



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C07F 19/00 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
C07D 235/20 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0084109
(43) 공개일자 2007년08월24일

(21) 출원번호 10-2007-7010522

(22) 출원일자 2007년05월09일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년05월09일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/020515

(87) 국제공개번호 WO 2006/051806

국제출원일자 2005년11월09일

국제공개일자 2006년05월18일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00326428 2004년11월10일 일본(JP)
JP-P-2005-00224670 2005년08월02일 일본(JP)

(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고
가코호진 주오 다이가쿠
일본 도쿄도 하치오지시 히가시나카노 742-1

(72) 발명자 하가 마사아키
일본 도쿄도 분쿄구 가스가 1초메 13반 27고
오쿠다 후미오
일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치

(74) 대리인 김창세

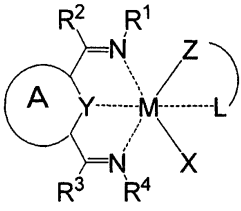
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 금속 착체 화합물 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자

(57) 요약

본 발명은 세자리 킬레이트 리간드를 갖는 하기 화학식 I로 표시되는 부분 구조를 갖는 금속 착체 화합물, 및 한 쌍의 전극 사이에 적어도 발광층을 갖는 일층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 당해 유기 박막층의 적어도 1층이 상기 금속 착체 화합물을 함유하고, 양 전극 사이에 전압을 인가함으로써 발광하는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것으로, 단파장의 발광으로 색순도가 높은 청색 발광이 얻어지는 유기 전기발광 소자 및 이를 실현하는 금속 착체 화합물을 제공한다.

화학식 I

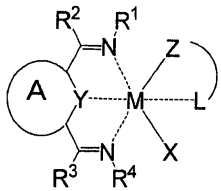


특허청구의 범위

청구항 1.

세자리 킬레이트 리간드를 갖는 하기 화학식 I로 표시되는 부분 구조를 갖는 금속 착체 화합물.

화학식 I



(식에서, M은 주기율표 제9족의 어느 하나의 금속원자이고,

L 및 Z는 각각 독립적으로, 주기율표 제14 내지 16족의 어느 하나의 원자를 함유하는 유기기이고,

X는 주기율표 제14 내지 17족의 어느 하나의 원자를 함유하는 1가의 리간드이고,

Y는 주기율표 제14 내지 16족의 어느 하나의 원자이고,

A는, 기호 A를 둘러싸는 원이 Y를 포함하는 환상 구조를 나타내며, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 5 내지 20의 사이클로알케인 잔기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 20의 헤테로환기이고,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 사이아노기, 할로젠원자, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 헤테로환기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알켄일기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알킨일기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기이며, R¹과 R², R³과 R⁴는 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 I에서, L 및 Z에 포함되는 주기율표 제14 내지 16족의 어느 하나의 원자가 각각 독립적으로 탄소원자, 질소원자 또는 산소원자이고, L 및 Z가 각각 독립적으로 수소원자, 사이아노기, 할로젠원자, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의

할로젠화 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 헤테로환기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알켄일기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알킨일기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기인 금속 착체 화합물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 I에서, Y가 탄소원자, 질소원자 또는 산소원자인 금속 착체 화합물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 I에서, X가 사이아노기, 염소원자, 브롬원자 또는 요오드원자인 금속 착체 화합물.

청구항 5.

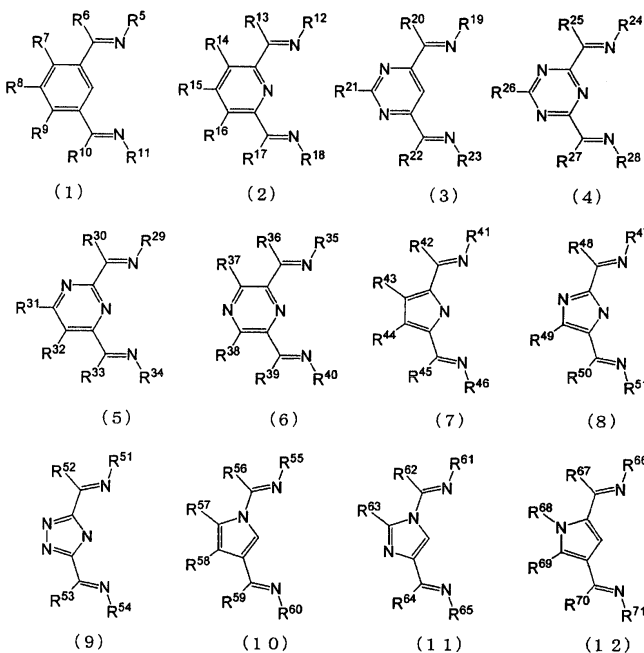
제 1 항에 있어서,

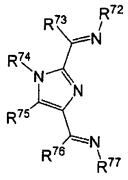
상기 화학식 I에서, M이 이리듐원자인 금속 착체 화합물.

