.

[0061] B 기는 바람직하게는 1개 이상의 치환기에 의해, 더 바람직하게는 1개 또는 2개의 치환기에 의해 치환된다. B 기가 중심 금속 원자 M에의 부착 위치에 관해서 메타 위치에 있는 2개의 전자수용기에 의해 치환되는 경우가 특히 바람직하다. 이들 위치에서의 적합한 치환기는 불소 및 트리플루오로메틸과 같은 과불소화된 기이다. 치환기 자체는 치환되지 않을 수도 있고, 또는 예를 들어 1개 이상의 C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 알콕시, 아미노, C₁₋₄ 알킬아미노 또는 디(C₁₋₄ 알킬)아미노기로 치환될 수도 있다.

[0062] 또한, B 고리는 1개 이상의 텐드론에 의해 치환될 수 있다. 그러한 구체예는 코어-[텐드론]_m 형태의 구조를 가질 수 있으며, 여기서 코어는 본 발명에 따른 시클로메탈레이트 착체를 나타내고, m은 1 이상의 정수를 나타내고, 각 텐드론은 동일할 수도 상이할 수도 있으며, 수지상 분자 구조를 나타낸다. 바람직하게, 상기 수지상 분자 구조는 아릴 및/또는 헤테로아릴기 또는 바람직하게 상기 아릴 또는 헤테로아릴기의 sp² 또는 sp 혼성화 탄소 원자에 의해 또는 N과 상기 아릴 또는 헤테로아릴기 사이의 단일결합을 통해 연결된 질소를 포함한다. 코어는 제 1 아릴 또는 헤테로아릴기의 sp² 혼성화 고리 탄소 원자 또는 1개 이상의 수지상 분자가 부착된 질소에 연결된 B 고리로부터의 단일결합에서 종결하는 것으로서 정의되며, 상기 고리 탄소 원자 또는 N은 상기 텐드론의 일부를 형성한다. 텐드론이 존재한다면 이것은 연결기에 의해 코어에 부착되는 것이 바람직하며, 더 바람직하게 연결기는 알킬렌기와 같은 비-공유게이트된 연결기, 특히 메틸렌 또는 에틸렌기이다.

[0063] 바람직하게, 상기 텐드론은 카르바졸 부분 또는 디아릴아민 또는 트리아릴아민 부분을 포함한다. 바람직하게, 상기 텐드론은 1,3,5-치환 페닐 부분을 포함한다.

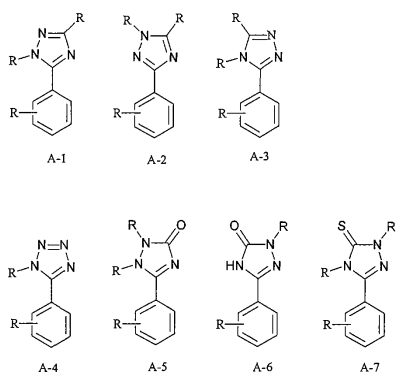
[0064] 본 발명의 시클로메탈레이트 착체의 바람직한 구체예에서, A는 전자제공기, 바람직하게는 알킬 또는 알킬아민기로 치환된 트리아졸기를 포함하고, B는 적어도 1개의 불소 또는 불소화된 기로 치환된 페닐기를 포함하며, 상기 d-블록 전이금속은 이리듐이다. 가장 바람직하게, 상기 알킬 치환 트리아졸은 1,2,4-트리아졸을 포함한다.

[0065] 본 발명의 모든 구체예에서 M은 d-블록 전이금속이다. M은 바람직하게는 이리듐, 로듐, 팔라듐, 백금, 금, 오스뮴 및 루테튬으로부터 선택된다. 이들 금속의 시클로메탈레이트 착체는 유기 전자발광장치에서 사용되는 인광 시스템을 제공하는 것으로 나타났다. 더 바람직하게, M은 이리듐 및 팔라듐으로부터 선택되며, 이들 모두는 높은 효율의 인광 시스템을 제공하는 것으로 나타났다.

[0066] 다른 구체예에서, 본 발명은 본 발명에 따른 시클로메탈레이트 착체를 포함하는 폴리머 또는 올리고머를 제공한다. 상기 시클로메탈레이트 착체는 폴리머 또는 올리고머의 주쇄에 편입될 수 있거나, 또는 상기 시클로메탈레이트 착체는 폴리머 또는 올리고머의 주쇄에 펜던트로 매달려 있을 수 있다. 바람직하게, 상기 폴리머 또는 올리고머는 카르바졸 또는 트리아릴아민기를 더 포함한다.

[0067] 본 발명의 더 이상의 양태와 바람직한 특징들이 이제 구체적인 화합물에 관하여 고찰될 것이다.

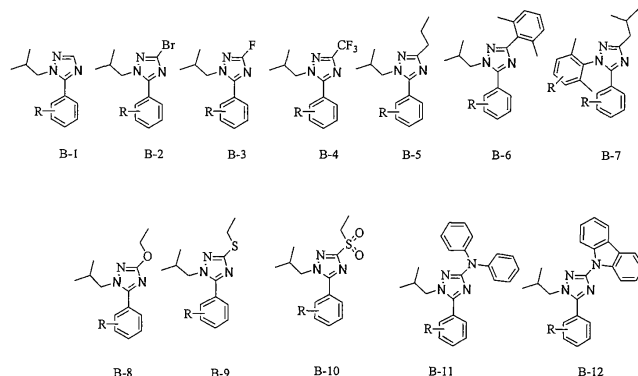
[0068] 하기 화합물 A-1에서 A-7은 A 고리가 5-원 고리이고 B 고리가 페닐 고리인 리간드의 예들이다. R은 치환기, 예를 들어 수소, 알킬, 또는 아릴기 또는 할로젠을 나타낸다.



[0069]

[0070] A 고리는 치환될 수 있으며, 이 경우 A 고리는 질소를 포함하는데, 이것 또한 치환될 수 있다. 적합한 치환

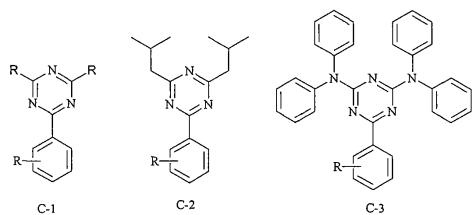
기는 알킬 및 아릴기, 알킬옥시기, 알킬아민, 아릴아민, 특히 디아릴아민 또는 트리아릴아민, 카르바졸 및 할로젠 원자, 특히 불소 또는 브롬을 포함한다. 전자제공기가 특히 적합한 부류의 치환기이며, 알콕시기, 알킬기, 알킬아민 및 아릴아민을 포함한다. 화합물 B-1에서 B-12는 A 고리 상에 치환기를 갖는 리간드의 예들이다.



[0071]

[0072]

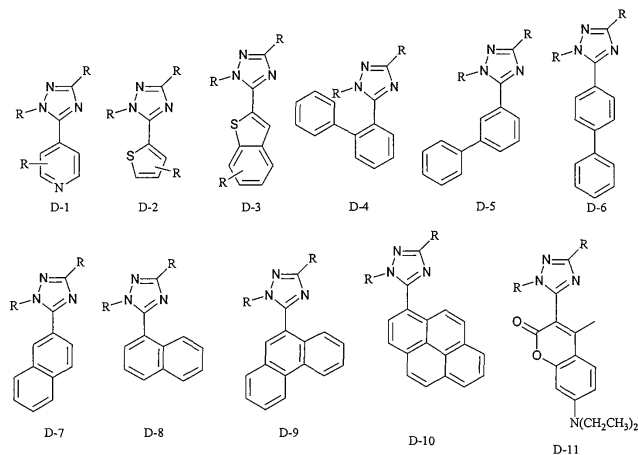
다르게는, A 고리는 트리아진과 같은 6-원 헤테로방향족 시스템일 수 있다. A 고리가 6-원 시스템인 경우, 그것은 알킬 또는 아릴기, 할라이드 또는 전자제공기로 치환될 수 있다. 화합물 C-1에서 C-3이 고리 A가 6-원 고리인 적합한 리간드의 예를 나타낸다. R은 치환기, 예를 들어 수소, 알킬 또는 아릴기 또는 할로젠을 나타낸다.



