



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월03일
(11) 등록번호 10-1692043
(24) 등록일자 2016년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7006848
(22) 출원일자(국제) 2010년08월17일
심사청구일자 2015년07월14일
(85) 번역문제출일자 2012년03월16일
(65) 공개번호 10-2012-0085749
(43) 공개일자 2012년08월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/005087
(87) 국제공개번호 WO 2011/021385
국제공개일자 2011년02월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-188846 2009년08월18일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US20060269784 A1*
US20070290605 A1*
Chem Asian J. 2008, Vol. 3(10), pp.1830-41.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이텐 가부시카이가이사
일본국 후쿠오카현 구루메시 미나미 2초메 15반 1고
(72) 발명자
노토 미츠하루
일본 8308511 후쿠오카현 구루메시 미나미 2초메 15반 1고 다이텐 가부시카이가이사 내
사카이 유미
일본 8308511 후쿠오카현 구루메시 미나미 2초메 15반 1고 다이텐 가부시카이가이사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 5 항

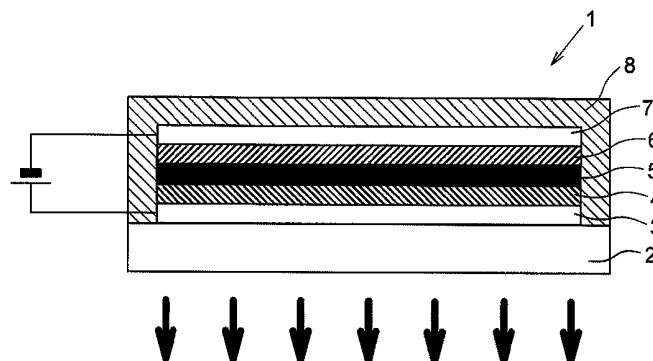
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자 및 신규 알코올 가용성 인광 발광 재료

(57) 요약

다층 구조를 갖는 유기 전자 소자의 제조에 있어서 습식법에 의해 형성이 가능하고, 또한 전자 주입 특성, 전자 수송 특성, 내구성 및 발광 효율이 우수한 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자 및 그 제조에 적합하게 사용할 수 있는 신규 알코올 가용성 인광 발광 재료를 제공한다. 유기 전계 발광 소자(1)는 양극(3)과 음극(7) 사이에 끼워지도록 적층된 복수의 유기 화합물층(4, 5, 6)을 갖고, 정공 수송층(5)은 알코올계 용매에 불용인 유기 화합물로 이루어지고, 정공 수송층(5)이 음극(7)과 대향하고 있는 측의 면에서 정공 수송층(5)에 접하도록 습식법으로 형성된 발광층(6)은 알코올계 용매에 가용인 포스핀옥사이드 유도체로 이루어지는 호스트 재료와, 알코올계 용매에 가용이고, 전기적으로 여기되어 발광할 수 있는 게스트 재료를 포함한다.

대표도



(72) 발명자

카키노키 이즈미

일본 8308511 후쿠오카현 쿠루메시 미나미 2쵸메
15반 1고 다이텐 가부시키키가이샤 내

고토 야스유키

일본 8108720 후쿠오카현 후쿠오카시 추오구 와타
나베도리 2쵸메 1반 82고 규슈덴료쿠 가부시키키가이
샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

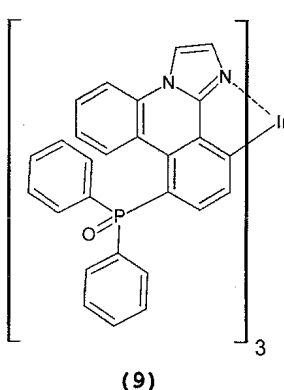
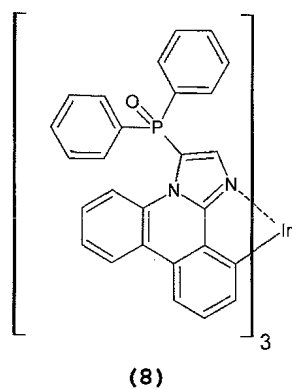
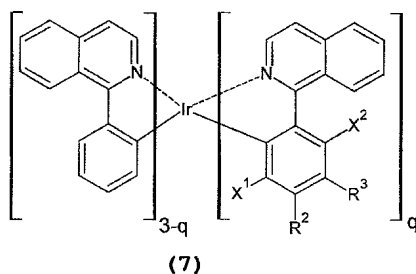
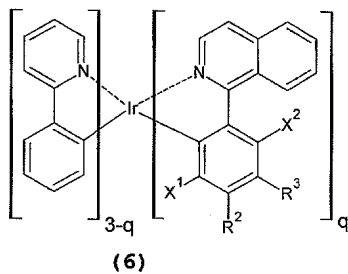
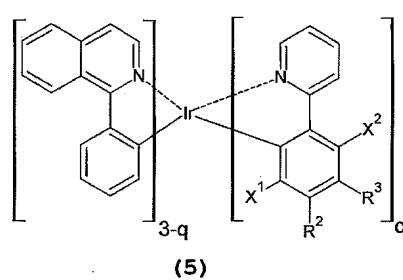
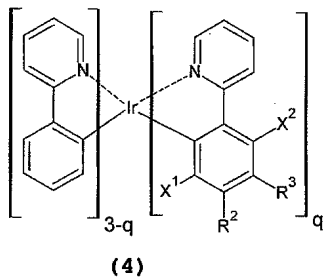
양극과 음극 사이에 끼워지도록 적층된 복수의 유기 화합물층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 복수의 유기 화합물층이,

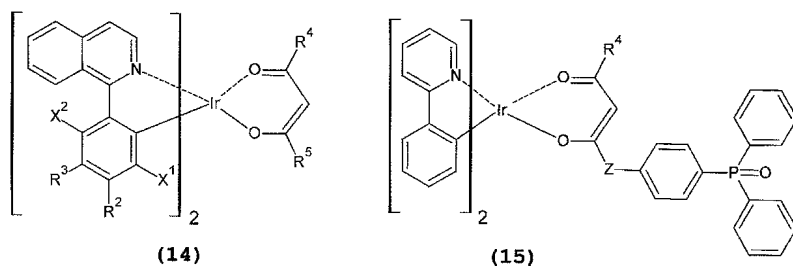
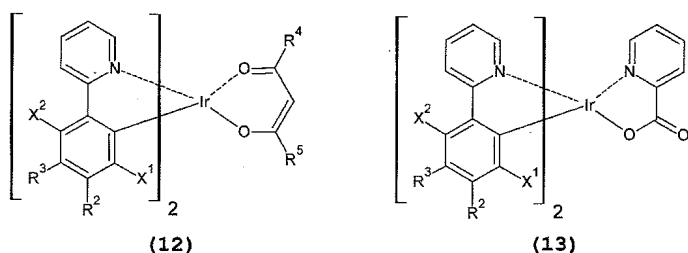
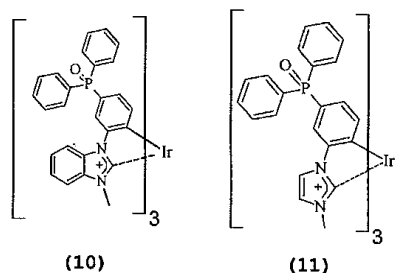
탄소수 1~7의 단가 알코올에 불용인 유기 화합물로 이루어지는 정공 수송층과,

상기 정공 수송층이 상기 음극과 대향하고 있는 층의 면에서 이 정공 수송층에 접하도록 습식법으로 형성된 발광층을 갖고,

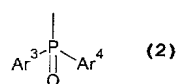
상기 발광층이, 탄소수 1~7의 단가 알코올에 가용인 하나 또는 복수의 포스핀옥시드 유도체로 이루어지는 호스트 재료와, 상기 알코올에 가용인 하나 또는 복수의 이리듐 착물로 이루어지고, 주입한 전자와 정공의 재결합에 의해 전기적으로 여기되어 발광할 수 있는 게스트 재료를 포함하고,

상기 이리듐 착물이 하기 (4)~(15) 중 어느 하나로 표시되는 이리듐 착물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:





식 (4)~(15)에서, R^2 및 R^3 의 어느 한쪽은 하기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기를 나타내고, 상기 R^2 및 R^3 의 다른 한쪽, X^1 및 X^2 는, 각각 독립하여, 수소 원자 및 불소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되고, q는 1, 2 및 3 중 어느 하나의 자연수를 나타내고, R^4 및 R^5 는 각각 독립하여 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 플루오로알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 작용기이며, Z는 직접 결합 또는 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄 알킬렌기이고,



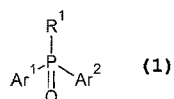
식 (2)에서 Ar^3 및 Ar^4 는 각각 독립하여 하나 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 이상 30 이하의 아릴기를 나타내고, Ar^3 및 Ar^4 가 결합함으로써 인 원자를 포함하는 헤테로환을 형성하고 있어도 된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 발광층이 전기음성도가 1.6 이하인 금속 중 하나 또는 복수의 금속염, 금속 화합물, 또는 이들의 조합을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

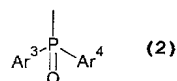
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 호스트 재료를 구성하는 상기 포스핀옥시드 유도체가 하기의 일반식 (1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:



식 (1)에서,

R^1 은 하나 이상의 탄소수 2 이상 30 이하의 아릴기 및 헤테로아릴기의 일방 또는 쌍방을 갖고, 임의의 하나 또는 복수의 탄소 원자 위에 하기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기를 가지고 있어도 되는 원자단을 나타내고,

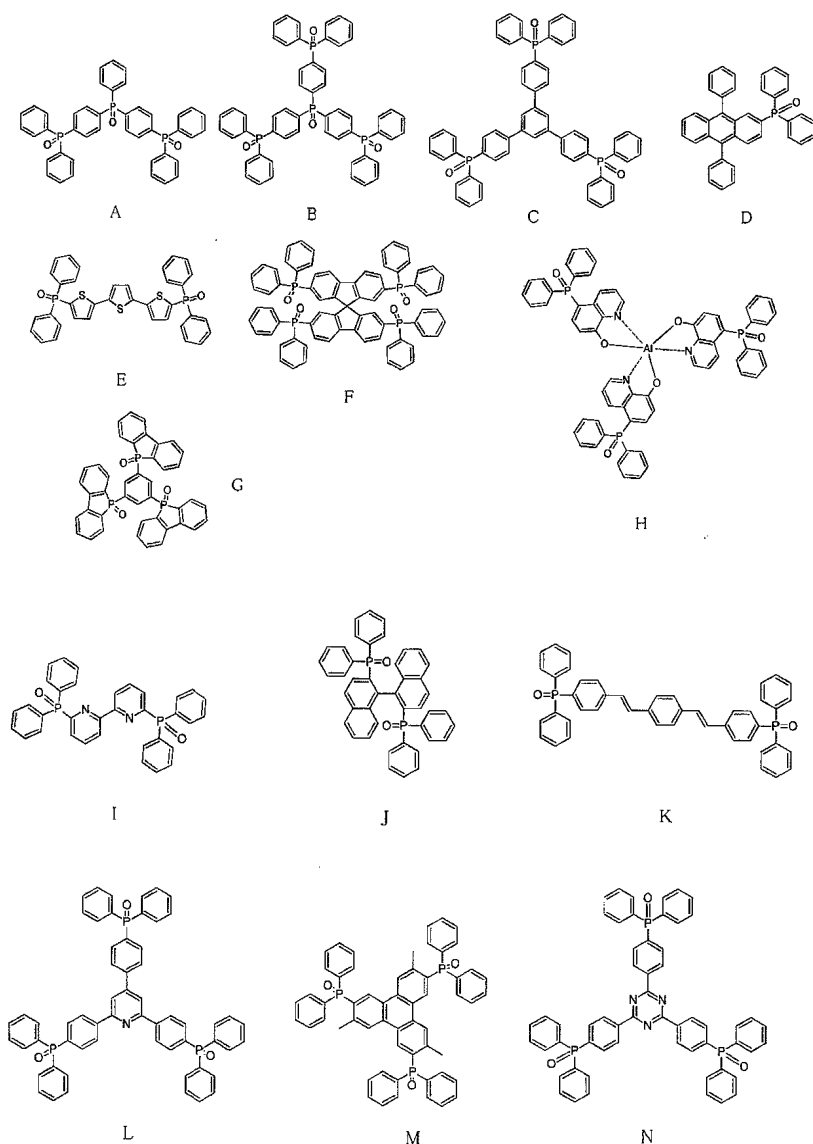
Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립하여 하나 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 이상 30 이하의 아릴기를 나타내고, Ar^1 및 Ar^2 가 결합함으로써 인 원자를 포함하는 헤테로환을 형성하고 있어도 되고,

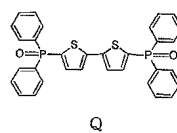
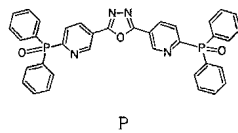
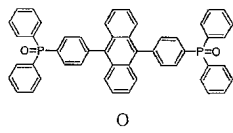


식 (2)에서 Ar^3 및 Ar^4 는 각각 독립하여 하나 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 이상 30 이하의 아릴기를 나타내고, Ar^3 및 Ar^4 가 결합함으로써 인 원자를 포함하는 헤테로환을 형성하고 있어도 된다.

청구항 4

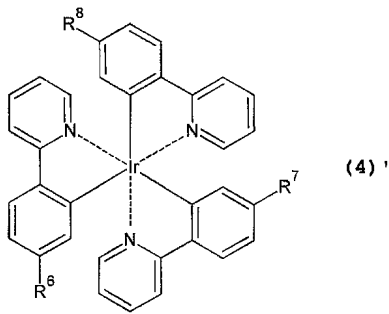
제 3 항에 있어서, 상기의 식 (1)로 표시되는 상기 포스핀옥시드 유도체가 하기의 식 A부터 Q 중 어느 하나로 표시되는 포스핀옥시드 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 복수의 포스핀옥시드 유도체인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:





청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 이리듐 착물이 하기의 식 (4)'으로 표시되는 이리듐 착물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:



식 (4)'에서, R^6 , R^7 및 R^8 은 수소 원자 및 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기 중 어느 하나를 나타내고, 또한 R^6 , R^7 및 R^8 중 적어도 하나는 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기이다.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 유기 전계 발광 소자 및 신규 알코올 가용성 인광 발광 재료에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 다층 구조를 갖는 유기 전자 소자의 제조에 있어서 습식법에 의해 형성이 가능하고, 또한 전자 주입 특성, 전자 수송 특성, 내구성 및 발광 효율이 우수한 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자 및 그 제조에 적합하게 사용할

[0001]

수 있는 신규 알코올 가용성 인광 발광 재료에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 양극과 음극 사이에 발광성 유기층(유기 일렉트로루미네스층)이 설치된 유기 일렉트로루미네스스(EL) 소자(이하, 「유기 EL 소자」라고 한다.)는 무기 EL 소자에 비해, 직류 저전압에서의 구동이 가능하고, 휘도 및 발광 효율이 높다고 하는 이점을 가지고 있어, 차세대의 표시 장치로서 주목을 모으고 있다. 최근에 들어, 풀컬러 표시 패널이 시판되게 되어, 표시면의 대형화, 내구성의 향상 등을 위해 왕성하게 연구개발이 행해지고 있다.
- [0003] 유기 EL 소자는 주입한 전자와 홀(정공)의 재결합에 의해 유기 화합물을 전기적으로 여기하여 발광시키는 전기 발광 소자이다. 유기 EL 소자의 연구는 유기 적층 박막 소자가 고휘도로 발광하는 것을 개시한 코닥사의 Tang 등의 보고(비특허문헌 1 참조) 이래, 많은 기업 및 연구기관에 의해 행해지고 있다. 코닥사에 의한 유기 EL 소자의 대표적인 구성은 투명 양극인 ITO(산화 인듐 주석) 유리기관 위에 홀 수송 재료인 디아민 화합물, 발광 재료인 트리스(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(III), 음극인 Mg:Al을 순차 적층한 것으로, 10V 정도의 구동 전압에서 약 1000cd/cm²의 녹색 발광이 관측되었다. 현재 연구 및 실용화가 행해지고 있는 적층형 유기 EL 소자는 기본적으로는 이 코닥사의 구성을 답습하고 있다.
- [0004] 유기 EL 소자는, 그 구성 재료에 따라, 고분자계 유기 EL 소자와 저분자계 유기 EL 소자로 대별되며, 전자는 습식법에 의해, 후자는 증착법 및 습식법 중 어느 하나에 의해 제조된다. 고분자계 유기 EL 소자는 소자의 제작에 사용되는 도전성 고분자 재료에 있어서의 정공 수송 특성과 전자 수송 특성의 균형을 잡는 것이 곤란하기 때문에, 최근에는, 전자 수송, 정공 수송 및 발광의 기능을 분리한 적층형 저분자계 유기 EL 소자가 주류가 되고 있다.
- [0005] 적층형 저분자계 유기 EL 소자에 있어서, 발광성 유기층과 전극 사이에 설치되는 전자 수송층, 전자 주입층 및 정공 수송층의 성능은 디바이스 특성을 크게 좌우하기 때문에, 그것들의 성능 향상을 위한 연구 개발이 왕성하게 행해지고 있고, 전자 수송층 및 전자 주입층에 관해서도, 많은 개량 연구가 보고되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 전자 수송성의 유기 화합물과, 일함수(전기음성도)가 낮은 금속인 알칼리 금속을 포함하는 금속 화합물을 공중착함으로써, 전자 주입층 중에 금속 화합물을 혼입시킴으로써, 전자 주입층의 특성의 개선을 도모하는 구성이 제안되어 있다.
- [0006] 또한 특허문헌 2에서는, 포스핀옥사이드 화합물을 전자 수송 재료로서 사용하는 것이 제안되어 있다. 또한 특허문헌 3에서는, 전자 수송층의 구성으로서, 배위 부위를 갖는 유기 화합물에 알칼리 금속을 도핑하는 방법이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특개 2005-63910호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특개 2002-63989호 공보,
(특허문헌 0003) 일본 특개 2002-352961호 공보

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) C. W. Tang, S. A. VanSlyke저, 「Organic electroluminescent diodes」, Applied Physics Letters(미국), 미국 물리학회(The American Institute of Physics), 1987년 9월 21일, 제51권, 제12호, p.913-915

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그렇지만, 특허문헌 1부터 3에 기재된 전자 주입층, 전자 수송 재료 및 전자 수송층은, 모두 동작 전압의 저하

나 발광 효율의 향상을 도모하는 것이 목적으로, 습식법에 의한 다층 구조의 형성이나 내구성의 향상이 의도되어 있다고 하기는 어렵다. 또한 이들 발명에서는, 전자 수송층 및 전자 주입층을 진공증착법에 의해 성막하기 때문에, 대규모의 설비를 필요로 함과 아울러, 2종 이상의 재료를 동시에 증착할 때는 증착 속도의 정밀한 조정이 곤란하여, 생산성이 뒤떨어진다고 하는 문제도 있다.

[0010] 습식법에 의한 적층형 저분자계 유기 EL 소자의 제조법에는 크게 나누어서 2종류 있으며, 하나는 하층을 제막 후, 열이나 광에 의해 가교나 중합을 행해서 불용화하여 상층을 제막하는 방법, 또 하나는 하층과 상층에서 용해성이 크게 다른 재료를 사용하는 방법이다. 전자의 방법은, 재료의 선택의 폭이 넓은 반면, 가교 또는 중합반응의 종료 후에 반응개시제나 미반응물을 제거하는 것이 곤란하며, 내구성에 문제가 있다. 한편, 후자의 방법은, 재료의 선택이 어려운 반면, 가교나 중합 등의 화학반응을 수반하지 않기 때문에, 전자의 방법과 비교하여 고순도이고 내구성이 높은 소자의 구축이 가능하게 된다. 이상에서 설명한 바와 같이, 습식법에 의한 적층형 저분자계 유기 EL 소자의 제조는 재료의 선택이 곤란하다고 하는 문제가 있음에도 불구하고, 각 층의 구성 재료의 용해성의 차이를 이용한 후자의 방법이 적합하다고 생각된다. 그러나, 각 층의 구성 재료의 용해성의 차이를 이용한 적층을 곤란하게 하고 있는 요인 중 하나로, 도전성 고분자나 스핀 코팅 가능한 유기 반도체의 대부분이 톨루엔, 클로로포름, 테트라히드로푸란 등의 비교적 용매능이 높은 용매에밖에 녹지 않아, P형의 도전성 고분자로 홀 수송층을 성막한 후, 동일한 용매로 N형의 도전성 고분자로 스핀 코팅하면 바탕층의 홀 수송성 고분자를 침식하게 되어, 평탄하고 결함이 적은 PN 계면을 갖는 적층 구조를 형성할 수 없다고 하는 문제가 있다. 특히 잉크젯법을 사용하는 경우에는, 용매가 자연 건조로 제거되기 때문에 용매의 체류 시간이 길어지므로, 홀 수송층이나 발광층의 침식이 심하게 되고, 실용상 문제가 없는 디바이스 특성을 얻는 것이 현저하게 곤란하게 될 우려가 있다.

[0011] 전자 수송, 정공 수송 및 발광의 각 기능에 최적화된 재료를 사용함으로써 성능의 향상을 기대할 수 있다고 하는 점에서는, 각 기능을 분리하고, 양극과 음극 사이에 적층되는 층의 수를 많게 하는 것이 바람직하다. 그렇지만, 적층층의 증대는 공정수나 제조에 요하는 택트 타임의 증대, 및 용매에 의한 하층의 침식에 따른 성능 저하 등의 문제를 일으킬 우려가 있다.

[0012] 본 발명은 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 다층 구조를 갖는 유기 전자 소자의 제조에 있어서 습식법에 의해 형성이 가능하고, 또한 전자 주입 특성, 전자 수송 특성, 내구성 및 발광 효율이 우수한 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자 및 그 제조에 적합하게 사용할 수 있는 신규 알코올 가용성 인광 발광 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적에 따르는 본 발명의 제 1 태양은, 양극과 음극 사이에 끼워지도록 적층된 복수의 유기 화합물층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 복수의 유기 화합물층이 알코올계 용매에 불용인 유기 화합물로 이루어지는 정공 수송층과, 상기 정공 수송층이 상기 음극과 대향하고 있는 층의 면에서 이 정공 수송층에 접하도록 습식법으로 형성된 발광층을 갖고, 상기 발광층이 알코올계 용매에 가용인 하나 또는 복수의 포스핀옥시드 유도체로 이루어지는 호스트 재료와, 알코올계 용매에 가용인 하나 또는 복수의 유기 화합물 및/또는 유기 금속 화합물로 이루어지고, 주입한 전자와 정공의 재결합에 의해 전기적으로 여기되어 발광할 수 있는 게스트 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공함으로써 상기 과제를 해결하는 것이다.

[0014] 발광층에 포함되는 호스트 재료 및 게스트 재료의 쌍방이 알코올계 용매에 가용이기 때문에, 알코올계 용매를 사용한 습식법에 의해 발광층을 형성할 수 있다. 또한 정공 수송층이 알코올계 용매에 불용이기 때문에, 정공 수송층의 형성 후에 발광층을 형성하는 경우이어도, 알코올계 용매에 의한 정공 수송층의 침식 및 팽윤이 일어나지 않아, 결함이나 성능 저하를 일으키지 않고 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다. 또한 호스트 재료로서 사용되는 포스핀옥시드 유도체는 전자 구인성의 포스핀옥시드기($P=O$)를 가지고 있기 때문에, 발광층 자체가 높은 전자 수송 특성 및 전자 주입 특성을 아울러 가질 수 있다. 따라서, 전자 수송층을 별도로 형성하지 않아도 충분한 소자 특성을 실현 가능하기 때문에, 제조공정에 있어서의 공수를 저감할 수 있음과 아울러, 제조에 요하는 택트 타임의 단축이 가능하게 된다.