청구항 6.

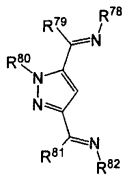
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 I에서, 상기 세자리 킬레이트 리간드가 하기 화학식 (1) 내지 (21) 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 금속 착체 화합물.

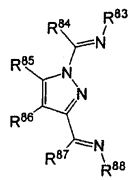




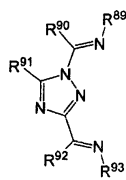
(13)



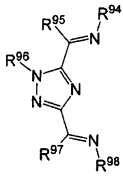
(14)



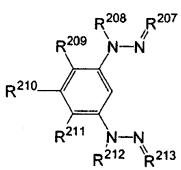
(15)



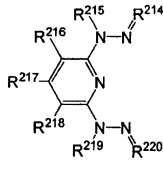
(16)



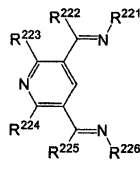
(17)



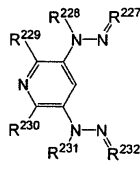
(18)



(19)



(20)



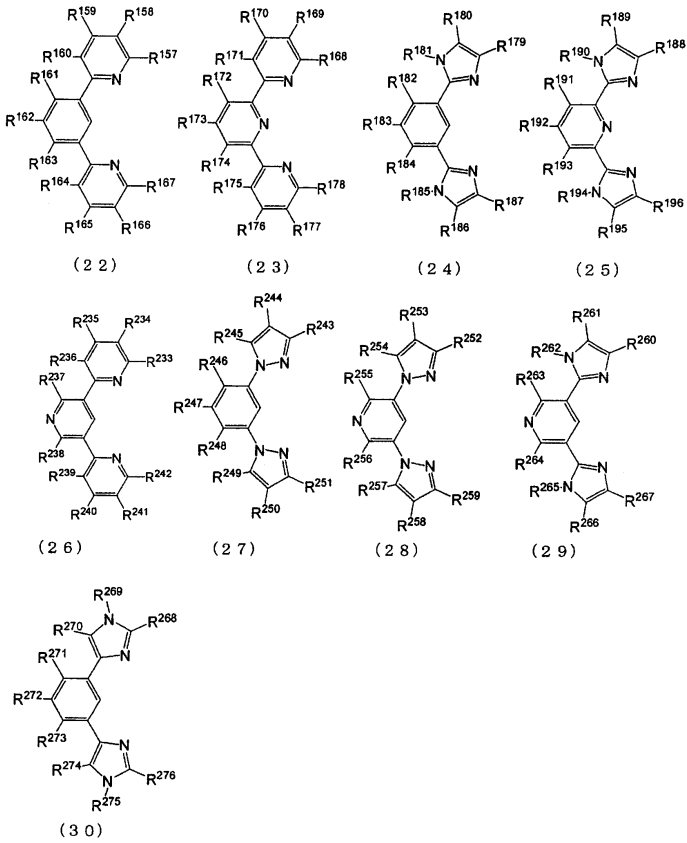
(21)

(식에서, R⁵ 내지 R⁹⁸ 및 R²⁰⁷ 내지 R²³²는 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, R⁵ 내지 R⁹⁸ 및 R²⁰⁷ 내지 R²³²의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R⁵ 내지 R⁹⁸ 및 R²⁰⁷ 내지 R²³²는 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R⁵ 내지 R⁹⁸ 및 R²⁰⁷ 내지 R²³² 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 I에서, 상기 세자리 킬레이트 리간드가 하기 화학식 (22) 내지 (30) 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 금속 착체 화합물.