[0073]

[0074]

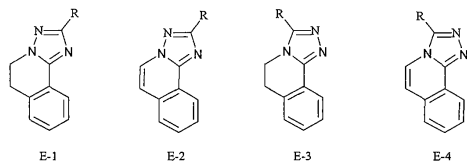
B 고리는 5- 또는 6-원 고리일 수 있으며, 벤젠, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 티오펜, 푸란 및 피롤 그리고 이러한 기들의 유도체와 같은 방향족 또는 헤테로방향족 고리일 수 있다. B 고리는 치환되거나 융합될 수 있다. 화합물 D-1에서 D-11은 A 고리가 트리아진인 적합한 리간드를 나타내며, 상기 설명된 것들과 같은 많은 다른 헤테로아릴기가 A 고리에 대해 선택될 수 있음이 분명하다. R은 치환기, 예를 들어 수소, 알킬 또는 아릴기 또는 할로젠을 나타낸다.



[0075]

[0076]

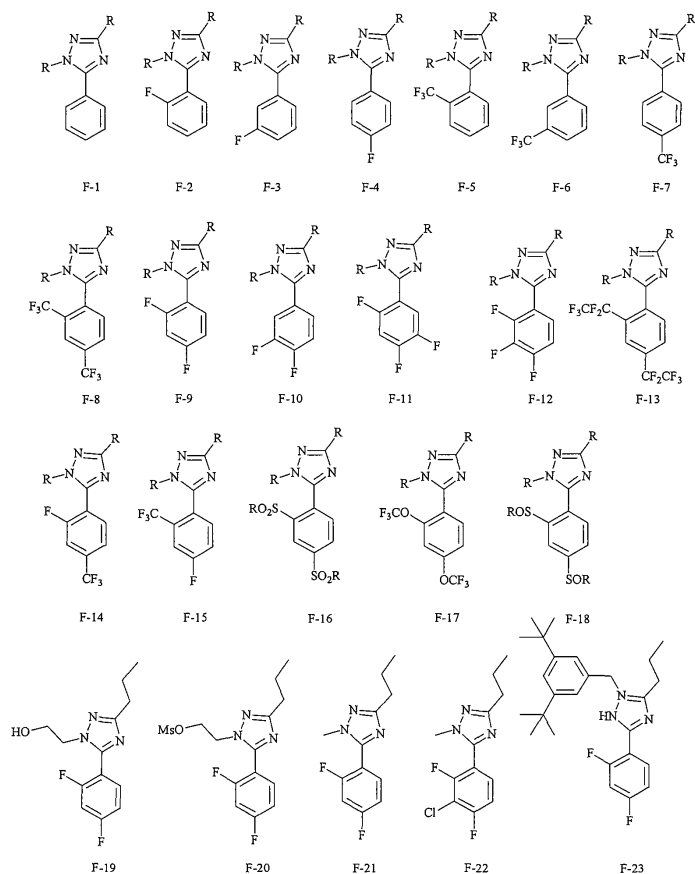
A 고리와 B 고리는 하기 E-1에서 E-4에 나타난 것처럼 공유결합에 의해 융합되거나 연결될 수 있다. R은 치환기, 예를 들어 수소, 알킬 또는 아릴기 또는 할로젠을 나타낸다.



[0077]

[0078]

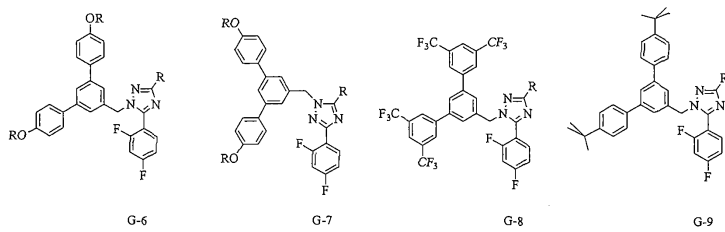
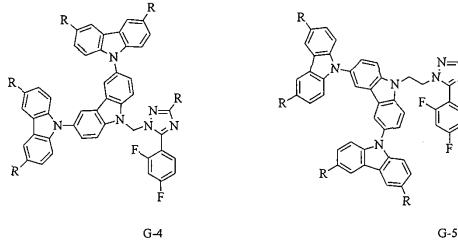
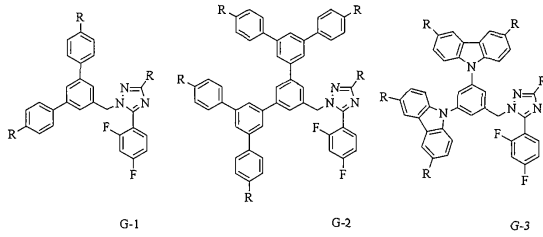
B 고리는 불소, 플루오로알킬, 플루오로알콕시, 술폰시드 또는 술폰기와 같은 전자수용기로 치환되는 것이 바람직하다. 화합물 F-1에서 F-23이 전자수용기로 치환된 리간드의 예들이다. R은 치환기, 예를 들어 수소, 알킬 또는 아릴기 또는 할로젠을 나타낸다.



[0079]

[0080]

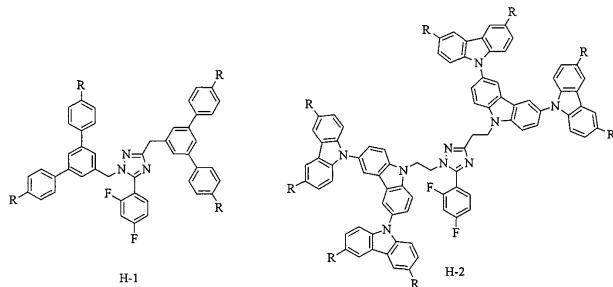
증진된 용액처리성을 제공하고 리간드에 전자-수송 작용기와 같은 추가의 작용기를 도입하기 위해서 금속 M 상의 리간드가 텐드론으로 치환될 수 있다. 텐드론은 분자 구조로서, 이것은 결과의 금속 착체로 고밀도의 작용기가 도입되는 것을 허용한다. 본 발명의 시클로메탈레이트 착체에서는 제 1 배위 구체를 형성하는 중심 금속 이온과 리간드가 A, B 또는 이 두 고리 위에 치환된 텐드론을 갖는 텐드리머의 코어를 형성할 것이다. 텐드론은 리간드의 A 고리 위에서 치환되고 고리 A와는 콘주게이트되지 않는 것이 바람직하다. 텐드론과 A 고리 사이에 알킬렌 결합기, 특히 메틸렌 또는 에틸렌 결합기를 제공하는 것이 특히 유리하다는 것이 발견되었다. B 고리가 텐드론 치환기를 갖는 경우, 이들은 B 고리의 탄소에 대해 파라 위치에 있는 것이 바람직하며, B 고리는 시클로메탈레이트 착체에서 탄소-금속 결합을 형성할 것이다. 카르바졸, 트리아릴아민 및 1,3,5-페닐기를 포함하는 텐드론이 발광장치에서의 용도에 특히 적합하다. 화합물 G-1에서 G-9는 A 고리에서 텐드론으로 치환된 본 발명에 따른 리간드를 나타낸다. R은 치환기, 예를 들어 수소, 알킬 또는 아릴기 또는 할로젠 또는 알킬옥시기를 나타낸다.



