

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0042243

(43) 공개일자

2006년05월12일

(21) 출원번호 10-2005-0015863

(22) 출원일자 2005년02월25일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00321295 2004년11월04일 일본(JP)

(71) 출원인 후지 사진 필름 가부시기가이샤  
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마210반지(72) 발명자 소또야마, 와타루  
일본 211-8588 가나가와켄 가와사키시 나카하라꾸 가미고다나카 4초  
메 1-1 후지쓰 가부시끼가이샤 내  
사또, 다스꾸  
일본 211-8588 가나가와켄 가와사키시 나카하라꾸 가미고다나카 4초  
메 1-1 후지쓰 가부시끼가이샤 내  
사와따리, 노리오  
일본 211-8588 가나가와켄 가와사키시 나카하라꾸 가미고다나카 4초  
메 1-1 후지쓰 가부시끼가이샤 내(74) 대리인 장수길  
주성민

심사청구 : 있음

(54) 유기 금속 착체, 발광성 고체, 유기 전기발광 소자 및 유기전기발광 디스플레이

## 요약

본 발명은 인광 발광을 나타내는 유기 금속 착체를 사용하여 발광 효율, 열적·전기적 안정성이 우수하고, 구동 수명이 긴 유기 전기발광(EL) 소자 등을 제공한다. 본 발명은, 금속 원자, 이 금속 원자에 대해 질소 원자 2개 및 탄소 원자 1개를 개재하여 삼좌로 결합되고, 이 질소 원자 2개 사이에 상기 탄소 원자가 위치하는 삼좌 배위자, 및 상기 금속 원자에 대해 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 일좌로 결합되고, 또한 상기 금속 원자에 대해 파라 위치를 제외한 위치에 치환기를 갖는 환구조를 포함하는 일좌 배위자 또는 할로젠 원자가 치환된 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 금속 착체를 함유하는 유기 EL 소자를 제공한다.

## 대표도

도 1

## 색인어

인광 발광, 유기 금속 착체, 유기 EL 소자, 배위자, 발광 효율

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 유기 전기발광(EL) 소자에 있어서의 층 구성의 일례를 도시한 개략 설명도.

도 2는 색변환층을 갖는 유기 EL 디스플레이 구조의 일례를 도시한 개략 설명도.

도 3은 색변환층을 갖는 유기 EL 디스플레이 구조의 일례를 도시한 개략 설명도.

도 4는 색변환층을 갖는 유기 EL 디스플레이 구조의 일례를 도시한 개략 설명도.

도 5는 수동(passive) 매트릭스 방식의 유기 EL 디스플레이(수동 매트릭스 패널) 구조의 일례를 도시한 개략 설명도.

도 6은 도 5에 도시한 수동 매트릭스 방식의 유기 EL 디스플레이(수동 매트릭스 패널)에 있어서의 회로를 도시한 개략 설명도.

도 7은 능동(active) 매트릭스 방식의 유기 EL 디스플레이(능동 매트릭스 패널) 구조의 일례를 도시한 개략 설명도.

도 8은 도 7에 도시한 능동 매트릭스 방식의 유기 EL 디스플레이(능동 매트릭스 패널)에 있어서의 회로를 도시한 개략 설명도.

도 9는 인광 양자 수율을 산출하기 위한 실험의 개요를 설명하기 위한 개략도.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10 : 유기 EL 소자

12 : 유리 기판

14 : 정극

16 : 정공(positive hole) 수송층

18 : 발광층

20 : 전자 수송층

22 : 부극

24 : 유기 박막층

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 인광 발광을 나타내고, 유기 전기발광 (EL) 소자, 조명 장치 등에 있어서의 발광 재료나 색변환 재료 등으로서 적합한 유기 금속 착체 및 발광성 고체, 상기 유기 금속 착체 또는 발광성 고체를 사용한 유기 EL 소자, 및 상기 유기 EL 소자를 사용한 유기 EL 디스플레이에 관한 것이다.

유기 EL 소자는 단층 또는 복수층의 얇은 유기물층이 부극과 정극 사이에 개재된 구조를 갖고, 상기 유기물층에 대해 상기 정극으로부터 정공을, 상기 부극으로부터 전자를 각각 주입하고, 상기 정공과 상기 전자가 상기 유기물층으로 재결합할 때의 재결합 에너지에 의해 상기 유기물층 중의 발광 재료의 발광 중심을 여기시키고, 이 발광 재료가 여기 상태에서 기저 상태로 탈활성화될 때 방출되는 광을 이용한 광학 소자이다. 이 유기 EL 소자는 자발광, 고속 응답 등의 특징을 갖고, 시인성(視認性)이 양호하고, 조박형, 경량이고, 고속 응답성, 동화(動畵) 표시성이 우수하다는 점에서 풀 컬러(full-color) 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이로의 적용이 기대되고 있다. 특히, 정공 수송성 유기 박막(정공 수송층)과 전자 수송성 유기 박막(전자 수송층)을 적층한 2층형(적층형)의 유기 EL 소자가 보고된 이래(문헌 [C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Applied Physics Letters vol.51, 913 (1987)] 참조), 이 유기 EL 소자는 10V 이하의 저전압으로 발광 가능한 대면적 발광 소자로서 주목받고 있다.

상기 유기 EL 소자에 있어서는, 발광 효율을 향상시키는 관점에서 주재료인 형광 발광성을 갖는 호스트(host) 재료에 대해 형광 발광성이 높은 색소 분자를 게스트(guest) 재료로서 소량 도핑시켜 높은 발광 효율을 나타내는 발광층을 형성하는 것이 제안되어 있다(문헌 [C. W. Tang and S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, Journal of Applied Physics vol.65, 3610 (1989)] 참조).

또한, 최근에는 상기 형광 발광성 재료 대신에, 분자의 여기 삼중항 상태에서부터의 발광을 이용하는 인광 발광성 재료를 유기 EL 소자의 발광 재료로 사용함으로써, 상기 유기 EL 소자의 발광 효율을 높일 수 있음이 나타나서 주목을 받고 있다(문헌 [M. A. Baldo, et al., Nature vol.395, 151 (1998), M. A. Baldo, et al., Applied Physics Letters vol.75, 4 (1999)] 참조). 유기물로부터의 발광은 발광을 일으키는 여기 상태의 성질에 따라 형광과 인광으로 분류된다. 지금까지 일반적인 유기물은 실온에서는 인광을 발하지 않는다는 이유로 유기 EL 소자에는 형광 발광성 재료가 이용되어 왔다. EL 발광 메커니즘으로부터, 인광 발광 상태는 형광 발광 상태의 4배의 확률로 생성될 것이 예상되기 때문에, 발광 재료로서 실온에서 인광 발광을 일으키는 중금속 착체의 적용이 EL 소자의 고효율화 수단으로서 최근 주목받고 있다. 그러나, 인광 발광성 재료의 경우, 실온에서 강한 인광을 발하는 재료가 매우 적어서 재료의 선택폭이 좁다는 문제가 있다.

실온에서 인광을 발하는 유기 금속 착체를 사용한 유기 EL 소자의 공지에로서는, 백금 원소와 질소 원자에 의한 배위 결합 2개와 백금 원소와 탄소 원자의 직접 결합 1개로 이루어지고, 상기 배위 결합에 관여하는 2개의 질소 원자가 인접하여 배치된  $N^N^C$ 형 삼좌 배위자를 갖는 금속 착체를 일례로서 들 수 있다(일본 특허 공개 제2002-363552호 공보 참조).

그러나, 이 금속 착체는 실온에서의 인광 발광 효율이 충분치 못하고, 이 금속 착체를 사용한 유기 EL 소자의 경우 발광 효율이 낮다는 문제가 있다. 한편, 백금 원소와 질소 원자에 의한 배위 결합 2개와 백금 원소와 탄소 원자의 직접 결합 1개로 이루어지고, 상기 배위 결합에 관여하는 2개의 질소 원자 사이에 탄소 원자가 배치된  $N^C^N$ 형 삼좌 배위자와 백금에 결합된 Cl 원자를 포함하는 백금 착체가, 액체중에서 상기  $N^N^C$ 형 백금 착체보다 높은 효율로 인광을 발한다는 것이 보고되어 있다(문헌 [J. A. G. Williams et al., Inorganic Chemistry. Vol.42, 8609-8611 (2003)] 참조). 그러나, 이 금속 착체를 사용한 유기 EL 소자의 경우 구동 수명이 짧은 문제가 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 종래에 있어서의 문제를 해결하고, 이하의 목적을 달성하는 것을 과제로 한다. 본 발명은 고휘도 및 긴 수명의 인광 발광을 나타내고, 유기 EL 소자나 조명 장치 등에 있어서의 발광 재료나 색변환 재료 등으로서 적합한 유기 금속 착체 및 발광성 고체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 상기 유기 금속 착체 또는 발광성 고체를 사용하여 발광 효율, 열적·전기적 안정성이 우수하고, 구동 수명이 매우 긴 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 상기 유기 EL 소자를 사용하여 고성능이고 평균 구동 전류를 발광 화소에 무관하게 일정하게 할 수 있고, 발광 면적을 변경하지 않고 색 밸런스가 양호한 풀 컬러 표시 등에 적합하고, 구동 수명이 매우 긴 유기 EL 디스플레이를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 과제를 해결하기 위해 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 이하의 지견을 수득하였다. 즉, 금속 원자, 및 이 금속 원자에 배위 결합된 질소 원자 2개 및 탄소 원자 1개를 가지며, 상기 2개의 질소 원자 사이에 상기 탄소 원자가 배치된  $N^C^N$ 형 삼좌 배위자, 상기 금속 원자에 대해 결합된 위치로부터 가장 떨어진 위치를 제외한 위치에 치환기를 갖는 환구조를 포함하는 일좌 배위자 또는 할로젠 원자가 치환된 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 포함하는 유기 금속 착체는, 고휘도 및 긴 수명의 인광 발광을 나타내고, 유기 EL 소자에 적합한 양호한 승화성을 나타내고, 또한 진공 증착에 의해 양호한 순수(neat) 막, 도핑된(doped) 막 등을 형성할 수 있고, 유기 EL 소자나 조명 장치 등에 있어서의 발광 재료 등으로서 적합하

며, 상기 유기 금속 착체를 포함하는 발광성 고체, 상기 유기 금속 착체를 사용한 유기 EL 소자 및 유기 EL 디스플레이는 발광 효율, 열적·전기적 안정성 등이 우수하고, 구동 수명이 매우 길고, 고성능이라는 지견이다. 본 발명은 본 발명자들에 의한 상기 지견에 기초한 것으로서, 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은 다음과 같다.

본 발명의 유기 금속 착체는, (1) 금속 원자, (2) 이 금속 원자에 대해 질소 원자 2개 및 탄소 원자 1개를 개재하여 삼좌로 결합되고, 이 질소 원자 2개 사이에 상기 탄소 원자가 위치하는 삼좌 배위자, 및 (3) 상기 금속 원자에 대해 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 일좌로 결합되고, 또한 상기 금속 원자에 대해 결합된 위치로부터 가장 떨어진 위치를 제외한 위치에 치환기를 갖는 환구조를 포함하거나 할로겐 원자가 치환된 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 갖는 것을 특징으로 한다.

유기물로부터의 발광은 발광을 일으키는 여기 상태의 성질에 따라 형광과 인광으로 분류되는데, 종래 유기물은 일반적으로 인광을 일으키지 않는다는 이유에서 유기 EL 소자나 조명 장치 등에 있어서의 발광 재료나 색변환 재료 등으로서 형광 발광 재료가 이용되어 왔다. 그러나, EL 발광 메커니즘으로부터, 형광 발광 상태의 4배의 확률로 인광 발광 상태가 생성될 것으로 예상되기 때문에, 발광 재료로서 실온에서 인광 발광을 일으키는 금속 착체의 적용이 EL 소자의 고효율화에 유효하여 최근 주목받게 되었다. 본 발명의 상기 유기 금속 착체로부터는 고휘도 및 긴 수명의 상기 인광 발광이 강하게 일어나기 때문에, 형광 발광 재료를 사용한 EL 소자의 내부 양자 효율이 최대 25 %임에 비해 이론상 최대 100 %라는 높은 발광 효율이 달성 가능하다. 따라서, 고휘도 및 긴 수명의 상기 인광 발광을 나타내는 상기 유기 금속 착체는 유기 EL 소자 등에 있어서의 발광 재료 등으로서 적합하다. 본 발명의 유기 금속 착체에 있어서는 특정의 상기 삼좌 배위자( $N^2C^1N$ 형) 또는 상기 일좌 배위자에 있어서의 골격 구조, 치환기 등의 종류나 수 등을 변경함으로써 발광색을 변경할 수 있다.

본 발명의 발광성 고체는 본 발명의 상기 유기 금속 착체를 함유한다. 본 발명의 유기 금속 착체를 함유하는 본 발명의 발광성 고체는 구동 수명이 매우 길고, 발광 효율 등이 우수하여, 조명 장치, 디스플레이 장치 등에 적합하게 사용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 정극 및 부극 사이에 유기 박막층을 가지며, 이 유기 박막층이 상기 유기 금속 착체를 함유한다. 본 발명의 유기 금속 착체를 함유하는 본 발명의 유기 EL 소자는 구동 수명이 매우 길고, 발광 효율 등이 우수하여, 조명 장치, 디스플레이 장치 등에 적합하게 사용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 디스플레이는 본 발명의 상기 유기 EL 소자를 사용하여 이루어진다. 본 발명의 유기 EL 소자를 사용한 본 발명의 상기 유기 EL 디스플레이는 구동 수명이 매우 길고, 발광 효율 등이 우수하다.

#### <유기 금속 착체 및 발광성 고체>

본 발명의 유기 금속 착체는 금속 원자, 이 금속 원자에 대해 삼좌로 결합되는 특정 삼좌 배위자, 및 상기 금속 원자에 대해 일좌로 결합되는 특정 일좌 배위자를 갖는다.

본 발명의 발광성 고체는 본 발명의 상기 유기 금속 착체를 포함하며, 추가로 목적에 따라 적절히 선택된 기타 성분을 포함한다. 상기 발광성 고체의 태양은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 결정, 박막 등을 들 수 있다. 이 발광성 고체에 있어서의 상기 유기 금속 착체의 함유량은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 통상 0.1 내지 50 질량%이고, 바람직하게는 0.5 내지 20 질량%에서 고효율이고 긴 수명의 발광을 얻을 수 있다.

#### -금속 원자-

상기 금속 원자는 상기 유기 금속 착체에 있어서의 중심 금속으로서 작용하고, 이 금속 원자는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt 등을 들 수 있다. 이들은 상기 유기 금속 착체 1 분자중에 1개 포함되고, 2 분자 이상의 상기 유기 금속 착체에 있어서의 각 금속 원자는 1종 단독일 수 있고, 2종 이상일 수 있다. 상기 금속 원자 중에서도 Pt가 특히 바람직하다(이 경우, 상기 유기 금속 착체는 백금 착체이다).

#### -삼좌 배위자-

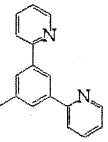
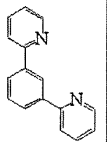
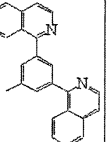
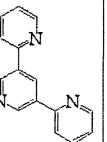
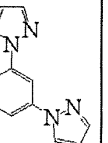
상기 삼좌 배위자로서는 상기 금속 원자에 대해 질소 원자 2개 및 탄소 원자를 통해 삼좌로 결합되고, 상기 2개의 질소 원자 사이에 상기 탄소 원자가 위치하는 것( $N^2C^1N$ 형)이면 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 상기 질소 원자 2개 및 상기 탄소 원자인 3개의 원자가 각각 별도로 환구조의 일부인 것들이 바람직하고, 상기 질소 원자 2개를 각각 제1 질소 원자, 제2 질소 원자라고 하였을 때, 상기 제1 질소 원자를 포함하는 제1 질소 함유 환구조의 상

기 제1 질소 원자에 인접하는 제1 질소 인접 원자가 상기 탄소 원자를 포함하는 탄소 함유 환구조의 상기 탄소 원자에 인접하는 제1 탄소 인접 원자에 결합되고, 상기 제2 질소 원자를 포함하는 제2 질소 함유 환구조의 상기 제2 질소 원자에 인접하는 제2 질소 인접 원자가 상기 탄소 원자를 포함하는 탄소 함유 환구조의 상기 탄소 원자에 인접하는 제2 탄소 인접 원자에 결합한 것들이 더욱 바람직하고, 상기 제1 탄소 인접 원자 및 상기 제2 탄소 인접 원자가 모두 탄소 원자인 것들이 특히 바람직하다.

또한, 상기 제1 질소 함유 환구조, 상기 제2 질소 함유 환구조 및 상기 탄소 함유 환구조는 서로 동일하거나 상이할 수 있는데, 상기 제1 질소 함유 환구조 및 상기 제2 질소 함유 환구조가 서로 동일한 것이 바람직하다.

상기 삼좌 배위자의 바람직한 구체예로서는 하기 표 1에 나타난 구조로 표시되는 것을 들 수 있다.

[표 1]

N <sup>+</sup> C <sup>-</sup> N 배위자	dpt	dpb	diqt	tp	dpzb
구조					

또한, 표 1 중 「dpt」로 나타난 구조에 있어서는, 2개의 피리딘 환구조가 각각 상기 제1 질소 함유 환구조, 상기 제2 질소 함유 환구조이고, 이 2개의 피리딘 환구조 사이에 위치하는 톨루엔 환구조가 상기 탄소 함유 환구조에 해당한다. 또한, 2개의 상기 피리딘 환구조에 있어서, 이 피리딘 환구조의 질소 원자에 인접하여 위치하고 또한 상기 톨루엔 환구조에 결합된 탄소 원자가 상기 제1 질소 인접 원자, 상기 제2 질소 인접 원자이다. 또한, 상기 톨루엔 환구조에 있어서, 상기 피리딘 환구조의 상기 제1 질소 인접 원자(탄소 원자)에 결합된 탄소 원자 및 상기 피리딘 환구조의 상기 제2 질소 인접 원자(탄소 원자)에 결합된 탄소 원자가 각각 상기 제1 탄소 인접 원자, 상기 제2 탄소 인접 원자에 해당한다. 「dpt」로 나타난 구조에 있어서는, 2개의 상기 피리딘 환구조의 질소 원자 2개와 이 질소 원자 2개 사이에 위치하고 또한 상기 톨루엔 환구조의 상기 제1 탄소 인접 원자(탄소 원자) 및 상기 제2 탄소 인접 원자(탄소 원자) 사이에 위치하는 탄소 원자인 3개의 원자가 상기 금속 원자에 대해 삼좌로 결합한다.

「dpb」로 나타난 구조에 있어서는, 2개의 피리딘 환구조가 각각 상기 제1 질소 함유 환구조, 상기 제2 질소 함유 환구조이고, 이 2개의 피리딘 환구조 사이에 위치하는 벤젠 환구조가 상기 탄소 함유 환구조에 해당한다. 또한, 2개의 상기 피리딘 환구조에 있어서, 이 피리딘 환구조의 질소 원자에 인접하여 위치하고 또한 상기 벤젠 환구조에 결합된 탄소 원자가 상기 제1 질소 인접 원자, 상기 제2 질소 인접 원자이다. 또한, 상기 벤젠 환구조에 있어서, 상기 피리딘 환구조의 상기 제1 질소 인접 원자(탄소 원자)에 결합된 탄소 원자 및 상기 피리딘 환구조의 상기 제2 질소 인접 원자(탄소 원자)에 결합된 탄소 원자가 각각 상기 제1 탄소 인접 원자, 상기 제2 탄소 인접 원자에 해당한다. 「dpb」로 나타난 구조에 있어서는, 2개의 상기 피리딘 환구조의 질소 원자 2개와 이 질소 원자 2개 사이에 위치하고 또한 상기 벤젠 환구조의 상기 제1 탄소 인접 원자(탄소 원자) 및 상기 제2 탄소 인접 원자(탄소 원자) 사이에 위치하는 탄소 원자인 3개의 원자가 상기 금속 원자에 대해 삼좌로 결합한다.

「diqt」로 나타난 구조에 있어서는, 2개의 이소퀴놀린 환구조가 각각 상기 제1 질소 함유 환구조, 상기 제2 질소 함유 환구조이고, 이 2개의 이소퀴놀린 환구조 사이에 위치하는 톨루엔 환구조가 상기 탄소 함유 환구조에 해당한다. 또한, 2개의 상기 이소퀴놀린 환구조에 있어서, 이 이소퀴놀린 환구조의 질소 원자에 인접하여 위치하고 또한 상기 톨루엔 환구조에 결합된 탄소 원자가 상기 제1 질소 인접 원자, 상기 제2 질소 인접 원자이다. 또한, 상기 톨루엔 환구조에 있어서, 상기 이소퀴놀린 환구조의 상기 제1 질소 인접 원자(탄소 원자)에 결합된 탄소 원자 및 상기 이소퀴놀린 환구조의 상기 제2 질소 인접 원자(탄소 원자)에 결합된 탄소 원자가 각각 상기 제1 탄소 인접 원자, 상기 제2 탄소 인접 원자에 해당한다. 「diqt」로 나타난 구조에 있어서는, 2개의 상기 이소퀴놀린 환구조의 질소 원자 2개와 이 질소 원자 2개 사이에 위치하고 또한 상기 톨루엔 환구조의 상기 제1 탄소 인접 원자(탄소 원자) 및 상기 제2 탄소 인접 원자(탄소 원자) 사이에 위치하는 탄소 원자인 3개의 원자가 상기 금속 원자에 대해 삼좌로 결합한다.

「tp」로 나타난 구조에 있어서는, 3개의 피리딘 환구조 중 양단에 위치하는 2개가 각각 상기 제1 질소 함유 환구조, 상기 제2 질소 함유 환구조이고, 이 2개의 피리딘 환구조 사이에 위치하는 피리딘 환구조가 상기 탄소 함유 환구조에 해당한다.