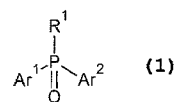
[0015] 본 발명의 제 1 태양에 있어서, 상기 게스트 재료가 천이금속 원소 또는 이온에 배위결합하고 있지 않은 포스핀옥시드기를 가지고 있는 것이 바람직하다. 게스트 재료로서 사용되는 포스핀옥시드 유도체에도 전자 구인성의 포스핀옥시드기($P=O$)를 도입함으로써, 발광층의 전자 수송 특성 및 전자 주입 특성을 더욱 향상할 수 있다.

[0016] 본 발명의 제 1 태양에 있어서, 상기 발광층이 전기음성도가 1.6 이하인 금속 중 하나 또는 복수를 포함하는 금속

속염 및/또는 금속 화합물 중 하나 또는 복수를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0017] 전기음성도가 낮은(1.6 이하) 금속(원소 또는 이온)이 전자 구인성의 포스핀옥시드기에 배위함으로써, 호스트 화합물을 구성하는 포스핀옥시드 유도체의 전자 수송 특성 및 전자 주입 특성이 더욱 향상됨과 아울러 내구성이 대폭 향상된다.

[0018] 본 발명의 제 1 태양에 있어서, 상기 호스트 재료를 구성하는 상기 포스핀옥시드 유도체가 하기의 일반식 (1)로 표시되는 것이어도 된다.

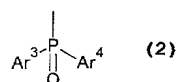


[0019]

[0020] 식 (1)에 있어서,

[0021] R^1 은 하나 또는 복수의 아릴기 및 헤테로아릴기의 일방 또는 쌍방을 갖고, 임의의 하나 또는 복수의 탄소 원자 위에 하기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기를 가지고 있어도 되는 원자단을 나타내고,

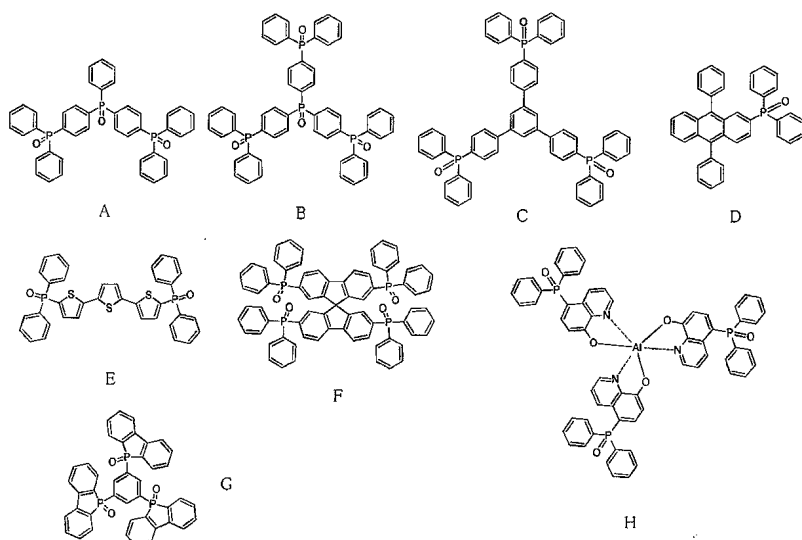
[0022] Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립하여 하나 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기를 나타내고, Ar^1 및 Ar^2 가 결합함으로써 인 원자를 포함하는 헤테로환을 형성하고 있어도 되고,



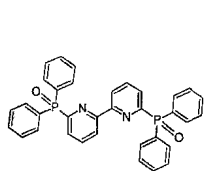
[0023]

[0024] 식 (2)에서 Ar^3 및 Ar^4 는 각각 독립하여 하나 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기를 나타내고, Ar^3 및 Ar^4 가 결합함으로써 인 원자를 포함하는 헤테로환을 형성하고 있어도 된다.

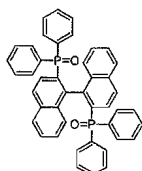
[0025] 이 경우에 있어서, 상기의 식 (1)로 표시되는 상기 포스핀옥시드 유도체가 하기의 식 A부터 Q 중 어느 하나로 표시되는 포스핀옥시드 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 복수의 포스핀옥시드 유도체인 것이 바람직하다.



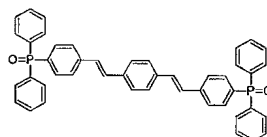
[0026]



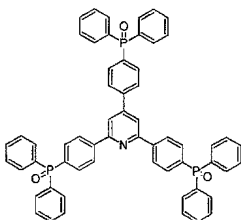
I



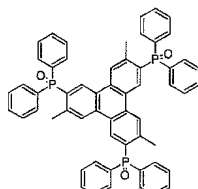
J



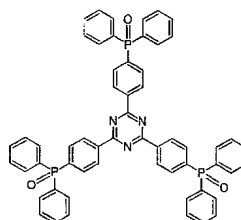
K



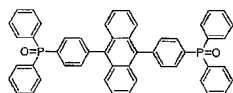
L



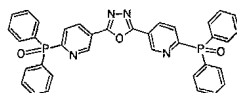
M



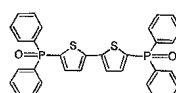
N



O

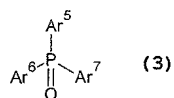


P



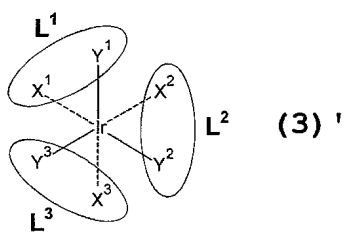
Q

본 발명의 제 1 태양에 있어서, 상기 게스트 재료를 구성하는 상기 유기 화합물 및/또는 유기 금속 화합물이 하기의 일반식 (3)으로 표시되는 것이어도 된다.

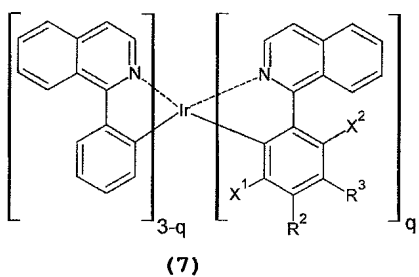
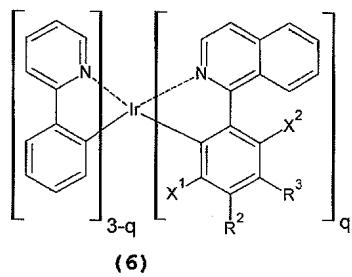
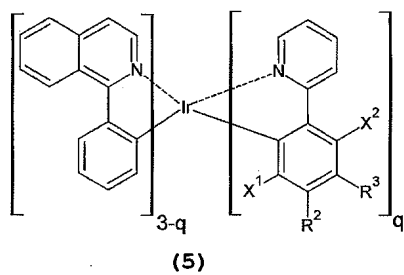
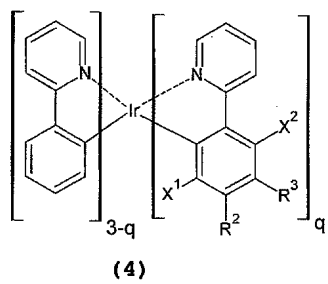


식 (3)에서 Ar^5 , Ar^6 및 Ar^7 은 각각 독립하여 하나 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 또한 Ar^5 , Ar^6 및 Ar^7 중 하나 또는 복수는 주입한 전자와 정공의 재결합에 의해 전기적으로 여기되어 발광할 수 있는 발광성 방향족 잔기를 포함하고 있다.

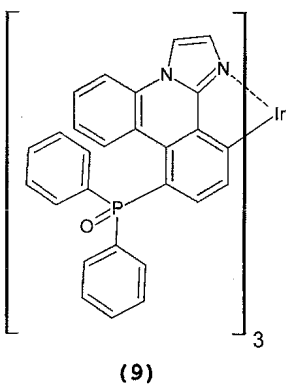
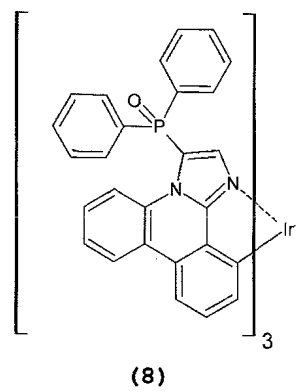
이 경우에 있어서, 상기의 식 (3)으로 표시되는 상기 유기 화합물 및/또는 유기 금속 화합물이 하기의 식 (3)'으로 표시되는 이리듐 착물인 것이 바람직하고, 하기의 식 (4)~(15) 중 어느 하나로 표시되는 이리듐 착물인 것이 보다 바람직하고, 하기의 식 (4)'으로 표시되는 이리듐 착물인 것이 특히 바람직하다.



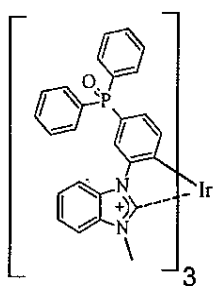
[0033]



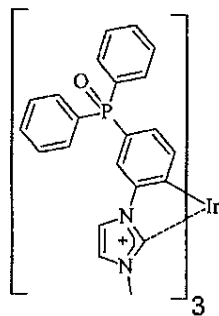
[0034]



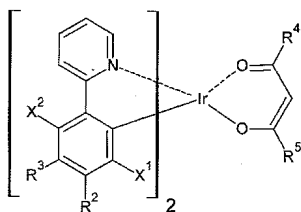
[0035]



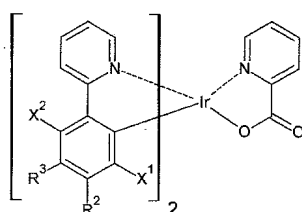
(10)



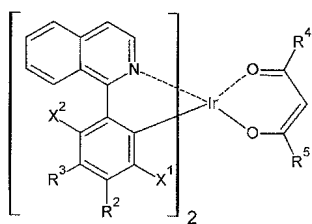
(11)



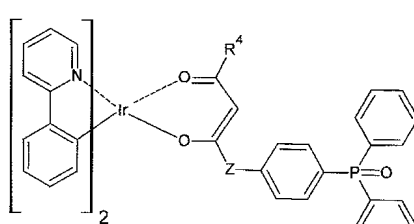
(12)



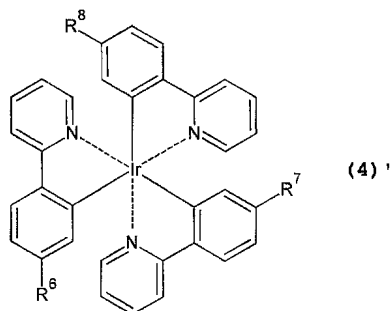
(13)



(14)



(15)



(4)'

식 (3)'에서, L^1 , L^2 및 L^3 은 2자리 배위자이며, X^1 , Y^1 , X^2 , Y^2 , X^3 및 Y^3 은, 각각, 2자리 배위자 L^1 , L^2 및 L^3 의 구성 원자이며, 각각 독립하여 탄소 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 배위원자이며, 또한, L^1 , L^2 및 L^3 중 하나 또는 복수는 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기를 가지고 있다.

식 (4)~(15)에서, R^2 및 R^3 의 어느 한쪽은 하기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기를 나타내고, 상기 R^2 및 R^3 의 다른 한쪽 X^1 및 X^2 는, 각각 독립하여, 수소 원자 및 불소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되고, q 는 1, 2 및 3 중 어느 하나의 자연수를 나타내고, R^4 및 R^5 는 각각 독립하여 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 플루오로알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 작용기이며, Z 는 직접 결합 또는 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄 알킬렌기이다.

또한 식 (4)'에서, R^6 , R^7 및 R^8 은 수소 원자 및 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기 중 어느 하나를 나타

내고, 또한 R^6 , R^7 및 R^8 중 적어도 하나는 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기이다.

[0042] 또한 본 발명의 제 2 태양은 상기의 식 (3)'으로 표시되는 알코올 가용성 인광 발광 재료를 제공함으로써 상기 과제를 해결하는 것이다.

[0043] 본 발명의 제 2 태양에 있어서, 상기 알코올 가용성 인광 발광 재료가 상기의 식 (4)~(15) 중 어느 하나로 표시되는 것이 바람직하고, 상기 알코올 가용성 인광 발광 재료가 상기의 식 (4)'으로 표시되는 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0044] 식 (3)', 바람직하게는 (4)~(15) 중 어느 하나, 보다 바람직하게는 식 (4)'으로 표시되는 이리듬 착물은 전기적으로 여기함으로써, 삼중항 상태를 거쳐 높은 양자 수율로 인광 발광할 수 있다. 또한 상기의 구조식 중 어느 하나로 표시되는 이리듬 착물은, 알코올계 용매에 가용임과 아울러 부피가 큰 포스핀옥시드기를 가지고 있기 때문에, 알코올계 용매 중 및 발광층 중에서 회합체를 형성하기 어렵다. 그 때문에 농도 소광에 의한 발광 효율의 저하가 일어나기 어려워, 높은 발광 효율을 갖는다.

발명의 효과

[0045] 본 발명에 의하면, 다층 구조를 갖는 유기 전자 소자의 제조에 있어서 습식법에 의해 형성이 가능하고, 또한 전자 주입 특성, 전자 수송 특성, 내구성 및 발광 효율이 우수한 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자 및 그 제조에 적합하게 사용할 수 있는 신규 알코올 가용성 인광 발광 재료가 제공된다. 또한 본 발명에 따른 알코올 가용성 인광 발광 재료를 사용하면, 전자 수송층이나 적층형 저분자 EL 소자의 제조에 고가의 증착 장치가 불필요하게 될과 아울러, 금속과 유기 전자 수송 재료와의 공증착을 위한 복잡한 조건 설정이 불필요하게 된다. 그 때문에 전자 수송층이나 적층형 저분자 EL 소자의 제조 비용을 저감할 수 있음과 아울러 생산성을 향상시키는 것이 가능하게 된다. 본 발명을 적용함으로써, 높은 생산성 또한 저비용으로 제조할 수 있고, 발광 효율이 우수하고, 높은 내구성을 갖는 유기 전계 발광 소자가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 본 발명의 제 1 실시형태에 따른 유기 전계 발광 소자의 종단면을 모식적으로 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 계속해서, 본 발명을 구체화한 실시형태에 대하여 설명하고, 본 발명의 이해에 제공한다.

[0048] (1) 유기 전계 발광 소자

[0049] 도 1에 도시하는 바와 같이, 본 발명의 제 1 실시형태에 따른 유기 전계 발광 소자(1)는, 양극(3)과 음극(7) 사이에 끼워지도록 적층된 복수의 유기 화합물층(양극(3)측으로부터 차례로, 정공 주입층(4), 정공 수송층(5), 발광층(6))을 갖는 유기 전계 발광 소자이다. 양극(3)은 투명한 기관(2) 위에 설치되어 있고, 전체가 밀봉 부재(8)로 밀봉되어 있다. 정공 수송층(5)은 알코올계 용매에 불용인 유기 화합물로 이루어져 있다. 정공 수송층(5)이 음극(7)과 대향하고 있는 측의 면에서 정공 수송층(5)에 접하도록 습식법으로 형성된 발광층(6)은 알코올계 용매에 가용인 하나 또는 복수의 포스핀옥시드 유도체로 이루어지는 호스트 재료(매체)와, 바람직하게는 천이금속 원소 또는 이온에 배위결합하고 있지 않은 포스핀옥시드기를 갖고, 알코올계 용매에 가용인 하나 또는 복수의 유기 화합물 및/또는 유기 금속 화합물로 이루어지고, 주입한 전자와 정공의 재결합에 의해 전기적으로 여기되어 발광할 수 있는 게스트 재료(발광 중심)를 포함하고 있다.

[0050] 기관(2)은 유기 전계 발광 소자(1)의 지지체가 되는 것이다. 본 실시형태에 따른 유기 전계 발광 소자(1)는, 기관(2)측으로부터 광을 취출하는 구성(보통 에미션형)이기 때문에, 기관(2) 및 양극(3)은, 각각, 실질적으로 투명(무색 투명, 착색 투명 또는 반투명)한 재료로 구성되어 있다. 기관(2)의 구성 재료로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 시클로올레핀 폴리머, 폴리아미드, 폴리에테르술폰, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트와 같은 수지 재료나, 석영 유리, 소다 유리와 같은 유리 재료 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0051] 기관(2)의 평균 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 0.1~30mm 정도인 것이 바람직하고, 0.1~10mm 정도인 것이 보다 바람직하다. 또한, 유기 전계 발광 소자(1)가 기관(2)과 반대측으로부터 광을 취출하는 구성(탑 에미션형)의 경우, 기관(2)에는 투명 기관 및 불투명 기관 모두 사용할 수 있다. 불투명 기관의 예로서는 알루미늄 등의 세라믹스 재료로 구성된 기관, 스테인리스강 등의 금속 기관의 표면에 산화막(절연막)을 형성한 것, 수지 재

료로 구성된 기관 등을 들 수 있다.

- [0052] 양극(3)은 후술하는 정공 주입층(4)에 정공을 주입하는 전극이다. 이 양극(3)의 구성 재료로서는 일함수가 크고, 도전성이 우수한 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 양극(3)의 구성 재료로서는, 예를 들면, IT0(산화 인듐 주석), IZO(산화 인듐 지르코늄), In_2O_3 , SnO_2 , Sb 함유 SnO_2 , Al 함유 ZnO 등의 산화물, Au, Pt, Ag, Cu 또는 이것들을 포함하는 합금 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 양극(3)의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~200nm 정도인 것이 바람직하고, 50~150nm 정도인 것이 보다 바람직하다.
- [0053] 한편, 음극(7)은 발광층(6)에 전자를 주입하는 전극이며, 발광층(6)의 정공 수송층(5)과 반대측에 설치되어 있다. 이 음극(7)의 구성 재료로서는 일함수가 작은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 음극(7)의 구성 재료로서는, 예를 들면, Li, Mg, Ca, Sr, La, Ce, Er, Eu, Sc, Y, Yb, Ag, Cu, Al, Cs, Rb 또는 이것들을 포함하는 합금 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 임의의 2종 이상을 조합하여(예를 들면, 복수층의 적층체 등) 사용할 수 있다.
- [0054] 특히, 음극(7)의 구성 재료로서 합금을 사용하는 경우에는, Ag, Al, Cu 등의 안정한 금속 원소를 포함하는 합금, 구체적으로는, MgAg, AlLi, CuLi 등의 합금을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 합금을 음극(7)의 구성 재료로서 사용함으로써, 음극(7)의 전자 주입 효율 및 안정성의 향상을 도모할 수 있다. 음극(7)의 평균 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 50~10000nm 정도인 것이 바람직하고, 80~500nm 정도인 것이 보다 바람직하다.
- [0055] 탑 에미션형의 경우, 일함수가 작은 재료, 또는 이것들을 포함하는 합금을 5~20nm 정도로 하여 투과성을 갖게 하고, 또한 그 상면에 IT0 등의 투과성이 높은 도전 재료를 100~500nm 정도의 두께로 형성한다. 또한, 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자(1)는 보통 에미션형이기 때문에, 음극(7)의 광 투과성은 특히 요구되지 않는다.
- [0056] 양극(3) 위에는, 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)이 설치되어 있다. 정공 주입층(4)은 양극(3)으로부터 주입된 정공을 받아들여, 정공 수송층(5)까지 수송하는 기능을 갖고, 정공 수송층(5)은 정공 주입층(4)으로부터 주입된 정공을 발광층(6)까지 수송하는 기능을 갖는 것이다. 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)의 구성 재료로서는, 예를 들면, 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌(CuPc), 철프탈로시아닌과 같은 금속 또는 무금속의 프탈로시아닌계 화합물, 폴리아릴아민, 플루오렌-아릴아민 공중합체, 플루오렌-비티오펜 공중합체, 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리비닐피렌, 폴리비닐안트라센, 폴리티오펜, 폴리알킬티오펜, 폴리헥실티오펜, 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리티닐렌비닐렌, 피렌포름알데히드수지, 에틸카르바졸포름알데히드 수지 또는 그 유도체 등을 들 수 있고, 이들 중의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 단, 정공 수송층(5)의 구성 재료는 알코올계 용매에 불용일 필요가 있다.
- [0057] 또한 상기 화합물은, 다른 화합물과의 혼합물로서 사용할 수도 있다. 일례로서, 폴리티오펜을 함유하는 혼합물로서는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜/스티렌술폰산)(PEDOT/PSS) 등을 들 수 있다. 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)에는, 양극(3) 및 발광층(6)에 사용할 수 있는 재료의 종류에 따라, 정공의 주입 효율 및 수송 효율의 최적화, 발광층(6)으로부터의 방사광의 재흡수의 방지, 내열성 등의 관점에서 적당한 하나 또는 복수의 재료를 적당히 선택하고, 또는 조합하여 사용된다.
- [0058] 예를 들면, 정공 주입층(4)에는, 정공 전도 준위(Ev)와 양극(3)에 사용되는 재료의 일함수와의 차가 작고, 방사광의 재흡수를 막기 위하여 가시광 영역에 흡수대가 없는 재료가 바람직하게 사용된다. 또한 정공 수송층(5)에는, 발광층(6)의 구성 재료 사이에서 여기 착물(엑시플렉스)이나 전하 이동 착물을 형성하지 않고, 발광층(6)에서 생성한 여기자의 에너지의 이동이나 발광층(6)으로부터의 전자 주입을 막기 위하여, 발광층(6)의 여기자 에너지보다도 일중항 여기 에너지가 크고, 밴드갭 에너지가 크고, 전자 전도 전위(E_c)가 얇은 재료가 바람직하게 사용된다. 양극(3)에 IT0가 사용되는 경우, 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)에 적합하게 사용되는 재료의 예로서는, 각각, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜/스티렌술폰산)(PEDOT/PSS) 및 폴리(N-비닐카르바졸)(PVK)을 들 수 있다.
- [0059] 또한, 본 실시 형태에서는, 양극(3)과 발광층(6) 사이에 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)이 별개의 2개의 층으로 형성되어 있는데, 필요에 따라, 양극(3)으로부터의 정공의 주입 및 발광층(6)으로의 정공의 수송을 행하는 단일 정공 수송층으로 해도 되고, 동일한 조성 또는 조성이 서로 다른 3개 이상의 층을 적층한 구조로 해도 된다.

[0060] 정공 주입층(4)의 평균 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 10~150nm 정도인 것이 바람직하고, 50~100nm 정도인 것이 보다 바람직하다. 또한 정공 수송층(5)의 평균 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 10~150nm 정도인 것이 바람직하고, 15~50nm 정도인 것이 보다 바람직하다.

[0061] 정공 수송층(5)의 위, 즉, 양극(3)과 반대측의 면과 인접하여, 발광층(6)이 설치되어 있다. 이 발광층(6)에는, 음극(7)으로부터 직접, 또는 전자 수송층(도시하지 않음)을 통하여 전자가, 또한 정공 수송층(5)으로부터 정공이 각각 공급(주입)된다. 그리고, 발광층(6)의 내부에서는, 정공과 전자가 재결합하고, 이 재결합 시에 방출된 에너지에 의해 여기자(엑시톤)이 생성되고, 여기자가 기저 상태로 되돌아올 때에 에너지(형광이나 인광)가 방출(발광)된다.