[0081]

[0082]

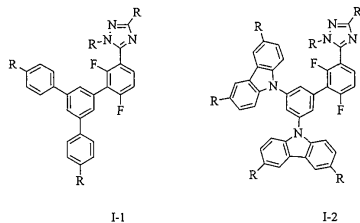
또한, A 고리는 복수개의 텐드론으로 치환될 수 있는데, 예를 들어 화합물 H-1 및 H-2가 A 고리에서 한 쌍의 텐드론으로 치환된 리간드를 나타낸다. R은 치환기, 예를 들어 수소, 알킬 또는 아릴기 또는 할로젠을 나타낸다.



[0083]

[0084]

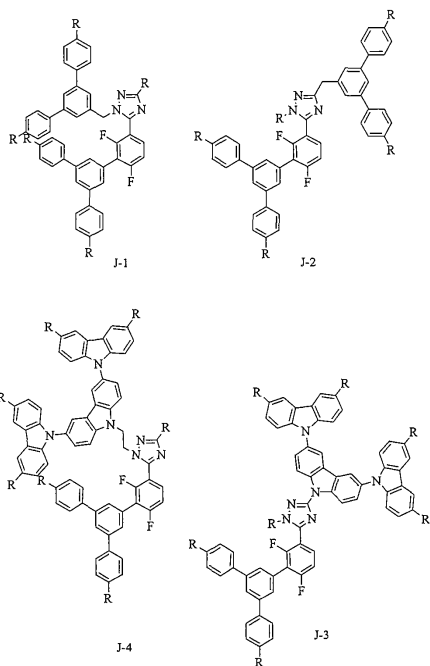
또한, 본 발명의 리간드는 하기 화합물 I-1 및 I-2에 의해 나타난 것처럼 B 고리에서 텐드론으로 치환될 수 있다. R은 치환기, 예를 들어 수소, 알킬 또는 아릴기 또는 할로젠을 나타낸다.



[0085]

[0086]

또 다르게는, 하기 화합물 J-1에서 J-4에 나타난 것처럼 A 고리와 B 고리가 모두 텐드론으로 치환될 수 있다. R은 치환기, 예를 들어 수소, 알킬 또는 아릴기 또는 할로젠을 나타낸다. 영국특허출원 GB 0219987.5는 금속 코어의 주변에 치환된 복수개의 텐드론을 갖는 것과 관련된 이점을 설명하고 있다.



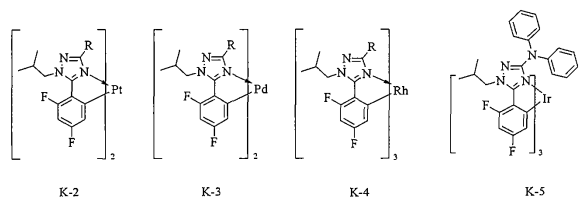
[0087]

[0088]

본 발명의 시클로메탈레이트 착체는 동종리간드성이거나 이종리간드성일 수 있다. 동종리간드성 착체에서는 모든 리간드가 동일하며, 이종리간드성 착체에서는 상이한 리간드들이 금속에 결합된다.

[0089]

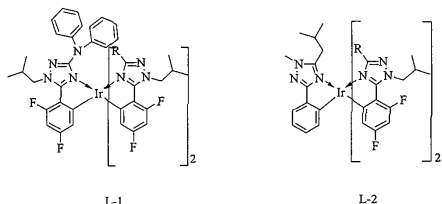
상기 시클로메탈레이트 착체가 이종리간드성인 경우, 그것은 바람직하게는 피콜리네이트, 아세틸아세테이트, 포스핀, 피리딘 및 피리딘 유도체, 카르보닐, 니트릴, 이소니트릴 및 할라이드를 포함하는 군으로부터 선택된 리간드를 포함한다. 상기 시클로메탈레이트 착체가 이종리간드성인 경우, 그것은 가장 바람직하게는 피콜리네이트 또는 테트라키스(1-피라졸릴)보레이트 코-리간드를 포함한다. 상기 시클로메탈레이트 착체가 이종리간드성인 경우, 그것은 동일한 구조식의 추가의 리간드를 포함할 수 있지만(즉, 동일한 방식으로 연결된 A 및 B 고리를 갖고, R_1 기에 의해 n 번 치환된 A 고리를 갖는다), A, B, R_1 및 n의 정의는 상이할 수 있다. 적합한 동종리간드성 착체는 하기 화합물 K-1에서 K-5를 포함한다.



[0090]

[0091]

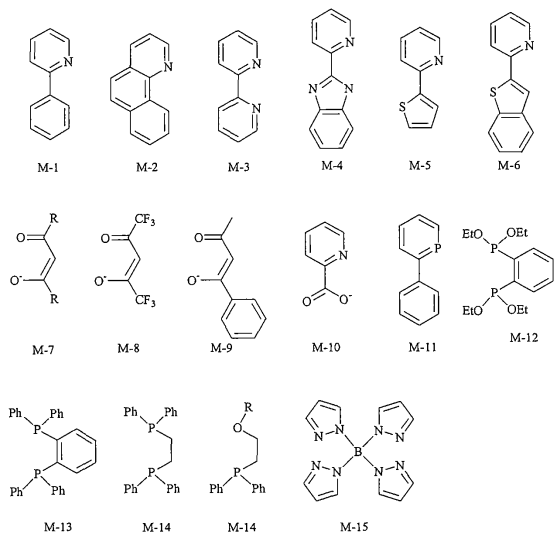
본 발명의 시클로메탈레이트 착체는 화학식 I의 상이한 리간드들을 포함하는 이종리간드성 착체일 수 있으며, 그러한 착체의 예들을 하기 화합물 L-1 및 L-2에 의해 나타낸다.



[0092]

[0093]

또한, 본 발명의 시클로메탈레이트 착체는 화학식 I의 적어도 1개의 리간드와 상이한 구조의 다른 리간드들을 포함하는 이종리간드성 착체일 수 있다. 본 발명에서 이종리간드성 착체를 형성하는데 사용될 수 있는 적합한 리간드의 예들은 페닐피리딘 및 다른 2-치환 피리딘, 피콜리네이트, 포스핀 및 디포스핀과 같은 1,3-디온 그리고 카르복실레이트를 포함한다. 피콜리네이트가 특히 바람직한 코-리간드이다. 테트라키스(1-피라졸릴)보레이트와 같은 1-피라졸릴보레이트가 바람직한 부류의 코-리간드이다. 화합물 M-1에서 M-15가 본 발명에 따른 이종리간드성 착체에서 사용되는 적합한 리간드의 예들이다.