또한, 양단에 위치하는 2개의 상기 피리딘 환구조에 있어서, 이 피리딘 환구조의 질소 원자에 인접하여 위치하고 또한 중앙에 위치하는 상기 피리딘 환구조에 결합된 탄소 원자가 상기 제1 질소 인접 원자, 상기 제2 질소 인접 원자이다. 또한, 중앙에 위치하는 상기 피리딘 환구조의 상기 제1 질소 인접 원자(탄소 원자)에 결합된 탄소 원자 및 상기 제2 질소 인접 원자(탄소 원자)에 결합된 탄소 원자가 각각 상기 제1 탄소 인접 원자, 상기 제2 탄소 인접 원자에 해당한다. 「tp」로 나타낸 구조에 있어서는, 2개의 상기 피리딘 환구조의 질소 원자 2개와 이 질소 원자 2개 사이에 위치하고 또한 상기 피리딘 환구조의 상기 제1 탄소 인접 원자(탄소 원자) 및 상기 제2 탄소 인접 원자(탄소 원자) 사이에 위치하는 탄소 원자인 3개의 원자가 상기 금속 원자에 대해 삼좌로 결합한다.

「dpzb」로 나타낸 구조에 있어서는, 2개의 (N-피라졸릴) 환구조가 각각 상기 제1 질소 함유 환구조, 상기 제2 질소 함유 환구조이고, 이 2개의 (N-피라졸릴) 환구조 사이에 위치하는 벤젠 환구조가 상기 탄소 함유 환구조에 해당한다. 또한, 2개의 상기 (N-피라졸릴) 환구조에 있어서, 이 (N-피라졸릴) 환구조의 질소 원자에 인접하여 위치하고 또한 상기 벤젠 환구조에 결합한 질소 원자가 상기 제1 질소 인접 원자, 상기 제2 질소 인접 원자이다. 또한, 상기 벤젠 환구조에 있어서, 상기 제1 질소 인접 원자(질소 원자)에 결합된 탄소 원자 및 상기 제2 질소 인접 원자(질소 원자)에 결합된 탄소 원자가 각각 상기 제1 탄소 인접 원자, 상기 제2 탄소 인접 원자에 해당한다. 「dpzb」로 나타낸 구조에 있어서는, 2개의 상기 (N-피라졸릴) 환구조의 상기 벤젠 환구조와 결합되지 않은 질소 원자 2개와 이 질소 원자 2개 사이에 위치하고 또한 상기 벤젠 환구조의 상기 제1 탄소 인접 원자(탄소 원자) 및 상기 제2 탄소 인접 원자(탄소 원자) 사이에 위치하는 탄소 원자인 3개의 원자가 상기 금속 원자에 대해 삼좌로 결합한다.

#### -일좌 배위좌-

상기 일좌 배위자로서는, 예컨대 상기 금속 원자에 대해 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 일좌로 결합되고, 상기 금속 원자에 대해 결합된 위치로부터 가장 떨어진 위치를 제외한 위치에 치환기를 갖는 환구조를 포함하는 일좌 배위자(제1 형태), 상기 금속 원자에 대해 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 일좌로 결합되고, 할로젠 원자가 치환된 환구조를 포함하는 일좌 배위자(제2 형태) 등을 바람직하게 들 수 있다.

상기 제1 형태의 일좌 배위자의 경우, 상기 치환기는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 알킬기, 아릴기 등을 바람직하게 들 수 있다.

상기 알킬기로서는, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 메틸기가 바람직하다.







상기 아릴기로서는, 예컨대 페닐기, 톨루일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 페닐기가 바람직하다.

상기 제1 형태의 일좌 배위자의 경우, 상기 환구조는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 육원환, 오원환 등을 들 수 있고, 이들은 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. 상기 환구조가 육원환인 경우, 상기 일좌 배위자로서는, 예컨대 상기 금속 원자에 대해 para 위치를 제외한 위치에 치환기를 갖는 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 바람직하게 들 수 있다.

상기 제2 형태의 일좌 배위자의 경우, 상기 할로젠 원자로서는 예컨대 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 반응성이 낮고 내구성이 우수하다는 점에서 플루오르 원자가 바람직하다.

상기 일좌 배위자의 바람직한 구체예로서는 하기 표 2에 나타낸 구조로 표시되는 것을 들 수 있다.

**[표 2]**

L 배위자	o2Fph	odmp	o2pph	o26dpbh	dmpr	mbtaz
구조						



또한, 표 2 중, 「o2Fph」로 나타낸 구조는 상기 제2 형태의 일좌 배위자에 해당하고, O 원자를 통해 상기 금속 원자에 대해 일좌로 결합되고, 이 금속 원자에 대해 오르토 위치에 플루오르 원자가 1개 치환된 벤젠 환구조를 갖는 일좌 배위자이다.

「odmp」로 나타낸 구조는 상기 제1 형태의 일좌 배위자에 해당하고, O 원자를 통해 상기 금속 원자에 대해 일좌로 결합되고, 이 금속 원자에 대해 오르토 위치에 메틸기가 2개 치환된 벤젠 환구조를 갖는 일좌 배위자이다.

「o2pph」로 나타낸 구조는 상기 제1 형태의 일좌 배위자에 해당하고, O 원자를 통해 상기 금속 원자에 대해 일좌로 결합되고, 이 금속 원자에 대해 오르토 위치에 페닐기가 1개 치환된 벤젠 환구조를 갖는 일좌 배위자이다.

「o26dpph」로 나타낸 구조는 상기 제1 형태의 일좌 배위자에 해당하고, O 원자를 통해 상기 금속 원자에 대해 일좌로 결합되고, 이 금속 원자에 대해 오르토 위치에 페닐기가 2개 치환된 벤젠 환구조를 갖는 일좌 배위자이다.

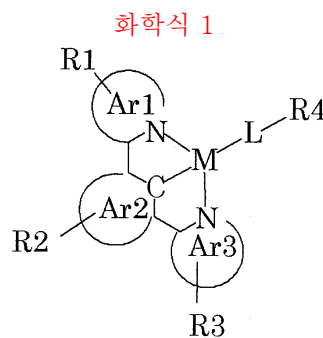
「dmpr」로 나타낸 구조는 상기 제1 형태의 일좌 배위자에 해당하고, 피라졸 환구조에 있어서의 1개의 N 원자를 통해 상기 금속 원자에 대해 일좌로 결합되고, 이 N 원자에 인접하는 탄소 원자에 메틸기가 치환되고, 상기 N 원자에 인접하는 N 원자에 또한 인접하는 탄소 원자에 메틸기가 치환된 구조를 갖는 일좌 배위자이다.

「mbtaz」로 나타낸 구조는 상기 제1 형태의 일좌 배위자에 해당하고, 이소퀴놀린 환구조에 있어서의 벤젠 구조 부분 중, 상기 금속 원자에 결합된 N 원자에서 가장 먼 곳에 위치하는 탄소 원자에 메틸기가 치환된 구조를 갖는 일좌 배위자이다.

상기 일좌 배위자 중에서도 상기 유기 금속 착체 전체의 전하를 중성으로 할 수 있는 것이면, 이 유기 금속 착체에 승화성을 부여할 수 있다는 점에서 바람직하다.

#### -유기 금속 착체의 구조에-

본 발명의 유기 금속 착체의 구조에로서는, 예컨대 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 금속 착체 등을 바람직하게 들 수 있고, 상기 금속 원자에 대해 상술한 「dpt」, 「dpb」, 「diqt」, 「tp」 및 「dpzb」 중 어느 하나로 표시되는 삼좌 배위자와, 상술한 「o2Fph」, 「odmp」, 「o2pph」, 「o26dpph」, 「dmpr」 및 「mbtaz」 중 어느 하나로 표시되는 일좌 배위자가 결합되어 이루어진 유기 금속 착체를 더욱 바람직하게 들 수 있다.



식 중,

M은 금속 원자를 나타내고,

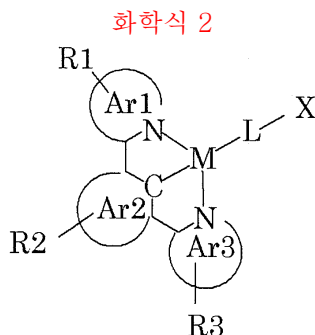
Ar1, Ar2 및 Ar3는 환구조를 나타내고, 모두 상기 M에 결합되며, 상기 Ar1과 이 Ar2가 결합되고, 상기 Ar2와 이 Ar3가 결합되어, 전체적으로 상기 M에 삼좌로 결합된 삼좌 배위자를 형성하며,

Ar1에 있어서 N은 상기 Ar1으로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내고, Ar2에 있어서 C는 상기 Ar2로 표시되는 환구조를 구성하는 탄소 원자를 나타내며, Ar3에 있어서 N은 상기 Ar3로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내며,

R1, R2 및 R3는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 복수일 수 있고, 서로 인접하는 것이 결합하여 환구조를 형성할 수 있고,

L은 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 상기 M에 대해 일좌로 결합되고, 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 나타내며,

R4는 상기 L에 있어서의 상기 M에 대해 파라 위치를 제외한 위치에 치환된 치환기를 나타낸다.



식 중,

M은 금속 원자를 나타내고,

Ar1, Ar2 및 Ar3는 환구조를 나타내고, 모두 상기 M에 결합되고, 상기 Ar1과 상기 Ar2가 결합되고, 상기 Ar2와 상기 Ar3가 결합되어, 전체적으로 상기 M에 삼좌로 결합된 삼좌 배위자를 형성하며,

Ar1에 있어서 N은 상기 Ar1으로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내고, Ar2에 있어서 C는 상기 Ar2로 표시되는 환구조를 구성하는 탄소 원자를 나타내며, Ar3에 있어서 N은 상기 Ar3로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내며,

R1, R2 및 R3는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 복수일 수 있고, 서로 인접하는 것이 결합하여 환구조를 형성할 수 있으며,

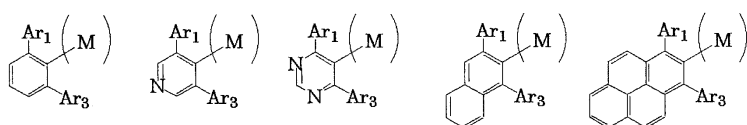
L은 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 상기 M에 대해 일좌로 결합되고, 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 나타내고,

X는 할로젠 원자를 나타낸다.

상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에 있어서, 상기 M으로서는 상술한 금속 원자를 들 수 있고, Pt인 것이 바람직하다(이 금속 원자가 Pt인 경우, 상기 유기 금속 착체는 백금 착체가 된다).

또한, 상기 Ar1, 상기 Ar2 및 상기 Ar3로서는 상기 환구조를 갖는 한 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 오원환기, 육원환기 및 이들의 축합환기로부터 선택되는 것이 바람직하다.

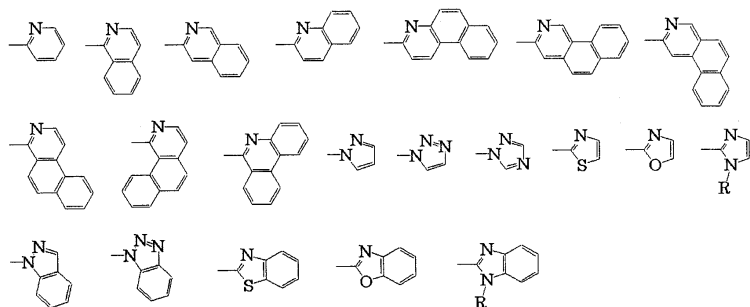
상기 Ar2로서는 오원환기, 육원환기 및 이들의 축합환기로부터 선택되는 것 중에서도 벤젠 환구조, 피리딘 환구조, 피리미딘 환구조 및 피렌 환구조 중 적어도 어느 하나인 것이 바람직하고, 구체적으로는 이하의 구조가 더욱 바람직하다.



식 중, M은 상기 Ar2가 결합되는 상기 금속 원자를 나타내며, 상기 Ar2의 구조의 일부가 아니며, 또한 Ar1 및 Ar3는 이 Ar2와 함께 상기 삼좌 배위자를 형성하며, 이들은 이 Ar2의 구조의 일부가 아니다.



본 발명에 있어서는, 상기 Ar1 및 상기 Ar3 중 하나가 단환 복소 방향족기 및 다환 복소 방향족기 중 하나인 것이 바람직하고, 구체적으로는 이하의 구조가 더욱 바람직하다. 또한, 이 Ar1 및 Ar3는 서로 동일하거나 상이할 수 있는데, 서로 동일한 것이 바람직하다. 또한, 이들 구조에 있어서 R은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

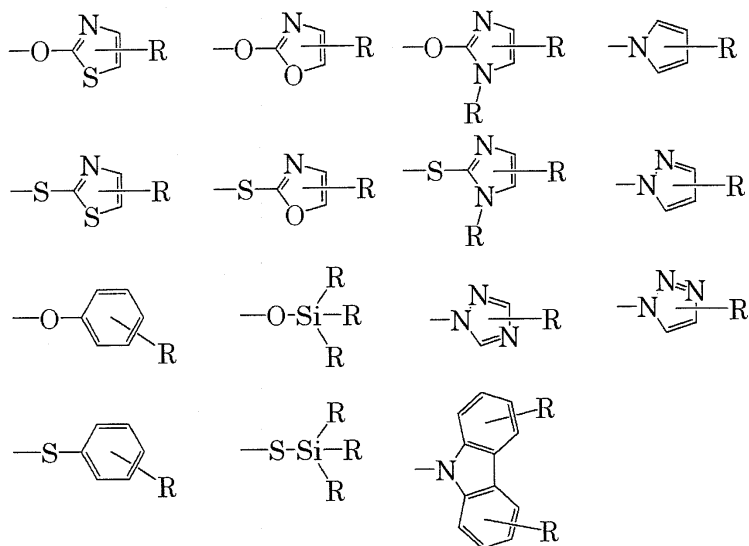


상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에 있어서, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 상기 Ar1, 상기 Ar2 및 상기 Ar3에 치환되는 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 복수일 수 있고, 서로 인접하는 것이 결합하여 환구조를 형성할 수 있다.

상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3의 구체예로서는, 할로겐 원자, 시아노기, 알콕시기, 아미노기, 알킬기, 알킬아세테이트기, 시클로알킬기, 아릴기, 아릴옥시기 등을 바람직하게 들 수 있다. 이들은 추가로 공지된 치환기로 치환될 수 있다.

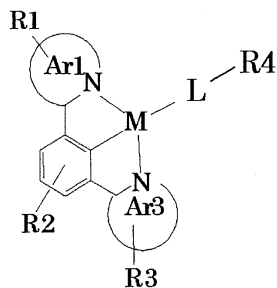
상기 L은 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 상기 M에 대해 일좌로 결합되고, 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 나타낸다.

상기 화학식 1에 있어서의 -L-R4 또는 상기 화학식 2에 있어서의 -L-X의 구체예로서는, 하기 구조의 기 등을 바람직하게 들 수 있다. 또한, 하기 구체예에 있어서, R은 상기 -L-R4에서의 R4 또는 상기 -L-X에서의 X를 의미한다.

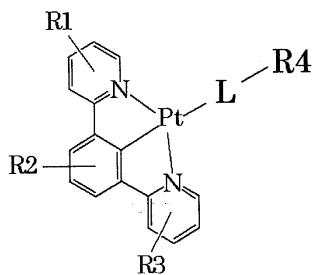


상기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착체 또는 상기 화학식 2로 표시되는 유기 금속 착체는 전기적으로 중성이고, 진공 중에서 승화성을 나타냄으로써, 박막을 형성할 때에 공지된 도포 방법 뿐만 아니라 진공 증착법 등을 바람직하게 적용할 수 있다는 점에서 유리하다.

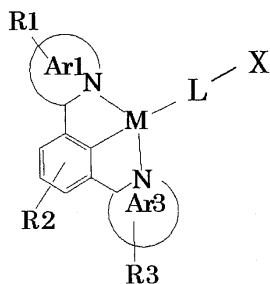
여기에서, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착체에 있어서, 예컨대 상기 Ar2가 벤젠 환구조인 것의 구조를 나타내면 다음과 같다.



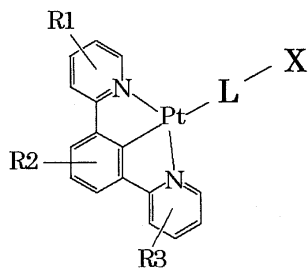
또한, 상기 식으로 표시되는 유기 금속 착체에 있어서, 예컨대 상기 Ar1 및 상기 Ar3도 벤젠 환구조인 것의 구조를 나타내면 다음과 같다.



여기에서, 상기 화학식 2로 표시되는 유기 금속 착체에 있어서, 예컨대 상기 Ar2가 벤젠 환구조인 것의 구조를 나타내면 다음과 같다.



또한, 상기 식으로 표시되는 유기 금속 착체에 있어서, 예컨대 상기 Ar1 및 상기 Ar3도 벤젠 환구조인 것의 구조를 나타내면 다음과 같다.



본 발명의 유기 금속 착체에 있어서의 포토루미네센스(P.L.: 이하, 간단히 「PL」 이라 약칭하는 경우가 있음) 양자 수율로서는, 이것을 박막화하였을 때 동일한 두께로 형성된 알루미늄 퀴놀린 착체(Alq<sub>3</sub>)의 박막(PL 양자 수율=22 %)을 대조물로 하여 산출한 값이 70 % 이상인 것이 바람직하고, 90 % 이상인 것이 더욱 바람직하다.

상기 PL 양자 효율은 예컨대 다음과 같이 측정하여 산출할 수 있다. 즉, 도 9에 나타낸 바와 같이 광원으로부터의 여기광(365 nm의 정상광)(100)을 투명 기관상의 박막 시료(102)에 비스듬하게 조사하고, 분광 방사 휘도계(미놀타(Minolta)사 제조, CS-1000)(104)를 사용하여 측정한 박막의 PL 스펙트럼으로부터 환산하여 PL 광자 수[P(샘플)]를 산출한다. 발광 측정과 동시에 시료로부터 투과 및 반사된 여기광을 미러(106)로 수광하고, 그 합계 강도[I(샘플)]를 포토다이오드(108)

로 검출한다. 계속해서 대조물인  $\text{Alq}_3$  박막(PL 양자 수율 22 %)에서도 동일한 측정을 행하여 대조물의 PL 광자 수[P(대조물)]와 투과 및 반사된 여기광의 합계 강도[I(대조물)]를 구한다. 이어서, 투명 기판만의 투과 및 반사된 여기광의 합계 강도[I(기판)]를 측정한다. 시료 박막의 PL 양자 수율은 다음 수식에 의해 산출할 수 있다.

$$(PL \text{ 양자 수율}) = \frac{P(\text{샘플})/[I(\text{기판}) - I(\text{샘플})]}{P(\text{대조물})/[I(\text{기판}) - I(\text{대조물})]} \times 22\%$$

#### -합성 방법-

본 발명의 유기 금속 착체의 합성 방법은 특별히 제한되지 않으며, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 상기 삼좌 배위자( $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ 형)와 상기 금속 원자와 할로젠 원자(염소 원자)를 갖는 유기 금속 착체(전구체)를 적절히 선택한 조건에 따라 상기 일좌 배위자의 수소 치환체 또는 알칼리 금속 치환체와 반응시키는 방법 등을 바람직하게 들 수 있다.

상기 반응은 촉매의 존재하에 바람직하게 행할 수 있고, 이 촉매는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 구리염-유기 아민 촉매 등을 바람직하게 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수 있다.

또한, 상기 삼좌 배위자와 상기 금속 원자와 상기 할로젠 원자(염소 원자)를 갖는 유기 금속 착체(전구체)의 합성 방법은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 문헌 [D. J. Cardenas and A. M. Echavarren, Organometallics Vol.18, 3337 (1999)]에 기재된 방법 등을 바람직하게 들 수 있다.

#### -용도 등-

본 발명의 유기 금속 착체 및 이 유기 금속 착체를 포함하는 발광성 고체는 상술한 바와 같이 PL 양자 수율이 우수하고, 높은 발광 효율을 나타내는 점에서 각종 분야에서 바람직하게 사용할 수 있는데, 고휘도 및 긴 수명의 원하는 발광색을 얻을 수 있다는 점에서 유기 EL 소자 및 조명 장치 중의 하나에 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 유기 EL을 사용한 유기 EL 디스플레이에 있어서는 풀 컬러 표시를 얻을 목적으로 적, 녹 및 청 각 색의 유기 EL 소자의 조합을 1화소로 하여 사용하는데, 이 경우 삼색의 유기 EL 소자가 필요하게 된다. 본 발명의 유기 금속 착체는 상기 삼좌 배위자의 분자 구조를 적절히 변화시킴으로써, 그 발광색을 조절 또는 변경 가능하고, 적, 녹 및 청 각 색의 발광을 얻을 수 있다는 점에서 상기 유기 금속 착체를 상기 유기 EL 소자에 적용하는 것이 유리하다.

#### <유기 EL 소자>

본 발명의 유기 EL 소자는 정극 및 부극 사이에 유기 박막층을 가지며, 이 유기 박막층이 본 발명의 상기 유기 금속 착체를 함유하며, 또한 적절히 선택한 기타 층 또는 부재를 갖는다.

상기 유기 박막층은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 적어도 발광층을 갖고, 추가로 필요에 따라 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 블로킹층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 가질 수 있다. 또한, 상기 발광층은 발광층으로서 단일 기능으로 형성될 수 있고, 발광층 겸 전자 수송층 또는 발광층 겸 정공 수송층 등과 같이 다기능으로 형성될 수 있다.