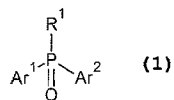
[0062] 발광층(6)은, 구성 재료로서

[0063] (I) 알코올계 용매에 가용인 하나 또는 복수의 포스핀옥시드 유도체로 이루어지는 호스트 재료와,

[0064] (II) 천이금속 원소 또는 이온에 배위결합하고 있지 않은 포스핀옥시드기를 갖고, 알코올계 용매에 가용인 하나 또는 복수의 유기 화합물 및/또는 유기 금속 화합물로 이루어지고, 주입한 전자와 정공의 재결합에 의해 전기적으로 여기되어 발광할 수 있는 게스트 재료를 포함하고 있다.

[0065] (I) 호스트 재료

[0066] 호스트 재료를 구성하는 상기 포스핀옥시드 유도체로서는 하기의 일반식 (1)로 표시되는 것이 바람직하게 사용된다.

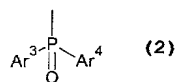


[0067]

[0068] 식 (1)에서,

[0069] R^1 은 하나 또는 복수의 아릴기 및 헤테로아릴기의 일방 또는 쌍방을 갖고, 임의의 하나 또는 복수의 탄소 원자 위에 하기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기를 가지고 있어도 되는 원자단을 나타내고,

[0070] Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립하여 하나 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기를 나타내고, Ar^1 및 Ar^2 가 결합함으로써 인 원자를 포함하는 헤테로환을 형성하고 있어도 되고,

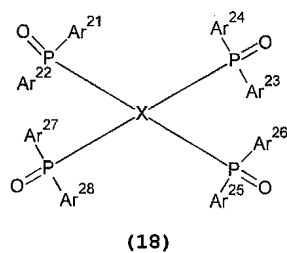
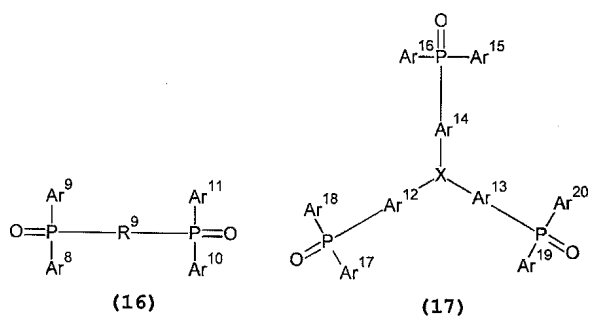


[0071]

[0072] 식 (2)에서 Ar^3 및 Ar^4 는 각각 독립하여 하나 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기를 나타내고, Ar^3 및 Ar^4 가 결합함으로써 인 원자를 포함하는 헤테로환을 형성하고 있어도 된다.

[0073] R^1 에 포함되는 아릴기 및 헤테로아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 2~30인 것이 바람직하고, 2~20인 것이 보다 바람직하다. 보다 구체적으로는, 페닐기 등의 단환식의 방향족 탄화수소기, 티오펜환, 트리아진환, 푸란환, 피라진환, 피리딘환, 티아졸환, 이미다졸환, 피리미딘환 등의 단환식의 복소환기, 나프탈렌환, 안트라센환 등의 축합 다환식 방향족 탄화수소기, 티에노[3,2-b]푸란환 등의 축합 다환식의 복소환기, 비페닐환, 터페닐환 등의 환 집합식의 방향족 탄화수소기, 비티오펜환, 비푸란환 등의 환 집합식의 복소환기, 아크리딘환, 이소퀴놀린환, 인돌환, 카르바졸환, 카르보인환, 퀴놀린환, 디벤조푸란환, 신놀린환, 티오나프텐환, 1,10-페난트릴린환, 페노티아진환, 푸린환, 벤조푸란환, 시롤환 등의 방향족환과 복소환의 조합으로 이루어지는 것을 들 수 있다. $Ar^1 \sim Ar^4$ 에 포함되는 아릴기에 대해서도 상기의 원자단 R^1 의 경우와 동일하지만, 바람직하게는 페닐기이다.

[0074] 식 (1)로 표시되는 포스핀옥시드 유도체 중, 호스트 재료로서 바람직하게 사용되는 것은 하기의 일반식 (16), (17) 및 (18)로 표시되는 포스핀옥시드 유도체이다.



[0075]

[0076]

식 (16), (17) 및 (18)에 있어서,

[0077]

X 및 R⁹는, 하나 또는 복수의 아릴기 및 헤테로아릴기의 일방 또는 쌍방을 갖고, 하나 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 되는 원자단을 나타내고,

[0078]

Ar⁸ ~ Ar²⁸은 각각 독립하여 하나 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기를 나타내고,

[0079]

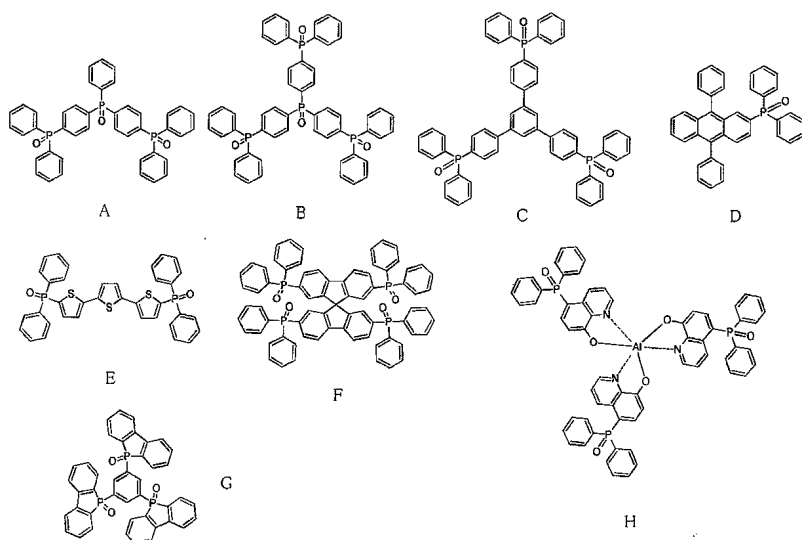
Ar⁸과 Ar⁹, Ar¹⁰과 Ar¹¹, Ar¹⁵와 Ar¹⁶, Ar¹⁷과 Ar¹⁸, Ar¹⁹와 Ar²⁰, Ar²¹과 Ar²², Ar²³과 Ar²⁴, Ar²⁵와 Ar²⁶ 및 Ar²⁷과 Ar²⁸이 각각 결합함으로써 인 원자를 포함하는 헤테로환을 형성하고 있어도 된다.

[0080]

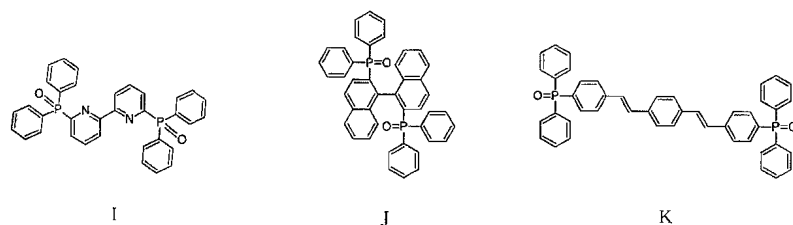
X, R⁹, Ar⁸ ~ Ar²⁸에 포함되는 아릴기에 대해서도 상기의 원자단 R¹의 경우와 동일하지만, Ar⁸ ~ Ar²⁸은 바람직하게는 페닐기이다.

[0081]

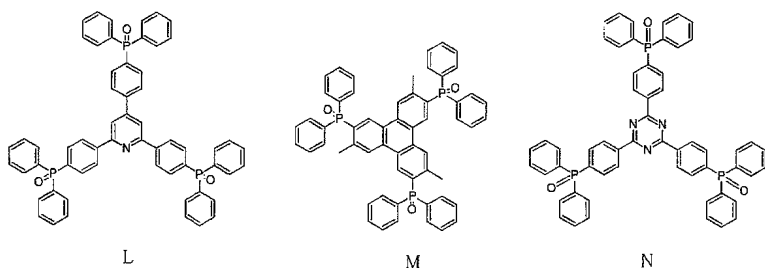
포스핀옥시드 유도체의 구체예로서는 하기의 구조식 A~Q로 표시되는 포스핀옥시드 유도체를 들 수 있다.



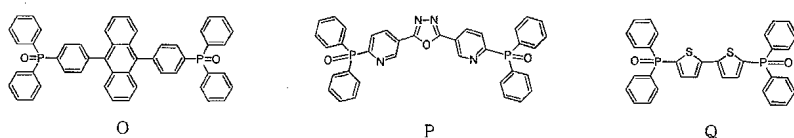
[0082]



[0083]



[0084]



[0085]

포스핀옥시드 유도체는 시판되는 것을 사용해도 되고, 3차 포스핀의 산화, 염화포스피닐 또는 2염화포스포릴과 Grignard 시약과의 반응, 할로겐화아릴과 디아릴포스핀옥시드와의 커플링, 디할로포스포란의 가수분해 등의 임의의 공지의 방법을 사용해서 합성하여 사용해도 된다.

[0086]

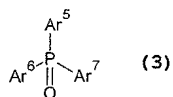
포스핀옥시드 유도체는 임의의 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 임의의 2종류 이상을 임의의 비율로 혼합하여 사용해도 된다. 유기 전계 발광 소자(1)의 제조에 사용되는 음극 재료나 발광층(6)에 포함되는 게스트 재료의 종류 등에 따라 포스핀옥시드 유도체 또는 그 조합을 적당히 선택함으로써, 전자 주입 특성, 전자 수송 특성 및 발광 특성을 최적화할 수 있다.

[0087]

(II) 게스트 재료

[0088]

게스트 재료를 구성하는 상기 유기 화합물 및/또는 유기 금속 화합물로서는 알코올계 용매에 가용이며, 주입한 전자와 정공의 재결합에 의해 전기적으로 여기되어 발광할 수 있는 임의의 것을 하나 또는 복수 선택하여 사용할 수 있는데, 천이금속 원소 또는 이온에 배위결합하고 있지 않은 포스핀옥시드기를 갖는 것이 바람직하고, 하기의 일반식 (3)으로 표시되는 것이 보다 바람직하다.



[0089]

[0090]

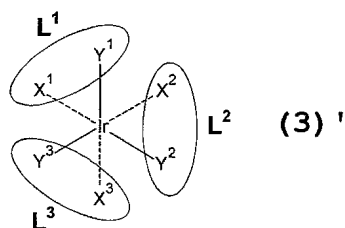
식 (3)에서 Ar^5 , Ar^6 및 Ar^7 은 각각 독립하여 하나 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 또한 Ar^5 , Ar^6 및 Ar^7 중 하나 또는 복수는 주입한 전자와 정공의 재결합에 의해 전기적으로 여기되어 발광할 수 있는 발광성 방향족 잔기를 포함하고 있다.

[0091]

발광성 방향족 잔기의 예로서는 1,3,5-트리스[(3-페닐-6-트리플루오로메틸)퀴녹살린-2-일]벤젠(TPQ1), 1,3,5-트리스[{3-(4-t-부틸페닐)-6-트리플루오로메틸}퀴녹살린-2-일]벤젠(TPQ2) 등의 아릴기 또는 헤테로아릴기, 트리스(8-히드록시퀴놀리놀레이트)알루미늄(Alq_3), 팍트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)_3) 등의 방향족 화합물을 배위자로 하는 유기 금속 착물 등을 들 수 있고, 이것들의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0092]

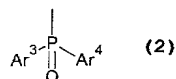
바람직한 게스트 재료의 예로서는, 하기의 식 (3)'으로 표시되는 이리듐 착물(본 발명의 제 2 실시형태에 따른 유기 전계 발광 재료)을 들 수 있다.



[0093]

[0094]

식 (3)'에서, L^1 , L^2 및 L^3 은 2자리 배위자이며, 그 중 하나 또는 복수가 상기 발광성 방향족 잔기를 가지고 있고, X^1 , Y^1 , X^2 , Y^2 , X^3 및 Y^3 은, 각각, 2자리 배위자 L^1 , L^2 및 L^3 의 구성원자이며, 각각 독립하여 탄소 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 배위 원자이며, 또한, L^1 , L^2 및 L^3 중 하나 또는 복수는 하기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기(하나 또는 복수의 어느 것이어도 된다.)를 가지고 있다.



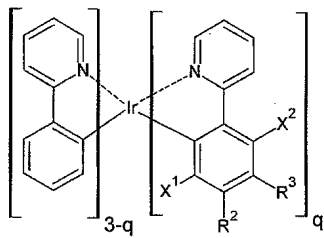
[0095]

[0096]

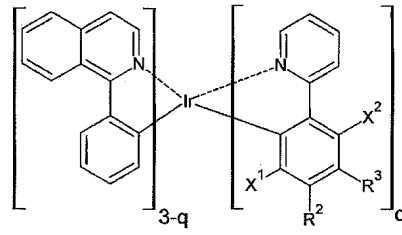
식 (2)에서 Ar^3 및 Ar^4 는 각각 독립하여 하나 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기를 나타내고, Ar^3 및 Ar^4 가 결합함으로써 인 원자를 포함하는 헤테로환을 형성하고 있어도 된다.

[0097]

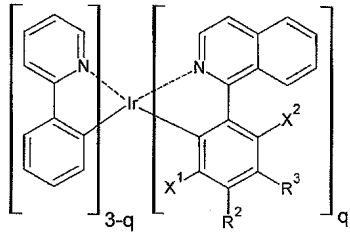
보다 바람직한 게스트 재료는 하기의 식 (4)~(15)로 표시되는 이리듐 착물이며, 특히 바람직한 게스트 재료는 하기의 식 (4)'으로 표시되는 이리듐 착물이다.



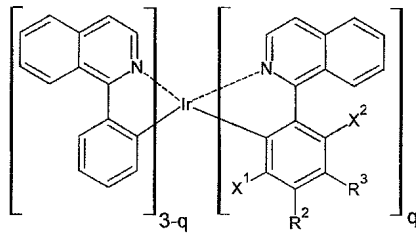
(4)



(5)

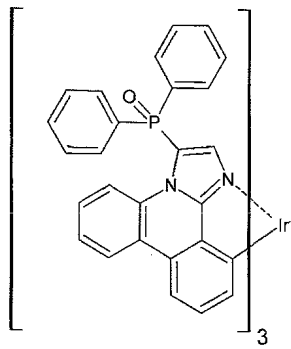


(6)

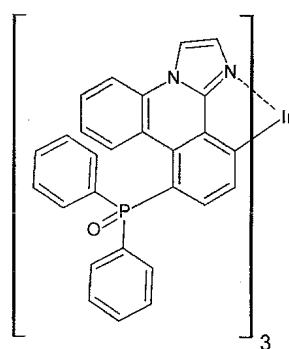


(7)

[0098]

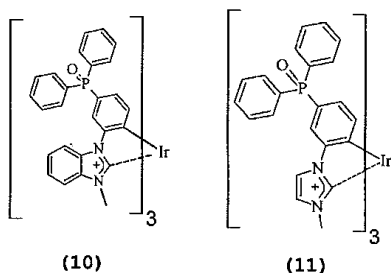


(8)

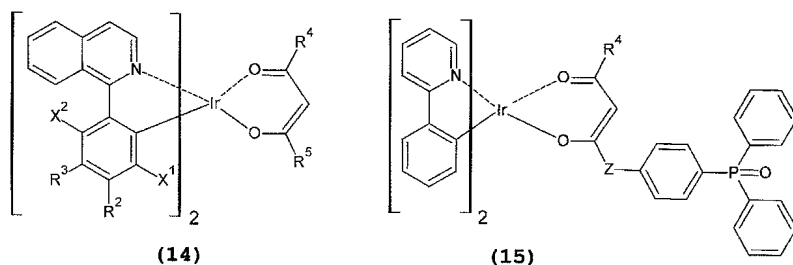
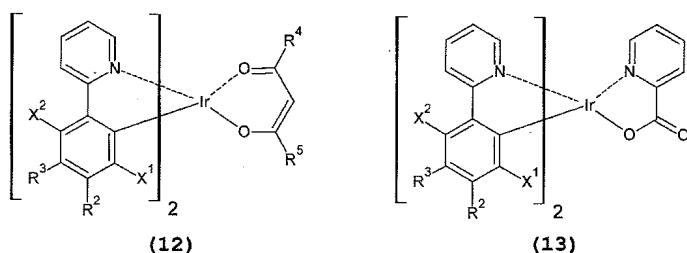


(9)

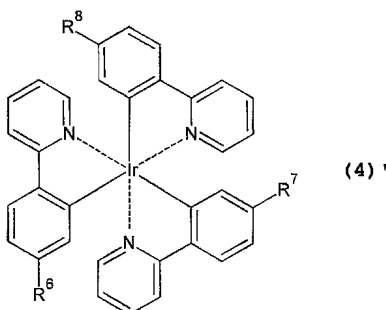
[0099]



[0100]



[0101]



[0102]

[0103] 식 (4)~(15)에서, R^2 및 R^3 중 어느 한쪽은 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기를 나타내고, R^2 및 R^3 의 다른 한쪽, X^1 및 X^2 는, 각각 독립하여, 수소 원자 및 불소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되고, q는 1, 2 및 3 중 어느 하나의 자연수를 나타내고, R^4 및 R^5 는, 각각 독립하여, 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 플루오로알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 작용기이며, Z는 직접 결합 또는 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄 알킬렌기이다. 또한 식 (4)'에서, R^6 , R^7 및 R^8 은 수소 원자 및 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기 중 어느 하나를 나타내고, 또한 R^6 , R^7 및 R^8 중 적어도 하나는 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기이다.

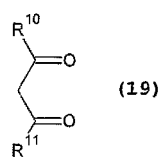
[0104] 발광층(6)은 전기음성도(χ)가 1.6 이하인 임의의 금속 원소 또는 이온 중 하나 또는 복수를 포함하는 하나 또는 복수의 금속염 및/또는 금속 화합물을 포함하고 있어도 된다. 이들 금속염 및/또는 금속 화합물에 포함되는 금속 원소 또는 이온이 전자 구인성의 포스핀옥시드기에 배위함으로써, 호스트 화합물을 구성하는 포스핀옥시드 유도체의 전자 수송 특성 및 전자 주입 특성이 더욱 향상됨과 아울러 내구성이 대폭 향상된다. 또한, 전기음성도의 최소값은 Cs에서의 $\chi=0.79$ 이다.

[0105] 전기음성도가 1.6 이하의 금속의 구체예로서는 알칼리 금속(Li, Na, K, Rb, Cs), 알칼리 토류 금속(Be, Mg, Ca,

Sr, Ba), 및 란탄(La)을 들 수 있다. 전기음성도가 1.6을 초과하면, 음극으로부터의 전자 주입 효율이 저하되기 때문에, 전자 수송 특성이 저하된다. 또한 전기음성도가 1.6 이하이어도, 란탄 이외의 천이 원소에 대해서는, d-d 천이 등에 의해 여기 에너지가 퀀칭되기 때문에, 전자 수송 특성이 저하된다. 따라서, 전형금속염이 바람직하고, 전기음성도의 작은 알칼리 금속염 및 알칼리 토류 금속염이 특히 바람직하다.

[0106] 이들 금속을 포함하는 원료로서는 금속 알콕시드, 또는 하나 또는 복수의 β-디케톤이 배위한 β-디케토네이트로 착물이 바람직하지만, 후자의 경우, 알코올계 용매에 가용인 염과 유리된 β-디케톤을 용액 중에서 반응(착 형성)시켜, 반응계 내에서 생성시켜도 된다. 이 경우에 있어서, 사용되는 금속염의 종류에 특별히 제한은 없고, 알코올계 용매에 가용이면, 염화물 등의 할로겐화물, 질산염, 황산염, 탄산염, 초산염, 술폰산염 등의 임의의 염을 사용할 수 있다.

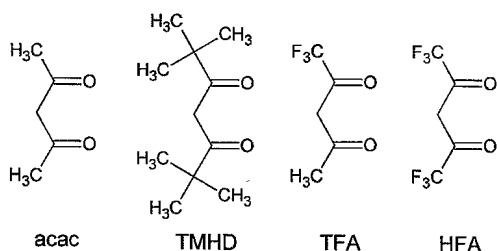
[0107] 유리된 상태 또는 금속 β-디케토네이트 착물에 있어서 중심 금속에 배위한 상태에서 유기 전자 수송 재료 형성 조성물의 제조에 사용되는 β-디케톤은 하기의 일반식 (19)로 표시되는 구조를 가지고 있다.



[0108]

[0109] 식 (19)에서, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립하여 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 플루오로알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 작용기를 나타낸다.

[0110] 발광층(6)에 첨가하기 위하여 바람직하게 사용할 수 있는 β-디케톤의 구체적인 예로서는 하기 식에 나타내는 것을 들 수 있다. 하기 식에 나타낸 β-디케톤은 좌측부터 아세틸아세톤(acac), 2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디온(TMHD), 1,1,1-트리플루오로아세틸아세톤(TFA), 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로아세틸아세톤(HFA)이다.



[0111]

[0112] 습식법에 의한 발광층(6)의 형성은 호스트 재료, 게스트 재료 및 금속염 또는 금속 화합물을 알코올계 용매에 용해한 발광층 형성용 재료를 정공 수송층(5) 위에 공급한 후, 건조(탈용매 또는 탈분산매)함으로써 형성할 수 있다.

[0113] 발광층 형성용 재료에 사용되는 알코올계 용매로서는, 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)을 용해 또는 팽윤시키기 어렵고, 호스트 재료, 게스트 재료 및 금속염 또는 금속 화합물의 용해성이 높은 임의의 알코올계 용매를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 1~7, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 단가 알코올이 사용된다. 이러한 알코올계 용매의 구체예로서는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부틸알코올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 시클로헥산올 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 임의의 2 이상을 임의의 비율로 혼합하여 사용해도 된다.

[0114] 발광층 형성용 재료 중에 포함되는 호스트 재료, 게스트 재료 및 금속염 또는 금속 화합물의 바람직한 농도 범위는, 이들 재료의 용해도 및 용매의 휘발성 등에 의존하기 때문에 반드시 일의적으로 결정할 수 없지만, 예를 들면, 합계 농도로 0.1~5중량%, 바람직하게는 0.2~2중량%이다. 호스트 재료, 게스트 재료 및 금속염 또는 금속 화합물의 농도가 지나치게 낮으면, 막 두께가 큰 발광층(6)을 형성하기 위하여 필요한 작업시간이 증대하기 때문에 생산성이 저하된다. 반대로 호스트 재료, 게스트 재료 및 금속염 또는 금속 화합물의 농도가 지나치게 높으면, 이들 재료가 침전되거나, 용액(발광층 형성용 재료)의 점도가 지나치게 높아져 작업성이 저하되거나 할 우려가 있다.

[0115] 유기 전자 수송 재료 형성용 조성물의 제조시에, 개별적으로 조제한 각각의 원료의 용액을 혼합해도 된다. 이 경우에 있어서, 각각의 용액에 사용하는 용매는 동일해도 되지만, 균일한 용액이 얻어진다면 서로 상이해도 된

다. 이것에 의해, 포스핀옥시드 유도체와 금속 화합물의 용해성이 크게 달라, 원하는 양의 비로 혼합하는 것이 곤란한 경우에도, 용액의 조제가 가능하게 된다. 또한, 상기 어느 액상 재료의 조제 방법에서도, 호스트 재료, 게스트 재료 및 금속염 또는 금속 화합물의 비가 원하는 값으로 되도록 혼합할 수 있다. 또한, 게스트 재료의 함유량은 호스트 재료에 대해 1~25wt%인 것이 바람직하고, 금속염 또는 금속 화합물의 함유량은 호스트 재료에 대하여 1~50wt%인 것이 바람직하다.

[0116] 또한, 발광층(6)이 다른 발광 물질을 더 포함하고 있어도 된다. 이 경우에 있어서, 첨가되는 발광 물질은 알코올계 용매에 가용인 것일 필요가 있다.