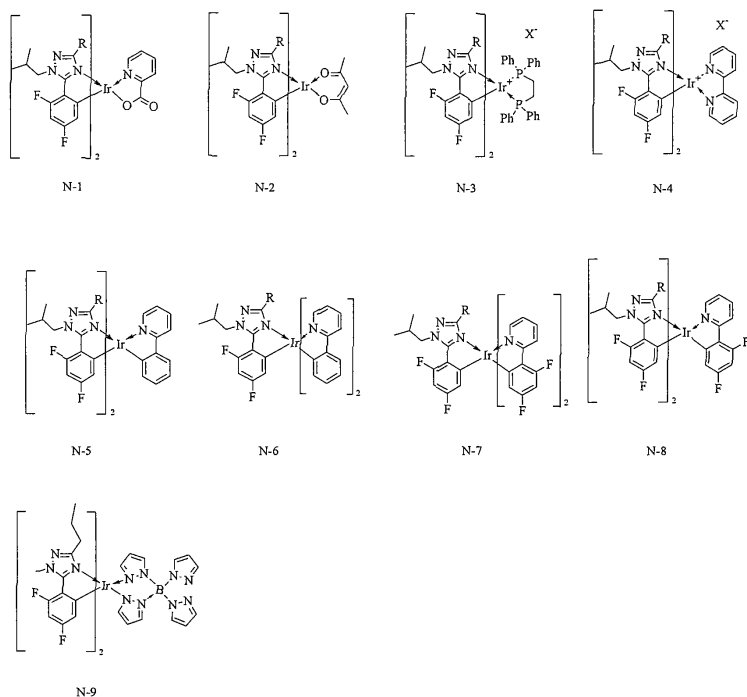
[0094]

[0095]

상기 예시된 바이덴테이트 코-리간드에 더하여, 모노덴테이트 리간드가 또한 본 발명의 시클로메탈레이트 착체에서 코-리간드로 사용될 수 있다. 적합한 모노덴테이트 리간드의 예들은 카르보닐, 니트릴, 이소니트릴 및 알킬이소니트릴, 티오시아나이드, 알킬포스핀 및 아릴포스핀, 특히 트리페닐포스핀, 할라이드, 특히 염화물 또는 브롬화물, 피리딘 및 치환 피리딘과 같은 헤테로환 화합물 그리고 알킨을 포함한다. 바람직한 모노덴테이트 리간드는 카르보닐, 니트릴, 이소니트릴, 트리아릴포스핀 및 할라이드를 포함한다.

[0096]

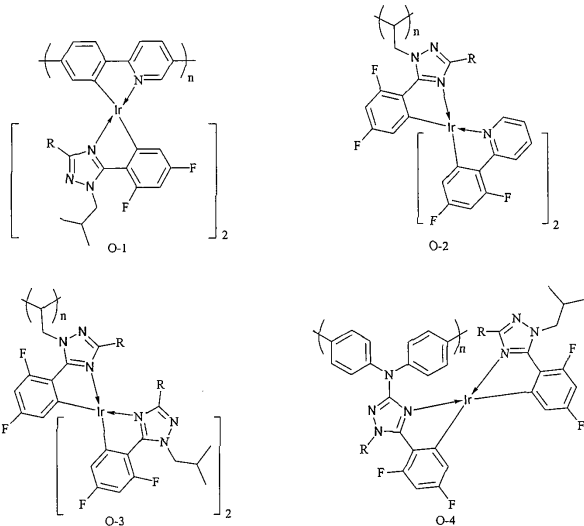
화학식 I의 리간드 및 상이한 구조의 리간드를 포함하는 이중리간드성 착체의 예들을 하기 화합물 N-1에서 N-9에 의해 나타낸다. X는 금속 착체의 전하와 균형을 이룰 정도의 충분한 전하를 갖는 하전된 부분을 나타내며, 바람직하게는 염화물, 테트라플루오로보레이트 또는 헥사플루오로포스페이트이다.



[0097]

[0098]

또한, 본 발명의 시클로메탈레이트 착체는 폴리머에 편입될 수 있다. 착체는 폴리머의 주쇄 내에 편입되거나 또는 측쇄로서 편입될 수 있다. 본 발명의 시클로메탈레이트 착체가 편입되는 폴리머는 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있으며, 코폴리머는 플루오렌, 예를 들어 9,9-디-n-옥틸플루오렌, 트리아릴아민, 예를 들어 N,N-비스(페닐)-4-sec-부틸페닐아민, 벤조티아디아졸 또는 페닐렌 비닐렌을 포함하는 군으로부터 선택된 모노머를 더 포함할 수 있다. 그러한 시스템의 예들을 하기 폴리머 0-1에서 0-4에 의해 나타낸다.



[0099]

[0100]

특히 유리한 부류의 코폴리머는 본 발명의 시클로메탈레이트 착체와 카르바졸, 카르바졸 유도체 및 트리아릴 아민과 같은 호스트 물질로서 작용하는데 적합한 코모노머를 포함하는 코폴리머를 포함한다.

[0101]

본 발명의 다른 구체예에서는, 화학식 II의 구조를 포함하는 시클로메탈레이트 착체가 제공되며, 여기서 A는 적어도 3개의 헤테로 원자를 포함하고 선택적으로 다른 고리와 융합된 5- 또는 6-원 헤테로아릴 고리이고, B는 선택적으로 치환되고 선택적으로 다른 고리와 융합된 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리이고, n은 1보다 크고, R₁은 텐드론 또는 가용화 기이다. A 고리의 헤테로 원자는 바람직하게는 산소, 황 및 질소로부터 선택된다. 더 바람직하게, A 고리는 적어도 2개의 질소 원자, 더 바람직하게는 적어도 3개의 질소 원자를 함유한다. 바람직하게, A 고리는 3, 4 또는 5개의 헤테로 원자, 더 바람직하게는 3 또는 4개의 헤테로 원자를 함유한다. 이 구체예에서 A 및 B의 바람직한 고리, 바람직한 R₁ 치환기 및 바람직한 n 값은 본 발명의 제 1 구체예에 관하여 상기 정의된 바와 같다.

[0102]

바람직한 텐드론은 화학식 I과 관련하여 정의된 본 발명의 제 1 구체예에 관하여 상기 설명된 바와 같다. 바람직한 가용화 기는 3 내지 12개 탄소 원자를 갖는 알킬기 및 알콕시기와 같은 헤테로알킬기를 포함한다.

[0103]

본 발명의 더 이상의 구체예에서는, 화학식 III의 구조를 포함하는 시클로메탈레이트 착체를 포함하는 폴리머가 제공되며, 여기서 A는 적어도 3개의 헤테로 원자를 포함하고 다른 고리와 융합된 5- 또는 6-원 헤테로아릴 고리이고, B는 선택적으로 치환되고 선택적으로 다른 아릴 또는 헤테로아릴 고리와 융합된 5- 또는 6-원 아릴 또는 헤테로아릴 고리이고, n은 0이거나 1보다 크고, R₁은 수소 이외의 다른 치환기이다. A 고리의 헤테로 원자는 바람직하게는 산소, 황 및 질소로부터 선택된다. 더 바람직하게, A 고리는 적어도 2개의 질소 원자, 더 바람직하게는 적어도 3개의 질소 원자를 함유한다. 바람직하게, A 고리는 3, 4 또는 5개의 헤테로 원자, 더 바람직하게는 3 또는 4개의 헤테로 원자를 함유한다.

[0104]

이 구체예에서 A 및 B의 바람직한 고리, 바람직한 R₁ 치환기 및 바람직한 n 값은 본 발명의 제 1 구체예에 관하여 상기 정의된 바와 같다.