#### -발광층-

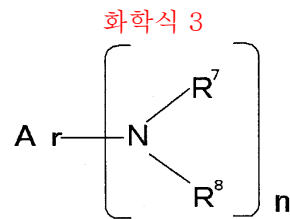
상기 발광층은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 본 발명의 상기 유기 금속 착체를 발광 재료로서 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 발광층은 상기 유기 금속 착체가 단독으로 막을 형성한 것일 수 있고, 상기 유기 금속 착체 이외에 다른 재료, 예컨대 본 발명의 상기 유기 금속 착체를 게스트 재료로 하였을 때, 발광 파장이 상기 게스트 재료의 광 흡수 파장 부근에 있는 호스트 재료를 포함하여 형성된 것일 수 있다. 또한, 상기 호스트 재료는 상기 발광층에 함유되어 있는 것이 바람직하나, 정공 수송층, 전자 수송층 등에 함유될 수 있다.

상기 게스트 재료로서의 본 발명의 유기 금속 착체와 상기 호스트 재료를 병용하는 경우, EL 발광이 발생할 때, 우선 상기 호스트 재료가 여기된다. 그리고, 상기 호스트 재료의 발광 파장과 상기 게스트 재료(상기 유기 금속 착체)의 흡수 파장이

서로 겹치기 때문에, 상기 호스트 재료에서 상기 게스트 재료로 여기 에너지가 효율적으로 이동하고, 상기 호스트 재료는 발광하지 않고 기저 상태로 되돌아가고, 여기 상태로 된 상기 게스트 재료만이 여기 에너지를 광으로 방출하기 때문에 발광 효율·색 순도 등이 우수하다.

또한, 일반적으로 박막 중에 발광 분자가 단독으로 또는 고농도로 존재하는 경우에는, 발광 분자가 서로 접근함으로써 발광 분자 사이에서 상호 작용이 발생하여 「농도 소광」이라 불리는 발광 효율 저하 현상이 일어나는데, 상기 게스트 재료와 상기 호스트 재료를 병용하는 경우, 상기 게스트 화합물인 상기 유기 금속 착체가 상기 호스트 화합물 중에 비교적 저농도로 분산되어 있기 때문에, 상기 「농도 소광」이 효과적으로 억제되어 발광 효율이 우수하다는 점에서 유리하다. 또한, 상기 게스트 재료와 상기 호스트 재료를 상기 발광층에 병용하는 경우에는, 상기 호스트 재료가 일반적으로 제막성이 우수하기 때문에, 발광 특성이 유지되면서 제막성이 우수하다는 점에서 유리하다.

상기 호스트 재료는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 발광 파장이 상기 게스트 재료의 광 흡수 파장 부근에 있는 것이 바람직하고, 예컨대 하기 화학식 3으로 표시되는 방향족 아민 유도체, 하기 화학식 4로 표시되는 카르바졸 유도체, 하기 화학식 5으로 표시되는 옥신 착체, 하기 화학식 6으로 표시되는 1,3,6,8-테트라페닐피렌 화합물, 하기 화학식 7로 표시되는 4,4'-비스(2,2'-디페닐비닐)-1,1'-비페닐(DPVBi)(주발광 파장=470 nm), 하기 화학식 8으로 표시되는 p-섹시페닐(주발광 파장=400 nm), 하기 화학식 9로 표시되는 9,9'-비안트릴(주발광 파장=460 nm), 후술하는 중합체 재료 등을 바람직하게 들 수 있다.



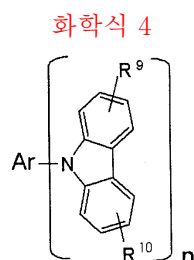
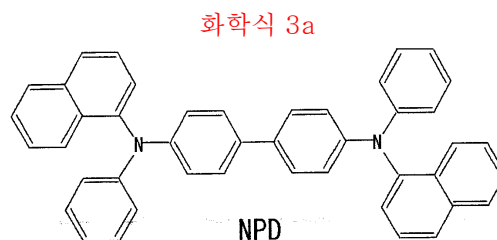
식 중,

n은 2 또는 3의 정수를 나타내고,

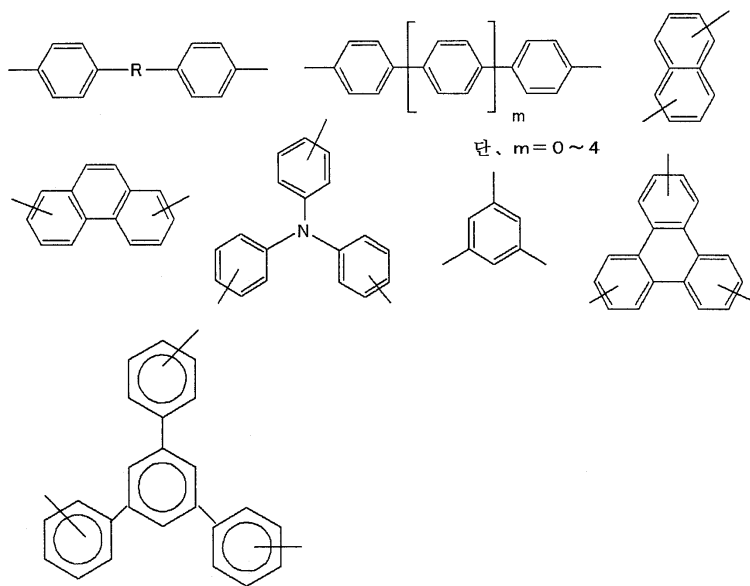
Ar은 2가 또는 3가의 방향족기 또는 복소환식 방향족기를 나타내며,

R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 1가의 방향족기 또는 복소환식 방향족기를 나타내며, 상기 1가의 방향족기 또는 복소환식 방향족기는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다.

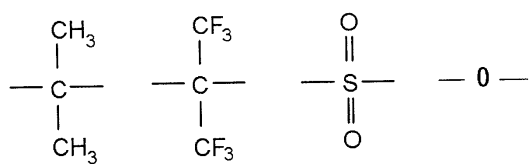
상기 화학식 3으로 표시되는 방향족 아민 유도체 중에서도 하기 화학식 3a로 표시되는 N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(NPD)(주발광 파장=430 nm) 및 그의 유도체가 바람직하다.



식 중, Ar은 이하에 나타내는 방향족환을 포함하는 2가 또는 3가의 기 또는 복소환식 방향족환을 포함하는 2가 또는 3가의 기를 나타낸다.



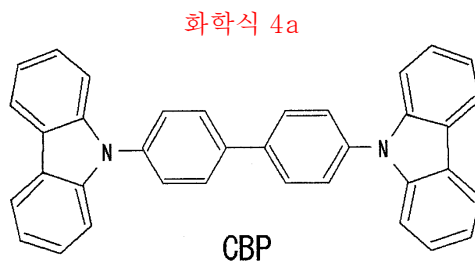
이들은 비공액성 기로 치환될 수 있고, 또한 R은 연결기를 나타내며 예컨대 이하의 것을 바람직하게 들 수 있다.

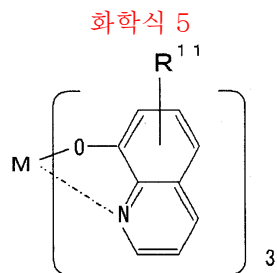


화학식 4 중, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬술폰닐기, 수산기, 아미드기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소환기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 이들은 치환기로 더 치환될 수 있다.

화학식 4 중, n은 정수를 나타내고, 2 또는 3을 바람직하게 들 수 있다.

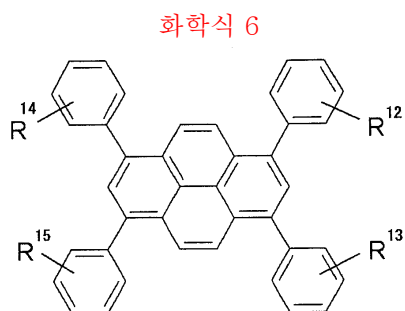
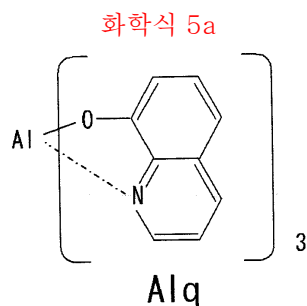
상기 화학식 4로 표시되는 카르바졸 유도체 중에서도, Ar이 벤젠환이 단일 결합을 통해 2개 연결된 방향족기이고, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>이 수소 원자이고, n=2인 것, 즉 하기 화학식 4a로 표시되는 4,4'-비스(9-카르바졸릴)-비페닐(CBP)(주발광 파장 = 380 nm) 및 그의 유도체로부터 선택되는 것이 발광 효율 등이 특히 우수하다는 점에서 바람직하다.





화학식 5 중, R<sup>11</sup>은 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬술폰닐기, 수산기, 아미드기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소환기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 이들은 치환기로 더 치환될 수 있다.

상기 화학식 5으로 표시되는 옥신 착체 중에서도, 하기 화학식 5a로 표시되는 트리스(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄 (Alq<sub>3</sub>) (주발광 파장=530 nm)가 바람직하다.



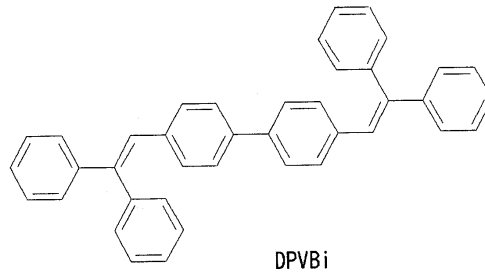
화학식 6 중, R<sup>12</sup> 내지 R<sup>15</sup>는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 이 치환기로서는 예컨대 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 바람직하게 들 수 있고, 이들은 치환기로 더 치환될 수 있다.

상기 화학식 6으로 표시되는 1,3,6,8-테트라페닐페렌 중에서도 R<sup>12</sup> 내지 R<sup>15</sup>가 수소 원자인, 즉 하기 화학식 6a로 표시되는 1,3,6,8-테트라페닐페렌(주발광 파장=440 nm)이 발광 효율 등이 특히 우수하다는 점에서 바람직하다.

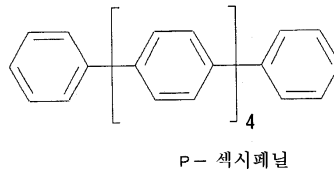




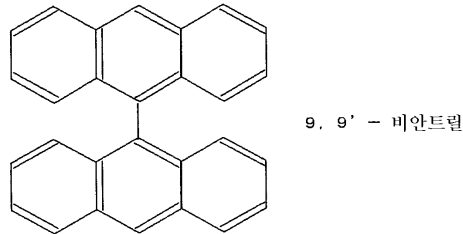
화학식 7



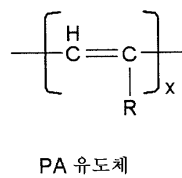
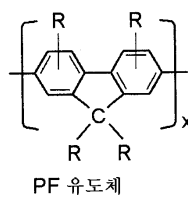
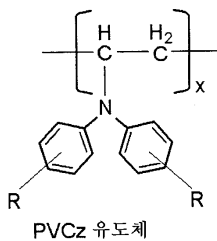
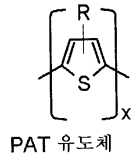
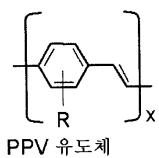
화학식 8



화학식 9



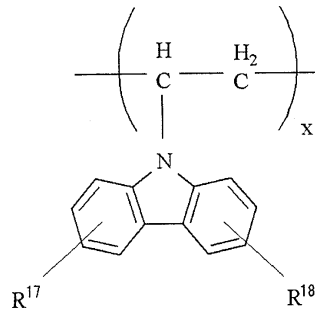
상기 중합체 재료인 호스트 재료는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 하기 화학식으로 표시되는 폴리파라페닐렌비닐렌(PPV), 폴리티오펜(PAT), 폴리파라페닐렌(PPP), 폴리비닐카르바졸(PVCz), 폴리플루오렌(PF), 폴리아세틸렌(PA) 및 이들의 유도체로부터 선택되는 것이 바람직하다.



식 중, R은 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시기, 아미노기, 알킬기, 시클로알킬기, 질소 원자나 황 원자를 포함할 수 있는 아릴기, 또는 아릴옥시기를 나타내고, 이들은 치환기로 치환될 수 있고, x는 정수를 나타낸다.

상기 중합체 재료인 호스트 재료 중에서도 호스트에서 게스트로의 에너지 이동이 효율적으로 행해지는 점에서 하기 화학식 10으로 표시되는 폴리비닐카르바졸(PVCz)이 바람직하다.

## 화학식 10



식 중, R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 각각 환상 구조의 임의의 위치에 부여된 각각 복수의 치환기를 나타내고, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알콕시기, 아미노기, 알킬기, 시클로알킬기, 질소 원자나 황 원자를 포함할 수 있는 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고, 이들은 치환기로 치환될 수 있다. 상기 R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 임의의 인접하는 치환 위치가 서로 결합되어 질소 원자, 황 원자, 산소 원자를 포함할 수 있는 방향족환을 형성할 수 있고, 이들은 치환기로 치환될 수 있다. x는 정수를 나타낸다.

상기 중합체 재료인 호스트 재료를 사용하는 경우, 상기 호스트 재료를 용매 중에 용해시키고, 상기 게스트 재료인 본 발명의 상기 유기 금속 착체를 혼합하여 도포액을 제조한 후, 이 도포액을 스핀 코팅법, 잉크젯법, 딥 코트(dip coat)법, 브레이드(braid) 코팅법 등의 습식 제막 방법으로 도포할 수 있다. 이 때, 도포 형성되는 층의 전하 수송성을 높이는 목적으로 이 층 위에 정공 수송층 재료 및 전자 수송층 재료를 동시에 용액 중에 혼합하여 제막할 수 있다. 이들 습식 제막 방법은 특히 다기능의 상기 발광층을 1층(정공 수송층 겸 전자 수송층 겸 발광층)으로 형성하는 경우에 바람직하다.

상기 발광층에 있어서의 상기 유기 금속 착체의 함유량은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 0.1 내지 50 질량%인 것이 바람직하고, 0.5 내지 20 질량%인 것이 더욱 바람직하다.

상기 함유량이 0.1 질량% 미만이면 수명·발광 효율 등이 충분치 못한 경우가 있고, 50 질량%를 초과하면 색 순도가 저하되는 경우가 있는 반면, 함유량이 상기 바람직한 범위라면 수명·발광 효율 등이 우수하다는 점에서 바람직하다.

상기 발광층에 있어서의 상기 게스트 재료인 본 발명의 유기 금속 착체와 상기 호스트 재료의 비율(몰비, 게스트 재료:호스트 재료)로서는 1:99 내지 50:50인 것이 바람직하고, 1:99 내지 10:90인 것이 더욱 바람직하다.

또한, 상기 발광층이 발광층 겸 전자 수송층, 발광층 겸 정공 수송층 등과 같이 다기능으로 형성되어 있는 경우에는, 이들 층에 있어서의 상기 유기 금속 착체의 함유량도 상기와 동일하게 할 수 있다.

상기 발광층은, 전계 인가시에 상기 정극, 정공 주입층, 상기 정공 수송층 등으로부터 정공을 주입할 수 있고, 상기 부극, 전자 주입층, 상기 전자 수송층 등으로부터 전자를 주입할 수 있으며, 또한 이 정공과 이 전자의 재결합 영역을 제공하여 재결합시에 발생하는 재결합 에너지에 의해 발광을 나타내는 상기 유기 금속 착체(발광 재료, 발광 분자)를 발광시키는 기능을 갖고 있으면 되고, 발광을 저해하지 않는 범위내에서 상기 유기 금속 착체 이외에 다른 발광 재료를 함유할 수 있다.

상기 발광층은 공지된 방법에 따라 형성할 수 있으며, 예컨대 증착법, 습식 제막법, MBE(분자선 에피택시(molecular beam epitaxy))법, 클러스터 이온빔법, 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

이들 중에서도 유기 용매를 사용하지 않아 폐액 처리의 문제가 없고, 저비용으로 간편하면서 효율적으로 제조할 수 있다는 점에서 증착법이 바람직한데, 상기 발광층을 단층 구조로 형성하는 경우, 예컨대 이 발광층을 정공 수송층 겸 발광층 겸 전자 수송층 등으로서 형성하는 경우에는 습식 제막법도 바람직하다.

상기 증착법은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 공지된 것 중에서 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 진공 증착법, 저항 가열 증착, 화학 증착법, 물리 증착법 등을 들 수 있고, 상기 화학 증착법으로서는 예컨대 플라즈마 CVD법, 레이저 CVD법, 열 CVD법, 가스 소스 CVD법 등을 들 수 있다. 상기 증착법에 의한 상기 발광층의 형성은, 예컨대 상기 유기 금속 착체를 진공 증착함으로써, 또는 발광층이 상기 유기 금속 착체 이외에 상기 호스트 재료를 함유하는 경우에는 이 유기 금속 착체 및 상기 호스트 재료를 진공 증착에 의해 동시 증착함으로써 바람직하게 행할 수 있다. 전자의 경우에는 공증착이 필요 없는 점에서 제조가 용이하다.

상기 습식 제막법은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 공지된 것 중에서 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 잉크젯법, 스핀코팅법, 니더 코트법, 바 코트(bar coat)법, 브레이드 코트법, 캐스트법, 침지법, 커튼 코트법 등을 들 수 있다.

상기 습식 제막법의 경우, 상기 발광층의 재료를 수지 성분과 함께 용해 또는 분산시킨 용액을 사용할(도포할) 수 있고, 이 수지 성분으로서는 예컨대 폴리비닐카르바졸, 폴리카보네이트, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부타디엔, 탄화수소 수지, 케톤 수지, 페녹시 수지, 폴리아미드, 에틸셀룰로오스, 아세트산 비닐, ABS 수지, 폴리우레탄, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 등을 들 수 있다.

상기 습식 제막법에 의한 상기 발광층의 형성은, 예컨대 상기 유기 금속 착체 및 필요에 따라 사용하는 상기 수지 재료를 용매에 용해시킨 용액(도포액)을 사용함(도포하여 건조시킴)으로써, 또는 이 발광층이 상기 유기 금속 착체 이외에 상기 호스트 재료를 함유하는 경우에는 상기 유기 금속 착체, 상기 호스트 재료 및 필요에 따라 사용하는 상기 수지 재료를 용매에 용해시킨 용액(도포액)을 사용함(도포하여 건조시킴)으로써 바람직하게 행할 수 있다.

상기 발광층의 두께는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 1 내지 50 nm가 바람직하고, 3 내지 20 nm가 더욱 바람직하다.

상기 발광층의 두께가 상기 바람직한 수치 범위이면, 이 유기 EL 소자에 의해 발광되는 광의 발광 효율·발광 휘도·색 휘도가 충분하고, 상기 더욱 바람직한 수치 범위이면 상기 효과가 현저하다는 점에서 유리하다.

#### -정극-

상기 정극은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 상기 유기 박막층에, 구체적으로는 상기 유기 박막층이 상기 발광층만을 갖는 경우에는 이 발광층에, 상기 유기 박막층이 추가로 상기 정공 수송층을 갖는 경우에는 이 정공 수송층에, 상기 유기 박막층이 추가로 상기 정공 주입층을 갖는 경우에는 이 정공 주입층에 정공(캐리어)을 공급할 수 있는 것이 바람직하다.

상기 정극의 재료는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 금속, 합금, 금속 산화물, 전기 전도성 화합물, 이들의 혼합물 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 일함수가 4 eV 이상인 재료가 바람직하다.

상기 정극의 재료의 구체예로서는 산화 주석, 산화 아연, 산화 인듐, 산화 인듐 주석(ITO) 등의 전도성 금속 산화물, 금, 은, 크롬, 니켈 등의 금속, 이들 금속과 전도성 금속 산화물의 혼합물 또는 적층물, 요오드화 구리, 황화 구리 등의 무기 전도성 물질, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 유기 전도성 재료, 이들과 ITO의 적층물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수 있다. 이들 중에서도 전도성 금속 산화물이 바람직하고, 생산성, 고전도성, 투명성 등의 관점에서는 ITO가 특히 바람직하다.

상기 정극의 두께는 특별히 제한되지 않으며 재료 등에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 1 내지 5000 nm가 바람직하고, 20 내지 200 nm가 더욱 바람직하다.

상기 정극은 통상 소다라임 유리, 무알칼리 유리 등의 유리, 투명 수지 등의 기판상에 형성된다.

상기 기판으로서 상기 유리를 사용하는 경우, 이 유리로부터의 용출 이온을 감소시킨다는 관점에서는 상기 무알칼리 유리, 실리카 등의 배리어 코트를 실시한 상기 소다라임 유리가 바람직하다.

상기 기판의 두께로서는 기계적 강도를 유지하기에 충분한 두께라면 특별히 제한은 없으나, 이 기판으로서 유리를 사용하는 경우에는 통상 0.2 mm 이상이고 0.7mm 이상이 바람직하다.

상기 정극은, 예컨대 증착법, 습식 제막법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피택시)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법, 화학 반응법(졸-겔법 등)에 의해 ITO의 분산물을 도포하는 방법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

상기 정극에 세정 및 기타 처리를 행함으로써, 상기 유기 EL 소자의 구동 전압을 저하시키거나 발광 효율을 높일 수 있다. 상기 기타 처리로서는, 예컨대 상기 정극의 재료가 ITO인 경우에는 UV-오존 처리, 플라즈마 처리 등을 바람직하게 들 수 있다.

#### -부극-

상기 부극은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 상기 유기 박막층에, 구체적으로는 유기 박막층이 상기 발광층만을 갖는 경우에는 이 발광층에, 유기 박막층이 추가로 상기 전자 수송층을 갖는 경우에는 이 전자 수송층에, 유기 박막층 및 이 부극 사이에 전자 주입층을 갖는 경우에는 이 전자 주입층에 전자를 공급할 수 있는 것이 바람직하다.