[0117] 발광층(6)의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~150nm 정도인 것이 바람직하고, 40~100nm 정도인 것이 보다 바람직하다.

[0118] 밀봉 부재(8)는 유기 전계 발광 소자(1)(양극(3), 정공 주입층(4), 정공 수송층(5), 발광층(6) 및 음극(7))을 덮도록 설치되고, 이것들을 기밀로 밀봉하여, 산소나 수분을 차단하는 기능을 갖는다. 밀봉 부재(8)를 설치함으로써, 유기 전계 발광 소자(1)의 신뢰성의 향상이나, 변질 및 열화의 방지(내구성 향상) 등의 효과가 얻어진다.

[0119] 밀봉 부재(8)의 구성 재료로서는, 예를 들면, Al, Au, Cr, Nb, Ta, Ti 또는 이것들을 포함하는 합금, 산화 실리콘, 각종 수지 재료 등을 들 수 있다. 또한, 밀봉 부재(8)의 구성 재료로서 도전성을 갖는 재료를 사용하는 경우에는, 단락을 방지하기 위하여, 밀봉 부재(8)와 유기 전계 발광 소자(1) 사이에는, 필요에 따라, 절연막을 설치하는 것이 바람직하다. 또한 밀봉 부재(8)는 평판 형상으로 하고, 기판(2)과 대향시키고, 이것들 사이를, 예를 들면, 열경화성 수지 등의 실링재로 밀봉하도록 해도 된다.

[0120] 발광층(6)과 음극(7) 사이에는, 도시하지 않은 전자 수송층이 설치되어 있어도 된다. 이 전자 수송층은 음극(7)으로부터 주입된 전자를 발광층(6)까지 수송하는 기능을 갖는 것이다. 전자 수송층의 구성 재료로서는, 예를 들면, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 플루오레논 유도체, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 카르보다이미드 유도체, 플루오레닐리테넨탄 유도체, 디스티릴피라진 유도체, 나프탈렌, 페릴렌 등의 방향환 테트라카르복실산수산물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착물이나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸을 배위자로 하는 금속 착물로 대표되는 각종 금속 착물, 유기 실란 유도체 등을 사용할 수 있다.

[0121] 또한 전자 수송층에는 전자 공여성 도판트를 함유시킬 수 있다. 전자 수송층에 도입되는 전자 공여성 도판트는 전자 공여성이고 유기 화합물을 환원하는 성질을 가지고 있으면 되고, Li 등의 알칼리 금속, Mg 등의 알칼리 토류 금속, 희토류 금속을 포함하는 천이 금속이나 환원성 유기 화합물 등이 적합하게 사용된다. 금속으로서는 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Cs, La, Sm, Gd, 및 Yb 등을 들 수 있다. 또한 환원성 유기 화합물로서는, 예를 들면, 질소 함유 화합물, 황 함유 화합물, 인 함유 화합물(발광층(6)에서 호스트 재료로서 사용되는 포스핀옥시드 유도체도 포함된다.) 등을 들 수 있다. 이 그 밖에도, 일본 특개 평6-212153호 공보, 일본 특개 2000-196140호 공보, 일본 특개 2003-68468호 공보, 일본 특개 2003-229278호 공보, 일본 특개 2004-342614 등에 기재된 재료를 사용할 수 있다.

[0122] 전자 수송층의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만 1~100nm 정도인 것이 바람직하고, 10~50nm 정도인 것이 보다 바람직하다. 또한 음극(7)과 발광층(6) 또는 전자 수송층 사이에는, 필요에 따라, LiF 등으로 이루어지는 전자 주입층이 설치되어 있어도 된다.

[0123] 유기 전계 발광 소자(1)는, 예를 들면, 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

[0124] 우선 기판(2)을 준비하고, 이 기판(2) 위에 양극(3)을 형성한다.

[0125] 양극(3)은, 예를 들면, 플라스마 CVD, 열 CVD, 레이저 CVD와 같은 화학증착법(CVD), 진공증착, 스퍼터링, 이온 도금 등의 건식 도금법, 전계 도금, 침지 도금, 무전계 도금 등의 습식 도금법, 용사법, 졸·겔법, MOD법, 금속 박의 접합 등을 사용하여 형성할 수 있다.

[0126] 다음에 양극(3) 위에 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)을 차례로 형성한다.

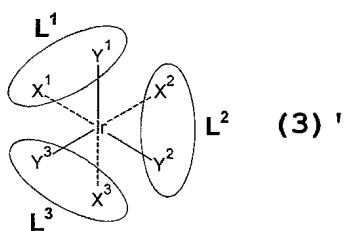
[0127] 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)은, 예를 들면, 정공 주입 재료를 용매에 용해 또는 분산매에 분산하여 이루어지는 정공 주입층 형성용 재료를 양극(3) 위에 공급한 후, 건조(탈용매 또는 탈분산매)하고, 이어서 정공 수송 재료를 용매가 용해 또는 분산매에 분산되어 이루어지는 정공 수송층 형성용 재료를 정공 주입층(4) 위에 공급한 후, 건조함으로써 형성할 수 있다. 정공 주입층 형성용 재료 및 정공 수송층 형성용 재료의 공급 방법으로는, 예를 들면, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로 그라비아 코팅법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법,

와이어 바 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋법, 잉크젯 인쇄법 등의 각종 도포법을 사용할 수 있다. 이러한 도포법을 사용함으로써, 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)을 비교적 용이하게 형성할 수 있다.

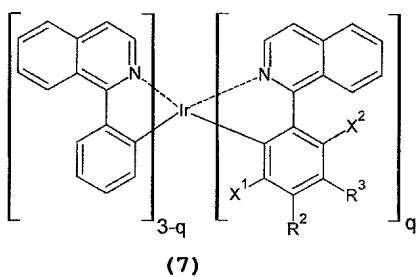
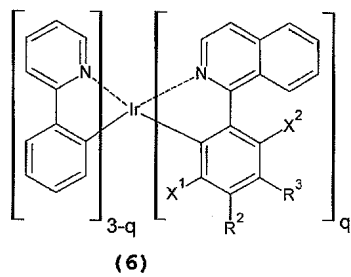
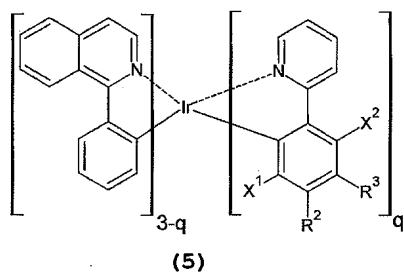
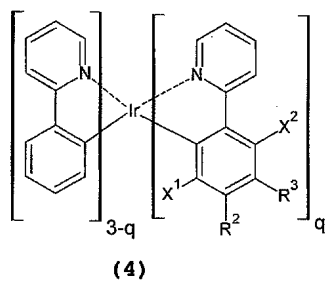
- [0128] 정공 주입층 형성용 재료 및 정공 수송층 형성용 재료의 조제에 사용하는 용매 또는 분산매로서는, 예를 들면, 질산, 황산, 암모니아, 과산화수소, 물, 이황화탄소, 사염화탄소, 에틸렌카보네이트 등의 무기 용매나, 메틸에틸케톤(MEK), 아세톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤(MIBK), 메틸이소프로필케톤(MIPK), 시클로헥산 등의 케톤계 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜(DEG), 글리세린 등의 알코올계 용매(단, 정공 주입 재료 및 정공 수송 재료가 불용인 경우에는, 분산매로서만 사용할 수 있음), 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,4-디옥산, 테트라히드로푸란(THF), 테트라히드로피란(THP), 아니솔, 디에틸렌글리콜디메틸에테르(디글림), 디에틸렌글리콜에틸에테르(카르비톨) 등의 에테르계 용매, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 페닐셀로솔브 등의 셀로솔브계 용매, 헥산, 펜탄, 헵탄, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매, 톨루엔, 크실렌, 벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매, 피리딘, 피라진, 푸란, 피롤, 티오펜, 메틸피롤리돈 등의 방향족 복소환 화합물계 용매, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMA) 등의 아미드계 용매, 클로로벤젠, 디클로로메탄, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄 등의 할로젠 화합물계 용매, 아세트산에틸, 아세트산메틸, 포름산에틸 등의 에스테르계 용매, 디메틸설폭사이드(DMSO), 술포란 등의 유황 화합물계 용매, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 아크릴로니트릴 등의 니트릴계 용매, 포름산, 아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산 등의 유기산계 용매와 같은 각종 유기 용매, 또는, 이것들을 포함하는 혼합용매 등을 들 수 있다.
- [0129] 또한, 건조는, 예를 들면, 대기압 또는 감압 분위기 중에서의 방치, 가열처리, 불활성 가스의 분사 등에 의해 행할 수 있다.
- [0130] 또한 본 공정에 앞서, 양극(3)의 상면에는, 산소 플라스마 처리를 시행하도록 해도 된다. 이것에 의해, 양극(3)의 상면에 친액성을 부여하는 것, 양극(3)의 상면에 부착되는 유기물을 제거(세정)하는 것, 양극(3)의 상면 부근의 일함수를 조정하는 것 등을 행할 수 있다.
- [0131] 여기에서, 산소 플라스마 처리의 조건으로서, 예를 들면, 플라스마 파워 100~800W 정도, 산소 가스 유량 50~100mL/min 정도, 피처리 부재(양극(3))의 반송 속도 0.5~10mm/sec 정도, 기관(2)의 온도 70~90℃ 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0132] 다음에 정공 수송층(5) 위(양극(3)의 일방의 면측)에, 발광층(6)을 형성한다. 발광층(6)은, 예를 들면, 상기의 호스트 재료 및 게스트 재료를 용매가 용해 또는 분산매에 분산하여 이루어지는 발광층 형성용 재료를 정공 수송층(5) 위에 공급한 후, 건조(탈용매 또는 탈분산매)함으로써 형성할 수 있다. 발광층 형성용 재료의 공급 방법 및 건조 방법은, 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)의 형성에서 설명한 것과 동일하다.
- [0133] 다음에 필요에 따라, 유기 전자 수송 재료 형성용 조성물을 발광층(6) 위에 공급한 후 건조함으로써, 전자 수송층이 얻어진다. 유기 전자 수송 재료 형성용 조성물의 공급 방법 및 건조 방법은, 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)의 형성에서 설명한 것과 동일하기 때문에, 상세한 설명을 생략한다.
- [0134] 최후에, 발광층(6)의 위(정공 수송층(5)과 반대측)에 음극(7)을 형성한다. 음극(7)은, 예를 들면, 진공증착법, 스퍼터링법, 금속박의 접합, 금속 미립자 잉크의 도포 및 소성 등을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0135] 최후에, 얻어진 유기 발광 소자(1)를 덮도록 밀봉 부재(8)를 씌우고, 기관(2)에 접합한다.
- [0136] 이상과 같은 공정을 거쳐 유기 전계 발광 소자(1)가 얻어진다.
- [0137] 이상과 같은 제조 방법에 의하면, 유기층(정공 주입층(4), 정공 수송층(5), 발광층(6))의 형성이나, 금속 미립자 잉크를 사용하는 경우에는 음극(7)의 형성에서도, 진공장치 등의 대규모의 설비를 요하지 않기 때문에, 유기 발광 소자(1)의 제조시간 및 제조비용의 삭감을 도모할 수 있다. 또한 잉크젯법(액적 토출법)을 적용함으로써 대면적의 소자의 제작이나 여러 색을 나누어 칠하는 것이 용이하게 된다.
- [0138] 또한, 본 실시형태에서는, 정공 주입층(4) 및 정공 수송층(5)을 액상 프로세스에 의해 제조하는 것으로 하여 설명했지만, 사용하는 정공 주입 재료 및 정공 수송 재료의 종류에 따라, 이들 층을 진공증착법 등의 기상 프로세스에 의해 형성하도록 해도 된다.
- [0139] 이러한 유기 전계 발광 소자(1)는, 예를 들면, 광원 등으로서 사용할 수 있다. 또한 복수의 유기 전계 발광 소

자(1)를 매트릭스 형상으로 배치함으로써, 디스플레이 장치를 구성할 수 있다.

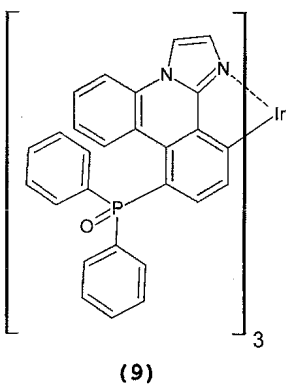
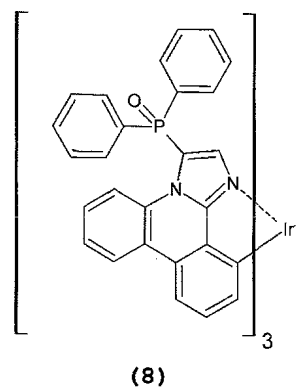
- [0140] 또한, 디스플레이 장치의 구동 방식으로서, 특별히 한정되지 않고, 액티브 매트릭스 방식, 패시브 매트릭스 방식의 어느 것이어도 된다.
- [0141] 유기 전계 발광 소자(1)에 공급되는 전기 에너지원으로서, 주로 직류 전류이지만, 펄스 전류나 교류 전류를 사용하는 것도 가능하다. 전류값 및 전압값은 특별히 제한은 없지만, 소자의 소비전력, 수명을 고려하면 가능한 한 낮은 에너지로 최대의 휘도가 얻어지도록 해야 한다.
- [0142] 디스플레이 장치를 구성하는 「매트릭스」란 표시를 위한 화소(픽셀)가 격자 형상으로 배치된 것을 말하며, 화소의 집합으로 문자나 화상을 표시한다. 화소의 형상, 사이즈는 용도에 따라 정해진다. 예를 들면, pc, 모니터, 텔레비전의 화상 및 문자표시에는, 통상 1변이 300 μ m 이하의 사각형의 화소를 사용할 수 있고, 표시 패널과 같은 대형 디스플레이의 경우에는 1변이 mm 오더의 화소를 사용하게 된다. 흑백 표시의 경우에는, 동일한 색의 화소를 배열하면 되지만, 컬러 표시의 경우에는, 적, 녹, 청의 화소를 나란히 표시시킨다. 이 경우, 전형적으로는 델타 타입과 스트라이프 타입이 있다. 그리고, 이 매트릭스의 구동 방법으로서, 패시브 매트릭스 방식 및 액티브 매트릭스 방식의 어느 것이어도 된다. 전자에는, 구조가 간단하다고 하는 이점이 있지만, 동작 특성을 고려한 경우, 후자의 액티브 매트릭스쪽이 우수한 경우가 있으므로, 이것도 용도에 따라 가려 사용하는 것이 필요하다.
- [0143] 유기 전계 발광 소자(1)는 세그먼트 타입의 표시 장치이어도 된다. 「세그먼트 타입」이란 미리 정해진 정보를 표시하도록 소정 형상의 패턴을 형성하고, 정해진 영역을 발광시키게 된다. 예를 들면, 디지털 시계나 온도계에서의 시각이나 온도표시, 오디오 기기나 전자 조리기 등의 동작 상태 표시, 자동차의 패널 표시 등을 들 수 있다. 그리고, 상기 매트릭스 표시와 세그먼트 표시는 동일한 패널 속에 공존하고 있어도 된다.
- [0144] 유기 전계 발광 소자(1)는 자발광하지 않는 표시 장치의 시인성을 향상시킬 목적으로 사용되고, 액정 표시 장치, 시계, 오디오 기기, 자동차 패널, 표시판, 표지 등에 사용되는 백라이트이어도 된다. 특히 액정 표시 장치, 그중에서도 박형화가 과제로 되어 있는 pc 용도의 백라이트로서는 형광등이나 도광판으로 이루어지는 종래의 것에 비해, 박형화, 경량화가 가능하게 된다.
- [0145] (2) 유기 전계 발광 재료
- [0146] 본 발명의 제 2 실시형태에 따른 유기 전계 발광 재료는 하기의 식 (3)', 바람직하게는 하기의 식 (4)~(15) 중 어느 하나로 표시되는 구조를 갖는 이리듬 착물이다.



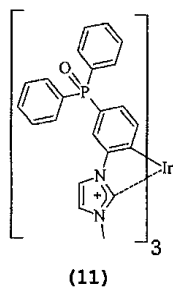
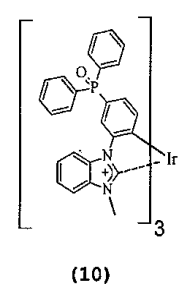
[0147]



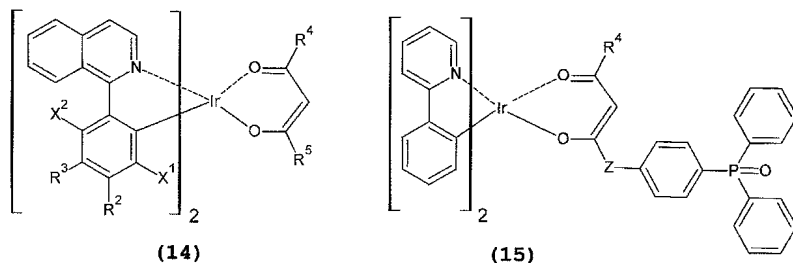
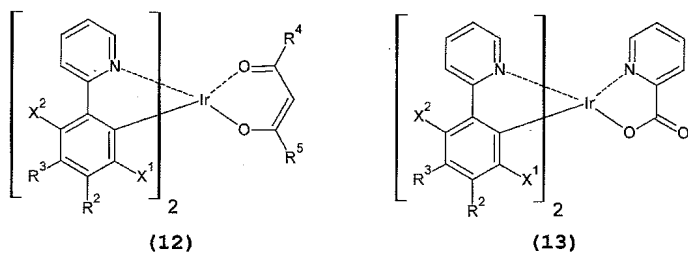
[0148]



[0149]



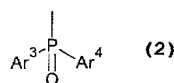
[0150]



[0151]

[0152]

식 (3)'에서, L^1 , L^2 및 L^3 은 2자리 배위자이고, X^1 , Y^1 , X^2 , Y^2 , X^3 및 Y^3 은, 각각, 2자리 배위자 L^1 , L^2 및 L^3 의 구성원자이고, 각각 독립하여 탄소 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 배위원자이며, 또한, L^1 , L^2 및 L^3 중 하나 또는 복수는 하기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기(하나 또는 복수의 어느 것이어도 된다.)를 가지고 있다.



[0153]

[0154]

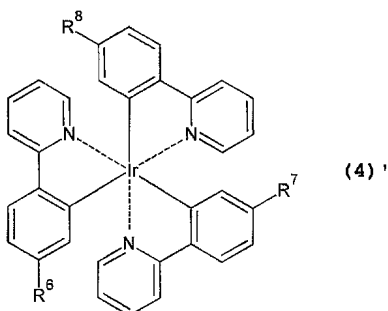
식 (2)에서 Ar^3 및 Ar^4 는 각각 독립하여 하나 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기를 나타내고, Ar^3 및 Ar^4 가 결합함으로써 인 원자를 포함하는 헤테로환을 형성하고 있어도 된다.

[0155]

또한 식 (4)~(15)에서, R^2 및 R^3 의 어느 한쪽은 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기를 나타내고, R^2 및 R^3 의 다른 한쪽, X^1 및 X^2 는, 각각 독립하여, 수소 원자 및 불소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되고, q 는 1, 2 및 3의 어느 하나의 자연수를 나타내고, R^4 및 R^5 는, 각각 독립하여, 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 플루오로알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 작용기이며, Z 는 직접 결합 또는 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄 알킬렌기이다.

[0156]

이들 중, 특히 바람직한 것은, 하기의 식 (4)'으로 표시되는 구조(식 (4)에서, R^2 가 2-피리딜기의 p-자리에 존재하는 디아릴포스핀옥시드기이며, R^3 , X^1 및 X^2 가 수소 원자인 것에 상당한다.)을 갖는 이리듐 착물이다.



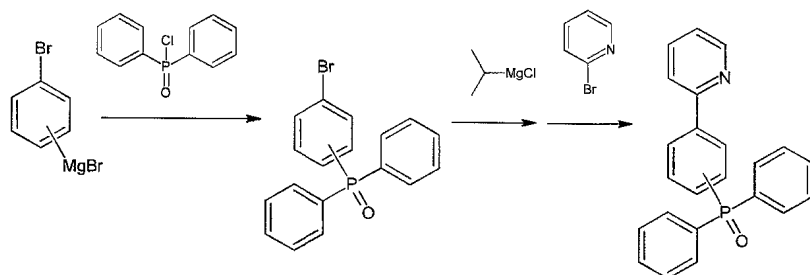
[0157]

[0158]

또한 식 (4)'에서, R^6 , R^7 및 R^8 은 수소 원자 및 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기 중 어느 하나를 나타내고, 또한 R^6 , R^7 및 R^8 중 적어도 하나는 상기의 식 (2)로 표시되는 포스핀옥시드기이다.

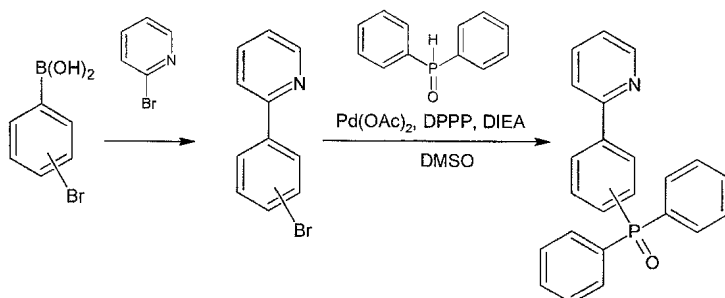
[0159] 식 (4)~(15)로 표시되는 이리듐 착물 중의, 2-페닐피리딘 골격 또는 1-페닐이소퀴놀린 골격을 갖는 배위자는, 예를 들면, 하기의 반응식 1 및 반응식 2 중 어느 하나에 따라 합성할 수 있다. 또한, 반응식 1 및 2에서는, 2-페닐피리딘 골격을 갖는 것에 대하여 설명하고 있지만, 2-브로모피리딘 대신에 1-클로로이소퀴놀린을 사용함으로써, 1-페닐이소퀴놀린 골격을 갖는 배위자도 합성할 수 있다. 또한 반응식 1에서, 디페닐포스핀산클로리드 대신에 디페닐클로로포스핀을 사용하고, 얻어지는 포스핀 유도체를 과산화수소 등으로 산화하여 포스핀옥시드 유도체로 변환해도 된다.

[0160] 반응식 1



[0161]

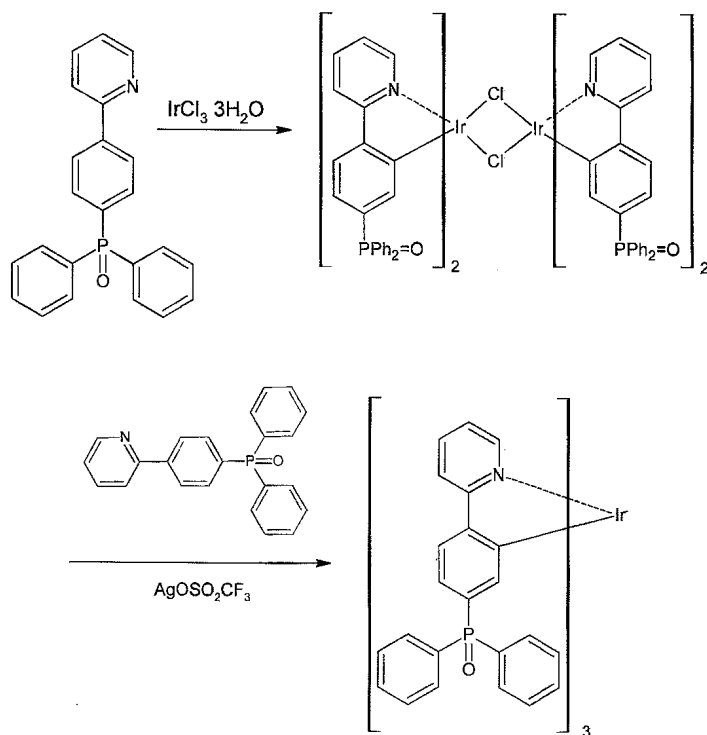
[0162] 반응식 2



[0163]

[0164] 이렇게 하여 얻어진 배위자를 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 반응시키면, 염소 가교형 2핵 착물이 얻어진다. 이것을 배위자와 더 반응시키면, 목적의 이리듐 착물이 얻어진다(반응식 3 참조).