[0105]

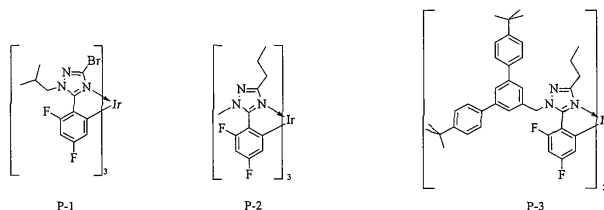
본 발명의 발명자들은 놀랍게도 화학식 I의 시클로메탈레이트 이리듐 착체의 부류가 청색을 갖는 빛을 방출한다는 것을 발견했다. A 고리가 전자제공기로 치환된 5-원 고리이고, B 고리가 적어도 1개의 전자수용기로 치환된 페닐 고리인 화학식 I의 시클로메탈레이트 이리듐 착체는 청색 빛을 방출하는 것으로 나타났다. 특히, A 고리가 알킬기로 치환된 트리아졸을 포함하고, B 고리가 불소 및 트리플루오로메탄으로부터 선택된 2개의 전자수용기로 탄소-금속 결합에 대해 메타 치환된 페닐 고리를 포함하는 화학식 I의 시클로메탈레이트 이리듐 착체는 짙은 청색의 빛을 방출하는 것으로 나타났다. 바람직하게, 본 발명의 착체는 0.30 미만, 바람직하게는 0.25 미만, 더 바람직하게는 0.15 내지 0.25의 CIE-y 좌표를 가진다.

[0106]

본 발명의 목적을 위해서, 청색 빛은 0.3>x>0.05 및 0.3>y>0.01의 CIE(국제조명기구) 좌표 및 430 내지 490nm의 파장을 갖는 빛을 포함하는 것으로 간주되고, 짙은 청색은 0.3>x>0.1 및 0.2>y>0.01의 CIE 좌표 및 430 내지 470nm의 파장을 갖는 빛을 포함하는 것으로 간주된다. CIE는 기본 청색을 435.8nm의 파장을 갖는 것으로 정의하며, PAL 텔레비전 시스템은 x=0.15, y=0.06의 CIE 좌표를 갖는 청색원을 사용한다.

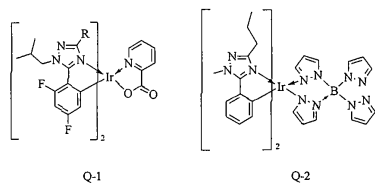
[0107] Firpic라고 상기 언급된 선행기술의 청색 인광 발광 이리듐 착체가 $x=0.16$, $y=0.26$ 의 CIE 좌표와 470nm의 파장에서 최대 방출을 갖는 연한 청색의 빛을 방출하는 예이다.

[0108] 하기 나타낸 시클로메탈레이트 착체 P-1은 도 1에 나타낸 광발광 스펙트럼을 갖는데, 450nm의 파장에서 최대 방출을 가지고, 428nm 및 490nm에서 추가의 피크가 있으며, CIE 좌표는 $x=0.15$, $y=0.09$ 이다. 이 시클로메탈레이트 착체의 광발광은 선행기술의 청색 인광 방출원인 Firpic와 비교하여 이동된 두드러진 청색인 것이 분명하다. 이 착체의 CIE 좌표는 선행기술의 청색 인광 시스템보다 짙은 청색이며, 그러므로 풀 칼라 디스플레이를 제조하는데 더 적합하다. 텐드론 치환된 착체 P-3은 $x=0.16$, $y=0.14$ 의 CIE 좌표를 나타낸다.



[0109]

[0110] 또한, 상기 설명된 청색 발광 이리듐 시클로메탈레이트 착체에 사용된 리간드와 이 착체의 발광 색을 이동시킨다고 알려진 추가의 리간드를 포함하는 이중리간드성 착체가 제조될 수 있다. 그러한 리간드의 예들은 피콜리네이트, 아세틸아세테이트, 테트라키스(1-피라졸릴)보레이트 및 니트릴과 같은 음이온 리간드를 포함한다. 상기 설명된 리간드와 청색을 이동시키는 코-리간드가 모두 편입된 시클로메탈레이트 이리듐 착체의 예들을 하기 화합물 Q-1에서 Q-2에 의해 나타낸다.

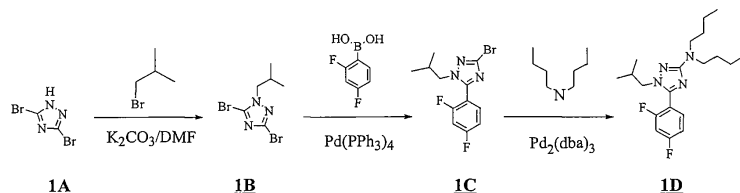


[0111]

[0112] 짙은 청색을 방출하는 시클로메탈레이트 착체를 얻기 위해서는, A 및 B 고리 상의 치환기가 이 고리들과 공jugate되지 않거나, 또는 A 또는 B 고리의 π -공jugate 시스템이 유의하게 확장되지 않는 것이 바람직하다. 시클로메탈레이트 착체에 어떤 그러한 확장된 공jugate이션의 도입은 방출을 적색으로 이동시키는 작용을 한다. 테트라키스(1-피라졸릴)보레이트 치환된 착체 Q-2는 $x=0.16$, $y=0.19$ 의 CIE 좌표를 갖는 짙은 청색 광발광 방출을 가진다.

[0113] 본 발명의 시클로메탈레이트 착체 및 본 발명의 시클로메탈레이트 착체의 리간드는 표준합성기술에 따라서 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 시클로메탈레이트 착체의 제조를 위한 전형적인 합성 계획을 하기 반응식 1에 나타낸다.

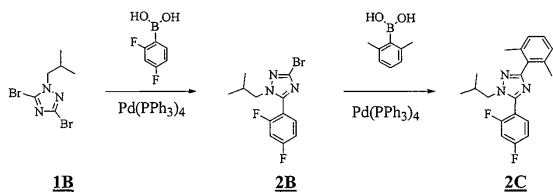
반응식 1



[0114]

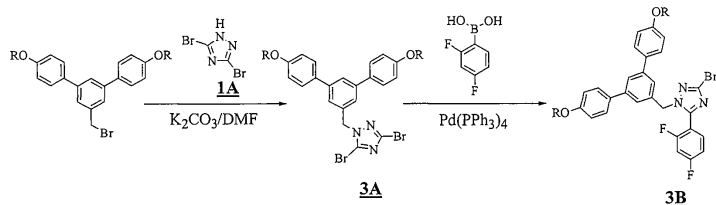
[0115] 상기 반응식 1에서, 2브롬화 트리아졸 1A가 염기의 존재하에 과량의 이소-부틸브로마이드와 반응되어 치환된 트리아졸 1B를 제공한다. 치환된 트리아졸 1B는 스즈키 커플링을 사용하여 페닐 치환 보론산과 더 반응되어 화합물 1C를 제공한다. 다음에, 화합물 1C는 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)($Pd_2(dba)_3$)의 존재하에 디프로필아민으로 더 치환되어 리간드 1D를 제공한다. 이 합성법은 광범위한 리간드의 제조를 허용한다. 이 합성법의 유연성은 텐드론 치환된 리간드를 포함하는 범위의 리간드를 제조하기 위한 하기 나타낸 반응식 2 및 3에 의해 강조된다.

반응식 2



[0116]

반응식 3

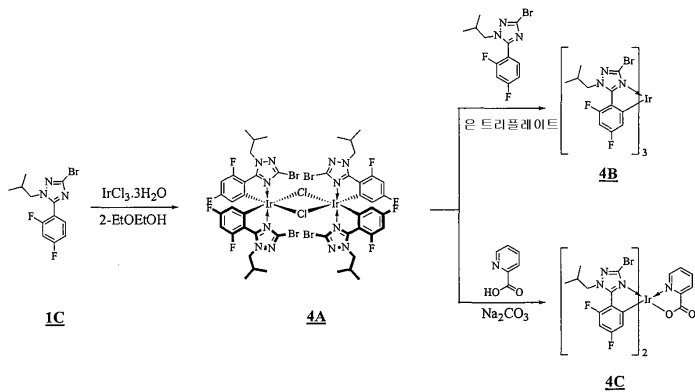


[0117]

[0118]

이 리간드들의 금속 착체는 표준합성기술에 의해, 특히 Inorganic Chemistry (1994), 33(3), 545-550에 설명된 대로 제조될 수 있다. 하기 반응식 4에 나타난 과정에서는 과량의 페닐트리아졸 리간드 1C가 양성자성 용매 중에서 염화이리듐과 반응된다. 다이머 착체 4A가 반응 혼합물로부터 분리되어 은 황산 트리플루오로메탄의 존재하에 페닐트리아졸 리간드 1C와 더 반응되어 시클로메탈레이트 이리듐 착체 4B가 얻어진다. 다른 식으로는, 다이머 착체 4A가 상이한 코-리간드와 반응되어 4C와 같은 이중리간드성 착체가 얻어질 수 있다.