상기 부극의 재료는 특별히 제한되지 않으며 상기 전자 수송층, 상기 발광층 등의 부극과 인접하는 층 또는 분자와의 밀착성, 이온화 포텐셜, 안정성 등에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 예컨대 금속, 합금, 금속 산화물, 전기 전도성 화합물, 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

상기 부극의 재료의 구체예로서는 알칼리 금속(예컨대 Li, Na, K, Cs 등), 알칼리 토류 금속(예컨대 Mg, Ca 등), 금, 은, 납, 알루미늄, 나트륨-칼륨 합금 또는 이들의 혼합 금속, 리튬-알루미늄 합금 또는 이들의 혼합 금속, 마그네슘-은 합금 또는 이들의 혼합 금속, 인듐, 이테르븀 등의 희토류 금속, 이들의 합금 등을 들 수 있다.

이들은 1종 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수 있다. 이들 중에서도 일 함수가 4 eV 이하인 재료가 바람직하고, 알루미늄, 리튬-알루미늄 합금 또는 이들의 혼합 금속, 마그네슘-은 합금 또는 이들의 혼합 금속 등이 더욱 바람직하다.

상기 부극의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 이 부극의 재료 등에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 1 내지 10,000 nm가 바람직하고, 20 내지 200 nm가 더욱 바람직하다.

상기 부극은, 예컨대 증착법, 습식 제막법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피택시)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

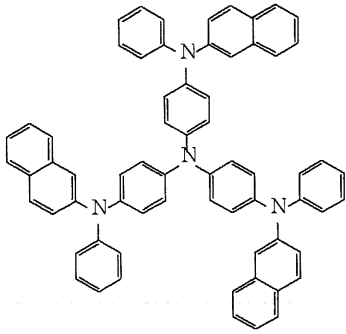
상기 부극의 재료로서 2종 이상을 병용하는 경우에는, 이 2종 이상의 재료를 동시에 증착하여 합금 전극 등을 형성할 수 있고, 미리 제조한 합금을 증착시켜 합금 전극 등을 형성할 수 있다.

상기 정극 및 상기 부극의 저항치는 낮은 것이 바람직하고, 수백  $\Omega/\square$  이하인 것이 바람직하다.

#### -정공 주입층-

상기 정공 주입층은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 전계 인가시에 상기 정극으로부터 정공을 주입하는 기능을 갖고 있는 것이 바람직하다.

상기 정공 주입층의 재료는 특별히 제한되지 않으며, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 하기 화학식으로 표시되는 스타버스트(starburst) 아민[4,4',4"-트리(2-나프틸페닐아미노)트리페닐아민](이하 「2-TNATA」라 약칭하는 경우가 있음), 구리 프탈로시아닌, 폴리아닐린 등을 바람직하게 들 수 있다.



상기 정공 주입층의 두께는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 1 내지 100 nm 정도가 바람직하고, 5 내지 50 nm가 더욱 바람직하다.

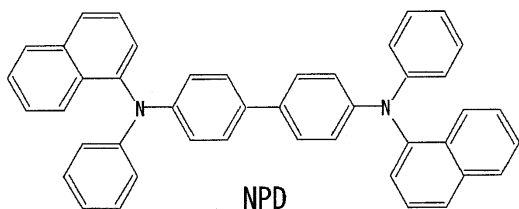
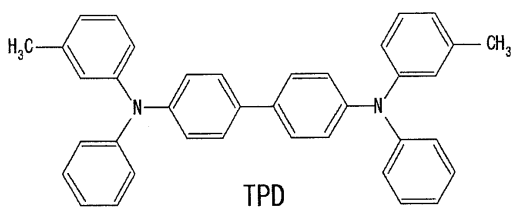
상기 정공 주입층은 예컨대 증착법, 습식 제막법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피택시)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

#### -정공 수송층-

상기 정공 수송층은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 전계 인가시에 상기 정극으로부터의 정공을 수송하는 기능을 갖고 있는 것이 바람직하다.

상기 정공 수송층의 재료는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 예컨대 방향족 아민 화합물, 카르바졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 폴리아릴알칸, 피라졸린, 피라졸론, 페닐렌디아민, 아릴아민, 아미노 치환 케톤, 스티릴 안트라센, 플루오레논, 히드라존, 스티벤, 실라잔, 스티릴 아민, 방향족 디메틸리덴 화합물, 포르피린계 화합물, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸), 아닐린계 공중합체, 티오펜올리고머 및 중합체, 폴리티오펜 등의 전도성 고분자 올리고머 및 중합체, 카본막 등을 들 수 있다. 또한, 이들 정공 수송층의 재료를 상기 발광층의 재료와 혼합하여 제막하면 정공 수송층 겸 발광층을 형성할 수 있다.

이들은 1종 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수 있으며, 이들 중에서도 방향족 아민 화합물이 바람직하고, 구체적으로는 하기 화학식으로 표시되는 TPD(N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민), 하기 화학식으로 표시되는 NPD(N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민) 등이 더욱 바람직하다.



상기 정공 수송층의 두께는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 통상 1 내지 500 nm이고, 10 내지 100 nm가 바람직하다.

상기 정공 수송층은 예컨대 증착법, 습식 제막법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피택시)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

#### -정공 블로킹층-

상기 정공 블로킹층은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 상기 정공으로부터 주입된 정공에 대한 장벽으로서의 기능을 갖고 있는 것이 바람직하다.

상기 정공 블로킹층의 재료는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다.

상기 유기 EL 소자가 상기 정공 블로킹층을 갖고 있으면, 정공층에서 수송되어 온 정공이 이 정공 블로킹층에서 블로킹되고, 부극에서 수송되어 온 전자는 이 정공 블로킹층을 통과하여 상기 발광층에 도달함으로써, 이 발광층에서 효율적으로 전자와 정공의 재결합이 일어나기 때문에, 이 발광층 이외의 유기 박막층에서의 상기 정공과 상기 전자의 재결합을 방지할 수 있고, 목적으로 하는 발광 재료로부터의 발광을 효율적으로 얻을 수 있어 색 휘도 등의 점에서 유리하다.

상기 정공 블로킹층은 상기 발광층과 상기 전자 수송층 사이에 배치되는 것이 바람직하다.

상기 정공 블로킹층의 두께는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 통상 1 내지 500 nm 정도이고, 10 내지 50 nm가 바람직하다.

상기 정공 블로킹층은 단층 구조이거나 적층 구조일 수 있다.

상기 정공 블로킹층은 예컨대 증착법, 습식 제막법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피택시)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

#### -전자 수송층-

상기 전자 수송층은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 상기 부극으로부터의 전자를 수송하는 기능, 상기 정공으로부터 주입된 정공에 대한 장벽으로서의 기능 중의 하나를 갖고 있는 것이 바람직하다.

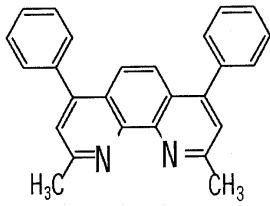
상기 전자 수송층의 재료는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 상기 트리스(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄( $\text{Alq}_3$ ) 등의 퀴놀린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 페난트린 유도체, 페릴렌 유도체, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 퀴녹살린 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 니트로 치환 플루오렌 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 이들 전자 수송층의 재료를 상기 발광층의 재료와 혼합하여 제막하면 전자 수송층 겸 발광층을 형성할 수 있고, 추가로 상기 정공 수송층의 재료도 혼합시켜 제막하면 전자 수송층 겸 정공 수송층 겸 발광층을 형성할 수 있으며, 이 때 폴리비닐카르바졸, 폴리카보네이트 등의 중합체를 사용할 수 있다.

상기 전자 수송층의 두께는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 통상 1 내지 500 nm 정도이고, 10 내지 50 nm가 바람직하다.

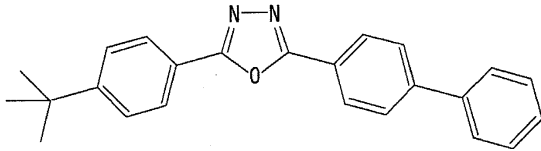
상기 전자 수송층은 단층 구조 또는 적층 구조이다.

이 경우, 상기 발광층에 인접하는 이 전자 수송층에 사용하는 전자 수송 재료로서는, 상기 유기 금속 착체보다 광 흡수단이 단파장에 있는 전자 수송 재료를 사용하는 것이 유기 EL 소자 중의 발광 영역을 상기 발광층으로 한정하여 상기 전자 수송층으로부터의 여분의 발광을 방지하는 관점에서는 바람직하다. 상기 유기 금속 착체보다 광 흡수단이 단파장에 있는 전자 수송 재료로서는 예컨대 페난트롤린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체 등을 들 수 있고, 하기 화학식으로 표시되는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP)이나 이하에 나타내는 화합물 등을 바람직하게 들 수 있다.

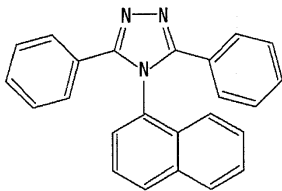




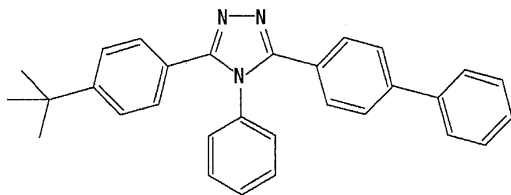
2, 9-디메틸-4, 7-디페닐-  
1, 10-페난트롤린



2-(4-tert-부틸페닐)-5-(4-비페닐릴)-  
1, 3, 4-옥사졸



3-페닐-4-(1-나프틸)  
-5-페닐-1, 2, 4-트리아졸



3-(4-tert-부틸페닐)-4-페닐  
-5-(4'-비페닐릴)-1, 2, 4-트리아졸

상기 전자 수송층은 예컨대 증착법, 습식 제막법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피택시)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 증합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

#### -전자 주입층-

상기 전자 주입층의 재료는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 플루오르화 리튬 등의 알칼리 금속 플루오르화물, 플루오르화 스트론튬 등의 알칼리 토류 금속 플루오르화물 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 전자 주입층의 두께는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 통상 0.1 내지 10 nm 정도이고, 0.5 내지 2 nm가 바람직하다.

상기 전자 주입층은 예컨대 증착법, 전자빔법, 스퍼터링법 등에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

#### -기타 층-

본 발명의 유기 EL 소자는 목적에 따라 적절히 선택한 기타 층을 가질 수 있으며, 이러한 기타 층으로서 예컨대 색변환층, 보호층 등을 바람직하게 들 수 있다.

## --색변환층--

상기 색변환층으로서 인광 발광 재료를 함유하고 있는 것이 바람직하고, 본 발명의 상기 유기 금속 착체를 함유하고 있는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 색변환층은 이 유기 금속 착체만으로 형성될 수 있고, 추가로 다른 재료를 포함하여 형성될 수 있다.

이 색변환층에 있어서 상기 유기 금속 착체는 1종 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 병용할 수 있다.

그런데, 일반적으로 임의의 파장의 광에 의해 여기된 유기 분자는, 여기 상태에서 광을 방출하여 기저 상태로 전이하기 전에 분자내 또는 다른 분자와의 상호 작용에 의해 그 여기 에너지의 일부를 열 에너지 등의 형태로 비방사적으로 상실하기 때문에, 여기광과 발광의 파장은 일치하지 않는 것이 알려져 있다. 여기광과 발광의 에너지 차는 스톡스 쉬프트(Stokes shift)라 불리고 있다. 지금까지 상기 색변환층에 사용되어 온 색변환 재료는 재료 선택폭이 넓은 점에서 일중향으로부터의 발광만이 관측되는 형광 발광 재료가 사용되어 왔으나, 이 형광 발광 재료는 스톡스 쉬프트가 작아(<100 nm) 가시역에 존재하는 가장 강한 흡수대에 대해 발광은 그 바로 장파장측에서 관측되기 때문에, 예컨대 청색 계열의 발광을 효율적으로 흡수하여 적색 계열의 색으로 변환할 수 없다. 한편, 본 발명의 상기 유기 금속 착체는 인광 발광 재료이기 때문에 임의의 파장의 광에 의해 여기되어 일중향 여기 상태가 생성되면, 그보다 낮은 에너지 상태인 삼중향 여기 상태로 신속하게 전이하여 인광 발광이 가능하기 때문에, 형광 발광 재료에 비해 스톡스 쉬프트가 커진다(통상의 유기물의 경우, 삼중향 상태는 일중향 여기 상태의 에너지보다 0.1 내지 2 eV 정도 낮은 것으로 알려져 있다). 예컨대, 여기원이 되는 청색 계열의 발광을 적색으로 변환하는 용도에 있어서는, 인광 재료를 사용한 색변환층이 형광 재료를 사용한 경우에 비해 청색 광의 흡수율이 높기 때문에 분자 1개 당 색변환율은 높아진다. 다시 말하면, 상기 형광 발광 재료를 사용한 색변환층이 청색 광을 흡수하지 않기 때문에 색변환층을 투과하는 청색 광이 많다. 이것을 보충하기 위해 분산 농도를 변화시키지 않고 색변환층을 두 겹겹 함으로써 청색 광 흡수량을 증가시켜 적색 광을 강하게 할 수 있지만, 유기 EL 소자를 제작하였을 때에 색변환층으로부터의 침출물, 예컨대 수분이나 유기 용매의 잔류물에 의해 유기 EL 소자를 구성하는 재료가 열화되어 비-발광 영역이 발생하는 것이 큰 문제가 되기 때문에 가능한 한 색변환층은 얇게 하는 편이 좋다. 또한, 형광 발광 재료를 사용한 색변환층에서는 청색 광을 흡수하는 호스트를 병용함으로써 게스트의 흡수율이 낮은 점을 보충하고 있으나, 상기 인광 발광 재료를 사용한 경우에는 반드시 호스트가 되는 재료를 병용할 필요는 없고, 단독으로 사용한 경우에도 높은 색변환 효율을 얻을 수 있기 때문에, 호스트를 병용하여 제작된 색변환층에서 우려되는 호스트 분자로부터의 발광, 색변환층의 제조성의 악화, 기판 제조 비용 증가라는 많은 문제도 동시에 해결할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 호스트를 사용한 경우를 고려하면, 형광 발광 재료는 상술한 바와 같이 농도가 너무 높으면 농도 소광이 일어나서 발광이 현저하게 약해지는 경우가 많지만, 상기 인광 발광 재료는 상기 형광 발광 재료에 비해 농도 소광을 일으키기 어려운 것으로 알려져 있어 분산 농도에 제한이 없다. 예컨대, 상기 인광 발광 재료는 형광 발광 재료에 비해 분말 상태로도 발광하는 것이 많고, 반대로 분산 농도가 너무 낮으면 산소 분자에 의한 소광 작용 때문에 발광이 약해진다. 분말 상태의 인광 발광 재료를 사용하는 경우의 유효성은 색변환층의 열화 억제에 달할 수 있다는 점에 있다. 색변환층은, 기판 제작 단계의 포토리소그래피 공정이나 ITO 패터닝 공정, 소자로서 색변환을 행하는 과정에서 항상 광에 노출되기 때문에, 광 열화로 인한 색변환 효율 저하가 문제가 된다. 색변환층으로 분산된 발광 재료를 사용한 경우에는 발광 재료 단체로 광에 노출되기 때문에 그 열화는 매우 빠르고, 또한 이것을 방지하기는 매우 어렵다. 이에 비해 분말 상태의 인광 발광 재료를 사용한 색변환층은 벌크로 광에 노출되기 때문에 열화가 억제되어 수명이 길고, 변환 효율이 변화하지 않는 색변환층을 얻을 수 있다.

상기 색변환층이 형성되는 위치는 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 풀 컬러 표시를 행하는 경우에는 화소상에 형성하는 것이 바람직하다.

본 발명의 상기 유기 EL 소자에 있어서는 상기 색변환층이 입사되는 광을 이 광의 파장보다 100 nm 이상 파장이 긴 광으로 변환 가능한 것이 바람직하고, 입사되는 광을 이 광의 파장보다 150 nm 이상 파장이 긴 광으로 변환 가능한 것이 더욱 바람직하다.

또한, 상기 색변환층으로서 자외광으로부터 청색 광의 파장 영역의 광을 적색 광으로 변환 가능한 것이 바람직하다.

상기 색변환층의 형성 방법은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 증착법, 도포법 등을 바람직하게 들 수 있다.

또한, 본 발명에 있어서 상기 색변환층으로서 공지된 컬러 필터 등을 사용할 수 있다.

## --보호층--

상기 보호층은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 수분이나 산소 등의 유기 EL 소자를 열화 촉진시키는 분자 또는 물질이 유기 EL 소자내로 침입하는 것을 억제 가능한 것이 바람직하다.

상기 보호층의 재료로서는 예컨대 In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni 등의 금속, MgO, SiO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 금속 산화물, SiN, SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 등의 질화물, MgF<sub>2</sub>, LiF, AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> 등의 금속 플루오르화물, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리디클로로디플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌과 디클로로디플루오로에틸렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌과 적어도 1종의 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합시켜 얻어지는 공중합체, 공중합 주쇄에 환상 구조를 갖는 플루오르 함유 공중합체, 흡수율 1 % 이상의 흡수성 물질, 흡수율 0.1 % 이하의 방습성 물질 등을 들 수 있다.

상기 보호층은 예컨대 증착법, 습식 제막법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피택시)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

#### -층 구성-

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 층 구성은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 이하의 (1) 내지 (13)의 층 구성, 즉 (1)정극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/부극, (2)정극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/부극, (3)정극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/부극, (4)정극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/부극, (5)정극/정공 주입층/정공 수송층/발광층 겸 전자 수송층/전자 주입층/부극, (6)정극/정공 주입층/정공 수송층/발광층 겸 전자 수송층/부극, (7)정극/정공 수송층/발광층 겸 전자 수송층/전자 주입층/부극, (8)정극/정공 수송층/발광층 겸 전자 수송층/부극, (9)정극/정공 주입층/정공 수송층 겸 발광층/전자 수송층/전자 주입층/부극, (10)정극/정공 주입층/정공 수송층 겸 발광층/전자 수송층/부극, (11)정극/정공 수송층 겸 발광층/전자 수송층/전자 주입층/부극, (12)정극/정공 수송층 겸 발광층/전자 수송층/부극, (13)정극/정공 수송층 겸 발광층 겸 전자 수송층/부극 등을 바람직하게 들 수 있다.

또한, 상기 유기 EL 소자가 상기 정공 블로킹층을 갖는 경우에는 상기 (1) 내지 (13)에 있어서 상기 발광층과 상기 전자 수송층 사이에 상기 정공 블로킹층이 배치되는 층 구성을 바람직하게 들 수 있다.

이들 층 구성 중 상기 (4)정극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/부극의 태양을 도시하면 도 1과 같고, 유기 EL 소자(10)는 유리 기판(12) 상에 형성된 정극(14)(예컨대 ITO 전극), 정공 수송층(16), 발광층(18), 전자 수송층(20) 및 부극(22)(예컨대 Al-Li 전극)을 이 순서로 적층하여 이루어진 층 구성을 갖는다. 또한, 정극(14)(예컨대 ITO 전극)과 부극(22)(예컨대 Al-Li 전극)은 전원을 통해 서로 접속되어 있다. 정공 수송층(16), 발광층(18) 및 전자 수송층(20)으로 유기 박막층(24)이 형성되어 있다.

본 발명의 유기 EL 소자의 휘도 반감 시간은 길수록 바람직하고, 예컨대 전류 밀도 50 A/m<sup>2</sup>의 연속 구동에 있어서 5시간 이상이 바람직하고, 20시간 이상이 더욱 바람직하고, 40시간 이상이 더욱 더 바람직하고, 60시간 이상이 특히 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자의 발광 피크 파장은 특별히 제한되지 않으며 가시광 영역으로부터 적절히 선택할 수 있고, 예컨대 600 내지 650 nm가 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자의 발광 전압에 있어서 전압 10 V 이하에서 발광하는 것이 바람직하고, 8V 이하에서 발광하는 것이 더욱 바람직하고, 7 V 이하에서 발광하는 것이 더욱 더 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자의 전류 효율은 전류 밀도 5 A/m<sup>2</sup>에 있어서 10cd/A 이상인 것이 바람직하고, 30cd/A 이상인 것이 더욱 바람직하고, 40cd/A 이상인 것이 특히 바람직하다.

#### -용도 등-

본 발명의 유기 EL 소자는, 예컨대 컴퓨터, 차량 탑재용 디스플레이 장치, 야외 디스플레이 장치, 가정용 기기, 업무용 기기, 가전용 기기, 교통 관계 디스플레이 장치, 시계 디스플레이 장치, 캘린더 디스플레이 장치, 루미네센스 스크린, 음향 기기 등을 비롯한 각종 분야에서 적합하게 사용할 수 있는데, 조명 장치나 이하의 본 발명의 유기 EL 디스플레이에 특히 적합하게 사용할 수 있다.

#### <유기 EL 디스플레이>

본 발명의 유기 EL 디스플레이는 상기 본 발명의 유기 EL 소자를 사용한 것 이외에는 특별히 제한되지 않으며 공지된 구성을 적절히 채택할 수 있다.

상기 유기 EL 디스플레이는 단색 발광의 것일 수 있고, 다색 발광의 것일 수 있으며, 풀 컬러 타입의 것일 수 있다.

유기 EL 디스플레이를 풀 컬러 타입으로서 형성하는 방법으로서, 예컨대 문헌 [「월간 디스플레이」, 2000년 9월호, 33 내지 37 페이지]에 기재되어 있는 바와 같이 색의 3원색(청색(B), 녹색(G), 적색(R))에 대응하는 광을 각각 발광하는 유기 EL 소자를 기판 위에 배치하는 3색 발광법, 백색 발광용 유기 EL 소자에 의한 백색 발광을 컬러 필터를 통과시켜 3원색으로 분할하는 백색법, 청색 발광용 유기 EL 소자에 의한 청색 발광을 형광 색소층을 통과시켜 적색(R) 및 녹색(G)으로 변환하는 색변환법 등이 알려져 있는데, 본 발명에 있어서 사용하는 상기 본 발명의 유기 EL 소자는 적색 발광용 등으로 사용되기 때문에, 3색 발광법, 색변환법 등을 바람직하게 채택할 수 있다.