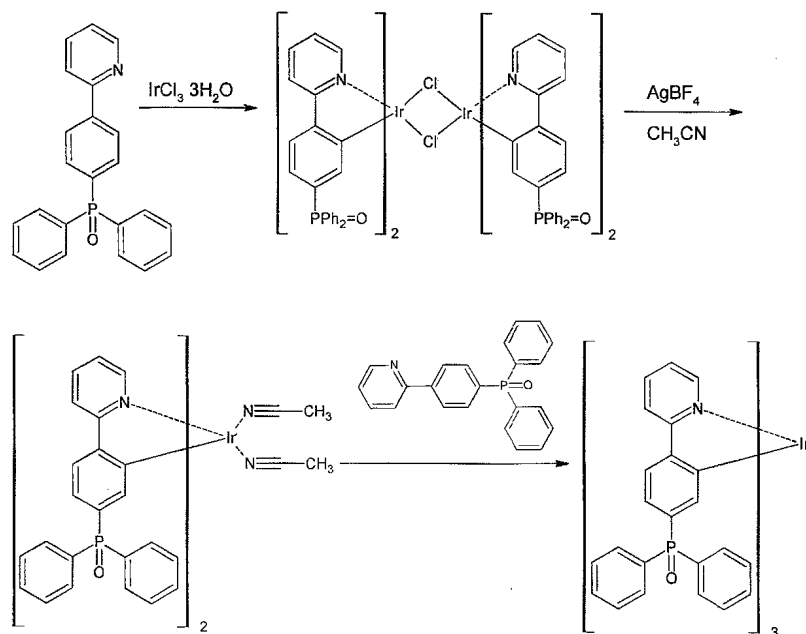
[0165] 반응식 3



[0166]

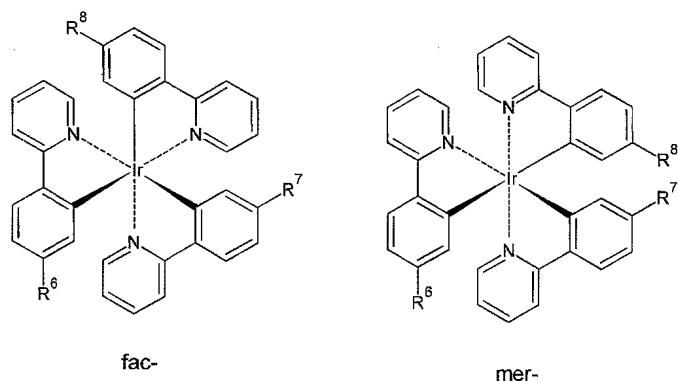
[0167] 또는, 염소 가교형 2핵 착물을 은염의 존재하에 아세토니트릴과 반응 후, 배위자와 더 반응시켜도 된다(반응식 4 참조).

[0168] 반응식 4



[0169]

[0170] 이렇게 하여 얻어지는 이리듐 착물에는, 하기 식에 나타내는 바와 같이, 배위자의 배좌에 의한 2종류의 이성체 (메리디오날체(mer-체) 및 페이스체(fac-체))가 존재한다. 이들 이성체의 존재비는 반응조건 등에 의존한다. 어느 이성체도 인광 발광을 보이지만, 일반적으로 fac-체 쪽이 발광 수명이 길고 양자 수율도 높다. 그래서, 양쪽 이성체의 혼합물이 얻어지는 경우에, 자외광 조사 등에 의해 mer-체를 fac-체로 이성화시켜도 된다.



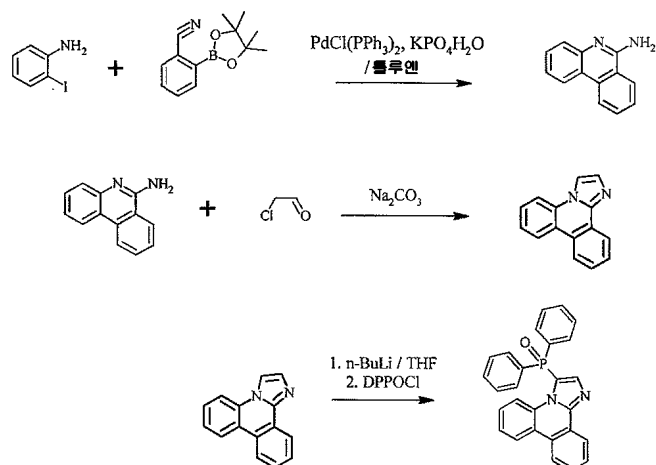
[0171]

[0172]

식 (8)로 표시되는 이리듐 착물의 배위자인 3-(디페닐포스포릴)이미다조[1,2-f]페난트리딘은 반응식 5에 나타내는 방법으로 합성할 수 있다. 상기 반응식 3과 동일한 방법을 사용하여 이 배위자로부터 이리듐 착물을 합성할 수 있지만, 아세트니트릴 대신 아세틸아세톤 등의 β-디케톤을 사용해도 된다.

[0173]

반응식 5

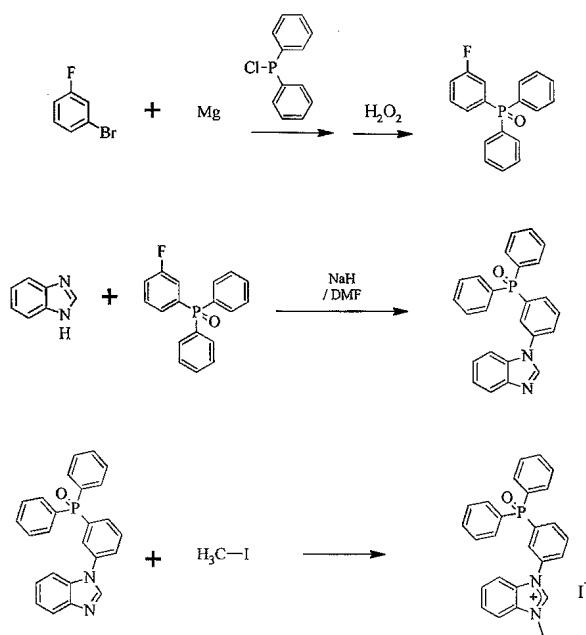


[0174]

[0175]

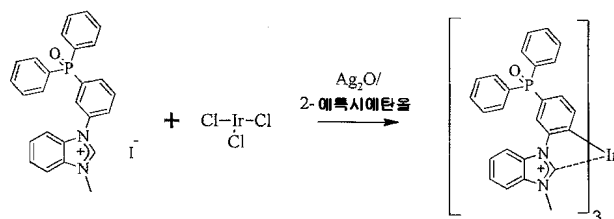
식 (10)으로 표시되는 이리듐 착물의 배위자인 요오드화1-(3-(디페닐포스포릴)페닐)-3-메틸-이미다졸륨은 반응식 6에 나타내는 방법으로 합성할 수 있다. 이 배위자와 IrCl₃를 반응시킴으로써, 목적의 이리듐 착물을 합성할 수 있다(반응식 7 참조).

[0176] 반응식 6



[0177]

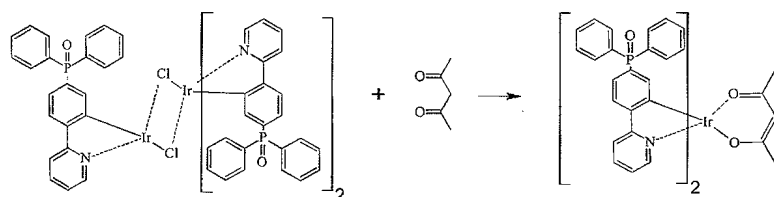
[0178] 반응식 7



[0179]

[0180] 식 (12), (14), (15)로 표시되는 이리듐 착물은 반응식 3의 전반에서 나타난 방법에 따라 합성되는 염소 가교형 2핵 착물을 상기의 일반식 (19)로 표시되는 β -디케톤과 반응시킴으로써 합성할 수 있다(반응식 8 참조). 식 (13)으로 표시되는 이리듐 착물은 β -디케톤 대신에 피콜린산을 사용하는 이외는 동일한 방법을 사용하여 합성할 수 있다.

[0181] 반응식 8



[0182]

[0183] (실시예)

[0184] 이하, 본 발명의 효과를 확인하기 위하여 행한 실시예에 대하여 설명한다.

[0185] 호스트 재료의 합성

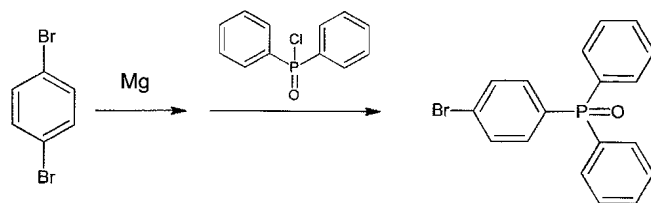
[0186] 사용한 호스트 재료(포스핀옥시드 유도체: 상기의 식 A~Q로 표시되는 것) 중 국제공개 제2005/104628호 팜플렛에 기재된 것은 동 팜플렛에 기재된 방법에 따라 합성했다.

[0187] 게스트 재료의 합성

[0188] [I] [비스(2-페닐피리디네이토-N,C^{2'})-모노(2-(4-디페닐포스포릴페닐)피리디네이토-N,C^{2'})]이리듐

(III)(Ir(ppy)₂(pdppy))의 합성

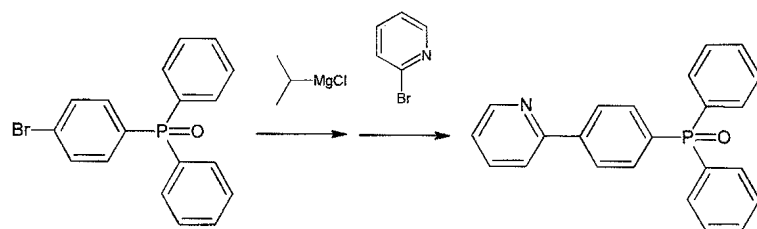
(I-1) 4-브로모페닐디페닐포스핀옥사이드(pBrdppo)의 합성



마그네슘 2.16g(88.9mmol)에 THF 5mL를 가하고, 0℃에서, 1,4-디브로모벤젠 22g(93.2mmol)의 THF 용액을 적하했다. 마그네슘이 없어질 때까지 교반하고, THF 40mL를 가하고 1시간 더 교반했다. 0℃로 냉각하고, 디페닐포스핀산클로리드 15.7mL(84.5mmol)를 적하했다. 실온에서 하룻밤 교반했다. 반응 종료 후, 1N 염산으로 가수분해했다. 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 유기층을 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)에 의해 정제했다. 이 용액을 농축하고, 시클로헥산으로 재결정했다. FAB-MS에 의해 m/z=357([M]⁺)을 확인했다.

수득량: 13.4g, 수율: 44.2%

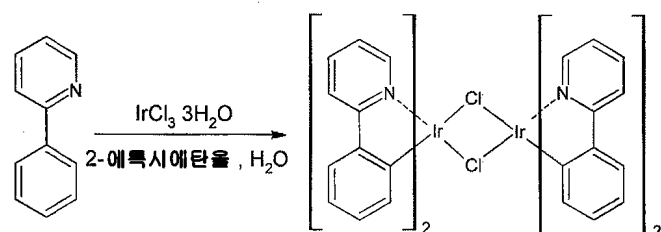
(I-2) 2-[(4-디페닐포스포릴)페닐]피리딘(pdppy)의 합성



실온에서 pBrdppo(상기 I-1에서 합성) 4.28g(12mmol)의 THF(12mL) 용액에 이소프로필마그네슘클로라이드(iPrMgCl)(2M 디에틸에테르 용액) 7mL(14mmol)를 적하하고, 2시간 교반했다. [1,3-비스(디페닐포스포노)프로판]디클로로니켈(II)(Ni(dppp)Cl₂) 0.22g(0.4mmol), 2-브로모피리딘 1.55mL(16mmol)를 가하고, 48시간 환류했다. 반응 종료 후, 포화 염화암모늄 수용액을 가하고 반응용액을 퀀칭 했다. 디클로로메탄으로 2회 추출하고, 유기층에 6N 염산을 가하고, 2회 추출했다. 수층을 중화하고, 디클로로메탄으로 추출했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용액을 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)에 의해 분리했다. 이 용액을 이배퍼레이터에 의해 농축하고, 시클로헥산으로 재결정했다. FAB-MS에 의해 m/z=356([M+1]⁺)을 확인했다.

수득량: 2.04g, 수율: 47.9%

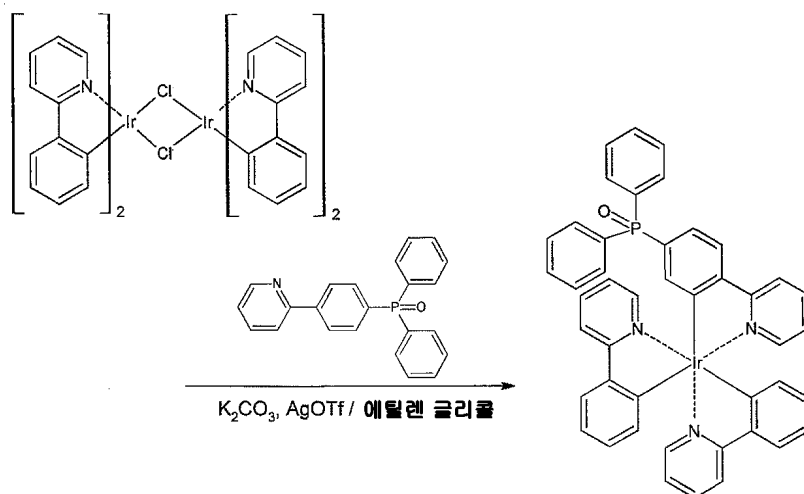
(I-3) 테트라키스(2-페닐피리디네이토-N,C^{2'})(μ-디클로로)디이리듐(III)([Ir(ppy)₂Cl]₂)의 합성



2-페닐피리딘 0.25g(1.6mmol), 염화이리듐 0.23g(0.66mmol)에 2-에톡시에탄올(10mL), 물 3mL를 가하고, 하룻밤 환류시켰다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고, 물을 가하여 생성물을 침전시켰다. 침전물을 여과했다. FAB-MS에 의해 m/z=536([M/2]⁺), 499([M-Cl]/2-1⁺)를 확인했다.

[0200] 수득량: 0.32g, 수율: 90.1%

[0201] (I-4) [비스(2-페닐피리디네이트토-N,C^{2'})-모노(2-(4-디페닐포스포릴페닐)피리디네이트토-N,C^{2'})]이리듐(III)(Ir(ppy)₂(pdppy))의 합성



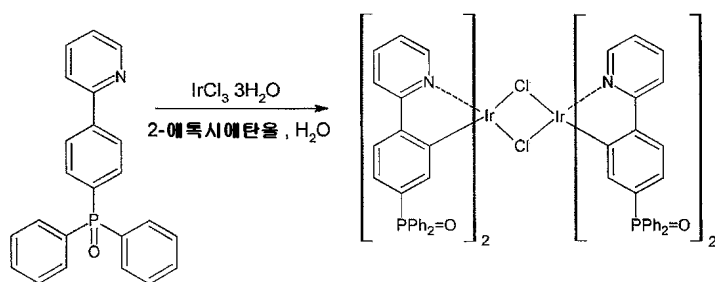
[0202]

[0203] [Ir(ppy)₂Cl]₂(상기 I-3에서 합성) 0.54g(0.5mmol), pdppy(상기 I-2에서 합성) 0.5g(1.4mmol), 탄산칼륨 0.34g(2.5mmol), 트리플루오로메탄술폰산은 0.32g(1.23mmol)에 에틸렌글리콜 13mL를 가하고 하룻밤 환류했다. 반응 종료 후, 디클로로메탄을 가하고, 셀라이트를 사용해서 여과하여, 불순물을 제거했다. 여과액을 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS에 의해 m/z=855([M]⁺)를 확인했다.

[0204] 미정제 수득량: 0.27g, 미정제 수율: 31.8%

[0205] [II] [모노(2-페닐피리디네이트토-N,C^{2'})-비스(2-(4-디페닐포스포릴페닐)피리디네이트토-N,C^{2'})]이리듐(III)(Ir(ppy)(pdppy)₂)의 합성

[0206] (II-1) 테트라키스(2-(4-디페닐포스포릴페닐)피리디네이트토-N,C^{2'})(μ-디클로로)다이리듐(III)([Ir(pdppy)₂Cl]₂)의 합성

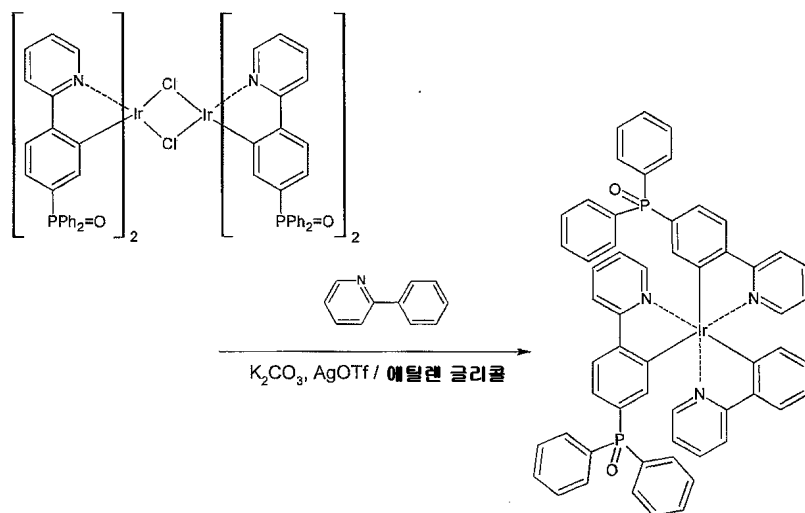


[0207]

[0208] pdppy(상기 I-2에서 합성) 0.29g(0.82mmol), 염화이리듐 0.12g(0.33mmol)에 2-에톡시에탄올(5mL), 물 1.5mL를 가하고, 하룻밤 환류시켰다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고, 물을 가하여 생성물을 침전시켰다. 침전물을 여과했다. FAB-MS에 의해 m/z=937([M/2]⁺), 901([M-Cl]/2)⁺을 확인했다.

[0209] 수득량: 0.28g, 수율: 90.6%

[0210] (II-2) [모노(2-페닐피리디네이트토-N,C^{2'})-비스(2-(4-디페닐포스포릴페닐)피리디네이트토-N,C^{2'})]이리듐(III)(Ir(ppy)(pdppy)₂)의 합성



[0211]

[0212]

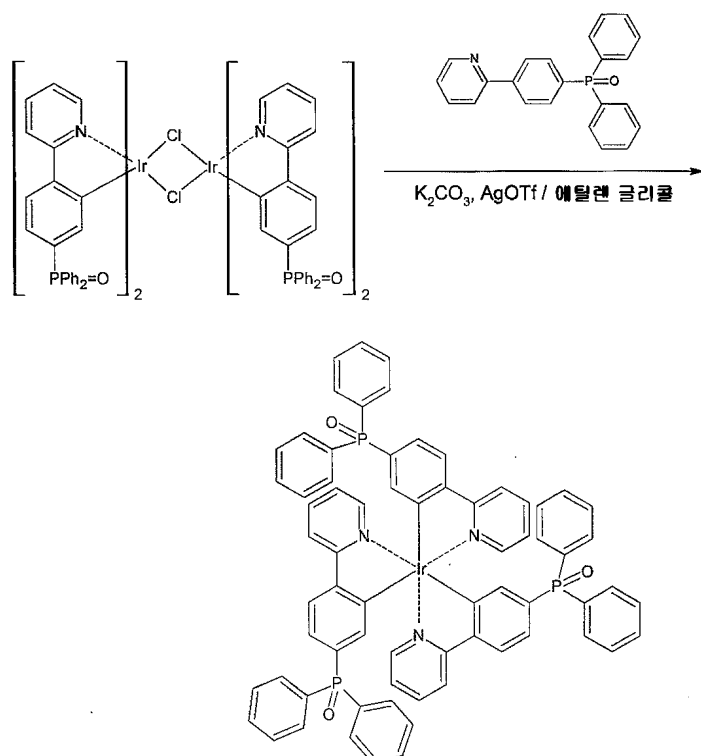
[Ir(pdppp)₂Cl]₂(상기 II-1에서 합성) 0.19g(0.1mmol), 2-페닐피리딘 0.04mL(0.28mmol), 탄산칼륨 0.076g(0.51mmol) 트리플루오로메탄술폰산은 0.063g(0.25mmol)에 에틸렌글리콜 2.6mL를 가하고, 하룻밤 환류시켰다. 반응 종료 후, 냉각하고 클로로포름을 가하고, 셀라이트를 사용해서 여과하여 불순물을 제거했다. 용액을 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 목적물을 분리했다. FAB-MS에 의해 1054([M-1]⁺), 1056([M+1]⁺)을 확인했다.

[0213]

미정제 수득량: 0.13g, 미정제 수율: 61.9%

[0214]

[III] [트리스(2-(4-디페닐포스포릴페닐)피리다네이토-N,C^{2'})]이리듐(III)(Ir(pdppp)₃)의 합성



[0215]

[0216]

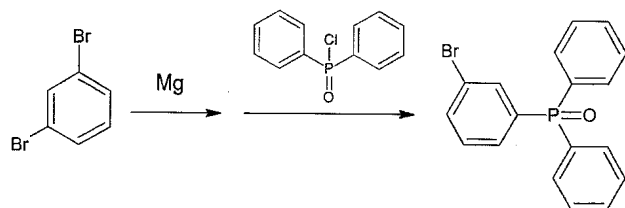
[Ir(pdppp)₂Cl]₂(상기 II-1에서 합성) 0.76g(0.406mmol), pdppp(상기 I-2에서 합성) 0.41g(0.15mmol), 탄산칼륨 0.29g(2.09mmol)에 에틸렌글리콜 11mL를 가하고, 200℃에서 32시간 교반했다. 반응 종료 후, 디클로로메탄을 가하고, 셀라이트로 여과했다. 여과액을 이배퍼레이터에 의해 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)에 의해 분리했다. FAB-MS에 의해 1257([M+2]⁺)을 확인했다.