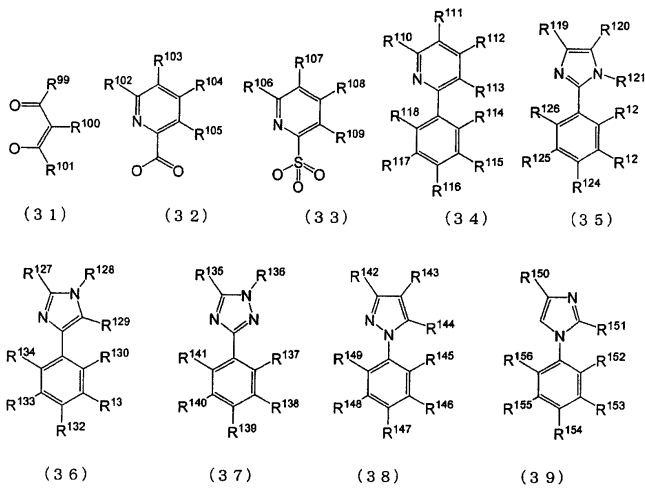


(식에서, R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶ 및 R²³³ 내지 R²⁷⁶은 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶ 및 R²³³ 내지 R²⁷⁶의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶ 및 R²³³ 내지 R²⁷⁶은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶ 및 R²³³ 내지 R²⁷⁶ 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 I에서, L-Z으로 형성되는 리간드가 하기 화학식 (31) 내지 (39) 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 금속 착체 화합물.

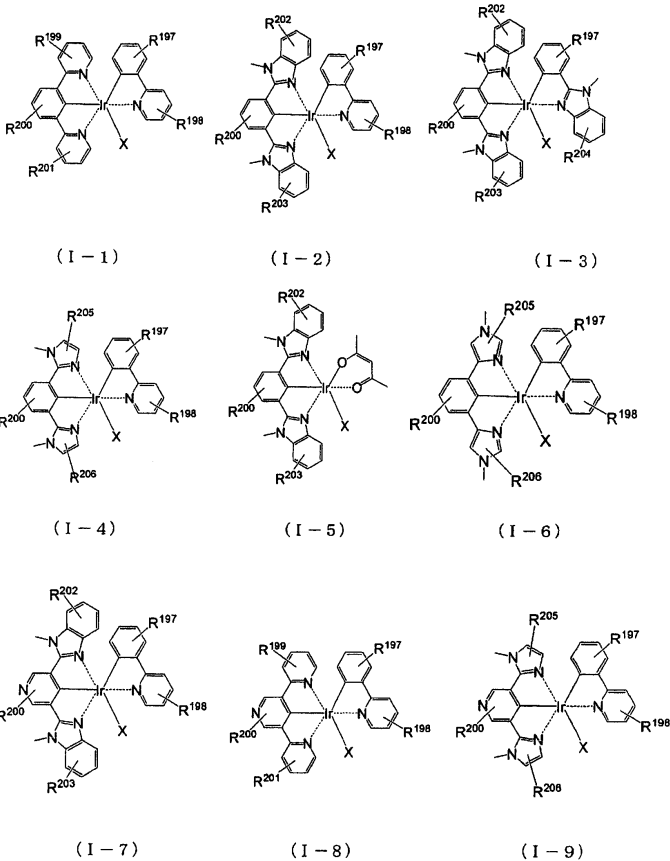


(식에서, R^{99} 내지 R^{156} 은 각각 독립적으로 상기 R^1 내지 R^4 와 같고, R^{99} 내지 R^{156} 의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R^{99} 내지 R^{156} 은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R^{99} 내지 R^{156} 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (I-1) 내지 (I-9) 중 어느 하나로 표시되는 금속 착체 화합물.