또한, 본 발명의 상기 유기 금속 착체를 색변환 재료로서 사용하는 경우에는 상기 색변환법을 특히 적합하게 채택할 수 있다.

상기 색변환법에 의한 본 발명의 유기 EL 디스플레이의 구체예로서, 예컨대 도 2에 도시한 바와 같은 유기 EL 디스플레이에서는 화소에 상응하게 배치된 전극(25) 위에 청색 발광용 유기 박막층(30)이 일면에 형성되고, 추가로 그 위에 투명 전극(20)을 갖는다. 그리고, 투명 전극(20) 위에는 보호층(평탄화층)(15)을 통해 적색용 색변환층(60)과 적색 컬러 필터(65)의 적층물 및 녹색용 색변환층(70)과 녹색 컬러 필터(80)의 적층물이 배치되어 있다. 그리고, 이들 위에 기판(10)이 설치되어 있다.

이 유기 EL 디스플레이에 있어서의 전극(25)과 투명 기판(20) 사이에 전압을 인가하면, 청색 발광용 유기 박막층(30)이 청색의 발광을 나타낸다. 이 청색 발광의 일부는 투명 기판(20)을 투과하고, 보호층(15), 유리 기판(10)을 그대로 투과하여 외부로 방사된다. 한편, 적색용 색변환층(60) 및 녹색용 색변환층(70)이 존재하는 부위에서는 상기 청색 발광이 이들 색변환층 중에서 각각 적색, 녹색으로 변환되고, 다시 적색 컬러 필터(65), 녹색 컬러 필터(80)를 투과함으로써, 각각 적색 발광, 녹색 발광이 되어 유리 기판(10)을 투과한다. 그 결과, 이 유기 EL 디스플레이에 있어서는 풀 컬러 표시가 가능하다.

그리고, 색변환층(60 및 70)이 본 발명의 유기 금속 착체(인광 발광 재료)로 형성되어 있는 경우에는, 특히 적색용 색변환층에 있어서도 호스트 재료 등을 병용하지 않아도 이 유기 금속 착체 단독막으로 형성할 수 있고, 제조가 용이하고, 또한 색변환 효율이 매우 우수하다. 또한, 도 3은 3색 발광법에 의한 유기 EL 디스플레이의 구조예를 도시한 도면이고, 도 4는 백색법에 의한 유기 EL 디스플레이의 구조예를 도시한 도면이다. 도 3 및 도 4에 있어서의 부호는 도 2에 있어서의 부호와 동일한 것을 의미한다.

또한, 상기 3색 발광법에 의해 풀 컬러 타입의 유기 EL 디스플레이를 제조하기 위해서는, 예컨대 본 발명의 상기 유기 EL 소자를 적색 발광용으로서 사용하는 경우에는(또한, 본 발명의 상기 유기 EL 소자를 다른 색의 발광용으로서 사용할 수 있고, 모든 색을 본 발명의 상기 유기 EL 소자로 형성해도 됨), 추가로 그 외에 녹색 발광용 유기 EL 소자 및 청색 발광용 유기 EL 소자가 필요하게 된다.

상기 청색 발광용 유기 EL 소자는 특별히 제한되지 않으며 공지된 것 중에서 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 층 구성이 ITO(정극)/상기 NPD/Al-Li(부극)인 것을 바람직하게 들 수 있다.

상기 녹색 발광용 유기 EL 소자는 특별히 제한되지 않으며 공지된 것 중에서 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 층 구성이 ITO(정극)/상기 NPD/상기 Alq<sub>3</sub>/Al-Li(부극)인 것들을 바람직하게 들 수 있다.

유기 EL 디스플레이의 태양은 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예컨대 문헌 [「닛케이 일렉트로닉스(Nikkei Electronics)」, No.765, 2000년 3월 13일호, 55 내지 62 페이지]에 기재되어 있는 바와 같은 수동 매트릭스 패널, 능동 매트릭스 패널 등을 바람직하게 들 수 있다.

상기 수동 매트릭스 패널은 예컨대 도 5에 도시한 바와 같이 유리 기판(12) 위에 서로 평행하게 배치된 띠 형상의 정극(14)(예컨대 ITO 전극)을 갖고, 정극(14) 위에 서로 평행하면서 정극(14)과 대략 수직 방향으로 차례로 배치된 띠 형상의 적색 발광용 유기 박막층(24), 청색 발광용 유기 박막층(26) 및 녹색 발광용 유기 박막층(28)을 갖고, 적색 발광용 유기 박막층(24), 청색 발광용 유기 박막층(26) 및 녹색 발광용 유기 박막층(28) 위에 이들과 동일한 형상의 부극(22)을 갖는다.

상기 수동 매트릭스 패널에 있어서는, 예컨대 도 6에 도시한 바와 같이 복수의 정극(14)으로 이루어진 정극 라인(30)과 복수의 부극(22)으로 이루어진 부극 라인(32)이 서로 대략 직교하며 회로가 형성되어 있다. 각 교차점에 위치하는 적색 발광용, 청색 발광용 및 녹색 발광용의 각 유기 박막층(24, 26 및 28)이 화소로서 기능하고, 각 화소에 대응하여 유기 EL 소자(34)가 복수로 존재하고 있다. 이 수동 매트릭스 패널에 있어서, 정전류원(36)에 의해 정극 라인(30)에 있어서의 정극(14) 1개와 부극 라인(32)에 있어서의 부극(22) 1개에 대해 전류를 인가하면, 이 때 그 교차점에 위치하는 유기 EL 박막층에 전류가 인가되고, 그 위치의 유기 EL 박막층이 발광한다. 이 화소 단위의 발광을 제어함으로써 풀 컬러의 화상을 용이하게 형성할 수 있다.

상기 능동 매트릭스 패널은, 예컨대 도 7에 도시한 바와 같이 유리 기판(12) 위에 주사선, 데이터 라인 및 전류 공급 라인이 격자 패턴으로 형성되어 있고, 격자 패턴을 형성하는 주사선 등에 의해 접속되고 각 격자에 배치된 TFT 회로(40)와, TFT 회로(40)에 의해 구동 가능하고, 각 격자 내에 배치된 정극(14)(예컨대 ITO 전극)을 갖고, 정극(14) 위에 서로 평행하게 차례로 배치된 띠 형상의 적색 발광용 유기 박막층(24), 청색 발광용 유기 박막층(26) 및 녹색 발광용 유기 박막층(28)을 갖고, 적색 발광용 유기 박막층(24), 청색 발광용 유기 박막층(26) 및 녹색 발광용 유기 박막층(28) 위에 이들을 전부 덮도록 배치된 부극(22)을 갖는다. 적색 발광용 유기 박막층(24), 청색 발광용 유기 박막층(26) 및 녹색 발광용 유기 박막층(28)은 각각 정공 수송층(16), 발광층(18) 및 전자 수송층(20)을 갖는다.

상기 능동 매트릭스 패널에 있어서는, 예컨대 도 8에 도시한 바와 같이 평행하게 형성된 복수의 주사선(46)과, 평행하게 형성된 복수의 데이터 라인(42) 및 전류 공급 라인(44)이 서로 직교하여 격자를 형성하고 있고, 각 격자에는 스위칭용 TFT(48)와 구동용 TFT(50)가 접속되어 회로를 형성하고 있다. 구동 회로(38)로부터 전류를 인가하면, 매 격자마다 스위칭용 TFT(48)와 구동용 TFT(50)가 구동 가능하게 되어 있다. 그리고, 각 격자에서 청색 발광용, 녹색 발광용 및 적색 발광용의 각 유기 박막 소자(24, 26 및 28)가 화소로서 기능하고, 이 능동 매트릭스 패널에 있어서 횡방향으로 배치된 주사선(46) 1개와 종방향으로 배치된 전류 공급 라인(44)에 대해 구동 회로(38)로부터 전류를 인가하면, 이 때 그 교차점에 위치하는 스위칭용 TFT(48)가 구동하고, 이에 따라 구동용 TFT(50)가 구동하고, 그 위치의 유기 EL 소자(52)가 발광한다. 이 화소 단위의 발광을 제어함으로써 쉽게 풀 컬러의 화상을 용이하게 형성할 수 있다.

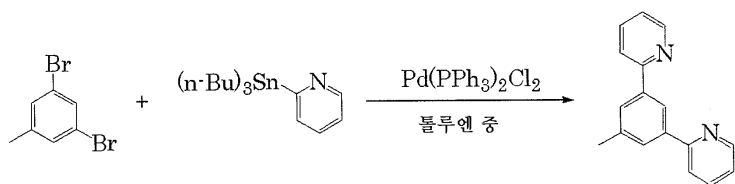
(실시예)

이하, 본 발명의 실시예에 대해 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 전혀 아니다.

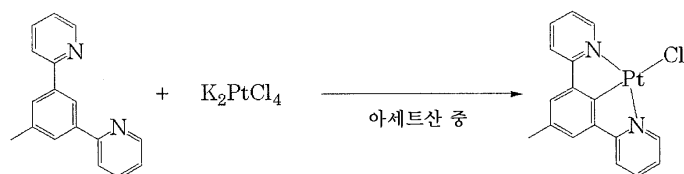
(합성예 1)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(2-플루오로페놀)(이하 「Pt(dpt)(o2Fph)」라 함)의 합성-

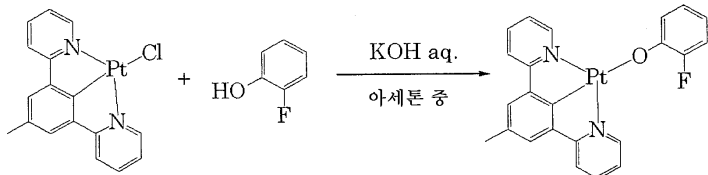
(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(이하 「dpt」라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 3,5-디브로모톨루엔(5.0 g; 20 mmol), 2-트리-n-부틸스타닐피리딘(26.9 g; 73 mmol), 비스(트리페닐-포스핀)팔라듐·디클로라이드(1.55 g; 2.2 mmol) 및 염화 리튬(11.7 g; 276 mmol)을 130 ml의 톨루엔에 넣고 2일간 환류하였다. 냉각되게 방치한 후, KF의 포화 수용액 50 ml를 첨가하였다. 여과에 의해 석출한 고체를 취출하고, 소량의 냉각된 톨루엔으로 세정(20 ml×3회)하고 진공 건조시켰다. 얻어진 고체를 디클로로메탄과 NaHCO<sub>3</sub>의 혼합 용액에 넣고 잘 세정하였다. 유기층을 분리하여 MgSO<sub>4</sub> 분말로 건조시킨 후, 용매를 증발 제거하였다. 디클로로메탄으로 재결정하여 목적인 회색 고체의 3,5-디(2-피리딜)톨루엔 2.2 g을 수득하였다. 수율은 48 %였다.



Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)·클로라이드(이하 「Pt(dpt)Cl」 이라 함)를 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 얻어진 3,5-디(2-피리딜)톨루엔(300 mg; 1.2 mmol)과  $K_2PtCl_4$ (550 mg; 1.3 mmol)를 탈기한 아세트산(30 ml)에 넣고 130 °C에서 2일간 환류하였다. 방랭하면 담황색 결정이 석출되었고, 이를 여과하였다. 여과하여 얻은 고체를 메탄올, 물, 디에틸 에테르로 잘 세정하고, 진공 건조시켰다. 얻어진 조 분말을 디클로로메탄에 의해 재결정하여 목적한 황색 분말의 Pt(dpt)Cl 436 mg을 수득하였다. 수율은 75 %였다.



이어서, Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(2-플루오로페놀)(이하 「Pt(dpt)(o2Fph)」 라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 얻어진 Pt(dpt)Cl 100 mg(0.21 mmol)을 아세톤 30 ml에 넣고 교반하였다. 여기에 2-플루오로페놀 47 mg(0.42 mmol)을 천천히 첨가하였다. 실온에서 10분간 교반하였다. 몇 방울의 순수한 물을 첨가함에 따라 반응이 진행되어 황색 고체가 석출되기 시작하였고, 이를 가열하면서 3시간 교반하였다. 냉각되게 방치하여 석출된 담황색 고체를 여과하여 얻고, 순수한 물, 메탄올, 디에틸 에테르로 차례로 잘 세정하고, 진공 건조시켜 Pt(dpt)(o2Fph)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 50 %였다.



(합성예 2)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(2,6-디메틸-페놀)(이하 「Pt(dpt)(odmp)」 라 함)의 합성-

합성예 1에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디메틸-페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpt)(odmp)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 65 %였다.

(합성예 3)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(2-페닐페놀)(이하 「Pt(dpt)(o2pph)」 라 함)의 합성-

합성예 1에 있어서 2-플루오로페놀을 2-페닐페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpt)(o2pph)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 70 %였다.

(합성예 4)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(2,6-디페닐페놀)(이하 「Pt(dpt)(o26dpph)」 라 함)의 합성-

합성예 1에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디페닐페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpt)(o26dpph)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 60 %였다.



(합성예 5)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(3,5-디메틸피라졸)(이하 「Pt(dpt)(dmpr)」 이라 함)의 합성-

합성예 1에 있어서 2-플루오로페놀을 3,5-디메틸피라졸로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpt)(dmpr)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 68 %였다.

(합성예 6)

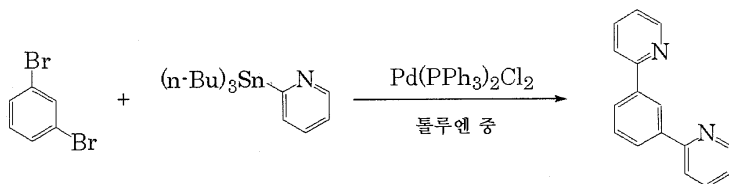
-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(5-메틸-1H-1,2,3-벤조트리아졸)(이하 「Pt(dpt)(mbtaz)」 라 함)의 합성-

합성예 1에 있어서 2-플루오로페놀을 5-메틸-1H-1,2,3-벤조트리아졸로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpt)(mbtaz)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 62 %였다.

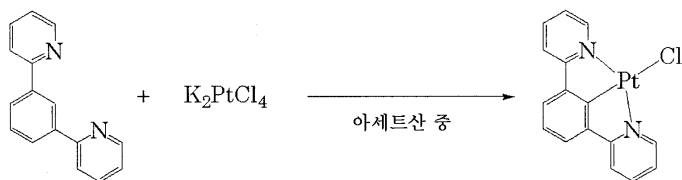
(합성예 7)

-Pt(1,3-디(2-피리딜)벤젠)(2-플루오로페놀)(이하 「Pt(dpb)(o2Fph)」 라 함)의 합성-

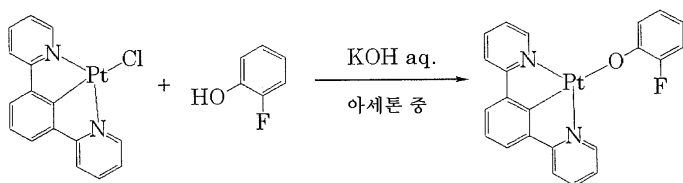
(1,3-디(2-피리딜)벤젠)(이하 「dpb」 라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 1,3-디브로모벤젠(4.74 g; 20 mmol), 2-트리-n-부틸스타닐피리딘(26.9 g; 73 mmol), 비스(트리페닐-포스핀)팔라듐·디클로라이드(1.55 g; 2.2 mmol) 및 염화 리튬(11.7 g; 276 mmol)을 130 ml의 톨루엔에 넣고 2일간 환류하였다. 냉각되게 방치한 후, KF의 포화 수용액 50 ml를 첨가하였다. 여과에 의해 석출한 고체를 추출하고, 소량의 냉각된 톨루엔으로 세정(20 ml×3회)하고 진공 건조시켰다. 얻어진 고체를 디클로로메탄과 NaHCO<sub>3</sub>의 혼합 용액에 넣고 잘 세정하였다. 유기층을 분리하여 MgSO<sub>4</sub> 분말로 건조시킨 후, 용매를 증발 제거하였다. 디클로로메탄으로 재결정하여 목적인 회색 고체의 1,3-디(2-피리딜)벤젠 2.3 g을 수득하였다. 수율은 50 %였다.



Pt(1,3-디(2-피리딜)벤젠)·클로라이드(이하 「Pt(dpb)Cl」 이라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 1,3-디(2-피리딜)벤젠(283 mg; 1.22 mmol)과 K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>(550 mg; 1.33 mmol)를 탈기한 아세트산(30 ml)에 넣고 130 °C에서 2일간 환류하였다. 방랭하면 담황색 결정이 석출되었고, 이를 여과하였다. 여과하여 얻은 고체를 메탄올, 물, 디에틸 에테르로 잘 세정하고 진공 건조시켰다. 얻어진 조 분말을 디클로로메탄에 의해 재결정하여 목적인 황색 분말의 Pt(dpb)Cl 410 mg을 수득하였다. 수율은 72 %였다.



이어서, Pt(1,3-디(2-피리딜)벤젠)(2-플루오로페놀)(이하 「Pt(dpb)(o2Fph)」 라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 얻어진 Pt(dpb)Cl 100 mg(0.22 mmol)을 아세톤 30 ml에 넣고 교반하였다. 여기에 2-플루오로페놀 49 mg(0.44 mmol)을 천천히 첨가하였다. 실온에서 10분간 교반하였다. 몇 방울의 순수한 물을 첨가함에 따라 반응이 진행되어 황색 고체가 석출되기 시작하고, 이를 가열하면서 3시간 교반하였다. 냉각되게 방치하여 석출된 담황색 고체를 여과하여 얻고, 순수한 물, 메탄올, 디에틸 에테르로 차례로 잘 세정하고, 진공 건조시켜 Pt(dpb)(o2Fph)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 45 %였다.



(합성예 8)

-Pt(1,3-디(2-피리딜)벤젠)(2,6-디메틸-페놀)(이하 「Pt(dpb)(odmp)」 라 함)의 합성-

합성예 7에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디메틸-페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 7과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpb)(odmp)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 58 %였다.

(합성예 9)

-Pt(1,3-디(2-피리딜)벤젠)(2-페닐페놀)(이하 「Pt(dpb)(o2pph)」 라 함)의 합성-

합성예 7에 있어서 2-플루오로페놀을 2-페닐페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 7과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpb)(o2pph)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 64 %였다.

(합성예 10)

-Pt(1,3-디(2-피리딜)벤젠)(2,6-디페닐페놀)(이하 「Pt(dpb)(o26dpph)」 라 함)의 합성-

합성예 7에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디페닐페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 7과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpb)(o26dpph)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 53 %였다.

(합성예 11)

-Pt(1,3-디(2-피리딜)벤젠)(3,5-디메틸피라졸)(이하 「Pt(dpb)(dmpr)」 이라 함)의 합성-

합성예 7에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디메틸피라졸로 변경한 것 이외에는 합성예 7과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpb)(dmpr)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 55 %였다.

(합성예 12)

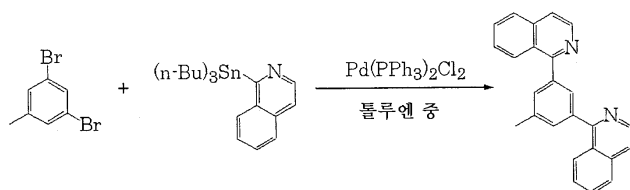
-Pt(1,3-디(2-피리딜)벤젠)(5-메틸-1H-1,2,3-벤조트리아졸)(이하 「Pt(dpb)(mbtaz)」 라 함)의 합성-

합성예 7에 있어서 2-플루오로페놀을 5-메틸-1H-1,2,3-벤조트리아졸로 변경한 것 이외에는 합성예 7과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpb)(mbtaz)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 50 %였다.

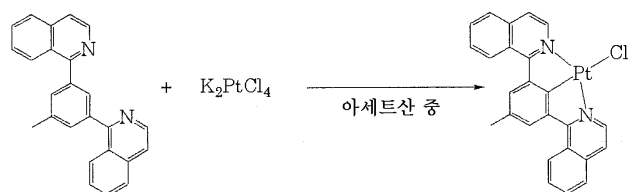
(합성예 13)

-Pt(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔)(2-플루오로페놀)(이하 「Pt(diqt)(o2Fph)」 라 함)의 합성-

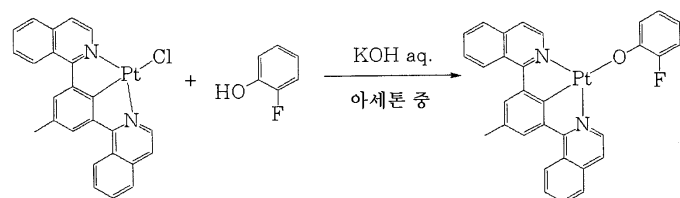
(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔)(이하 「diqt」 라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 3,5-디브로모톨루엔 (5.0 g; 20 mmol), 2-트리-n-부틸스타닐-이소-퀴놀린(28.8 g; 73 mmol),비스(트리페닐-포스핀)팔라듐·디클로라이드 (1.55 g; 2.2 mmol) 및 염화 리튬(11.7 g; 276 mmol)을 130 ml의 톨루엔에 넣고 2일간 환류하였다. 냉각되게 방치한 후, KF의 포화 수용액 50 ml를 첨가하였다. 여과에 의해 석출한 고체를 취출하고, 소량의 냉각된 톨루엔으로 세정(20 ml×3 회)하고 진공 건조시켰다. 얻어진 고체를 디클로로메탄과 NaHCO<sub>3</sub>의 혼합 용액에 넣고 잘 세정하였다. 유기층을 분리하여 MgSO<sub>4</sub> 분말로 건조시킨 후, 용매를 증발 제거하였다. 디클로로메탄으로 재결정하여 목적인 회색 고체의 3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔 2.8 g을 수득하였다. 수율은 41 %였다.