[0217] 미정제 수득량: 0.3g, 미정제 수율: 30%

[0218] [IV] [비스(2-페닐피리디네이트토-N,C^{2'})-모노(2-(3-디페닐포스포릴페닐)피리디네이트토-N,C^{2'})]이리듐(III)(Ir(ppy)₂(mdppy)의 합성

[0219] (IV-1) mdppy의 합성(디페닐포스핀산클로리드를 사용한 합성 방법)

[0220] (IV-1-1) 3-브로모디페닐포스핀옥시드(mBrdppo)의 합성

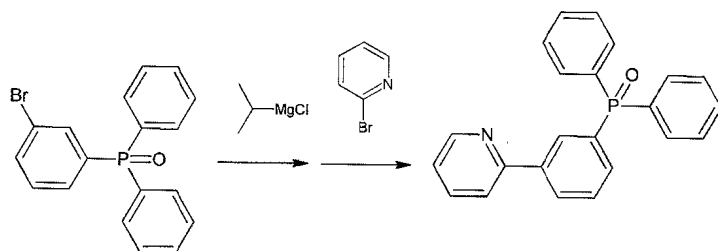


[0221]

[0222] 마그네슘 0.24g(10mmol)에 THF 0.6mL를 가하고, 0℃에서 1,3-디브로모벤젠 2.45g(10.4mmol)의 THF 용액을 적하였다. 마그네슘이 없어질 때까지 교반하고, THF 4mL를 가하고 1시간 더 교반했다. 0℃로 냉각하고, 디페닐포스핀산클로리드 1.83mL(9.5mmol)를 적하였다. 실온에서 하룻밤 교반했다. 반응 종료 후, 10% 염산으로 가수분해했다. 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용액을 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)에 의해 정제했다. 이 용액을 농축하고, 시클로헥산으로 재결정했다. FAB-MS에 의해 m/z=357([M]⁺)을 확인했다.

[0223] 수득량: 0.82g, 수율: 23.0%

[0224] (IV-1-2) 2-[(3-디페닐포스포릴)페닐]피리딘(mdppy)의 합성



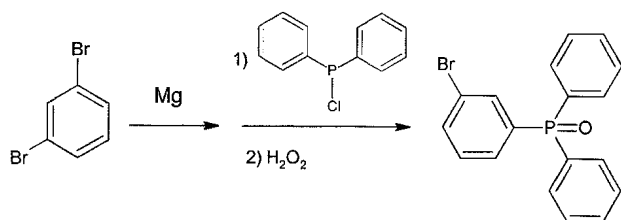
[0225]

[0226] 실온에서 mBrdppo(상기 IV-1-1에서 합성) 3.21g(9mmol)의 THF(9mL) 용액에 iPrMgCl(2M 디에틸에테르 용액) 5.25mL(14mmol)를 적하하고, 2시간 교반했다. Ni(dppp)Cl₂ 0.16g(0.3mmol), 2-브로모피리딘 1.16mL(12mmol)을 가하고, 48시간 환류했다. 반응 종료 후, 포화 염화암모늄 수용액을 가하고, 반응을 퀀칭했다. 디클로로메탄으로 2회 추출하고, 유기층을 6N 염산으로 2회 추출했다. 수층을 중화하고, 디클로로메탄으로 추출했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 이배퍼레이터로 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)에 의해 정제했다. 이 용액을 이배퍼레이터에 의해 농축하고, 시클로헥산으로 재결정했다. FAB-MS에 의해 m/z=356([M+1]⁺)을 확인했다.

[0227] 수득량: 0.36g, 수율: 11.5%

[0228] (IV-1') mdppy의 합성(클로로디페닐포스핀을 사용한 합성 방법)

[0229] (IV-1'-1) 3-브로모디페닐포스핀옥시드(mBrddppo)의 합성



[0230]

[0231] 마그네슘 2.16g(88.9mmol)에 THF 5mL를 가하고, 0℃에서 1,3-디브로모벤젠 17.5g(74.1mmol)의 THF 용액을 적하였다. 마그네슘이 없어질 때까지 교반하고, THF 40mL를 가하고 1시간 더 교반했다. 0℃로 냉각하고, 클로로디페닐포스핀 15.7mL(84.5mmol)를 적하한 실온에서 하룻밤 교반했다. 반응 종료 후, 1N 염산으로 가수분해했다. 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 이배퍼레이터로 농축 후, 클로로포름(아밀렌 첨가품)에 용해시키고, 냉각하면서, 30% 과산화수소수를 천천히 적하하고, 하룻밤 교반했다. 물로 세정 후, 포화 아황산수소나트륨 수용액으로 세정하고, 디클로로메탄으로 추출했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 용액을 농축했다. 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)에 의해 분리했다. 이 용액을 농축하고, 시클로헥산으로 재결정했다. FAB-MS에 의해 $m/z=357([M]^+)$ 을 확인했다.

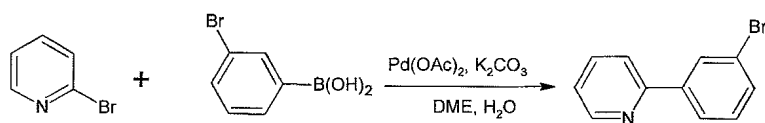
[0232] 수득량: 4.84g, 수율: 18.3%

[0233] (IV-1'-2) 2-[(3-디페닐포스포릴)페닐]피리딘(mdppy)의 합성

[0234] (IV-1-2)와 동일한 반응으로 합성했다.

[0235] (IV-1'') mdppy의 합성(suzuki 커플링에 의한 합성방법)

[0236] (IV-1''-1) 2-(3-브로모페닐)피리딘(2(3BrPh)py)의 합성

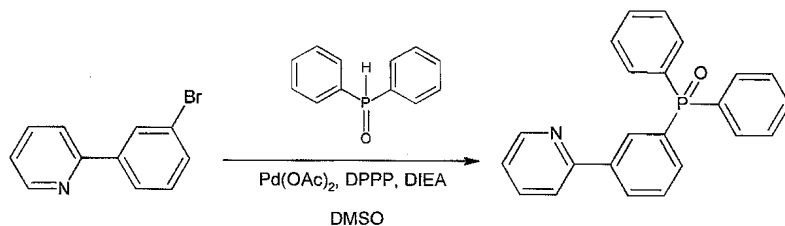


[0237]

[0238] 2-브로모피리딘 1.82g(11.5mmol), 3-브로모페닐보론산 1.54g(7.68mmol), 아세트산팔라듐($Pd(OAc)_2$) 0.043g(0.19mmol), 탄산칼륨 2.93g(21.2mmol), 트리페닐포스핀 0.20g(0.78mmol)에 1,2-디메톡시에탄 16mL, 물 9.6mL를 가하고, 하룻밤 반응시켰다. 반응 종료 후, 디클로로메탄으로 2회 추출하고, 이어서 유기층에 6N 염산을 가하고 2회 추출했다. 수층을 중화하고, 디클로로메탄으로 3회 추출했다. 이배퍼레이터로 농축했다. 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄)에 의해 정제했다. 용액을 농축했다. FAB-MS에 의해 $m/z=235([M+1]^+)$ 를 확인했다. 용매 등을 포함하고 있다고 생각되지만, 다음 반응에 사용했다.

[0239] 미정제 수득량: 1.88g, 미정제 수율: 104%

[0240] (IV-1''-2) 2-(3-디페닐포스포릴)피리딘(mdppy)의 합성



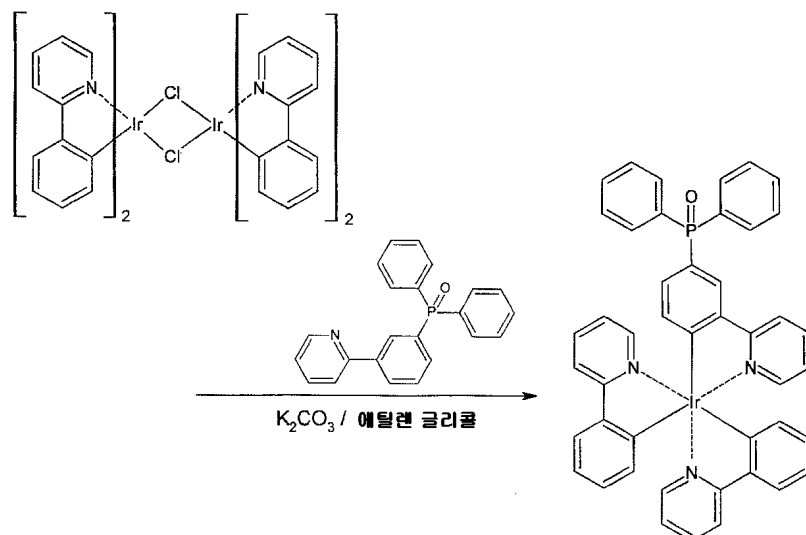
[0241]

[0242] 2(3BrPh)Py(상기 IV-1''-1에서 합성) 1.8g(7.68mmol), 디페닐포스핀옥시드 1.86g(9.2mmol), $Pd(OAc)_2$ 0.12g(0.54mmol), 1,3-디페닐포스포피노프로판(DPPP) 0.32g(0.77mmol) DMSO 19mL를 가하고 교반했다. 또한 N-에틸 디이소프로필아민(DIEA) 7.29mL(42.6mmol)를 가하고, 100℃에서 하룻밤 반응시켰다. 반응 종료 후, 디클로로메탄으로 유기층을 추출했다. 유기층에 6N 염산을 가하고 2회 추출하고, 추출한 수층을 중화하고, 디클로로메탄으로

로 3회 추출했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용액을 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 분리하고, 시클로헥산으로 재결정했다. FAB-MS에 의해 $m/z=356([M+1]^+)$ 을 확인했다.

[0243] 수득량: 0.77g, 수율: 28.3%

[0244] (IV-2) [비스(2-페닐피리디네이트- $N, C^{2'}$)-모노(2-(3-디페닐포스포릴페닐)피리디네이트- $N, C^{2'}$)]이리듐(III)($Ir(ppy)_2(mdppy)$)의 합성



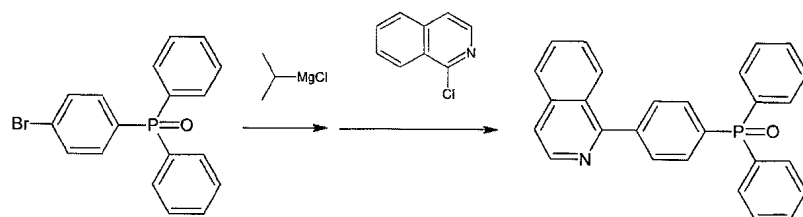
[0245]

[0246] $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ (상기 I-3에서 합성) 0.43g(0.4mmol), mdppy(상기 IV-1에서 합성) 0.4g(1.1mmol), 탄산칼륨 0.29g(2.1mmol)에 에틸렌글리콜 1mL를 가하고 하룻밤 환류했다. 반응 종료 후, 디클로로메탄을 가하고, 셀라이트를 사용해서 여과하여, 불순물을 제거했다. 여과액을 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 분리했다. FAB-MS에 의해 $m/z=855([M]^+)$ 를 확인했다.

[0247] 미정제 수득량: 0.33g, 미정제 수율: 48.5%

[0248] [V] 트리스[(1-(4-디페닐포스포릴)이소퀴놀리네이트- $N, C^{2'}$)]이리듐(III)($Ir(pdpiq)_3$)의 합성

[0249] (V-1) 1-(4-디페닐포스포핀옥시드)이소퀴놀린(pdpiq)의 합성



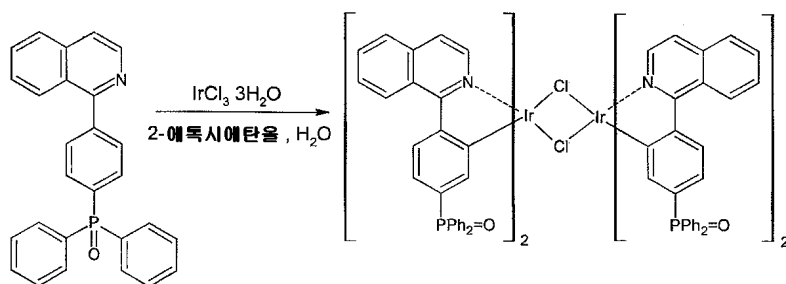
[0250]

[0251] 실온에서 4-브로모페닐디페닐포스포핀옥시드 10.7g(30mmol)의 THF(30mL) 용액에 $iPrMgCl$ (2M 디에틸에테르 용액) 17mL(34mmol)를 적하했다. 2시간 교반했다. 1-클로로이소퀴놀린 5.89g(36mmol), $Ni(dppp)Cl_2$ 0.54g(1mmol)을 가하고, 48h 환류시켰다. 반응 종료 후, 포화 염화암모늄 수용액으로 반응을 퀀칭했다. 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층에 6N 염산을 가하고 2회 추출했다. 수층을 중화하고, 디클로로메탄으로 추출했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켜 농축했다. 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS에 의해 $m/z=406([M]^+)$ 을 확인했다. 시클로헥산으로 재결정했다.

[0252] 수득량: 2.30g, 수율: 18.8%

[0253] (V-2) 테트라키스(1-(4-디페닐포스포릴)이소퀴놀리네이트- $N, C^{2'}$)(μ -디클로로)다이리듐(III)($[Ir(pdpiq)_2Cl_2]_2$)의

합성



[0254]

[0255]

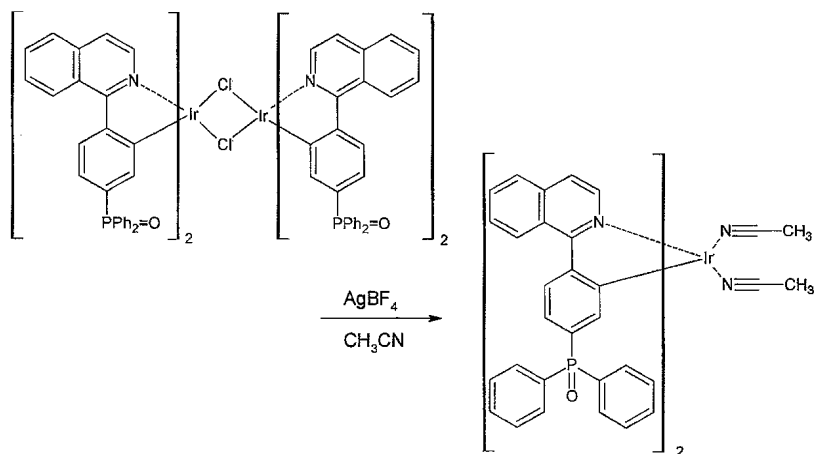
pdpiq(상기 V-1에서 합성) 1.3g(3.2mmol), 염화이리듐 0.42g(1.2mmol)에 2-에톡시에탄올 20mL, 물 6mL를 가하고, 교반하면서 하룻밤 환류시켰다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고 물을 가하여 생성물을 침전시켰다. 침전물을 여과하여 취하고, 물로 세정하고, 건조시켰다.

[0256]

수득량: 1.24g, 수율: 100%

[0257]

(V-3) 비스(아세토니트릴)비스[(1-(4-디페닐포스포릴)이소퀴놀리네이토-N,C^{2'})]이리듐(III)테트라플루오로보레이트($\text{Ir}(\text{dppi})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{BF}_4$)의 합성



[0258]

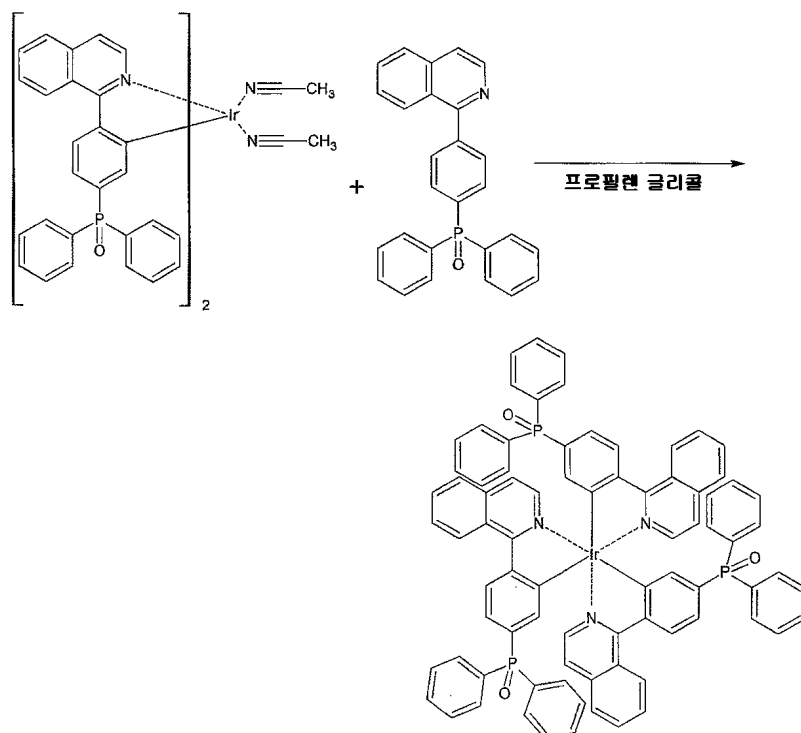
[0259]

$[\text{Ir}(\text{dpiq})_2\text{Cl}]_2$ (상기 V-2에서 합성) 1.24g(0.60mmol), 테트라플루오로보산은 0.26g(1.35mmol)에 아세토니트릴 34mL를 가하고 6시간 환류시켰다. 반응 종료 후, 여과에 의해 백색 침전물을 제거하고, 용액을 이배퍼레이터로 농축했다.

[0260]

수득량: 1.37g, 수율: 98.6%

[0261] (V-4) 트리스[(1-(4-디페닐포스포릴)이소퀴놀리네이트-N,C^{2'})]이리듐(III)(Ir(pdpiq)₃)의 합성



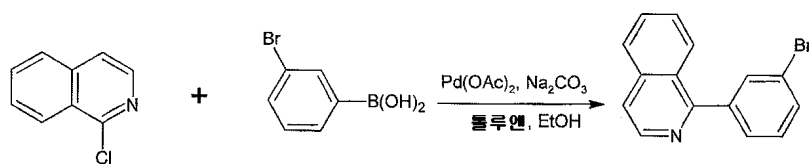
[0262]

[0263] [Ir(piq)₂(CH₃CN)₂](BF₄) (상기 V-3에서 합성) 1.33g(1.14mmol), pdpiq(상기 V-1에서 합성) 1.38g(3.4mmol)에 프로필렌글리콜 40mL를 가하고 160℃에서 반응시켰다. 반응 종료 후, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용액을 이배퍼레이터로 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS에 의해 m/z=1408([M+3]⁺)을 확인했다.

[0264] 미정제 수득량: 1.25g, 미정제 수율: 78.1%

[0265] [VI] 트리스[(1-(3-디페닐포스포릴)이소퀴놀리네이트-N,C^{2'})]이리듐(III)(Ir(mdpiq)₃)의 합성

[0266] (VI-1) 1-(3-브로모페닐)이소퀴놀린(mBrpiq)의 합성

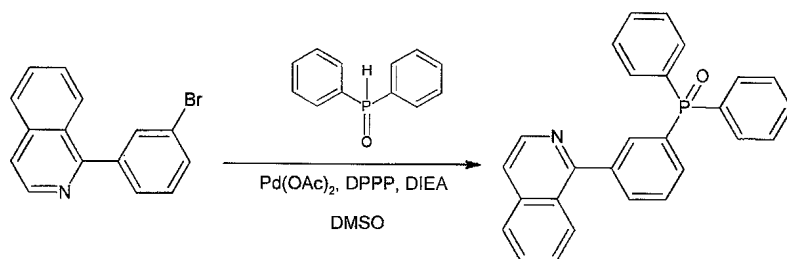


[0267]

[0268] 3-브로모페닐보론산 1.83g(15mmol), 1-클로로이소퀴놀린 3.69g(22.5mmol)에 톨루엔 15mL, 에탄올 75mL 및 2M 탄산나트륨 수용액 15mL를 가하고 아르곤 분위기하에서 교반했다. Pd(PPh₃)₄ 0.63g(0.55mmol)을 가하고, 하룻밤 환류 교반했다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고, 물, 톨루엔을 가하여 추출했다. 유기층을 식염수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄)로 정제했다. FAB-MS에 의해 m/z=206([M]⁺)을 확인했다.

[0269] 미정제 수득량: 3.04g, 미정제 수율: 71.4%

[0270] (VI-2) 1-(3-디페닐포스포릴페닐)이소퀴놀린(mdpiq)의 합성

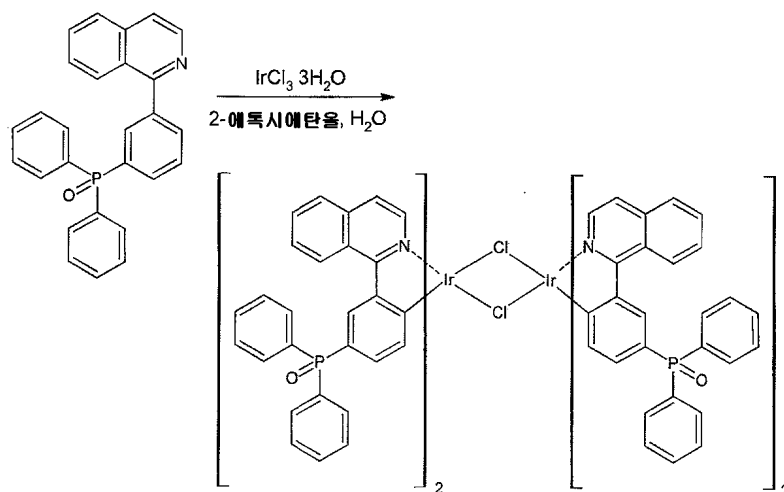


[0271]

[0272] mBrpiq(상기 VI-1에서 합성) 0.85g(3mmol), DPPPO 1g(4.9mmol), Pd(OAc)₂ 0.054g(0.24mmol), DPPP 0.16g(0.39mmol)에 DMSO 9mL를 가하고 교반했다. DIEA 2.24mL(13.1mmol)를 더 넣고 하룻밤 환류시켰다. 반응 종료 후, 디클로로메탄으로 추출했다. 유기층에 6N 염산을 가하고, 2회 추출했다. 수층을 중화하고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 이배퍼레이터로 농축했다. FAB-MS로부터 m/z=406([M]⁺)을 확인했다.

[0273] 미정제 수득량: 1.11g, 미정제 수율: 91.0%

[0274] (VI-3) 테트라키스(1-(3-디페닐포스포릴)이소퀴놀리네이토-N,C^{2'})(μ-디클로로)다이리듐(III)([Ir(mdpiq)₂Cl]₂)의 합성

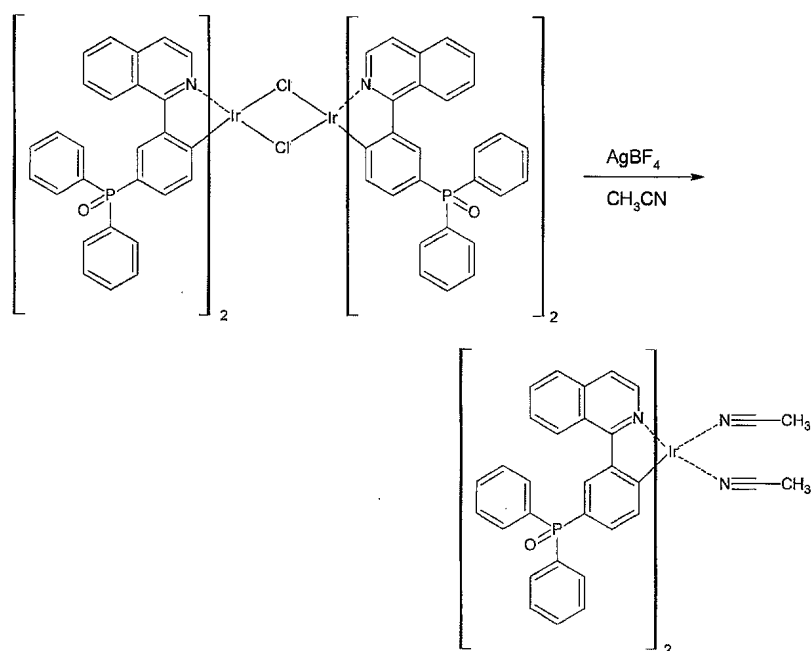


[0275]

[0276] mdpiq(상기 VI-2에서 합성) 0.75g(1.85mmol), 염화이리듐 0.21g(0.6mmol)에 2-에톡시에탄올 10mL, 물 3mL를 가하고 하룻밤 환류시켰다. 반응 종료 후, 물 가하여 침전물을 생성시켰다. 침전물을 여과하여 취했다. FAB-MS로부터 목적물의 생성을 확인했다(m/z=1001([(M-Cl)/2]⁺)).