반응식 4

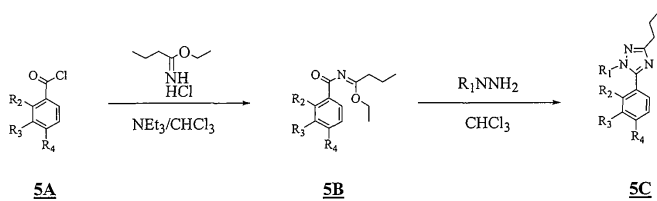


[0119]

[0120]

반응식 5는 트리아졸 고리를 포함하는 트리아졸 기반 리간드의 제조에 대한 또 다른 더 바람직한 접근법을 나타낸다.

반응식 5

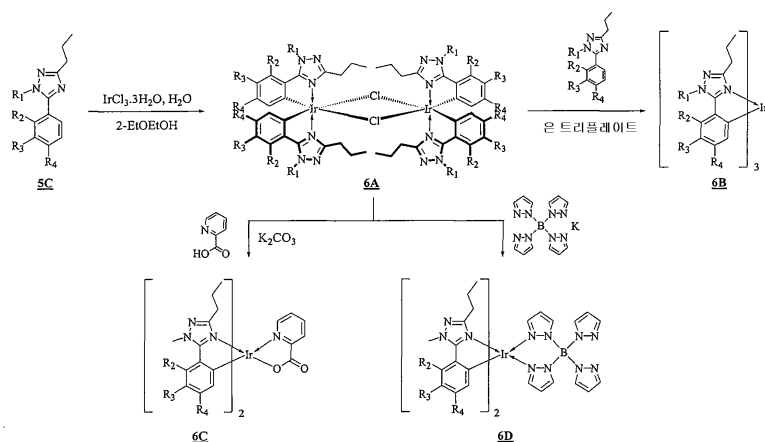


[0121]

[0122]

반응식 6은 시클로메탈레이트 이리듐 착체 6B 내지 6D에 대한 일반적인 합성 접근법을 예시한다.

반응식 6



[0123]

[0124]

본 발명의 시클로메탈레이트 착체가 텐드론을 포함하는 경우, 이들은 리간드와 금속의 착화 전에 리간드 위에서 치환될 수 있거나, 다르게는 시클로메탈레이트 코어가 먼저 형성되고 이 시클로메탈레이트 코어 위에서 텐드론이 치환될 수 있다.

[0125]

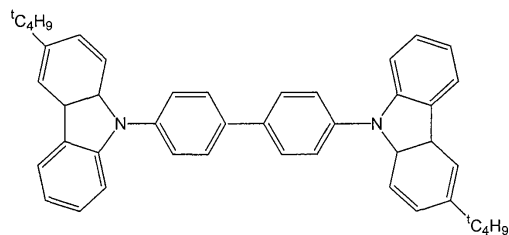
본 발명의 시클로메탈레이트 착체는 유기 광전자 장치에서 어떤 용도를 가진다. 유기 광전자 장치는 전자발광, 광발광, 형광 및 광전도성 유기 장치 및 유기 트랜지스터를 포함한다. 광전도성 유기 장치는 광전지장치, 포토다이오드 및 감광장치를 포함한다. 특히, 본 발명의 시클로메탈레이트 착체는 유기 발광 다이오드에서 어떤 용도를 가진다.

[0126]

유기 발광 다이오드는 기판 위에 놓인 하부 전극, 유기 발광물질의 층 또는 몇 개의 층 그리고 상부 전극을 포함하는 층상 구조를 포함한다. 장치의 전극을 가로질러 전압이 인가된 때, 반대쪽 전하 캐리어, 즉 전자 및 홀이 유기 발광물질로 주입된다. 전자와 홀은 유기 발광물질층에서 재결합하여 여기 상태(또는 여기자)를 형성하는데, 이것은 발광적으로(빛의 방출과 함께) 또는 비-발광적으로 퇴화될 수 있다. 형광 유기 광 방출원의 경우에 발광성 여기 상태는 싱글렛 여기자이고, 인광 유기 광 방출원의 경우에 발광성 여기 상태는 트리플렛 여기자이다. 본 발명의 시클로메탈레이트 착체는 인광 유기 광 방출원이며, 특히 이리듐 및 백금을 포함하는 본 발명의 시클로메탈레이트 착체는 매우 효과적인 인광 방출원을 형성한다.

[0127]

유기 인광 발광장치의 유기 발광층은 일반적으로 본 발명의 시클로메탈레이트 착체와 같은 유기 인광 방출원, 및 유기 호스트를 포함한다. 유기 호스트는 인광 방출원으로 전하를 수송하는 작용을 하며, 또한 트리플렛 공급원으로서도 작용하는데, 이로써 유기 호스트에 트리플렛 여기 상태가 형성되고, 그 후 빛이 방출됨에 따라 그들이 퇴화하는 경우 인광 방출원으로 전달된다. 인광 발광 시스템에서 사용된 선행 기술의 유기 호스트는 PVK로 알려진 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸, CBP로 알려진 4,4'-비스(카르바졸-9-일)비페닐, mCP로 알려진 N,N-디카르바졸릴-3,5-벤젠, Holmes 등(Appl.Phys.Lett., 83, no. 18, 2003, 3818)에 설명된 UGH1 및 UGH2로 각각 알려진 디페닐디(o-톨릴)실란 또는 p-비스(트리페닐실릴)벤젠, 및 TCTA로 알려진 (4,4',4''-트리스(카르바졸-9-일)트리페닐아민)을 포함하며, 이러한 호스트들은 Ikai 등(Appl.Phys.Lett., 79, no. 2, 2001, 156)에 설명된다. 한 특히 적합한 호스트 물질은 디(tert-부틸)CBP인데, 이것은 하기 구조를 가진다:



[0128]

[0129]

또한, 트리아릴아민, 특히 MTDATA로 알려진 트리스-4-(N-3-메틸페닐-N-페닐)페닐아민이 호스트 물질로 사용될 수 있다. 인광 방출원과 호스트가 모두 가용성인 경우, 이들은 스핀-코팅, 닥터 블레이드 코팅, 스크린 프린팅 또는 잉크-젯 프린팅과 같은 용액처리기술에 의해 블랜드로서 부착될 수 있다. 인광 방출원 및 호스트가 불용성이고 휘발성인 경우, 이들은 진공부착에 의해 부착될 수 있다. 바람직하게, 인광 방출원 및 호스트는

5 내지 50mol%의 인광 방출원, 바람직하게는 10 내지 30mol%의 인광 방출원을 포함하는 블렌드로 존재한다. 테트라아릴실란 호스트가 바람직하며, 테트라아릴실란 UGH1 및 UGH2가 특히 바람직하다. 테트라아릴실란과 같은 광대역 갭 호스트가 청색 빛을 방출하는 본 발명의 시클로메탈레이트 착체를 위한 호스트로서 특히 바람직하다.