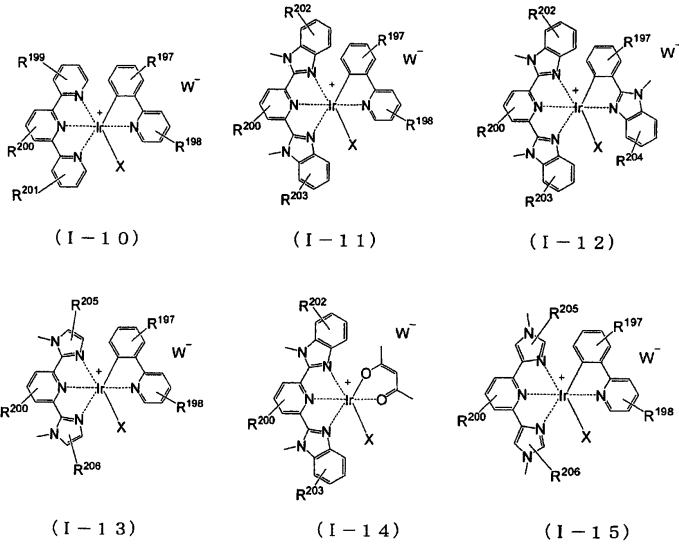


(식에서, R^{197} 내지 R^{206} 은 각각 독립적으로 상기 R^1 내지 R^4 와 같고, R^{197} 내지 R^{206} 의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R^{197} 내지 R^{206} 은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R^{197} 내지 R^{206} 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 (I-10) 내지 (I-15) 중 어느 하나로 표시되는 금속 착체 화합물.



(식에서, W^- 는 주기율표 제13 내지 16족 중의 적어도 1종류의 금속원자를 포함하는 가수(價數) -1의 음이온이고,

R^{197} 내지 R^{206} 은 각각 독립적으로 상기 R^1 내지 R^4 와 같고, R^{197} 내지 R^{206} 의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R^{197} 내지 R^{206} 은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R^{197} 내지 R^{206} 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 11.

한 쌍의 전극 사이에 적어도 발광층을 갖는 일층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 당해 유기 박막층의 적어도 1층이 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 금속 착체 화합물을 함유하고, 양 전극 사이에 전압을 인가함으로써 발광하는 유기 전기발광 소자.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 발광층이 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 금속 착체 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 13.

제 11 항에 있어서,

청색계 발광하는 유기 전기발광 소자.

청구항 14.

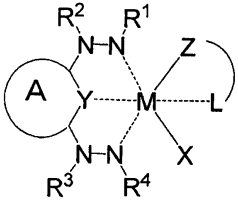
제 11 항에 있어서,

상기 금속 착체 화합물을 함유하는 층이, 도포에 의해 성막되어 이루어진 유기 전기발광 소자.

청구항 15.

세자리 킬레이트 리간드를 갖는 하기 화학식 II로 표시되는 부분 구조를 갖는 금속 착체 화합물.

화학식 II



(식에서, M은 주기율표 제9족의 어느 하나의 금속원자이고,

L 및 Z는 각각 독립적으로, 주기율표 제14 내지 16족의 어느 하나의 원자를 함유하는 유기기이고,

X는 주기율표 제14 내지 17족의 어느 하나의 원자를 함유하는 1가의 리간드이고,

Y는 주기율표 제14 내지 16족의 어느 하나의 원자이고,

A는, 기호 A를 둘러싸는 원이 Y를 포함하는 환상 구조를 나타내며, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 5 내지 20의 사이클로알케인 잔기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 20의 헤테로환기이고,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 사이아노기, 할로젠원자, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 헤테로환기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알켄일기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알킨일기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기이고, R¹과 R², R³과 R⁴는 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

상기 화학식 II에서, L 및 Z에 포함되는 주기율표 제14 내지 16족의 어느 하나의 원자가 각각 독립적으로 탄소원자, 질소원자 또는 산소원자이고, L 및 Z가 각각 독립적으로 수소원자, 사이아노기, 할로젠원자, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 헤테로환기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알켄일기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알킨일기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기인 금속 착체 화합물.

청구항 17.

제 15 항에 있어서,

상기 화학식 II에서, Y가 탄소원자, 질소원자 또는 산소원자인 금속 착체 화합물.

청구항 18.

제 15 항에 있어서,

상기 화학식 II에서, X가 사이아노기, 염소원자, 브롬원자 또는 요오드원자인 금속 착체 화합물.

청구항 19.

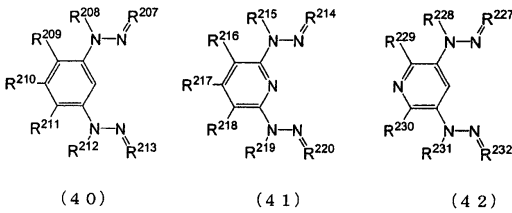
제 15 항에 있어서,

상기 화학식 II에서, M이 이리듐원자인 금속 착체 화합물.

청구항 20.