Pt(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔)·클로라이드(이하 「Pt(digt)Cl」이라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔(422 mg; 1.22 mmol)과  $K_2PtCl_4$ (550 mg; 1.33 mmol)를 탈기한 아세트산(30 ml)에 넣고 130 °C에서 2일간 환류하였다. 방랭하면 담황색 결정이 석출되었고, 이를 여과하였다. 여과하여 얻은 고체를 메탄올, 물, 디에틸 에테르로 잘 세정하고 진공 건조시켰다. 얻어진 조 분말을 디클로로메탄에 의해 재결정하여 목적인 황색 분말의 Pt(digt)Cl 452 mg을 수득하였다. 수율은 64 %였다.



이어서, Pt(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔)(2-플루오로페놀)(이하 「Pt(digt)(o2Fph)」라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 얻어진 Pt(digt)Cl 127 mg(0.22 mmol)을 아세톤 30 ml에 넣고 교반하였다. 여기에 2-플루오로페놀 49 mg(0.44 mmol)을 천천히 첨가하였다. 실온에서 10분간 교반하였다. 몇 방울의 순수한 물을 첨가함에 따라 반응이 진행되어 담등색 고체가 석출되기 시작하고, 이를 가열하면서 3시간 교반하였다. 냉각되게 방치하여 석출된 담등색 고체를 여과하여 얻고, 순수한 물, 메탄올, 디에틸 에테르로 차례로 잘 세정하고, 진공 건조시켜 Pt(digt)(o2Fph)의 등색 고체를 수득하였다. 수율은 45 %였다.



(합성예 14)

-Pt(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔)(2,6-디메틸-페놀)(이하 「Pt(digt)(odmp)」라 함)의 합성-

합성예 13에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디메틸-페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 13과 동일한 방법으로 하여 Pt(digt)(odmp)의 갈색 고체를 수득하였다. 수율은 45 %였다.

(합성예 15)

-Pt(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔)(2-페닐페놀)(이하 「Pt(digt)(o2pph)」라 함)의 합성-

합성예 13에 있어서 2-플루오로페놀을 2-페닐페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 13과 동일한 방법으로 하여 Pt(digt)(o2pph)의 갈색 고체를 수득하였다. 수율은 42 %였다.

(합성예 16)

-Pt(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔)(2,6-디페닐페놀)(이하 「Pt(digt)(o26dpph)」라 함)의 합성-

합성에 13에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디페닐페놀로 변경한 것 이외에는 합성에 13과 동일한 방법으로 하여 Pt(diqt)(o26dpph)의 갈색 고체를 수득하였다. 수율은 40 %였다.

(합성예 17)

-Pt(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔)(3,5-디메틸피라졸)(이하 「Pt(diqt)(dmpr)」 이라 함)의 합성-

합성에 13에 있어서 2-플루오로페놀을 3,5-디메틸피라졸로 변경한 것 이외에는 합성에 13과 동일한 방법으로 하여 Pt(diqt)(dmpr)의 적갈색 고체를 수득하였다. 수율은 40 %였다.

(합성예 18)

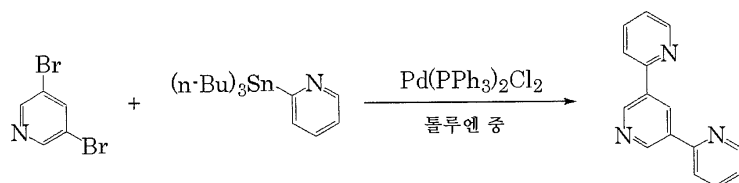
-Pt(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔)(5-메틸-1H-1,2,3-벤조트리아졸)(이하 「Pt(diqt)(mbtaz)」 라 함)의 합성-

합성에 13에 있어서 2-플루오로페놀을 5-메틸-1H-1,2,3-벤조트리아졸로 변경한 것 이외에는 합성에 13과 동일한 방법으로 하여 Pt(diqt)(mbtaz)의 적색 고체를 수득하였다. 수율은 42 %였다.

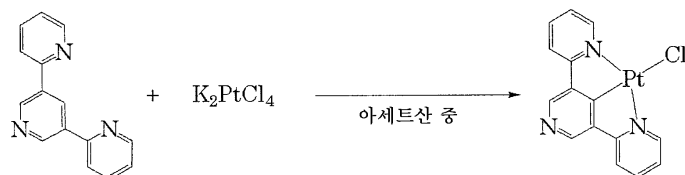
(합성예 19)

-Pt(3,5-터피리딘)(2-플루오로페놀)(이하 「Pt(tp)(o2Fph)」 라 함)의 합성-

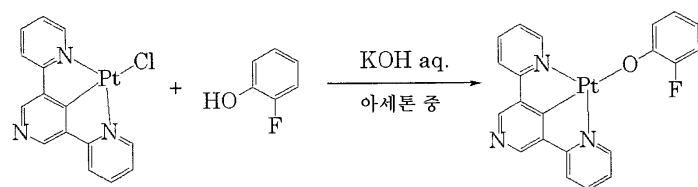
3,5-터피리딘(이하 「tp」 라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 3,5-디브로모톨루엔(4.74 g; 20 mmol), 2-트리-n-부틸스타닐피리딘(26.9 g; 73 mmol), 비스(트리페닐-포스핀)팔라듐·디클로라이드(1.55 g; 2.2 mmol) 및 염화리튬(11.7 g; 276 mmol)을 130 ml의 톨루엔에 넣고 2일간 환류하였다. 냉각되게 방치한 후, KF의 포화 수용액 50 ml를 첨가하였다. 여과에 의해 석출된 고체를 취출하고, 소량의 냉각된 톨루엔으로 세정(20 ml×3회)하고 진공 건조시켰다. 얻어진 고체를 디클로로메탄과 NaHCO<sub>3</sub>의 혼합 용액에 넣고 잘 세정하였다. 유기층을 분리하여 MgSO<sub>4</sub> 분말로 건조시킨 후, 용매를 증발 제거하였다. 디클로로메탄으로 재결정하여 목적인 회색 고체의 3,5-터피리딘 2.3 g을 수득하였다. 수율은 40 %였다.



Pt(3,5-터피리딘)·클로라이드(이하 「Pt(tp)Cl」 이라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 3,5-터피리딘(284 mg; 1.22 mmol)과 K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>(550 mg; 1.33 mmol)를 탈기한 아세트산(30 ml)에 넣고 130 °C에서 2일간 환류하였다. 방랭하면 담황색 결정이 석출되었고, 이를 여과하였다. 여과하여 얻은 고체를 메탄올, 물, 디에틸 에테르로 잘 세정하고 진공 건조시켰다. 얻어진 조 분말을 디클로로메탄에 의해 재결정하여 목적인 황색 분말의 Pt(tp)Cl 390 mg을 수득하였다. 수율은 69 %였다.



이어서, Pt(3,5-터피리딘)(2-플루오로페놀)(이하 「Pt(tp)(o2Fph)」 라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 얻어진 Pt(tp)Cl 102 mg(0.22 mmol)을 아세톤 30 ml에 넣고 교반하였다. 여기에 2-플루오로페놀 49 mg(0.44 mmol)을 천천히 첨가하였다. 실온에서 10분간 교반하였다. 몇 방울의 순수한 물을 첨가함에 따라 반응이 진행되어 황색 고체가 석출되기 시작하고, 이를 가열하면서 3시간 교반하였다. 냉각되게 방치하여 석출된 황색 고체를 여과하여 얻고, 순수한 물, 메탄올, 디에틸 에테르로 차례로 잘 세정하고, 진공 건조시켜 Pt(tp)(o2Fph)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 60 %였다.



(합성예 20)

-Pt(3,5-터피리딘)(2,6-디메틸-페놀)(이하 「Pt(tp)(odmp)」 라 함)의 합성-

합성예 19에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디메틸-페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 19와 동일한 방법으로 하여 Pt(tp)(odmp)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 40 %였다.

(합성예 21)

-Pt(3,5-터피리딘)(2-페닐페놀)(이하 「Pt(tp)(o2pph)」 라 함)의 합성-

합성예 19에 있어서 2-플루오로페놀을 2-페닐페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 19와 동일한 방법으로 하여 Pt(tp)(o2pph)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 35 %였다.

(합성예 22)

-Pt(3,5-터피리딘)(2,6-디페닐페놀)(이하 「Pt(tp)(o26dpph)」 라 함)의 합성-

합성예 19에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디페닐페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 19와 동일한 방법으로 하여 Pt(tp)(o26dpph)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 32 %였다.

(합성예 23)

-Pt(3,5-터피리딘)(3,5-디메틸피라졸)(이하 「Pt(tp)(dmpr)」 이라 함)의 합성-

합성예 19에 있어서 2-플루오로페놀을 3,5-디메틸피라졸로 변경한 것 이외에는 합성예 19와 동일한 방법으로 하여 Pt(tp)(dmpr)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 37 %였다.

(합성예 24)

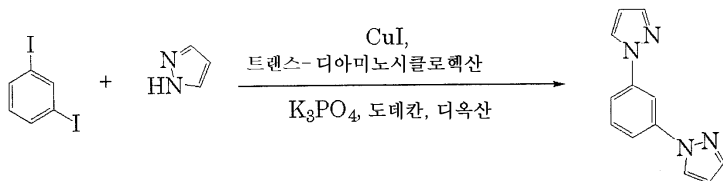
-Pt(3,5-터피리딘)(5-메틸-1H-1,2,3-벤조트리아졸)(이하 「Pt(tp)(mbtaz)」 라 함)의 합성-

합성예 19에 있어서 2-플루오로페놀을 5-메틸-1H-1,2,3-벤조트리아졸로 변경한 것 이외에는 합성예 19와 동일한 방법으로 하여 Pt(tp)(mbtaz)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 38 %였다.

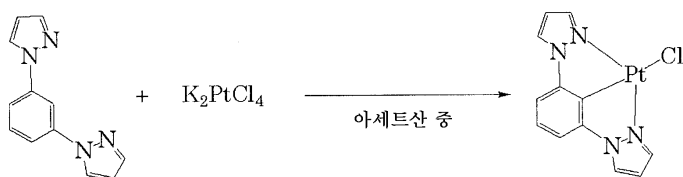
(합성예 25)

-Pt(1,3-디(N-피라졸릴)벤젠)(2-플루오로페놀)(이하 「Pt(dpzb)(o2Fph)」 라 함)의 합성-

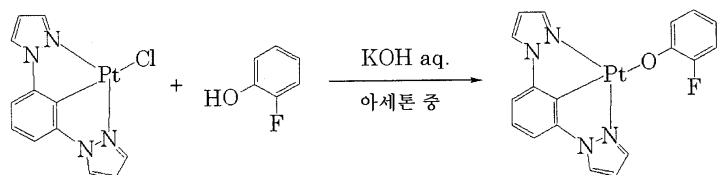
1,3-디(N-피라졸릴)벤젠(이하 「dpzb」 라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 1,3-디요오드벤젠(6.6 g; 20 mmol), 피라졸(3.26 g; 48 mmol), CuI(76 mg; 0.4 mmol), 트랜스-디아미노시클로헥산(456 mg; 4 mmol), 인산칼륨(17.8 g; 84 mmol) 및 도데칸(1.36 g; 8 mmol)을 40 ml의 디옥산에 넣고 2일간 환류하였다. 냉각되게 방치한 후, 아세트산에틸 120 ml를 첨가하고, 추가로 아세트산에틸 600 ml를 용출액으로 하여 실리카 겔 컬럼에 통과시켰다. 용출액을 농축하여 헥산:아세트산에틸=50:1의 용출액과 실리카 겔 컬럼을 사용한 컬럼 크로마토그래피에 의해 목적한 (담황색 결정의) 1,3-디(N-피라졸릴)벤젠 2.2 g을 수득하였다. 수율은 52 %였다.



Pt(1,3-디(N-피라졸릴)벤젠)·클로라이드(이하 「Pt(dpzb)Cl」 이라 함)를 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 1,3-디(N-피라졸릴)벤젠(256 mg; 1.22 mmol)과  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ (550 mg; 1.33 mmol)를 탈기한 아세트산(30 ml)에 넣고 130 °C에서 2일간 환류하였다. 방랭하면 담황색 결정이 석출되었고, 이를 여과하였다. 여과하여 얻은 고체를 메탄올, 물, 디에틸 에테르로 잘 세정하고 진공 건조시켰다. 얻어진 조 분말을 디클로로메탄에 의해 재결정하여 목적한 황색 분말의 Pt(dpzb)Cl 410 mg을 수득하였다. 수율은 76 %였다.



이어서, Pt(1,3-디(N-피라졸릴)벤젠)(2-플루오로페놀)(이하 「Pt(dpzb)(o2Fph)」 라 함)을 다음과 같이 합성하였다. 즉, 구체적으로는 얻어진 Pt(dpzb)Cl 97 mg(0.22 mmol)을 아세톤 30 ml에 넣고 교반하였다. 여기에 2-플루오로페놀 49 mg(0.44 mmol)을 천천히 첨가하였다. 실온에서 10분간 교반하였다. 몇 방울의 순수한 물을 첨가함에 따라 반응이 진행되어 황색 고체가 석출되기 시작하고, 이를 가열하면서 3시간 교반하였다. 냉각되게 방치하여 석출된 황색 고체를 여과하여 얻고, 순수한 물, 메탄올, 디에틸 에테르로 차례로 잘 세정하고, 진공 건조시켜 Pt(dpzb)(o2Fph)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 45 %였다.



(합성예 26)

-Pt(1,3-디(N-피라졸릴)벤젠)(2,6-디메틸-페놀)(이하 「Pt(dpzb)(odmp)」 라 함)의 합성-

합성예 25에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디메틸-페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 25와 동일한 방법으로 하여 Pt(dpzb)(odmp)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 43 %였다.

(합성예 27)

-Pt(1,3-디(N-피라졸릴)벤젠)(2-페닐페놀)(이하 「Pt(dpzb)(o2pph)」 라 함)의 합성-

합성예 25에 있어서 2-플루오로페놀을 2-페닐페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 25와 동일한 방법으로 하여 Pt(dpzb)(o2pph)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 40 %였다.

(합성예 28)

-Pt(1,3-디(N-피라졸릴)벤젠)(2,6-디페닐페놀)(이하 「Pt(dpzb)(o26dpph)」 라 함)의 합성-

합성예 25에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디페닐페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 25와 동일한 방법으로 하여 Pt(dpzb)(o26dpph)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 36 %였다.



(합성예 29)

-Pt(1,3-디(N-피라졸릴)벤젠)(3,5-디메틸피라졸)(이하 「Pt(dpzb)(dmpr)」라 함)의 합성-

합성예 25에 있어서 2-플루오로페놀을 3,5-디메틸피라졸로 변경한 것 이외에는 합성예 25와 동일한 방법으로 하여 Pt(dpzb)(dmpr)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 40 %였다.

(합성예 30)

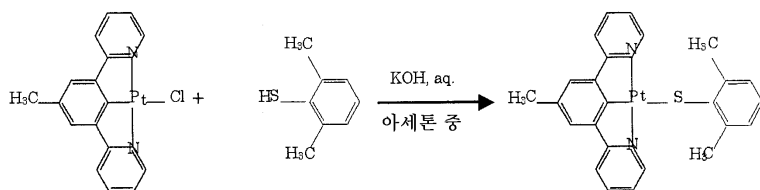
-Pt(1,3-디(N-피라졸릴)벤젠)(5-메틸-1H-1,2,3-벤조트리아졸)(이하 「Pt(dpzb)(mbtaz)」라 함)의 합성-

합성예 25에 있어서 2-플루오로페놀을 5-메틸-1H-1,2,3-벤조트리아졸로 변경한 것 이외에는 합성예 25와 동일한 방법으로 하여 Pt(dpzb)(mbtaz)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 38 %였다.

(합성예 31)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(2,6-디메틸-티오페놀)(이하 「Pt(dpt)(sdmp)」라 함)의 합성-

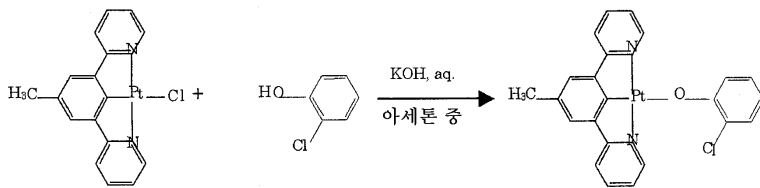
합성예 1에 있어서 2-플루오로페놀을 2,6-디메틸-티오페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpt)(sdmp)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 67 %였다.



(합성예 32)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(2-클로로페놀)(이하 「Pt(dpt)(o2Clph)」라 함)의 합성-

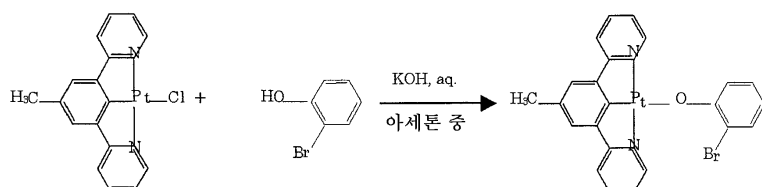
합성예 1에 있어서 2-플루오로페놀을 2-클로로페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpt)(o2Clph)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 65 %였다.



(합성예 33)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(2-브로모페놀)(이하 「Pt(dpt)(o2Brph)」라 함)의 합성-

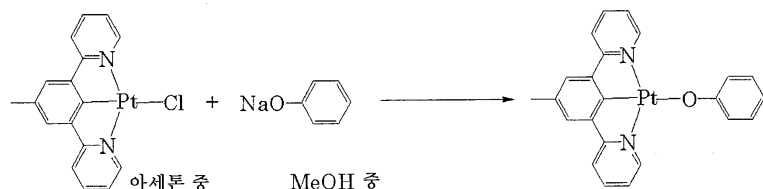
합성예 1에 있어서 2-플루오로페놀을 2-브로모페놀로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpt)(o2Brph)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 53 %였다.



(비교 합성예 1)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(비페닐옥살레이트)(이하 「Pt(dpt)(oph)」라 함)의 합성-

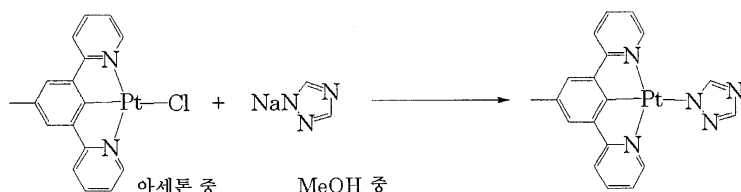
Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔) 클로라이드 100 mg(0.21 mmol)을 아세톤 30 ml에 첨가하여 교반하였다. 여기에 메탄올 20 ml에 용해시킨 나트륨·페녹시드 삼수화물 53 mg(0.32 mmol)을 천천히 적하하여 실온에서 10분간 교반하였다. 물을 몇 방울 적하함에 따라 반응이 진행되어 담황색 고체가 석출되기 시작하고, 이를 가열하면서 3시간 교반하였다. 냉각되게 방치한 후, 석출된 담황색 고체를 여과하여 얻고, 순수한 물, 메탄올, 디에틸 에테르로 차례로 잘 세정하고, 진공 건조시켜 목적한 Pt(dpt)(oph)의 담황색 고체를 수득하였다. 수율은 80 %였다.



(비교 합성예 2)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(1,2,4-트리아졸레이트)(이하 「Pt(dpt)(taz)」라 함)의 합성-

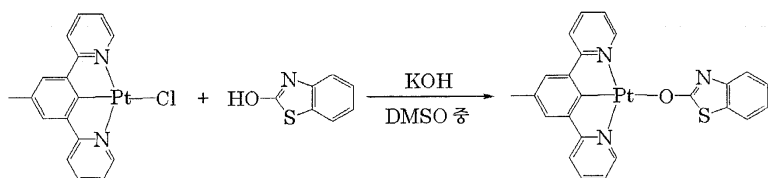
Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔) 클로라이드 100 mg(0.21 mmol)을 아세톤 30 ml에 첨가하여 교반하였다. 여기에 메탄올 20 ml에 용해한 1,2,4-트리아졸·나트륨염 29 mg(0.32 mmol)을 천천히 적하하여 실온에서 10분간 교반하였다. 물을 몇 방울 적하하면 반응이 진행하여 황색 고체가 석출되기 시작하고, 이를 가열하면서 3시간 교반하였다. 냉각되게 방치한 후, 석출된 황색 고체를 여과하여 얻고, 순수한 물, 메탄올, 디에틸 에테르로 차례로 잘 세정하고, 진공 건조시켜 목적한 Pt(dpt)(taz)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 82 %였다.



(비교 합성예 3)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔)(2-벤조티아졸옥살레이트)(이하 「Pt(dpt)(obtz)」라 함)의 합성-

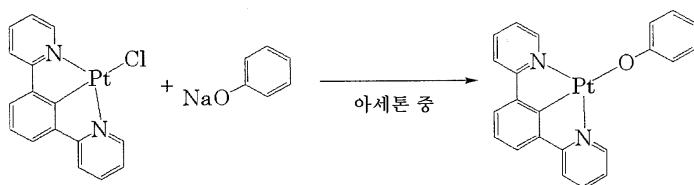
Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔) 클로라이드 100 mg(0.21 mmol)과 2-히드록시벤조티아졸 47.6 mg(0.32 mmol)을 디메틸설폭사이드(DMSO) 30 ml에 첨가하여 교반하였다. 여기에 KOH 분말 200 mg(3.5 mmol)을 첨가하여 실온에서 10분간 교반하였다. 순수한 물 몇 방울 적하하면 반응이 진행하여 황색 고체가 석출되기 시작하고, 이를 가열하면서 3시간 교반하였다. 냉각되게 방치한 후, 석출된 황색 고체를 여과하여 얻고, 순수한 물, 메탄올, 디에틸 에테르로 차례로 잘 세정하고, 진공 건조시켜 목적한 Pt(dpt)(obtz)의 황색 고체를 수득하였다. 수율은 69 %였다.