[0130] 광 방출원 및 호스트를 개별적으로 포함하는 유기 인광 발광장치가 선행 기술에서 잘 공지되어 있다. 더욱 최근에는, 덴드리머 또는 폴리머 등의 단일 분자 내에 인광 방출원과 유기 호스트를 조합하는 것이 유리하다는 것이 밝혀졌으며, 그러한 시스템의 예들이 GB0206356.8에 개시된다. 그러한 시스템의 이점은 개선된 필름 안정성(상분리가 없음), 개선된 전기화학적 안정성, 개선된 장치제조능, 특히 개선된 용액처리성, 그리고 개선된 광 방출을 포함한다. 상기 논의된 대로, 본 발명의 시클로메탈레이트 착체에서는, 호스트 부분이 아릴 또는 헤테로아릴 고리 A 및/또는 B 위에 치환기로서 직접 도입되거나, A 및/또는 B 고리에 부착된 덴드론에 호스트 부분이 편입됨으로써 도입되거나, 또는 본 발명의 시클로메탈레이트 착체의 모노머와 호스트 부분이 편입된 코모노머를 포함하는 코폴리머를 형성함으로써 도입될 수 있다.

[0131] 본 발명의 발광 장치의 유기 발광층은 희석제 화합물을 더 포함할 수 있다. 특히, 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)가 본 발명의 시클로메탈레이트 착체 및 호스트 물질과 혼합될 수 있다. 이 선택적인 PMMA는 인광층에서 호스트 및 도판트 물질의 농도를 희석하여 고농도에서 일어날 수 있는 퀀칭 효과를 방지하기 위해서 사용된다. PMMA는 전하-수송 물질이 아니므로, 사용되는 양은 인광층에서 퀀칭을 최소화하고 양호한 전도성을 유지할 수 있는 양 사이에서 균형을 맞춘다. 인광층에서 PMMA의 바람직한 수준은 0 내지 90중량%, 더 바람직하게는 30 내지 80중량%, 더 바람직하게는 50 내지 80중량%, 가장 바람직하게는 50 내지 75중량%이다.

[0132] 양자 효율을 증가시키는데 더하여, PMMA는 또한 필름 형성을 개선하는데 기여할 수 있다.

[0133] 바람직하게, 발광 유기층은 5 내지 200nm, 더 바람직하게는 10 내지 60nm, 가장 바람직하게는 20 내지 50nm의 두께를 가진다. 또한, 인광 방출원과 호스트가 편입된 발광층은 홀-수송 물질을 포함할 수 있으며, 이것의 예들은 하기 논의된다.

[0134] 유기발광장치의 전극 중 하나인 애노드는 유기 발광물질의 층에 홀을 주입하는데 적합한 높은 일 함수 물질을 포함하는데, 이 물질은 전형적으로 4.3eV보다 큰 일 함수를 가지며, 인듐-주석 산화물(ITO), 산화주석, 알루미늄 또는 인듐 도핑된 산화아연, 마그네슘-인듐 산화물, 카드뮴 주석-산화물, 금, 은, 니켈, 팔라듐 및 백금을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 애노드 물질은 스퍼터링이나 증착에 의해 적합하게 부착된다. WO 02/093662에 나타난 대로, 애노드의 표면 위에, 특히 ITO 위에, 예를 들어 산화규소의 얇은 층의 편입은 유기 발광장치의 성능을 개선할 수 있다.

[0135] 나머지 한 전극인 캐소드는 유기 발광물질의 층에 전자를 주입하는데 적합한 낮은 일 함수 물질을 포함한다. 낮은 일 함수 물질은 전형적으로 3.5eV 미만의 일 함수를 가지며, Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Yb, Sm 및 Al을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 캐소드는 이러한 금속들의 합금이나 다른 금속들과 조합된 이러한 금속들의 합금, 예를 들어 합금 MgAg 및 LiAl을 포함할 수 있다. 바람직하게, 캐소드는 Ca/Al, Ba/Al 또는 LiAl/Al와 같이 복층을 포함한다. WO 97/ 42666에 개시된 것처럼, 이 장치는 캐소드와 방출층 사이에 유전물질층을 더 포함할 수 있다. 캐소드와 방출 물질 사이의 유전층으로서 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 불화물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 캐소드는 LiF/Al을 포함하는데, 여기서 LiF 층의 두께는 1 내지 10nm이고 Al 층의 두께는 10 내지 500nm이다. 캐소드 물질은 진공부착법에 의해 부착된다.

[0136] 이 장치로부터 발생하는 광 방출을 위해서, 캐소드나 애노드 또는 이 둘 모두는 투명하거나 반투명한 것이 바람직하다. 투명 애노드로 적합한 물질은 ITO 및 백금과 같은 금속의 얇은 층을 포함한다. 투명 캐소드로 적합한 물질은 유기 발광물질층 부근에 있는 전자주입물질의 얇은 층 및 전자주입물질층, 예를 들어 Ca/Au를 포함하는 캐소드 구조를 덮고 있는 투명한 전도성 물질의 보다 두꺼운 층을 포함한다. 캐소드와 애노드가 모두 투명하거나 반투명하지 않을 경우, 광 방출은 장치의 가장자리를 통해 발생한다.

[0137] 전하 주입 및 장치 효율을 개선하기 위해서 유기발광장치는 애노드와 캐소드 사이에 추가의 유기층을 포함할 수 있다. 특히, 홀-수송 물질층이 애노드 위에 놓일 수 있다. 홀-수송 물질은 장치를 통한 전하 전도를 증가시키는 작용을 한다. 본 분야에서 사용되는 바람직한 홀-수송 물질은 WO 98/05187에 개시된 폴리스티렌 술폰산 도핑 폴리에틸렌 디옥시티오펜(PEDOT:PSS)과 같은 전도성 유기 폴리머이다. 도핑된 폴리아닐린, TPD(N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민), NPD(4,4'-비스[N-나프틸]-N-페닐-아미노)비페닐) 및 MTDATA와 같은 다른 홀-수송 물질이 또한 사용될 수 있다. 시클로메탈레이트 착체와 조합하여 사용했을 때 특히 유리하다고 나타난 홀-수송층은 폴리머화된 디비

닐-TPD를 포함한다.