제 15 항에 있어서,

상기 화학식 II에서, 상기 세자리 킬레이트 리간드가 하기 화학식 (40) 내지 (42) 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 금속 착체 화합물.

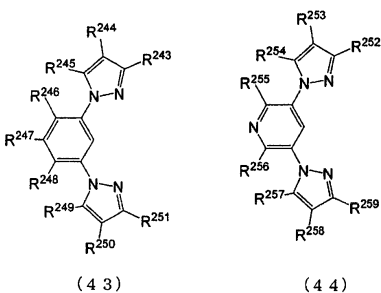


(식에서, R²⁰⁷ 내지 R²²⁰ 및 R²²⁷ 내지 R²³²는 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, R²⁰⁷ 내지 R²²⁰ 및 R²²⁷ 내지 R²³²의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R²⁰⁷ 내지 R²²⁰ 및 R²²⁷ 내지 R²³²는 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R²⁰⁷ 내지 R²²⁰ 및 R²²⁷ 내지 R²³² 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 21.

제 15 항에 있어서,

상기 화학식 II에서, 상기 세자리 킬레이트 리간드가 하기 화학식 (43) 및 (44) 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 금속 착체 화합물.

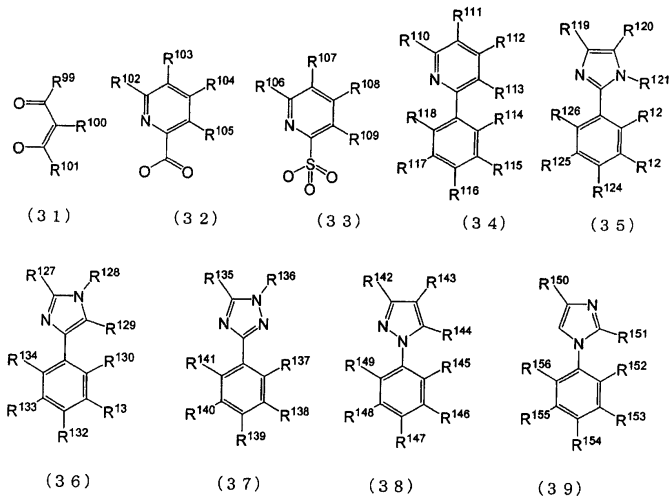


(식에서, R²³⁴ 내지 R²⁵⁹는 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, R²³⁴ 내지 R²⁵⁹의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R²³⁴ 내지 R²⁵⁹는 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R²³⁴ 내지 R²⁵⁹ 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 22.

제 15 항에 있어서,

상기 화학식 II에서, L-Z으로 형성되는 리간드가 하기 화학식 (31) 내지 (39) 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 금속 착체 화합물.

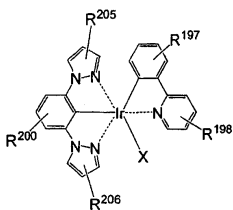


(식에서, R⁹⁹ 내지 R¹⁵⁶은 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, R⁹⁹ 내지 R¹⁵⁶의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R⁹⁹ 내지 R¹⁵⁶은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R⁹⁹ 내지 R¹⁵⁶ 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 23.

제 15 항에 있어서,

하기 화학식 (II-1)로 표시되는 금속 착체 화합물.



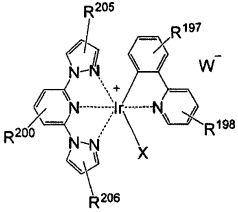
(II-1)

(식에서, R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶은 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶ 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 24.

제 15 항에 있어서,

하기 화학식 (II-2)로 표시되는 금속 착체 화합물.



(II-2)

(식에서, W⁻는 주기율표 제13 내지 16족 중의 적어도 1종류의 금속원자를 포함하는 가수 -1의 음이온이고,

R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶은 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶ 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 25.

한 쌍의 전극 사이에 적어도 발광층을 갖는 일층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 당해 유기 박막층의 적어도 1층이 제 15 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 따른 금속 착체 화합물을 함유하고, 양 전극 사이에 전압을 인가함으로써 발광하는 유기 전기발광 소자.

청구항 26.

제 25 항에 있어서,

상기 발광층이 제 15 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 따른 금속 착체 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 27.

제 25 항에 있어서,

청색계 발광하는 유기 전기발광 소자.

청구항 28.