[0277] 수득량: 0.56g, 수율: 90.8%

[0278] (VI-4) 비스(아세토니트릴)비스「(2-(3-디페닐포스포노페닐)이소퀴놀리네이토-N,C^{2'})」이리듐(III)테트라플루오로보레이트(Ir(mdpiq)₂(CH₃CN)₂BF₄)의 합성



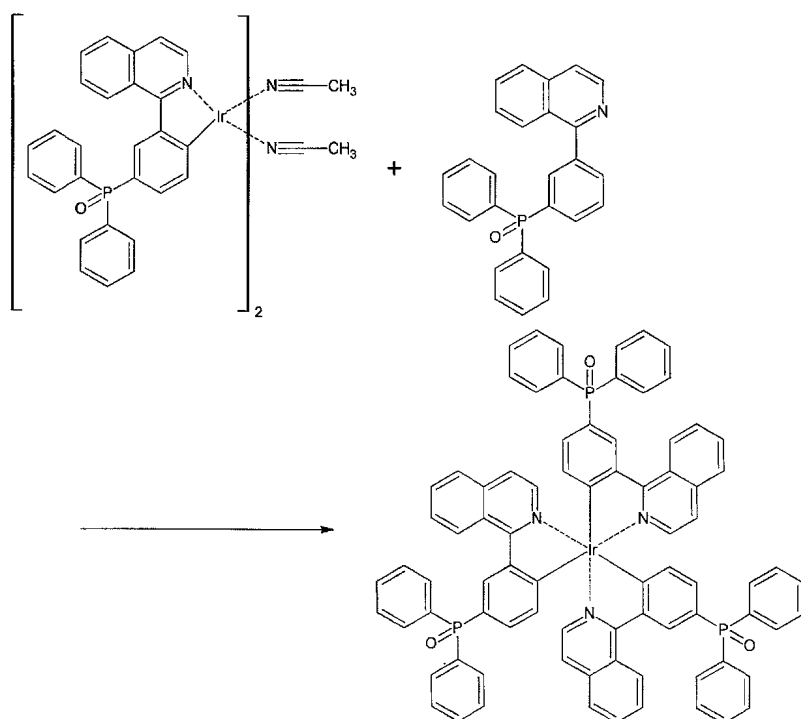
[0279]

[0280]

[Ir(mdpic)₂Cl]₂(상기 VI-3에서 합성) 0.56g(0.27mmol), 테트라플루오로붕산은 0.12g(0.62mmol)에 아세토니트릴 15mL를 가하고 4시간 환류했다. 냉각 후, 여과에 의해 녹지 않은 백색 침전물을 제거했다. 여과액을 이배퍼레이터로 농축했다. 용매를 포함한 상태이며 수율은 100%를 초과했지만, 수율 100%로 가정하여 다음 반응에 사용했다.

[0281]

(VI-5) 트리스[(1-(3-디페닐포스포틸)이소퀴놀리네이트-N,C^{2'})]이리듐(III)(Ir(mdpic)₃)의 합성



[0282]

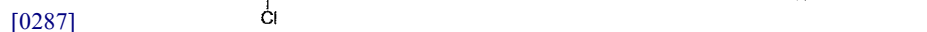
[0283]

Ir(mdpic)₂(CH₃CN)₂BF₄(상기 VI-4에서 합성) 0.63g(0.54mmol), mdpic(상기 VI-2에서 합성) 0.64g(1.6mmol)에 프로필렌글리콜 17mL를 가하고 5시간 환류시켰다. 반응 종료 후, 디클로로메탄으로 추출했다. 이배퍼레이터로 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS에 의해 m/z=1409([M+4]⁺)를 확인했다.

[0284] 미정제 수득량: 0.65g, 미정제 수율: 85.6%

[0285] [VII] [(비스(2-(4-디페닐포스포노페닐)피리디네이토-N,C^{2'})-모노(1-페닐이소퀴놀리네이토-N,C^{2'}))이리듐(Ir(pdppy)₂(piq))의 합성

[0286] (VII-1) 1-페닐이소퀴놀린의 합성



[0288] 페닐보론산 1.83g(15mmol), 1-클로로이소퀴놀린 2.44g(15mmol)에 톨루엔 15mL, 에탄올 7.5mL 및 2M Na₂CO₃ 수용액 15mL를 가하고 아르곤 분위기하에서 교반했다. Pd(PPh₃)₄ 0.59g(0.51mmol)을 가하고, 하룻밤 환류 교반했다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고, 물, 톨루엔을 가하여 추출했다. 유기층을 식염수로 세정하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄)로 정제했다. FAB-MS에 의해 m/z=206([M]⁺)을 확인했다.

[0289] 수득량: 2.59g, 수율: 84.1%

[0290] (VII-2) 테트라키스(2-(4-디페닐포스포릴페닐)피리디네이토-N,C^{2'})(μ-디클로로)다이리듐(III)([Ir(pdppy)₂Cl]₂)의 합성

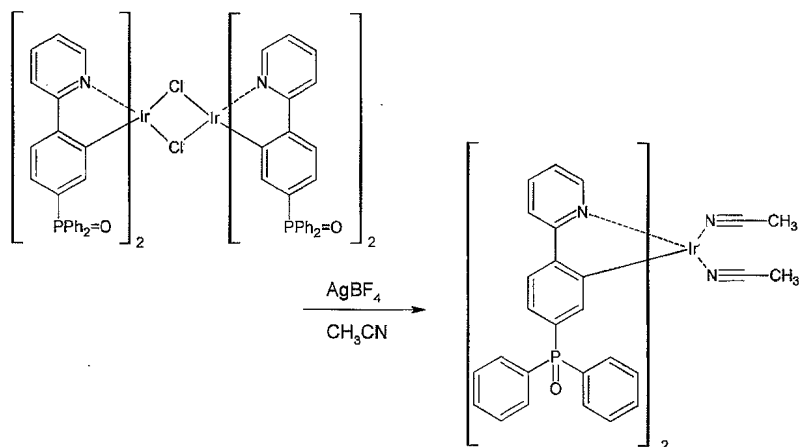


[0292] pdppy(상기 I-2에서 합성) 0.4g(1.13mmol), 염화이리듐수화물 0.16g(0.46mmol)에 2-에톡시에탄올 6.8mL, 물 2mL를 가하고, 하룻밤 교반하면서 환류하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 물을 가하고 생성된 침전물을 여과하여 취하고, 물로 세정했다.

[0293] FAB-MS에 의해 목적물의 생성을 확인했다(m/z=901([M-Cl]/2)⁺, 937([M/2]⁺)).

[0294] 수득량: 0.42g, 수율: 98.5%

[0295] (VII-3) 비스(아세토니트릴)비스[(2-(4-디페닐포스포노페닐)피리디네이토-N,C^{2'})]이리듐(III)테트라플루오로보레이트(Ir(pdppy)₂(CH₃CN)₂BF₄)의 합성



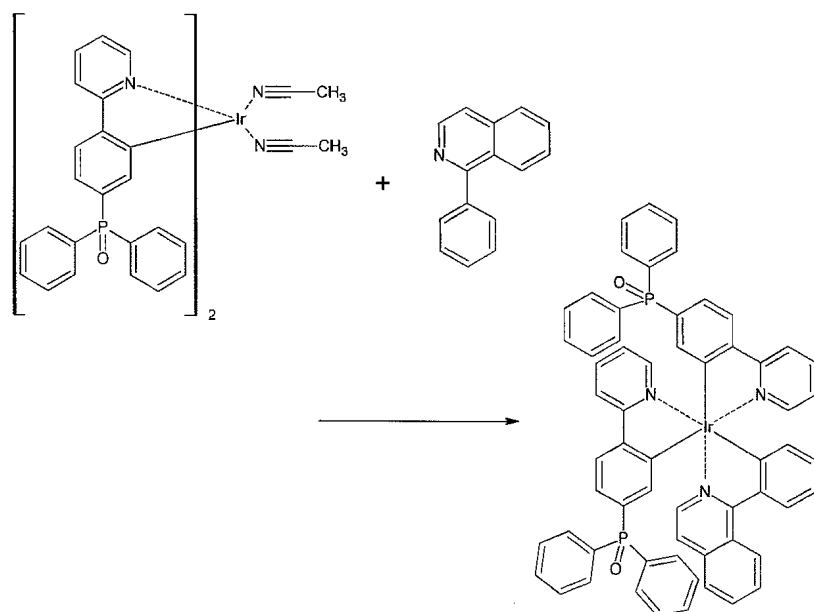
[0296]

[0297]

[Ir(pdppp)₂Cl]₂(상기 VII-2에서 합성) 0.21g(0.12mmol), 테트라플루오로붕산은 0.05g(0.26mmol)에 아세토니트릴 7mL를 가하고 4시간 환류했다. 냉각 후, 녹지 않은 백색 침전물을 여과에 의해 제거했다. 여과액을 이배퍼레이터로 농축했다, FAB-MS에 의해 m/z=901([M-BF₄-2CH₃CN]⁺), 942([M-BF₄-CH₃CN]⁺)를 확인했다.

[0298]

(VII-4) [(비스(2-(4-디페닐포스포페닐)피리디네이토N,C^{2'})-모노(1-페닐이소퀴놀리네이토N,C^{2'}))이리듐(Ir(pdppp)₂(piq))]의 합성



[0299]

[0300]

Ir(pdppp)₂(CH₃CN)₂BF₄(상기 VII-3에서 합성) 0.16g(0.15mmol), 1-페닐이소퀴놀린(상기 VII-1에서 합성) 0.09g(0.43mmol)에 프로필렌글리콜 5mL를 가하고 160℃에서 반응시켰다. 반응 종료 후, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용액을 농축하고, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS에 의해 m/z=1105([M]⁺)를 확인했다.

[0301]

미정제 수득량: 60mg, 미정제 수율=24.0%

[0302]

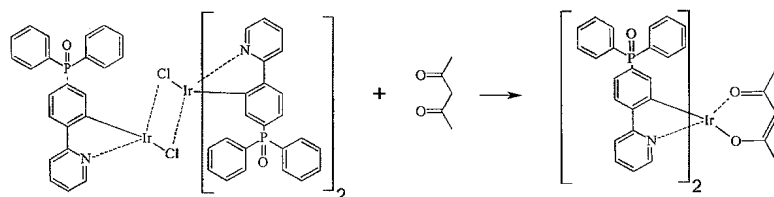
(3) fac-체로의 이성화 조건의 검토

[0303]

상기의 (2)의 [I]에서 합성한 Ir(ppy)₂(pdppp)를 사용하여, 자외광 조사에 의한 mer-체의 fac-체로의 이성화의 조건에 대해 검토했다. 역상 HPLC(YMC-Pack ODS-AQ: ϕ50×500mm, H₂O:MeOH=20:80)에 의해 이성화 전의 fac-mer-비를 구한 바, 45:55이었다. 이것을 여러 용매에 용해하고, 고압 수은등(오크세사쿠쇼 HANDY UV 500:500 W)으로 조사하고, 용매로서 THF를 사용하여(57.2mg/40mL), 3시간 조사한 바, 완전히 fac-체로 이성화한 것이 역

상 HPLC 분석에 의해 확인되었다.

- [0304] [VIII] [비스(2-(4-디페닐포스포릴페닐)피리디네이토-N,C^{2'})(아세틸아세토네이토)]이리듐(III)(Ir(pdppy)₂(acac))의 합성

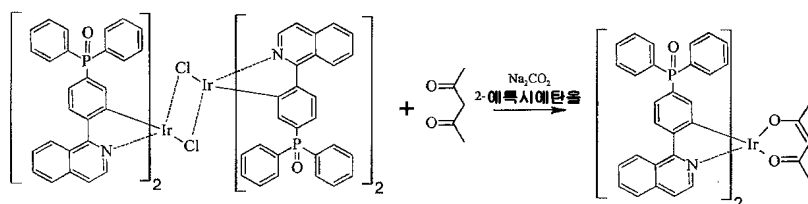


[0305]

- [0306] [Ir(pdppy)₂Cl]₂(상기 II-1에서 합성) 1.05g(1.13mmol), 아세틸아세톤 1.8mL(18mmol), 탄산나트륨 0.72g(6.8mmol)에 2-에톡시에탄올 18mL를 가하고, 80℃에서 1.5시간 가열 교반했다. 반응 종료 후, 디클로로메탄으로 추출하고, 수층을 디클로로메탄으로 더 추출했다. 유기층을 모아 황산마그네슘으로 건조시켰다. 농축 후, 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. 톨루엔/에탄올로 재결정했다.

- [0307] 수득량: 0.178g, 수율: 26.6%

- [0308] [IX] [비스(1-(4-(디페닐포스포릴)페닐)이소퀴놀리네이토-N,C^{2'})(아세틸아세토네이토)]이리듐(III)(Ir(pdpq)₂(acac))의 합성

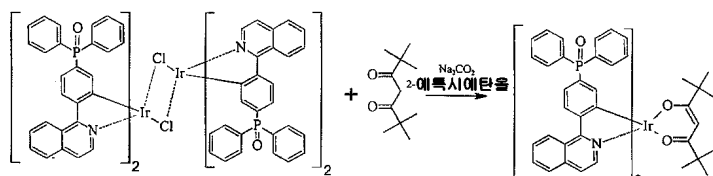


[0309]

- [0310] [Ir(pdpq)₂Cl]₂(상기 V-2에서 합성) 0.3g(0.15mmol), 아세틸아세톤 0.08mL(0.8mmol), 탄산나트륨 0.32g(3.0mmol)을 넣고, 2-에톡시에탄올 8mL를 더 가하고, 한시간 실온에서 교반하고 하룻밤 가열 반응시켰다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고 디클로로메탄으로 추출했다. 수층을 디클로로메탄으로 더 추출하고, 유기층을 모아 포화염화나트륨 수용액으로 세정했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 이배퍼레이터로 농축했다. 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS로부터 m/z=1101([M+1]⁺)을 확인했다.

- [0311] 미정제 수득량: 0.15g, 미정제 수율: 45.5%

- [0312] [X] [비스(1-(4-(디페닐포스포릴)페닐)이소퀴놀리네이토-N,C^{2'})(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이토)]이리듐(III)(Ir(pdpq)₂(TMHD))의 합성



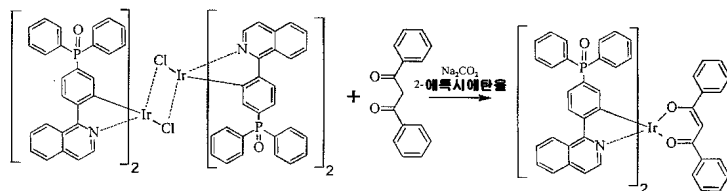
[0313]

- [0314] [Ir(pdpq)₂Cl]₂(상기 V-2에서 합성) 0.3g(0.15mmol), 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온 0.16mL(0.8mmol), 탄산나트륨 0.32g(3.0mmol)을 넣고, 2-에톡시에탄올 8mL를 더 가하고, 1시간 실온에서 교반하고, 하룻밤 가열 반응시켰다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고 디클로로메탄으로 추출했다. 수층을 디클로로메탄으로 더 추출하고, 유기층을 모아 포화염화나트륨 수용액으로 세정했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 이배퍼레이터로 농축했다. 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS에 의해

$m/z=1184([M]^+)$ 를 확인했다.

[0315] 미정제 수득량: 0.39g, 미정제 수율: 109%

[0316] [XI] [비스(1-(4-(디페닐포스포릴)페닐)이소퀴놀리네이트-N,C^{2'})(1,3-디페닐-1,3-프로판디오네이트)]이리듐(III)(Ir(pdpiq)₂(DBM))의 합성

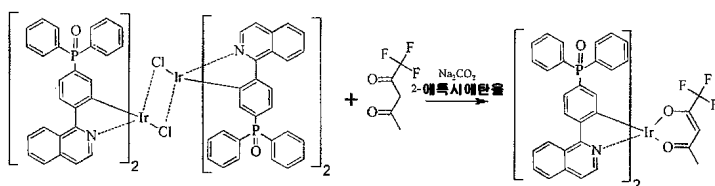


[0317]

[0318] [Ir(pdpiq)₂Cl]₂(상기 V-2에서 합성) 0.3g(0.15mmol), 1,3-디페닐-1,3-프로판디온 0.18g(0.8mmol), 탄산나트륨 0.32g(3.0mmol)을 넣고, 2-에톡시에탄올 8mL를 더 가하고, 1시간 실온에서 교반하고, 하룻밤 가열반응시켰다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고 디클로로메탄으로 추출했다. 수층을 디클로로메탄으로 더 추출하고, 유기층을 모아 포화염화나트륨 수용액으로 세정했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 이배퍼레이터로 농축했다. 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS에 의해 $m/z=1225([M+1]^+)$ 를 확인했다.

[0319] 미정제 수득량: 0.24g, 미정제 수율: 65.4%

[0320] [XII] [비스(1-(4-(디페닐포스포릴)페닐)이소퀴놀리네이트-N,C^{2'})(1,3-디페닐-1,3-프로판디오네이트)]이리듐(III)(Ir(pdpiq)₂(TFA))의 합성



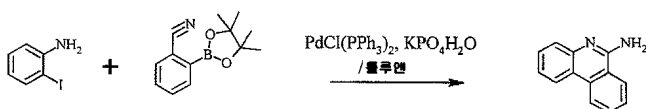
[0321]

[0322] [Ir(pdpiq)₂Cl]₂(상기 V-2에서 합성) 0.3g(0.15mmol), 트리플루오로아세틸아세톤 0.096mL(0.8mmol), 탄산나트륨 0.32g(3.0mmol)을 넣고, 2-에톡시에탄올 8mL를 가하고, 1시간 실온에서 교반하고, 하룻밤 가열 반응시켰다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고 디클로로메탄으로 추출했다. 수층을 디클로로메탄으로 더 추출하고, 유기층을 모아 포화염화나트륨 수용액으로 세정했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 이배퍼레이터로 농축했다. 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS에 의해 $m/z=1155([M+1]^+)$ 를 확인했다.

[0323] 미정제 수득량: 0.23g, 미정제 수율: 66.5%

[0324] [XIII] [트리스(3-디페닐포스포릴페닐)이미다조[1,2-f]페난트리딘네이트-N,C^{2'})]이리듐(III)Ir(3dpoint)₃의 합성

[0325] [XIII-1] 페난트리딘-6-아민의 합성

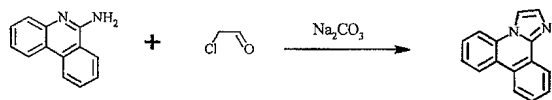


[0326]

[0327] 2-요오도아닐린 3.42g(15.6mmol), 2-시아노페닐보론산피나콜에스테르 431g(18.8mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.56g(0.8mmol), 인산3칼륨1수화물 7.39g(32mmol)에 톨루엔 65mL를 가하고 4시간 환류시켰다. 실온으로 냉각하자 침전이 생성되었으므로 여과 분리했다. 침전물을 톨루엔, 물로 세정했다. FAB-MS로부터 $m/z=195([M+1]^+)$ 를 확인했다.

[0328] 미정제 수득량: 2.21g, 미정제 수율: 73%

[0329] [XII-2] 이미다조[1,2-f]페난트리딘의 합성



[0330]

[0331] 페난트리딘-6-아민(상기 XIII-1에서 합성) 2.2g(11.3mmol), 클로로아세트알데히드 1.96g(10mmol), 탄산나트륨 1.76g(16.6mmol)에 2-프로판올 33mL를 가하고 80℃에서 2시간 교반했다. 반응 종료 후 용매를 이배퍼레이터에 의해 제거하고, 잔사를 디클로로메탄으로 추출했다. 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS로부터 $m/z=219([M+1]^+)$ 를 확인했다.

[0332] 미정제 수득량: 1.29g, 미정제 수율: 52.4%

[0333] [XIII-3] 3-(디페닐포스포릴)페닐이미다조[1,2-f]페난트리딘(3dpoint)의 합성

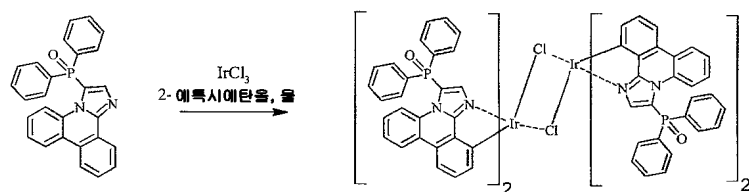


[0334]

[0335] -80℃ 이하, 아르곤 분위기하에서 이미다조[1,2-f]이미다조페난트리딘 2.09g(9.6mmol)(상기 XIII-2에서 합성)에 THF 20mL를 넣었다. n-부틸리튬(1.6M 헥산 용액) 14.5mL(23.2mmol)를 천천히 적하하고 3시간 교반했다. 디페닐포스핀산클로리드 5.68g(24mmol)을 적하하고 1시간 교반했다. 천천히 실온으로 되돌리고, 하룻밤 교반했다. 반응 종료 후, 포화 염화암모늄 수용액을 가했다. 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 이배퍼레이터로 농축했다. FAB-MS에 의해 $m/z=419([M+1]^+)$ 를 확인했다. 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. 소량의 디클로로메탄으로 세정했다.

[0336] 수득량: 3.18g, 수율: 79.1%

[0337] [XIII-4] [테트라키스(3-(디페닐포스포릴)페닐이미다조[1,2-f]페난트리딘네이토-N,C^{2'})](m-디클로로)다이리듐(III)([Ir(3dpoint)₂Cl₂]₂)

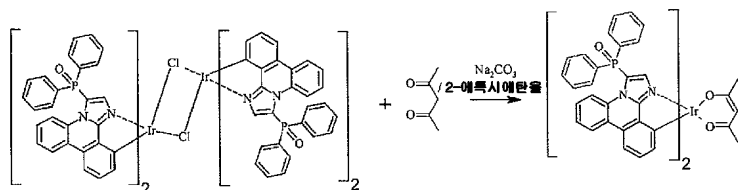


[0338]

[0339] 3dpoint(상기 XIII-3에서 합성) 1.67g(4mmol), 염화이리듐수화물 0.53g(1.5mmol)에 2-에톡시에탄올 25mL, 물 7.5mL를 가하고 하룻밤 환류시켰다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고, 생성된 침전물을 여과하여 취하고, 물로 세정했다. FAB-MS에 의해 $m/z=1027([(M-Cl)/2]^+)$, 1062([M/2-1]⁺)를 확인했다.

[0340] 미정제 수득량: 1.18g, 미정제 수율: 37%

[0341] [XIII-5] 비스[(3-(디페닐포스포릴)페닐이미다조[1,2-f]페난트리딘네이토-N,C^{2'})](아세틸아세토네이토)이리듐(III)(Ir(3dpoint)₂(acac))의 합성



[0342]

[0343]

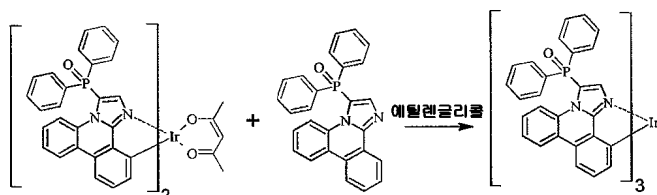
[Ir(3dpoint)₂Cl]₂(상기 XIII-4에서 합성) 0.79g(0.33mmol), 아세틸아세톤 0.18mL(1.8mmol), 탄산나트륨 0.73g(6.8mmol)에 2-에톡시에탄올 18mL를 넣고 80℃에서 1.5h 가열 교반했다. 반응 종료 후, 메탄올을 가하고 생성된 침전을 여과하여 분리하고(여과액 1), 이 침전을 또한 물로 세정했다(침전). FAB-MS에 의해, 여과액 1 및 침전에 목적물이 포함되는 것을 확인했다($m/z=1127([M+1]^+)$). 여과액과 침전을 모아, 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)에 의해 정제했다.