(비교 합성예 4)

-Pt(1,3-디(2-피리딜)벤젠)(비페닐 옥살레이트)(이하 「Pt(dpb)(oph)」 라 함)의 합성-

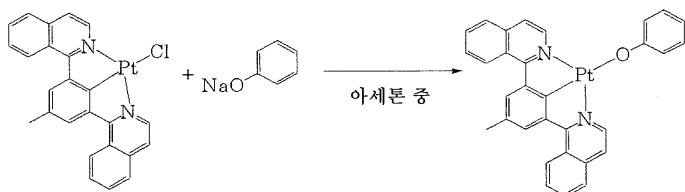
비교 합성예 1에 있어서 Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔) 클로라이드를 Pt(1,3-디(2-피리딜)벤젠) 클로라이드로 변경한 것 이외에는 비교 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpb)(oph)의 등색 고체를 수득하였다. 수율은 45 %였다.



(비교 합성예 5)

-Pt(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔)(비페닐옥사이드)(이하 「Pt(diqt)(obp)」 라 함)의 합성-

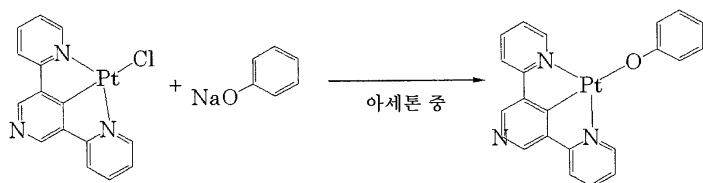
비교 합성예 1에 있어서 Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔) 클로라이드를 Pt(3,5-디(1-이소퀴놀릴)톨루엔) 클로라이드로 변경한 것 이외에는 비교 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(diqt)(obp)의 등색 고체를 수득하였다. 수율은 83 %였다.



(비교 합성예 6)

-Pt(3,5-디(2-피리딜)피리딘)(페녹사이드)(이하 「Pt(dppr)(oph)」 라 함)의 합성-

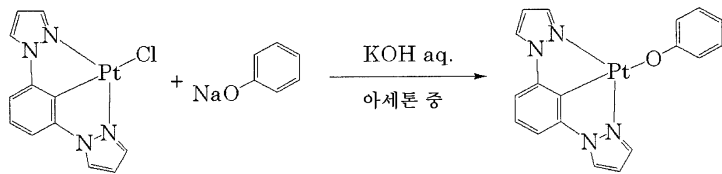
비교 합성예 1에 있어서 Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔) 클로라이드를 Pt(3,5-디(2-피리딜)피리딘) 클로라이드로 변경한 것 이외에는 비교 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dppr)(oph)의 등색 고체를 수득하였다. 수율은 55 %였다.



(비교 합성예 7)

-Pt(1,3-디(N-피라졸)벤젠)(페녹사이드)(이하 「Pt(dpzb)(oph)」 라 함)의 합성-

비교 합성예 1에 있어서 Pt(3,5-디(2-피리딜)톨루엔) 클로라이드를 Pt(1,3-디(N-피라졸)벤젠) 클로라이드로 변경한 것 이외에는 비교 합성예 1과 동일한 방법으로 하여 Pt(dpzb)(oph)의 등색 고체를 수득하였다. 수율은 40 %였다.



여기에서, 합성예 1 내지 33에서 얻은 유기 금속 착체에 있어서의 상기 삼좌 배위자를 표 3에 나타내고, 상기 일좌 배위자를 표 4에 나타냈다. 또한, 합성예 1 내지 30에 있어서의 상기 삼좌 배위자와 일좌 배위자의 조합에 대해 표 5에 나타냈다.

【표 3】

N <sup>^</sup> C <sup>^</sup> N 배위자	dpt	dpb	diqt	tp	dpzb
구조					

【표 4】

배위자	o2Fph	odmp	o2pph	o26dpph	dmpr	mbtaz
구조						

【표 5】

배위자	dpt	dpb	diqt	tp	dpzb
o2Fph	합성예 1	합성예 7	합성예 13	합성예 19	합성예 25
odmp	합성예 2	합성예 8	합성예 14	합성예 20	합성예 26
o2pph	합성예 3	합성예 9	합성예 15	합성예 21	합성예 27
o26dpph	합성예 4	합성예 10	합성예 16	합성예 22	합성예 28
dmpr	합성예 5	합성예 11	합성예 17	합성예 23	합성예 29
mbtaz	합성예 6	합성예 12	합성예 18	합성예 24	합성예 30

(실시예 1)

석영 유리 기관 위에 합성예 1에서 합성한 Pt(dpt)(o2Fph)를 증착 속도비로 CBP에 2 % 도핑한 박막(발광성 고체)을 두께가 50 nm로 되도록 공증착에 의해 제작하였다. 이 박막(발광성 고체)의 PL(포토루미네선스) 양자 수율을, PL 양자 수율을 알고 있는 트리스(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄 (Alq<sub>3</sub>) 박막(PL 양자 수율:22 %)을 대조물로 하여 이하의 측정에 의해 구했다.

즉, 광원으로부터의 여기광(365 nm의 정상광)을 투명 기관 위의 박막 시료에 비스듬하게 조사하였다. 분광 방사 휘도계(미놀타사 제조, CS-1000)를 사용하여 측정된 박막의 PL 스펙트럼으로부터 환산에 의해 PL 광자 수[P(샘플)]를 산출하였

다. 발광 측정과 동시에 시료로부터 투과 및 반사된 여기광의 합계 강도[I(샘플)]를 포토다이오드로 검출하였다. 계속해서 대조물인 Alq<sub>3</sub> 박막에서도 동일한 측정을 행하여 대조물의 PL 광자 수[P(대조물)]와 투과 및 반사된 여기광의 합계 강도[I(대조물)]를 구했다. 이어서, 투명 기판만의 투과 및 반사된 여기광의 합계 강도[I(기판)]를 측정했다. 시료 박막의 PL 양자 수율은 다음 수학적식에 의해 산출할 수 있다. 결과를 표 6에 나타냈다.

<수학적식 1>

$$(PL \text{ 양자 수율}) = \frac{P(\text{샘플})/[I(\text{기판}) - I(\text{샘플})]}{P(\text{대조물})/[I(\text{기판}) - I(\text{대조물})]} \times 22\%$$

(실시예 2 내지 30 및 30a 내지 c, 및 비교예 1 내지 7)

발광 재료로서의 유기 금속 착체를 Pt(dpt)(o2Fph) 대신에 표 6 내지 표 8에 기재된 유기 금속 착체(이들은 상술한 합성에 의해 합성한 것)로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 형성한 박막(발광성 고체)의 인광 발광의 양자 수율을 측정하였다. 결과를 표 6 내지 표 8에 나타냈다.

**[표 6]**

	발광재료	발광피크 (nm)	PL 양자 효율 (%)
실시예 1	Pt(dpt)(o2Fph)	516	99
실시예 2	Pt(dpt)(odmp)	529	77
실시예 3	Pt(dpt)(o2pph)	525	94
실시예 4	Pt(dpt)(o26dpph)	527	97
실시예 5	Pt(dpt)(dmpr)	504	96
실시예 6	Pt(dpt)(mbtaz)	505	92
실시예 7	Pt(dpb)(o2Fph)	505	94
실시예 8	Pt(dpb)(odmp)	516	70
실시예 9	Pt(dpb)(o2pph)	512	92
실시예 10	Pt(dpb)(o26dpph)	515	95
실시예 11	Pt(dpb)(dmpr)	496	91
실시예 12	Pt(dpb)(mbtaz)	497	90
실시예 13	Pt(diqt)(o2Fph)	605	75
실시예 14	Pt(diqt)(odmp)	608	64
실시예 15	Pt(diqt)(o2pph)	603	79
실시예 16	Pt(diqt)(o26dpph)	605	84
실시예 17	Pt(diqt)(dmpr)	600	80
실시예 18	Pt(diqt)(mbtaz)	601	75
실시예 19	Pt(tp)(o2Fph)	475	85
실시예 20	Pt(tp)(odmp)	480	72
실시예 21	Pt(tp)(o2pph)	477	84
실시예 22	Pt(tp)(o26dpph)	479	88
실시예 23	Pt(tp)(dmpr)	474	83
실시예 24	Pt(tp)(mbtaz)	475	81
실시예 25	Pt(dpzb)(o2Fph)	445	69
실시예 26	Pt(dpzb)(odmp)	450	56
실시예 27	Pt(dpzb)(o2pph)	447	70
실시예 28	Pt(dpzb)(o26dpph)	449	71
실시예 29	Pt(dpzb)(dmpr)	443	67
실시예 30	Pt(dpzb)(mbtaz)	445	65

[표 7]

	발광재료	발광피크 (nm)	PL 양자 효율 (%)
실시예 30a	Pt(dpt)(sdmp)	535	91
실시예 30b	Pt(dpt)(o2Clph)	519	94
실시예 30c	Pt(dpt)(o2Brph)	522	91

[표 8]

	발광재료	발광피크 (nm)	PL 양자 효율 (%)
비교예 1	Pt(dpt)(oph)	523	98
비교예 2	Pt(dpt)(taz)	503	98
비교예 3	Pt(dpt)(obtz)	504	94
비교예 4	Pt(dpb)(oph)	511	95
비교예 5	Pt(digt)(oph)	608	80
비교예 6	Pt(tp)(oph)	476	85
비교예 7	Pt(dpzp)(oph)	447	70

표 6 내지 표 8에 나타난 결과로부터, 본 발명의 유기 금속 착체에 의한 인광 발광 박막은 매우 높은 인광 발광의 양자 수율을 가짐이 분명하다.

(실시예 31)

얻어진 유기 금속 착체인 Pt(dpt)(o2Fph)를 발광 재료로서 발광층에 사용하여 적층형 유기 EL 소자를 제작하였다. 즉, ITO 전극 부착 유리 기판을 물, 아세톤, 이소프로필알콜에 의해 세정하고, 진공 증착 장치( $1 \times 10^{-4}$  Pa, 기판 온도는 실온)를 사용하여 이 ITO 위에 정공 주입층으로서 4,4'-(2-나프틸페닐아민)트리페닐아민] (2-TNATA)을 두께 40 nm로 형성하였다. 이어서, 이 정공 주입층 위에 정공 수송층으로서 상술한 NPD를 두께 10 nm로 형성하였다. 이 정공 수송층 위에 Pt(dpt)(o2Fph)를 증착 속도비로 상기 CBP에 2 % 도핑한 발광층을 두께 30 nm로 형성하였다. 이 발광층 위에 정공 블로킹층으로서 상술한 BCP를 두께 20 nm로 형성하였다. 이 정공 블로킹층 위에 전자 수송층으로서 상기 Alq<sub>3</sub>를 두께 20 nm로 형성하였다. 추가로 이 전자 수송층 위에 LiF를 두께 0.5 nm로 증착하고, 마지막으로 알루미늄을 두께 100 nm로 증착하고, 질소 분위기하에서 밀봉하였다.

이상에 의해 얻은 적층형 유기 EL 소자에 있어서, ITO를 정극으로 하고, 알루미늄 전극을 부극으로 하여 전압을 인가하고, EL 특성을 측정하였다. 전류 밀도가 5 A/m<sup>2</sup>일 때의 전압 및 전류 효율을 표 8에 나타냈다.

(실시예 32 내지 60 및 60a 내지 c, 및 비교예 8 내지 14)

발광 재료로서의 Pt(dpt)(o2Fph)를 표 8 내지 표 10에 기재된 유기 금속 착체(상술한 합성예에 의해 합성한 것)로 대신한 것 이외에는 실시예 31과 동일한 조건으로 유기 EL 소자를 제작하였다. 이들 유기 EL 소자에 실시예 31과 동일한 방법으로 하여 ITO를 정극으로 하고, 알루미늄 전극을 부극으로 하여 전압을 인가하고, EL 특성을 측정하였다. 전류 밀도가 5 A/m<sup>2</sup>일 때의 전압 및 전류 효율을 표 9 내지 표 11에 나타냈다.

[표 9]

	발광재료	전압 (V)	전류효율 (cd/A)
실시예 31	Pt(dpt)(o2Fph)	6.2	58.5
실시예 32	Pt(dpt)(odmp)	6.2	47.5
실시예 33	Pt(dpt)(o2pph)	6.1	59.2
실시예 34	Pt(dpt)(o26dpph)	6.1	60.4
실시예 35	Pt(dpt)(dmpr)	6.3	57.5
실시예 36	Pt(dpt)(mbtaz)	6.3	57.9
실시예 37	Pt(dpb)(o2Fph)	6.3	52.5
실시예 38	Pt(dpb)(odmp)	6.3	45.5
실시예 39	Pt(dpb)(o2pph)	6.3	53.6
실시예 40	Pt(dpb)(o26dpph)	6.2	54.8
실시예 41	Pt(dpb)(dmpr)	6.3	50.1
실시예 42	Pt(dpb)(mbtaz)	6.4	51
실시예 43	Pt(digt)(o2Fph)	5.9	13.1
실시예 44	Pt(digt)(odmp)	5.9	11.5
실시예 45	Pt(digt)(o2pph)	5.8	13.8
실시예 46	Pt(digt)(o26dpph)	5.8	14.5
실시예 47	Pt(digt)(dmpr)	5.9	13.9
실시예 48	Pt(digt)(mbtaz)	5.9	14.1
실시예 49	Pt(tp)(o2Fph)	6.8	25.3
실시예 50	Pt(tp)(odmp)	6.8	23.7
실시예 51	Pt(tp)(o2pph)	6.7	26.5
실시예 52	Pt(tp)(o26dpph)	6.7	28.3
실시예 53	Pt(tp)(dmpr)	6.8	24.3
실시예 54	Pt(tp)(mbtaz)	6.8	24.9
실시예 55	Pt(dpzb)(o2Fph)	7.2	11.1
실시예 56	Pt(dpzb)(odmp)	7.2	10.2
실시예 57	Pt(dpzb)(o2pph)	7.1	11.3
실시예 58	Pt(dpzb)(o26dpph)	7.1	11.8
실시예 59	Pt(dpzb)(dmpr)	7.3	10.9
실시예 60	Pt(dpzb)(mbtaz)	7.2	11.3

[표 10]

	발광재료	전압 (V)	전류효율 (cd/A)
실시예 60a	Pt(dpt)(sdmp)	6.1	55.3
실시예 60b	Pt(dpt)(o2Clph)	6.2	48.5
실시예 60c	Pt(dpt)(o2Brph)	6.2	44.2

[표 11]

	발광재료	전압 (V)	전류효율 (cd/A)
비교예 8	Pt(dpt)(oph)	6.2	59
비교예 9	Pt(dpt)(taz)	6.3	55.7
비교예 10	Pt(dpt)(obtz)	6.2	55.9
비교예 11	Pt(dpb)(oph)	6.3	57.3
비교예 12	Pt(digt)(oph)	5.8	13.3
비교예 13	Pt(tp)(oph)	6.8	25.6
비교예 14	Pt(dpzp)(oph)	7.1	10.9

표 9 내지 표 11에 나타난 결과로부터 본 발명의 유기 EL 소자(실시예 30 내지 60 및 60a 내지 c)는 모두 매우 높은 EL 효율을 나타내고 있음이 분명하다.

(실시예 61 내지 90 및 비교예 15 내지 21)

실시예 31 내지 60 및 비교예 8 내지 14에서 각각 제작한 유기 EL 소자를 전류 밀도  $10 \text{ A/m}^2$ 에서 연속 구동하여 발광 휘도의 변화를 조사하였다. 초기 휘도 및 초기 휘도로부터의 휘도 반감 시간을 표 12 및 표 13에 나타냈다.

**[표 12]**

	발광재료	전류밀도 $10 \text{ A/m}^2$ 에서의 초기 휘도 ( $\text{cd/m}^2$ )	전류밀도 $10 \text{ A/m}^2$ 에서의 휘도 반감 시간 (h)	전류밀도 $50 \text{ A/m}^2$ 에서의 초기 휘도 ( $\text{cd/m}^2$ )	전류밀도 $50 \text{ A/m}^2$ 에서의 휘도 반감 시간 (h)
실시예 61	Pt(dpt)(o2Fph)	580	1830	2610	330
실시예 62	Pt(dpt)(odmp)	471	1930	2120	350
실시예 63	Pt(dpt)(o2pph)	585	1790	2620	320
실시예 64	Pt(dpt)(o26dpph)	600	1880	2680	340
실시예 65	Pt(dpt)(dmpr)	571	1850	2550	330
실시예 66	Pt(dpt)(mbtaz)	574	1760	2570	310
실시예 67	Pt(dpb)(o2Fph)	522	1770	2330	310
실시예 68	Pt(dpb)(odmp)	452	1910	2000	350
실시예 69	Pt(dpb)(o2pph)	534	1870	2390	340
실시예 70	Pt(dpb)(o26dpph)	545	1850	2450	330
실시예 71	Pt(dpb)(dmpr)	499	1790	2200	320
실시예 72	Pt(dpb)(mbtaz)	504	1790	2210	320
실시예 73	Pt(diqt)(o2Fph)	129	3530	560	690
실시예 74	Pt(diqt)(odmp)	112	4220	490	810
실시예 75	Pt(diqt)(o2pph)	135	3800	590	740
실시예 76	Pt(diqt)(o26dpph)	142	3890	620	750
실시예 77	Pt(diqt)(dmpr)	136	3690	600	730
실시예 78	Pt(diqt)(mbtaz)	139	3700	610	730
실시예 79	Pt(tp)(o2Fph)	260	1210	1110	220
실시예 80	Pt(tp)(odmp)	235	1390	1030	240
실시예 81	Pt(tp)(o2pph)	264	1240	1150	220
실시예 82	Pt(tp)(o26dpph)	285	1270	1270	230
실시예 83	Pt(tp)(dmpr)	241	1190	1060	210
실시예 84	Pt(tp)(mbtaz)	246	1200	1090	220
실시예 85	Pt(dpzb)(o2Fph)	108	1030	470	190
실시예 86	Pt(dpzb)(odmp)	100	1150	440	210
실시예 87	Pt(dpzb)(o2pph)	110	1070	470	200
실시예 88	Pt(dpzb)(o26dpph)	114	1130	480	210
실시예 89	Pt(dpzb)(dmpr)	107	1100	470	210
실시예 90	Pt(dpzb)(mbtaz)	111	1140	470	220
실시예 90a	Pt(dpt)(sdmp)	462	1780	2020	320
실시예 90b	Pt(dpt)(o2Clph)	530	1230	2420	210
실시예 90c	Pt(dpt)(o2Brph)	520	930	2370	170



[표 13]

	발광재료	전류밀도 10 A/m <sup>2</sup> 에서의 초기휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	전류밀도 10 A/m <sup>2</sup> 에서의 휘도반감시간 (h)	전류밀도 50 A/m <sup>2</sup> 에서의 초기휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	전류밀도 50 A/m <sup>2</sup> 에서의 휘도반감시간 (h)
비교예 15	Pt(dpt)(oph)	585	350	2610	58
비교예 16	Pt(dpt)(taz)	521	290	2090	42
비교예 17	Pt(dpt)(obtz)	545	310	2570	52
비교예 18	Pt(dpb)(oph)	469	340	2080	55
비교예 19	Pt(diqt)(oph)	131	560	580	98
비교예 20	Pt(tp)(oph)	264	180	1160	32
비교예 21	Pt(dpzp)(oph)	106	130	446	21

표 12 내지 13에 나타난 결과로부터 본 발명의 유기 EL 소자(실시예 61 내지 90 및 90a 내지 c)는 비교예 15 내지 21에 비해 휘도 반감 시간이 매우 길어 긴 수명을 갖는 것이 분명하다.

여기에서, 본 발명의 바람직한 태양을 부가로 기재하면 다음과 같다.

(부기 1) 금속 원자,

이 금속 원자에 대해 질소 원자 2개 및 탄소 원자 1개를 개재하여 삼좌로 결합되고, 이 질소 원자 2개 사이에 상기 탄소 원자가 위치하는 삼좌 배위자, 및

상기 금속 원자에 대해 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 일좌로 결합되고, 상기 금속 원자에 대해 결합된 위치로부터 가장 떨어진 위치를 제외한 위치에 치환기를 갖는 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 금속 착체.

(부기 2) 치환기가 알킬기 및 아릴기로부터 선택되는 부기 1에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 3) 금속 원자,

이 금속 원자에 대해 질소 원자 2개 및 탄소 원자 1개를 개재하여 삼좌로 결합되고, 이 질소 원자 2개 사이에 상기 탄소 원자가 위치하는 삼좌 배위자, 및

상기 금속 원자에 대해 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 일좌로 결합되고, 할로젠 원자가 치환된 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 금속 착체.

(부기 4) 할로젠 원자가 플루오르 원자인 부기 3에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 5) 삼좌 배위자에 있어서의 질소 원자 2개 및 탄소 원자인 3개의 원자가 각각 별도의 환구조의 일부인 부기 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 유기 금속 착체.

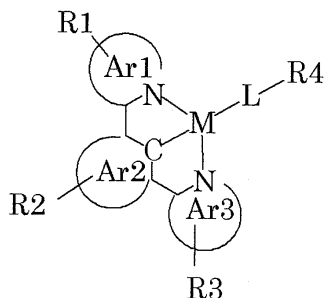
(부기 6) 질소 원자 2개를 각각 제1 질소 원자, 제2 질소 원자라 하였을 때, 상기 제1 질소 원자를 포함하는 제1 질소 함유 환구조에 있어서의 제1 질소 원자에 인접하는 제1 질소 인접 원자가 상기 탄소 원자를 포함하는 탄소 함유 환구조의 상기 탄소 원자에 인접하는 제1 탄소 인접 원자에 결합되고,

상기 제2 질소 원자를 포함하는 제2 질소 함유 환구조의 상기 제2 질소 원자에 인접하는 제2 질소 인접 원자가 상기 탄소 원자를 포함하는 탄소 함유 환구조의 상기 탄소 원자에 인접하는 제2 탄소 인접 원자에 결합되는, 부기 1 내지 부기 5 중 어느 하나에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 7) 제1 탄소 인접 원자 및 제2 탄소 인접 원자가 탄소 원자인 부기 6에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 8) 하기 화학식 1로 표시되는 부기 1에 기재된 유기 금속 착체.