- [0138] 본 발명의 시클로메탈레이트 착체는 홀-수송 부분을 포함할 수 있다. 시클로메탈레이트 착체에 홀-수송 기능이 편입되는 것의 이점은 개선된 필름 안정성 및 개선된 제조능을 포함한다. 홀-수송기는 리간드 상에 치환기로서 직접, 예를 들어 덴드론으로서 시클로메탈레이트 착체에 편입될 수 있거나, 또는 본 발명의 시클로메탈레이트 착체를 포함하는 코폴리머에 코모노머로서 존재함으로써 편입될 수 있다. 또한, 본 발명의 시클로메탈레이트 착체는 전자-수송 부분을 포함할 수 있다.
- [0139] 전자-수송/홀-차단 물질의 층은 발광물질층과 캐소드 사이에 위치될 수 있으며, 이것은 장치 효율을 개선한다는 것이 밝혀졌다. 전자-수송/홀-차단층으로 적합한 물질은 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP), 1,3,5-트리스(2-N-페닐벤즈이미다졸릴)벤젠(TPBI) 및 2-비페닐-5(4'-t-부틸페닐)옥사디아졸(PBD)를 포함한다. 발광층과 캐소드 사이에 전자-수송/홀-차단층의 제공은 장치 효율 및 수명 면에서 모두 장치의 성능을 상당히 개선하는 것으로 밝혀졌다.
- [0140] 유기 광전자 장치의 기관은 장치에 기계적 안정성을 제공해야 하며, 외부환경으로부터 장치를 밀봉하기 위한 배리어로서 작용해야 한다. 기관을 통해서 빛이 장치로 들어가거나 나가는 것이 바람직한 경우, 기관은 투명하거나 반투명해야 한다. 우리가 그것의 우수한 배리어 특성 및 투명성 때문에 기관으로서 널리 사용된다. 다른 적합한 기관은 WO 02/23579에 개시된 세라믹류와 아크릴 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 및 환상 올레핀 수지와 같은 플라스틱류를 포함한다. 플라스틱 기관은 그들이 불투과성을 계속 유지하도록 확실히 하기 위해서 배리어 코팅이 필요할 수 있다. 기관은 EP 0 949 850에 개시된 유리와 플라스틱 복합재와 같은 복합재 재료를 포함할 수 있다.
- [0141] 환경보호를 제공하기 위해서 장치는 캡슐화된다. 캡슐화는 저온 유리질 물질로 기관에 결합된 유리인 유리 시트의 형태를 취할 수 있다. 유리 시트를 사용하여 장치를 캡슐화하는 것을 피하기 위해서 패시베이션 물질층이 장치 위에 부착될 수 있다. 그러한 배리어층은 폴리머와 세라믹 필름이 교대로 있는 층상 구조를 포함하며, WO 00/36665 및 US 5,686,360에 개시된 대로 PECVD에 의해 부착될 수 있다. 다르게는, 장치는 금속제 캔 안에 넣어짐으로써 캡슐화될 수 있다.
- [0142] 본 발명의 인광 발광 시클로메탈레이트 착체에 대한 바람직한 장치 구조들을 하기 것들을 포함한다:
- [0143] 유리/ITO/PEDOT:PSS/CBP:방출원/TPBI/LiF/Al
- [0144] 유리/ITO/폴리(비닐-TPD)/CBP:방출원/TPBI/LiF/Al
- [0145] 유리/ITO/SiO/PEDOT:PSS/CBP:방출원/TPBI/LiF/Al
- [0146] 유리/ITO/SiO/폴리(비닐-TPD)/CBP:방출원/TPBI/LiF/Al
- [0147] 유리/ITO/PEDOT:PSS/PVK:방출원/TPBI/LiF/Al
- [0148] 유리/ITO/폴리(비닐-TPD)/PVK:방출원/TPBI/LiF/Al
- [0149] 유리/ITO/SiO/PEDOT:PSS/PVK:방출원/TPBI/LiF/Al
- [0150] 유리/ITO/SiO/폴리(비닐-TPD)/PVK:방출원/TPBI/LiF/Al
- [0151] 인광 방출원이 청색 빛을 방출하는 본 발명에 따른 시클로메탈레이트 착체를 포함하는 경우, 테트라아릴실란과 같은 광대역 갭 호스트 물질이 사용되는 것이 바람직하다.
- [0152] 가장 바람직한 구체예에서, 인광 방출원 및 호스트는 덴드리머 또는 폴리머 등의 소분자일 수 있는 분자 내에서 조합된다.
- [0153] 유리/ITO/PEDOT:PSS/조합된 호스트-방출원/TPBI/LiF/Al
- [0154] 유리/ITO/폴리(비닐-TPD)/조합된 호스트-방출원/TPBI/LiF/Al
- [0155] 유리/ITO/SiO/PEDOT:PSS/조합된 호스트-방출원/TPBI/LiF/Al
- [0156] 유리/ITO/SiO/폴리(비닐-TPD)/조합된 호스트-방출원/TPBI/LiF/Al
- [0157] 유기 광전자 장치는 본 분야의 업자에게 공지된 어떤 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 기관은 유리 시트를 포함할 것이며, 이 위에 ITO와 같은 애노드 물질층이 스퍼터링에 의해 부착될 수 있다. 필요하다하면 ITO나 다른 애노드 물질은 부착 동안 인쇄와 같은 더하는 방법을 사용하거나, 또는 부착 후에 포토리

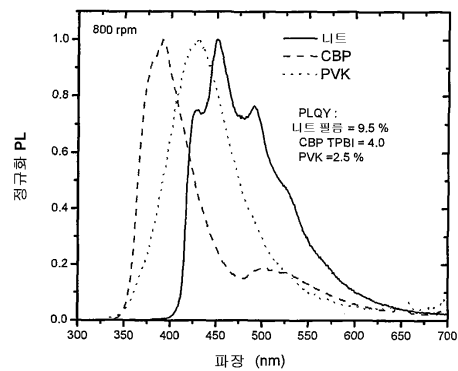
소그래피와 같은 감하는 방법을 사용하여 패턴화될 수 있다. 장치의 유기층은 증착에 의해 부착될 수 있는데, 이것은 저분자량 유기 광전자물질의 부착에 특히 적합한 방법이다.

[0158] 유기 광전자물질이 가용성인 경우, 그들은 용액처리기술에 의해 유리하게 부착될 수 있다. 용액처리기술은 스크린 프린팅 및 잉크-젯 프린팅과 같은 선택적 부착 방법 및 스핀 코팅 및 닥터 블레이드 코팅과 같은 비-선택적 방법을 포함한다. 호스트 부분이 편입된 본 발명의 시클로메탈레이트 착체는, 그러한 물질은 블렌드 형태로 존재하지 않으며, 따라서 부착시 상이 분리되지 않기 때문에 용액처리에 특히 적합하다.

[0159] 캐소드 및 어떤 추가의 유전층 또는 전자-수송/홀-차단층이 증착을 사용하여 부착될 수 있다. 전하 주입을 개선하거나 장치의 패턴화를 용이하게 하는데 적합하다면 보조층 및 특징들이 유기 광전자 장치에 포함될 수 있다.

도면

도면1



专利名称(译)	标题：有机磷和有机光电子器件		
公开(公告)号	KR101179480B1	公开(公告)日	2012-09-07
申请号	KR1020057021378	申请日	2004-05-17
[标]申请(专利权)人(译)	ISIS创新有限公司 Isis科技创新有限公司 圣安德鲁斯大学 多大学的大衣来了大学《圣安德鲁斯		
申请(专利权)人(译)	Isis科技创新有限公司 法院大学圣安德鲁斯大学		
当前申请(专利权)人(译)	牛津大学创新有限公司的大学 法院大学圣安德鲁斯大学		
[标]发明人	BURN PAUL LESLIE 번폴레슬리 SAMUEL IFOR DAVID WILLIAM 사무엘이포데이비드윌리엄 LO SHIH CHUN 로시이춘		
发明人	번폴레슬리 사무엘이포데이비드윌리엄 로시이 춘		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/30 H05B33/14 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H05B33/14 C07F15/0033 C09K11/06 H01L51/0037 H01L51/0062 H01L51/0085 H01L51/5016 Y10S428/917		
代理人(译)	Jeongsamyoung		
优先权	2003011234 2003-05-16 GB		
其他公开文献	KR1020060018218A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种包含式(I)结构的环金属化合物(式I)其中M是d-区过渡金属; B是5-或6-元芳基或杂芳基环, 其任选地被取代并任选地与一个或多个其他芳基或杂芳基环稠合; A是含有至少三个氮原子的5-或6-元杂芳基环; R₁是除氢以外的基团; n为0或1以上的整数; A和B任选地通过一个或多个共价键稠合或连接。 本发明还提供了这种配合物在光电器件, 特别是有机发光器件中的用途。