[0344]

수득량: 0.56g, 수율: 76%

[0345]

[0271] [XIII-6] [트리스(3-디페닐포스포릴페닐이미다조[1,2-f]페난트리디네이토-N,C^{2'})]이리듐(III)(Ir(3dpoint)₃)의 합성



[0346]

[0347]

Ir(3dpoint)₂(acac)(상기 XIII-5에서 합성) 0.56g(0.50mmol), 3dpoint 0.69g(1.65mmol)에 에틸렌글리콜 40mL를 가하고, 150℃에서 1시간, 또한 170℃에서 2.5시간 가열 교반했다. 반응 종료 후, 디클로로메탄/물로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 유기층을 이배퍼레이터로 농축하고, FAB-MS에 의해 $m/z=1446([M+2]^+)$, $1447([M+3]^+)$ 을 확인했다. 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다.

[0348]

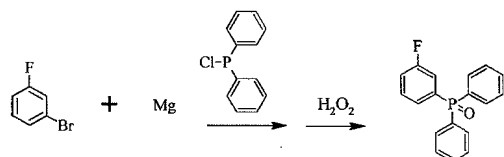
미정제 수득량: 0.69g, 미정제 수율: 96%

[0349]

[XIV] [트리스(1-(3-디페닐포스포릴)-3-메틸-벤즈이미다졸렌-C,C^{2'})]이리듐(III)(Ir(mdpopmbiz)₃)의 합성

[0350]

[XIV-1] 3-디페닐포스포릴플루오로벤젠(mFDPPOPh)의 합성



[0351]

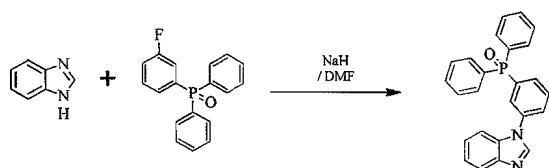
[0352]

Mg 1.10g(45.3mmol)에 THF 20mL를 가하고, 0℃로 냉각하고 3-브로모플루오로벤젠 5.1mL(46.6mmol)의 THF(20mL) 용액을 적하했다. Mg가 거의 없어진 시점에서, 1시간 실온에서 교반했다. 0℃로 냉각하고 디페닐포스핀산클로라이드 7.58mL(42.3mmol)를 적하했다. 그 후, 실온에서 하룻밤 교반했다. 반응 종료 후, 1N HCl로 가수분해했다. 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 이배퍼레이터로 농축했다. 생성물을 클로로포름(아밀렌 첨가품) 40mL에 용해시키고, 냉각하면서 30% 과산화수소 4.5mL(45mmol)를 가하고, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 종료 후, 물로 세정하고, 또한 포화 아황산나트륨 수용액으로 세정했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 이배퍼레이터로 농축했다. 시클로헥산/메탄올로 재결정했다. FAB-MS에 의해 $m/z=297([M+1]^+)$ 을 확인했다.

[0353]

수득량: 9.8g, 수율: 78.4%

[0354] [XIV-2] 1-(3-(디페닐포스포노)페닐)-벤즈이미다졸(mdpophbiz)의 합성

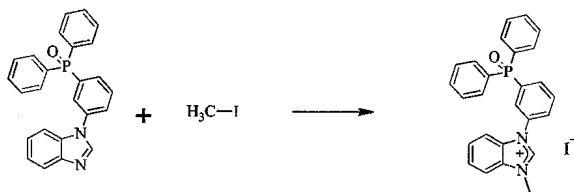


[0355]

[0356] 아르곤 분위기하에, 벤즈이미다졸 2.37g(20.1mmol), 수소화나트륨(55% 파라핀) 1.06g(24.3mmol), DMF 100mL를 가하고, 10분 교반했다. 또한, mFDPPOPh(상기 XIV-1에서 합성) 5.93g(20.0mmol)을 가하고, 100℃에서 18.5시간 가열 교반했다. 그 후, 수소화나트륨 0.48g(11.0mmol)을 가하고, 130℃에서 하룻밤 반응시켰다. 반응 종료 후, 실온으로 냉각하고 얼음에 투입했다. 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층에 포화 염화암모늄 수용액을 가하고, 디클로로메탄으로 2회 추출했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 이배퍼레이터로 농축했다. 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피로 정제했다(전개용매: 디클로로메탄/에탄올). FAB-MS로부터 $m/z=395([M-1]^+)$ 를 확인했다. 시클로헥산, 에탄올로 재결정했다.

[0357] 수득량: 2.82g, 수율: 35.6%

[0358] [XIV-3] 요오드화1-(3-(디페닐포스포릴)페닐)-3-메틸-벤즈이미다졸륨(mdpophbiz-I)의 합성



[0359]

[0360] mdpophbiz(상기 XIV-2에서 합성) 2.82g(7.11mmol)에 THF 40mL를 가하고, 60℃로 가열하여 용해시켰다. 요오드화메틸 2.29mL(2.29mL)를 가하고 실온에서 하룻밤 교반했다. 이배퍼레이터로 농축하고, 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올/메탄올)로 정제했다. FAB-MS로부터 $m/z=409([M-I-1]^+)$ 를 확인했다.

[0361] 미정제 수득량: 1.36g, 미정제 수율: 35.7%

[0362] [XIV-4] [트리스(1-(3-(디페닐포스포릴)페닐)-3-메틸-벤즈이미다졸렌- $C, C^{2'}$)]이리듐($Ir(mdpophbiz)_3$)의 합성



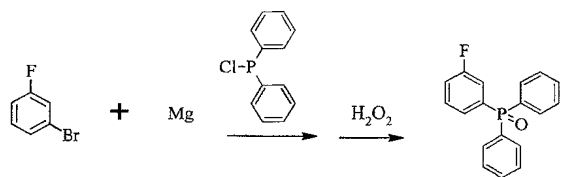
[0363]

[0364] Mdpophbiz-I(상기 XIV-3에서 합성) 2.15g(4.00mmol), 염화이리듐 0.33g(1.1mmol), 산화은 0.93g(3.98mmol)에 2-에톡시에탄올 84mL를 가하고, 은박지로 차광하고 120℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 이배퍼레이터로 용매를 건조시키고, 디클로로메탄을 가했다. 셀라이트로 불용물을 여과 불리하고, 여과액을 이배퍼레이터로 농축했다. 충전제 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)에 의해 정제했다. FAB-MS에 의해 $m/z=1416([M+2]^+)$ 를 확인했다.

[0365] 미정제 수득량: 0.22g, 미정제 수율: 14.2%

[0366] [XV] [트리스(1-(3-(디페닐포스포릴)페닐)-3-메틸-이미다졸렌- $C, C^{2'}$)]이리듐(III) $Ir(mdpopmiz)_3$ 의 합성

[0367] [XV-1] 3-디페닐포스포릴플루오로벤젠(mFDPPOPh)의 합성

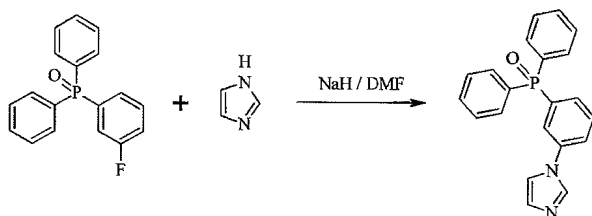


[0368]

[0369] Mg 1.10g(45.3mmol)에 THF 20mL를 가하고, 0℃로 냉각하여 3-브로모플루오로벤젠 5.1mL(46.6mmol)의 THF(20mL) 용액을 적하했다. Mg이 거의 없어진 시점에서, 1시간 실온에서 교반했다. 0℃로 냉각하고 디페닐포스핀클로라이드 7.58mL(42.3mmol)를 적하했다. 그 후, 실온에서 하룻밤 교반했다. 반응 종료 후, 1N HCl로 가수분해했다. 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 이배퍼레이터로 농축했다. 생성물을 클로로포름(아밀렌 첨가품) 40mL에 용해시키고, 냉각하면서 30% 과산화수소 4.5mL(45mmol)를 가하고, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 종료 후, 물로 세정하고, 또한 포화 아황산나트륨 수용액으로 세정했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 이배퍼레이터로 농축했다. 시클로헥산/메탄올로 재결정했다. FAB-MS에 의해 $m/z=297([M+1]^+)$ 을 확인했다.

[0370] 수득량: 9.8g, 수율: 78.4%

[0371] [XV-2] 1-(3-(디페닐포스포릴)페닐)-이미다졸의 합성

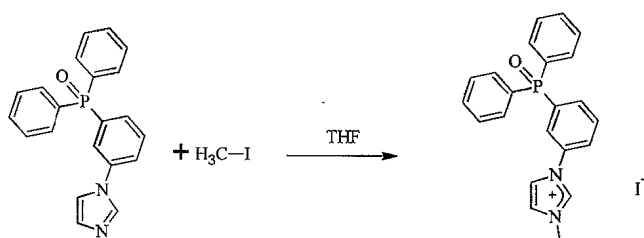


[0372]

[0373] 아르곤 분위기하에, 이미다졸 0.13g(2.00mmol)의 DMF(10mL) 용액에 수소화나트륨(60% 과라핀) 0.097g(2.42mmol)을 가하고, 10분 교반했다. 또한, mFDPPOPh(상기 XV-1에서 합성) 0.60g(2.02mmol)을 가하고, 120℃에서 5시간 가열 교반했다. 반응 종료 후, 물을 가하고 디클로로메탄으로 추출했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켜, 농축했다. ASAP-TOF-MS에 의해 $m/z=345([M+1]^+)$ 를 확인했다. 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다.

[0374] 미정제 수득량: 0.53g, 미정제 수율: 51.5%

[0375] [XV-3] 요오도화1-(3-(디페닐포스포릴)페닐)-3-메틸-이미다졸륨의 합성

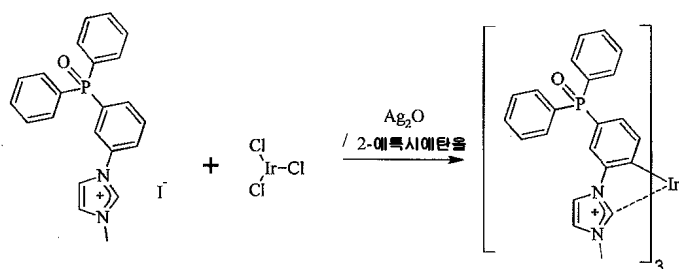


[0376]

[0377] 아르곤 분위기하에, THF(4mL) 중의 1-(3-디페닐포스포릴)-벤즈이미다졸(상기 XV-2에서 합성) 0.5g(1.26mmol)에 요오도메탄 0.36mL(5.9mmol)를 가하고, 실온에서 16시간 교반했다. 반응 종료 후, 용매를 농축하고, 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올/메탄올)로 정제했다.

[0378] 미정제 수득량: 0.67g, 미정제 수율: 95.7%

[0379] [XV-4] [트리스(1-(3-(디페닐포스포릴)페닐)-3-메틸-이미다졸렌-C,C'))]이리듐(Ir(mdpophbiz)₃)의 합성



[0380]

[0381] 요오드화1-(3-(디페닐포스포릴)페닐)-3-메틸-이미다졸륨(상기 XV-3에서 합성) 0.67g, 염화이리듐 0.12g(0.38mmol), 산화은(I) 0.33g(1.38mmol)에 2-에톡시에탄올(29mL)을 넣고, 차광하고 120℃에서 22시간 교반했다. 반응 종료 후, 실온으로 되돌려 디클로로메탄을 가하고, 셀라이트로 여과했다. 여과액을 농축하고, 실리카겔의 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄/에탄올)로 정제했다. FAB-MS에 의해 목적물의 생성을 확인했다($m/z=1265([M-4]^+)$, $907([M-ligand]^+)$).

[0382] (4) 적층형 유기 EL 소자(유기 전계 발광 소자)의 제조

[0383] ITO 기판은 산요신쿠제의 것(막 두께 80nm)을 사용했다. 기판 세정에 사용하는 2-프로판올은 간토카가쿠제의 전자공업용을 사용하고, 전자 수송층의 성막에 사용하는 알코올류는 간토카가쿠제, 발광층의 성막에 사용하는 톨루엔은 간토카가쿠제의 전자공업용을 사용했다. 정공 주입 재료로서는 PEDOT-PSS(H. C. Starck제의, AI4083)를 원액인 채로 사용했다. 정공 수송 재료로서는 폴리(N-비닐카르바졸)(PVK, Aldrich사제)를 톨루엔 용액(5g/L 또는 10g/L)으로서 사용했다. 발광층에 사용하는 호스트 재료로서는, 상기의 식 F로 표시되는 포스핀옥시드 유도체를 사용하고, 게스트 재료로서는 상기의 (2)에서 합성한 각종 이리듐 착물을 사용했다. 게스트 재료는 호스트 재료의 8.7중량% 첨가하고, 총 농도가 10g/L 또는 15g/L의 2-프로판올 용액을 제작했다.

[0384] ITO 기판의 사전 처리로서, 2-프로판올 중에 5분간 보일링 세정하고, 그 후 금방 UV/O₃ 처리 장치에 넣고, 15분간 UV광 조사에 의해 O₃ 처리를 행했다. PEDOT-PSS 및 PVK 및 발광층은 산소 농도가 1~3ppm의 N₂ 분위기하(글로브 박스 내)에서 MIKASA제의 스핀 코터를 사용하여 형성 후, N₂ 분위기하 또는 진공 중에서 건조했다.

[0385] 음극(Al, 순도 99.999%) 및 전자 수송층(LiF)의 증착에는, 챔버압 8×10^{-4} Pa의 고진공 증착 장치를 사용했다. 증착 속도는 LiF에 대해서는 0.1Å/s, Al에 대해서는 10Å/s로 했다. 모든 소자에서 N₂ 분위기하에서 밀봉을 행했다. 음극의 성막이 완료 후, 소자를 질소 치환한 글로브 박스(큐슈케속키제, 이슬점 -60~-70℃, 산소 농도 5ppm 이하) 내로 즉시 이동하고, 건조제 0ledry(14μL)를 도포한 유리 캡으로 소자를 밀봉했다.

[0386] 소자 구조는 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 설치한 것 이외는 모두 도 1에 나타내는 것으로 했다. 각 층의 막 두께는 이하와 같다.

[0387] 양극: ITO(80nm)

[0388] 정공 주입층: PEDOT-PSS(50nm)

[0389] 정공 수송층: PVK(15nm 또는 30nm)

[0390] 발광층: (40nm 또는 70nm)

[0391] 전자 수송층: LiF(0.2nm)

[0392] 음극: Al(100nm)

[0393] (5) 소자 및 재료 특성의 평가

[0394] 각 게스트 재료의 발광 특성(양자 수율)에 대해서는, 상대 형광 양자 수율은 용액 중에서의 자외 가시 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 측정하고, $\Phi_p=1$ 로 하는 9,10-디페닐안트라센을 표준으로 사용하여 상대 형광 양자

수율(Φ_p)을 개선했다. 또한, 인광은 산소에 의해 소광되기 때문에, 산소를 탈기하기 위해, 5분간 아르곤으로 버블링 후, 스펙트럼을 측정했다. 제작한 EL 소자의 전압-전류-휘도 특성은 ADVANTEST제 DC 전압전류 전원·모니터(TR6143)를 사용하여 0V부터 20V까지 전압을 인가하고 0.2V 스텝마다 전류값을 측정했다. EL 스펙트럼은 하마마츠포토닉스제 multi-channel 분광 측정기(C7473)의 분광 검출기를 사용하여 측정했다.

[0395] 전류 효율 η_c [cd/A]의 측정에는, 유기 EL 발광 효율 측정 장치를 사용했다.

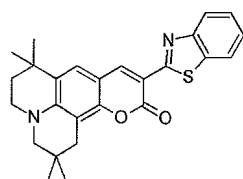
[0396] 500cd/m^2 환산 수명의 측정에는 아펙스제의 장치를 사용하여, 50mA/m^2 의 정전류 연속 구동에 의해 측정했다. 모두 1.5승칙(하기 식 참조)을 사용하여 500cd/m^2 으로 환산한 구동 시간에 의해, 초기 휘도의 1/2에 도달한 반감 시간에 의해 비교했다.

[0397] 1.5승칙: $T=(L_0/L)^{1.5} \times T_1$

[0398] (식 중, L_0 : 초기 휘도[cd/m^2], L : 환산 휘도[cd/m^2], T_1 : 휘도 반감시의 실측 시간, T : 반감 시간이다.)

[0399] 9,10-디페닐안트라센에 대한 상대 양자 수율은 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{pdppy})$, Ir(ppy)(pdppy)_2 , Ir(pdppy)_3 에 대하여 각각 0.35, 0.44, 0.47이었다. 포스핀옥시드기를 갖지 않는 Ir(ppy)_3 에 대해서도 마찬가지로 상대 양자 수율을 개선했다. 0.40이라는 값이 얻어졌다. 부피가 큰 포스핀옥시드기의 수가 증가함에 따라, 분자의 회합이 억제됨에 따라, 상대 양자 수율이 증대하고 있는 것이 확인되었다.

[0400] 하기의 실시예 1~13(사용한 호스트 화합물, 게스트 화합물, 금속 화합물 및 그것들의 농도는 이하에 나타내는 바와 같다.)에 대한 전류 효율 η_c , 500cd/m^2 환산 수명(포스핀옥시드기를 포함하지 않는 Ir(ppy)_3 을 게스트 화합물로서 사용한 실시예 11에 대한 상대 수명) 및 발광색의 측정결과는 하기의 표 1에 나타내는 바와 같았다. 또한, 실시예 13에서 사용한 게스트 화합물 C545T의 구조식은 하기에 나타내는 바와 같다.



C545T

[0401]

표 1

	호스트	게스트 농도	금속화합물 농도	전류효율 η_e	상대수명	색
실시예 1	F	Ir(ppy) ₂ (pdppy) -8wt%	-	67cd/A	52.0	녹색
실시예 2	F	Ir(ppy) ₂ (pdppy) -12wt%	Li(acac) -8wt%	48cd/A	131.0	녹색
실시예 3	F	Ir(pdppy) ₃ -4wt%	-	63cd/A	71.0	녹색
실시예 4	F	Ir(pdppy) ₃ -15wt%	Ba(acac) ₂ -5wt%	53cd/A	147.0	녹색
실시예 5	F	Ir(ppy) ₂ (mdppy) -9wt%	-	58cd/A	92.0	녹색
실시예 6	B	Ir(pdpiq) ₃ -8wt%	-	8cd/A	61.0	적색
실시예 7	M	Ir(mdpiq) ₃ -8wt%	-	6cd/A	76.0	적색
실시예 8	L	D -1wt%	-	2cd/A	3.0	청색
실시예 9	B	Ir(pdpiq) ₂ (acac) -8wt%	-	5cd/A	47.0	적색
실시예 10	B	Ir(3dpoint) ₃ -11wt%	-	3cd/A	0.5	청색
실시예 11	F	Ir(ppy) ₃ -未確認	-	2cd/A	1.0	녹색
실시예 12	F	Ir(piq) ₂ (acac) -8wt%	-	6cd/A	40.0	적색
실시예 13	D	C545T -0.8wt%	-	5cd/A	220.0	녹색

[0402]

[0403]

이리듐 착물 이외의 것(실시예 8, 13)이나 포스핀옥시드기를 갖지 않는 것(실시예 11~13)을 포함하는 모든 게스트 재료를 사용한 유기 EL 소자에 대하여, 인광성 색소로서 유기 EL 소자에 사용되고 있는 Ir(ppy)₃(실시예 11)을 사용한 유기 EL 소자와 동등 이상의 전류 효율 및 수명이 관측되었다. 특히, 게스트 재료로서 Ir(ppy)₂(pdppy)을 사용한 유기 EL 소자(실시예 1)에 대하여 전류효율 η_e 를 측정할 바, 최대 67cd/A라는 값이 얻어졌다. 이것은, 게스트 재료의 회합이 억제되어, 발광층의 내부에서도 게스트 재료의 분산성이 높아, 농도 소광의 억제나 캐리어 수송 효율이 향상되고 있는 것에 기인한다고 생각된다.

[0404]

또한 발광층에 Li(acac), Ba(acac)₂ 등의 금속 화합물을 첨가하면, 내구성이 향상되는 것이 확인되었다(실시예 1, 2 및 3, 4 참조.).

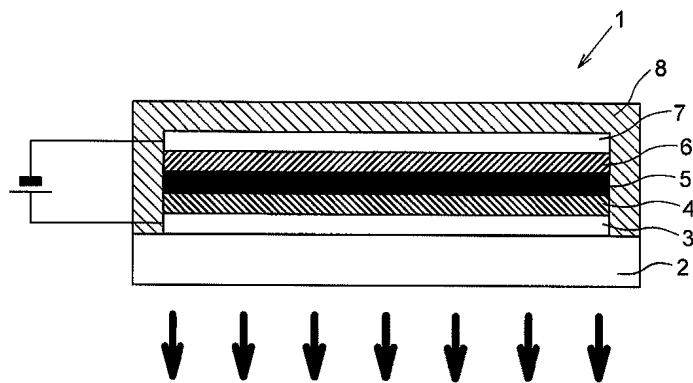
부호의 설명

[0405]

- 1 유기 전계 발광 소자
- 2 기판
- 3 양극
- 4 정공 주입층
- 5 정공 수송층
- 6 발광층
- 7 음극
- 8 밀봉 부재

도면

도면1



专利名称(译)	标题：有机电致发光器件和新型醇溶性磷光材料		
公开(公告)号	KR101692043B1	公开(公告)日	2017-01-03
申请号	KR1020127006848	申请日	2010-08-17
[标]申请(专利权)人(译)	大电株式会社		
申请(专利权)人(译)	模具书房株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	模具书房株式会社		
[标]发明人	NOTO MITSU HARU 노토미츠 하루 SAKAI YUMI 사카이유미 KAKINOKI IZUMI 카키노키이즈미 GOTO YASUYUKI 고토야스유키		
发明人	노토미츠 하루 사카이유미 카키노키이즈미 고토야스유키		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/56 C07F15/0033 C09K11/06 H01L51/0085 H05B33/14 H01L51/0003 H01L51/0037 H01L51/0042 H01L51/5016 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/185 H01L2251/308		
代理人(译)	宋峰式 Jeongsamyoung		
优先权	2009188846 2009-08-18 JP		
其他公开文献	KR1020120085749A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种有机电致发光器件，其具有发光层，该发光层可以在具有多层结构的有机电子器件的制造中通过湿法形成，并且具有优异的电子注入特性，电子传输特性，耐久性和发光效率，以及提供了一种新型的醇溶性磷光材料。有机电致发光元件1具有层叠的多个有机化合物层4,5和6，以夹在阳极3和阴极7之间，并且空穴传输层5是不溶于醇的有机层 - 通过湿法形成的发射层6与空穴传输层5面对阴极7的一侧上的空穴传输层5接触，由可溶于醇的氧化磷衍生物制成 - 和客体材料，其可溶于醇溶剂并且能够被电激发以发光。