<화학식 1>



M은 금속 원자를 나타내고,

Ar1, Ar2 및 Ar3는 환구조를 나타내고, 모두 상기 M에 결합되며, 상기 Ar1과 상기 Ar2가 결합되고, 상기 Ar2와 상기 Ar3가 결합되어, 전체적으로 상기 M에 삼좌로 결합된 삼좌 배위자를 형성하며,

Ar1에 있어서 N은 상기 Ar1으로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내고, Ar2에 있어서 C는 상기 Ar2로 표시되는 환구조를 구성하는 탄소 원자를 나타내며, Ar3에 있어서 N은 상기 Ar3로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내며,

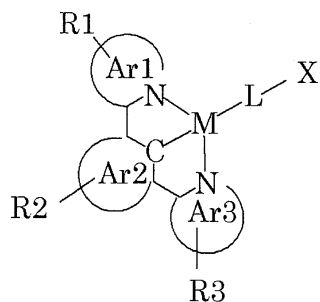
R1, R2 및 R3는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 복수일 수 있고, 서로 인접하는 것이 결합하여 환구조를 형성할 수 있고,

L은 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 상기 M에 대해 일좌로 결합되고, 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 나타내며,

R4는 상기 L에 있어서 상기 M에 대해 결합되는 위치로부터 가장 떨어진 위치를 제외한 위치에 치환된 치환기를 나타낸다.

(부기 9) 하기 화학식 2로 표시되는 부기 3에 기재된 유기 금속 착체.

<화학식 2>



식 중,

M은 금속 원자를 나타내고,

Ar1, Ar2 및 Ar3는 환구조를 나타내고, 모두 상기 M에 결합되며, 상기 Ar1과 상기 Ar2가 결합되고, 상기 Ar2와 상기 Ar3가 결합되어, 전체적으로 상기 M에 삼좌로 결합된 삼좌 배위자를 형성하며,

Ar1에 있어서 N은 상기 Ar1으로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내고, Ar2에 있어서 C는 상기 Ar2로 표시되는 환구조를 구성하는 탄소 원자를 나타내며, Ar3에 있어서 N은 상기 Ar3로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내며,

R1, R2 및 R3는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 복수일 수 있고, 서로 인접하는 것이 결합하여 환구조를 형성할 수 있으며,

L은 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 상기 M에 대해 일좌로 결합되고, 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 나타내며,

X는 할로젠 원자를 나타낸다.

(부기 10) Ar1, Ar2 및 Ar3가 오원환기, 육원환기 및 이들의 축합환기로부터 선택되는 부기 8 내지 9 중의 하나에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 11) Ar2가 벤젠 환구조, 피리딘 환구조, 피리미딘 환구조 및 피렌 환구조 중 적어도 어느 하나인 부기 8 내지 10 중 어느 하나에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 12) Ar1 및 Ar3 중의 하나가 단환 복소 방향족기 및 다환 복소 방향족기 중의 하나인 부기 8 내지 11 중 어느 하나에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 13) Ar1 및 Ar3가 서로 동일한 부기 8 내지 12 중 어느 하나에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 14) 금속 원자가 Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir 및 Pt로부터 선택되는 적어도 1종인 부기 1 내지 13 중 어느 하나에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 15) 전기적으로 중성인 부기 1 내지 14 중 어느 하나에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 16) 진공중에서 승화성을 나타내는 부기 1 내지 15 중 어느 하나에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 17) 유기 EL 소자 및 조명 장치 중의 하나에 사용되는 부기 1 내지 16 중 어느 하나에 기재된 유기 금속 착체.

(부기 18) 부기 1 내지 17 중 어느 하나의 유기 금속 착체를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광성 고체.

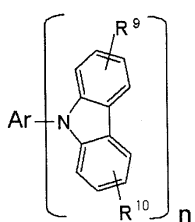
(부기 19) 정극 및 부극 사이에 유기 박막층을 가지며, 이 유기 박막층이 부기 1 내지 17 중 어느 하나에 기재된 유기 금속 착체를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자.

(부기 20) 유기 박막층이 정공 수송층과 전자 수송층 사이에 개재된 발광층을 가지며, 이 발광층이 유기 금속 착체를 발광 재료로서 함유하는, 부기 19에 기재된 유기 EL 소자.

(부기 21) 발광층이 유기 금속 착체를 단독으로 막 형성하여 이루어지는 부기 20에 기재된 유기 EL 소자.

(부기 22) 발광층이 하기 화학식 4로 표시되는 카르바졸 유도체를 함유하는 부기 20 또는 21에 기재된 유기 EL 소자.

<화학식 4>



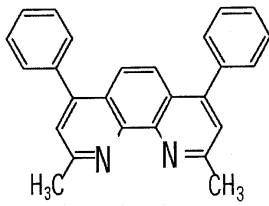
식 중,

Ar은 방향족환을 포함하는 2가 또는 3가의 기 또는 복소환식 방향족환을 포함하는 2가 또는 3가의 기를 나타내고,

R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬술폰기, 수산기, 아미드기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소환기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 이들은 치환기로 더 치환될 수 있으며,

n은 2 또는 3의 정수를 나타낸다.

(부기 23) 전자 수송층에 포함되는 전자 수송 재료가 하기 화학식으로 표시되는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP)인 부기 19 내지 22 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 소자.



2, 9-디메틸-4, 7-디페닐-  
1, 10-페난트롤린

(부기 24) 부기 19 내지 23 중 어느 하나의 유기 EL 소자를 사용한 것을 특징으로 하는 유기 EL 디스플레이.

(부기 25) 수동 매트릭스 패널 및 능동 매트릭스 패널 중의 하나인 부기 24에 기재된 유기 EL 디스플레이.

#### <산업상의 이용 가능성>

본 발명의 유기 금속 착체 또는 발광성 고체는 인광 발광을 나타냄으로써 유기 EL 소자나 조명 장치 등에 있어서의 발광 재료나 색변환 재료 등으로서 적합하게 이용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 상기 유기 금속 착체를 사용하기 때문에, 수명·발광 효율, 열적·전기적 안정성, 색변환 효율 등이 우수하고, 구동 수명이 길어서 컴퓨터, 차량 탑재용 디스플레이 장치, 야외 디스플레이 장치, 가정용 기기, 업무용 기기, 가전용 기기, 교통 관계 디스플레이 장치, 시계 디스플레이 장치, 캘린더 디스플레이 장치, 루미네센스 스크린, 음향 기기 등을 비롯한 각종 분야에서 적합하게 이용할 수 있고, 조명 장치나 이하의 본 발명의 유기 EL 디스플레이에 특히 적합하게 이용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 디스플레이는 상기 유기 EL 소자를 사용하기 때문에, 고성능이고 긴 수명을 가져서 TV, 휴대 전화, 컴퓨터, 차량 탑재용 디스플레이 장치, 야외 디스플레이 장치, 가정용 기기, 업무용 기기, 가전용 기기, 교통 관계 디스플레이 장치, 시계 디스플레이 장치, 캘린더 디스플레이 장치, 루미네센스 스크린, 음향 기기 등을 비롯한 각종 분야에서 적합하게 이용할 수 있다.

#### 발명의 효과

본 발명에 따르면, 종래에 있어서의 문제를 해결할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 고휘도 및 긴 수명의 인광 발광을 나타내어, 유기 EL 소자나 조명 장치 등에 있어서의 발광 재료나 색변환 재료 등으로서 적합한 유기 금속 착체 및 발광성 고체를 제공할 수 있다. 또한 본 발명에 따르면, 상기 유기 금속 착체 또는 발광성 고체를 사용하여 발광 효율, 열적·전기적 안정성이 우수하고, 구동 수명이 매우 긴 유기 EL 소자를 제공할 수 있다. 또한, 상기 유기 EL 소자를 사용하여 고성능이고 평균 구동 전류를 발광 화소와 무관하게 일정하게 할 수 있고, 발광 면적을 변경하지 않고 색 밸런스가 양호한 풀 컬러 표시 등에 적합하고 구동 수명이 매우 긴 유기 EL 디스플레이를 제공할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

## 청구항 1.

금속 원자,

상기 금속 원자에 대해, 질소 원자 2개 및 탄소 원자 1개를 개재하여 삼좌로 결합되고, 상기 질소 원자 2개 사이에 상기 탄소 원자가 위치하는 삼좌 배위자, 및

상기 금속 원자에 대해, N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 일좌로 결합되고, 상기 금속 원자에 대해 결합된 위치로부터 가장 떨어진 위치를 제외한 위치에 치환기를 갖는 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 금속 착체.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 치환기가 알킬기 및 아릴기로부터 선택되는 것인 유기 금속 착체.

## 청구항 3.

금속 원자,

상기 금속 원자에 대해, 질소 원자 2개 및 탄소 원자 1개를 개재하여 삼좌로 결합되고, 상기 질소 원자 2개 사이에 상기 탄소 원자가 위치하는 삼좌 배위자, 및

상기 금속 원자에 대해, N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 일좌로 결합되고, 할로젠 원자가 치환된 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 금속 착체.

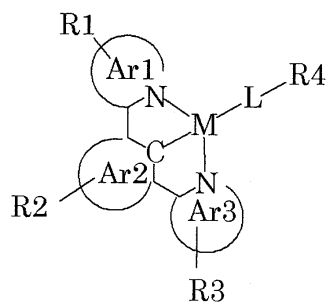
## 청구항 4.

제3항에 있어서, 할로젠 원자가 플루오르 원자인 유기 금속 착체.

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착체.

<화학식 1>



식 중,

M은 금속 원자를 나타내고,

Ar1, Ar2 및 Ar3는 환구조를 나타내고, 모두 상기 M에 결합되며, 상기 Ar1과 상기 Ar2가 결합되고, 상기 Ar2와 상기 Ar3가 결합되어, 전체적으로 상기 M에 삼좌로 결합된 삼좌 배위자를 형성하며,

Ar1에 있어서 N은 상기 Ar1으로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내고, Ar2에 있어서 C는 상기 Ar2로 표시되는 환구조를 구성하는 탄소 원자를 나타내며, Ar3에 있어서 N은 상기 Ar3로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내며,

R1, R2 및 R3는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 복수일 수 있고, 서로 인접하는 것이 결합하여 환구조를 형성할 수 있고,

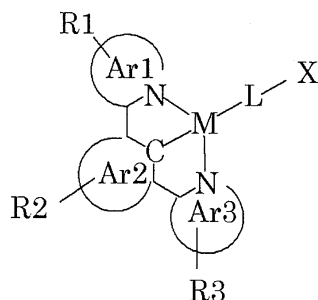
L은 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 상기 M에 대해 일좌로 결합되고, 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 나타내며,

R4는 상기 L에 있어서 상기 M에 대해 결합되는 위치로부터 가장 떨어진 위치를 제외한 위치에 치환된 치환기를 나타낸다.

## 청구항 6.

제3항에 있어서, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 금속 착체.

<화학식 2>



식 중,

M은 금속 원자를 나타내고,

Ar1, Ar2 및 Ar3는 환구조를 나타내고, 모두 상기 M에 결합되며, 상기 Ar1과 상기 Ar2가 결합되고, 상기 Ar2와 상기 Ar3가 결합되어, 전체적으로 상기 M에 삼좌로 결합된 삼좌 배위자를 형성하며,

Ar1에 있어서 N은 상기 Ar1으로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내고, Ar2에 있어서 C는 상기 Ar2로 표시되는 환구조를 구성하는 탄소 원자를 나타내며, Ar3에 있어서 N은 상기 Ar3로 표시되는 환구조를 구성하는 질소 원자를 나타내며,

R1, R2 및 R3는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 복수일 수 있고, 서로 인접하는 것이 결합하여 환구조를 형성할 수 있으며,

L은 N 원자, O 원자 및 S 원자로부터 선택되는 하나의 원자를 개재하여 상기 M에 대해 일좌로 결합되고, 환구조를 포함하는 일좌 배위자를 나타내며,

X는 할로젠 원자를 나타낸다.

**청구항 7.**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 유기 금속 착체를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광성 고체.

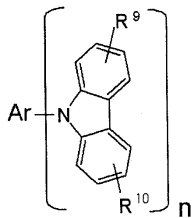
**청구항 8.**

정극 및 부극 사이에 유기 박막층을 가지며, 상기 유기 박막층이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 유기 금속 착체를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광(EL) 소자.

**청구항 9.**

제8항에 있어서, 발광층이 하기 화학식 4로 표시되는 카르바졸 유도체를 함유하는 유기 EL 소자.

<화학식 4>



식 중,

Ar은 방향족환을 포함하는 2가 또는 3가의 기, 또는 복소환식 방향족환을 포함하는 2가 또는 3가의 기를 나타내고,

$R^9$  및  $R^{10}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬술폰닐기, 수산기, 아미드기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소환기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 이들은 치환기로 더 치환될 수 있으며,

n은 2 또는 3의 정수를 나타낸다.

**청구항 10.**

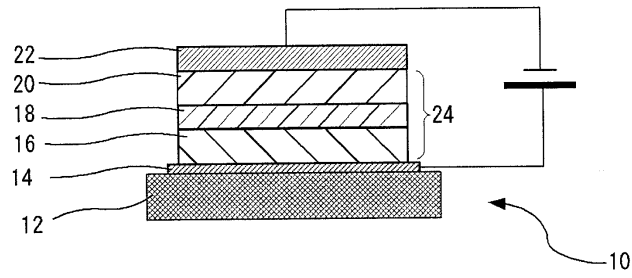
제8항에 기재된 유기 EL 소자를 사용한 것을 특징으로 하는 유기 EL 디스플레이.

**청구항 11.**

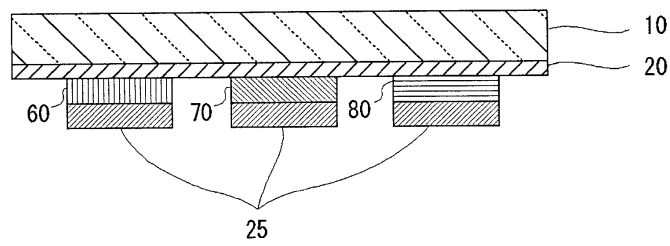
제9항에 기재된 유기 EL 소자를 사용한 것을 특징으로 하는 유기 EL 디스플레이.

도면

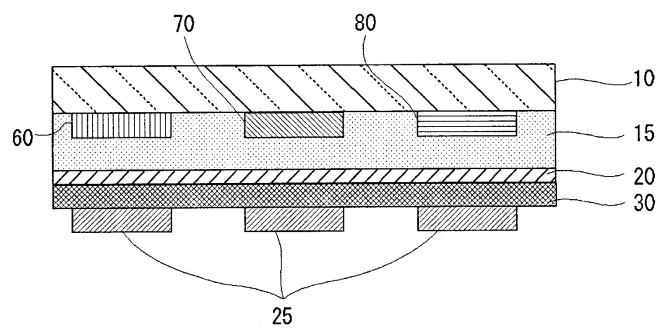
도면1



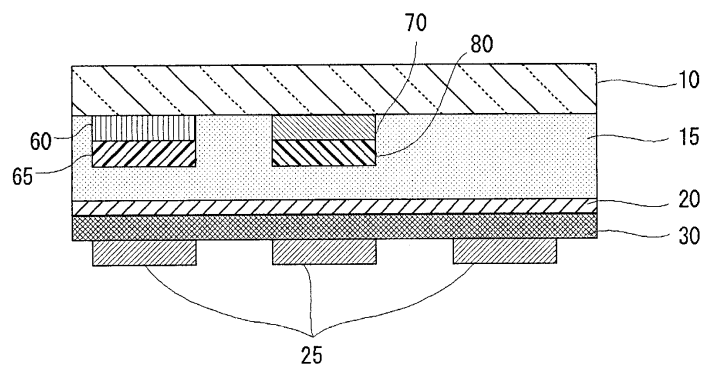
도면2



도면3

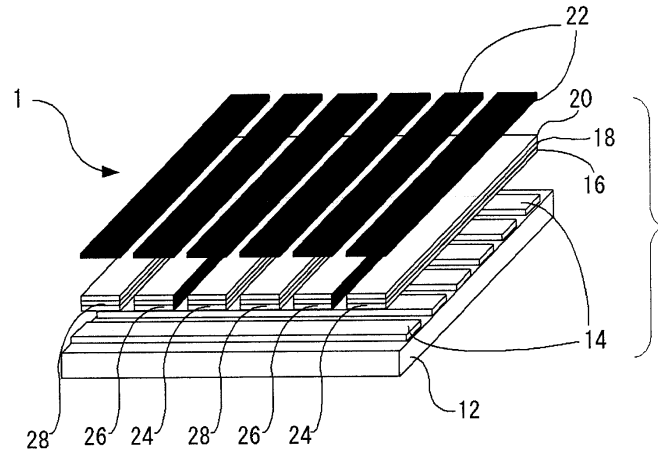


도면4

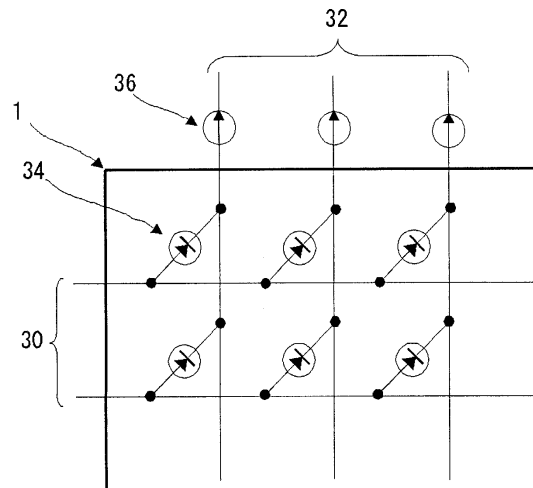




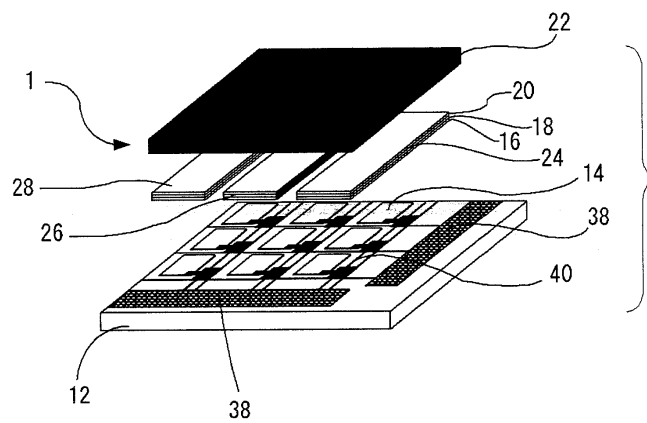
도면5



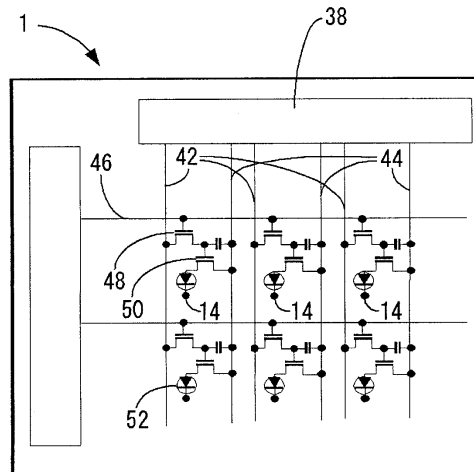
도면6



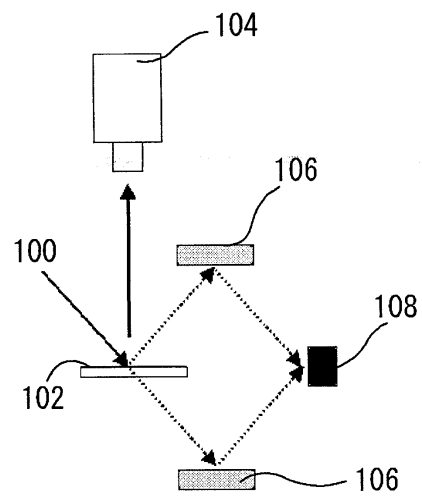
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	有机金属配合物，发光固体，有机电致发光器件和有机电致发光显示器		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020060042243A</a>	公开(公告)日	2006-05-12
申请号	KR1020050015863	申请日	2005-02-25
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	SOTOYAMA WATARU 소토야마와타루 SATOH TASUKU 사토다스쿠 SAWATARI NORIO 사와따리노리오		
发明人	소토야마,와타루 사토,다스쿠 사와따리,노리오		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L27/322 C09K2211/1033 C09K2211/1007 C09K11/06 C09K2211/1059 H05B33/14 H01L51/0087 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C07F15/0086 H01L51/5016 C09K2211/185 A47G25/441 A47G25/743		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL CHU, 晟敏		
优先权	2004321295 2004-11-04 JP		
其他公开文献	KR100686265B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供一种发光效率高的有机电致发光 ( EL ) 器件等，使用显示磷光发光的有机金属配合物，并且驱动耐久性，电可靠性优异，是害羞的。本发明提供了含有有机金属配合物的有机电致发光显示器，其任务左配体暗示环结构取代任务左配体或含有N原子的卤原子围绕NNN配体，其中碳原子位于该氮原子2之间。结合到NNN，它围绕热搅拌插入2个氮原子和1个碳原子，并且这种热搅拌和热搅拌，并且环结构还具有位置上的取代基，除了关于它的热搅拌的对位之外O原子和选自S原子的一个原子。磷光发光，有机金属配合物，有机电致发光显示，配体，发光效率。