제 25 항에 있어서,

상기 금속 착체 화합물을 함유하는 층이, 도포에 의해 성막되어 이루어진 유기 전기발광 소자.

명세서

기술분야

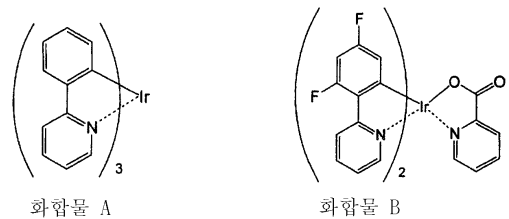
본 발명은 신규한 금속 착체 화합물 및 이를 이용한 유기 전기발광(EL) 소자에 관한 것이며, 특히 단파장의 발광으로 색순도가 높은 청색 발광이 얻어지는 유기 전기발광 소자 및 이를 실현하는 금속 착체 화합물에 관한 것이다.

배경기술

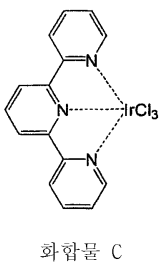
최근에 유기 EL 소자를, 액정을 대신하는 컬러 디스플레이용 표시 장치로서 이용하는 것이 활발히 검토되고 있다. 그러나, 대화면화를 실현하기 위해서는 아직 그 발광 소자 성능은 부족하다. 이 유기 EL 소자의 성능 향상 수단으로서, 인광 발광 재료로서 오쏘 메탈화 이리듐 착체(fac-tris(2-phenylpyridine)iridium)를 발광 재료에 이용한 녹색 발광 소자가 제안되어 있다(비특허문헌 1; 비특허문헌 2).

인광 발광을 이용한 유기 EL 소자는 현재의 상태에서는 녹색 발광으로 한정되기 때문에 컬러 디스플레이로서의 적용 범위는 좁으므로, 다른 색에 관해서도 발광 특성이 개선된 소자의 개발이 요망되고 있었다. 특히 청색 발광 소자에 관해서는, 외부 양자 수율 5%를 넘는 것은 보고되어 있지 않고, 청색 발광 소자를 개선할 수 있으면 풀 컬러화 및 백색화가 가능해져, 인광 EL 소자의 실용화를 향해 크게 전진한다.

현재의 상태에서, 인광 발광 착체로서 Ir을 포함하는 화합물의 개발이 활발히 행해지고 있고, 녹색 발광 소자용으로는 하기 화합물 A가 알려져 있다. 한편, 청색 발광 소자로서는 하기 화합물 B가 알려져 있지만, 소자의 수명, 효율의 점에서 실용적이지 않다. 그래서, 그 밖의 청색 발광 소자용의 착체를 개발할 필요성이 있지만, 현재의 상태에서는 화합물 B 이외에는 발견되어 있지 않다.



이상의 화합물 A 및 B는 두자리 킬레이트 리간드를 이용한 착체이지만, 유사한 세자리 킬레이트 리간드를 이용한 착체는 거의 알려져 있지 않고, 이하에 나타내는 화합물 C가 알려져 있는 정도이다(비특허문헌 3 참조).



그러나, 화합물 C로부터 얻어지는 발광 파장은 600nm의 적색 영역 발광이며, 청색 영역 발광이 아니다. 이러한 세자리 킬레이트 리간드를 이용한 착체로 청색 영역 발광의 착체가 실현되면, 새로운 기술 전개의 가능성이 있다.

비특허문헌 1: D. F. O'Brien and M. A. Baldo et al. "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices" Applied Physics letters Vol.74 No.3, pp442-444, January 18, 1999

비특허문헌 2: M. A. Baldo et al. "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" Applied Physics letters Vol.75 No.1, pp4-6, July 5, 1999

비특허문헌 3: J-P. Collin et al., J. Am. Chem. Soc., 121, 5009(1999)

발명의 개시

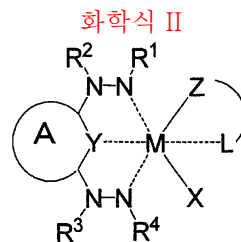
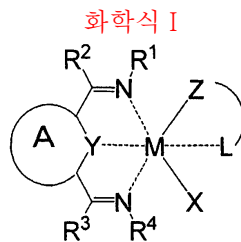
발명이 해결하고자 하는 과제

본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 단파장의 발광으로 색순도가 높은 청색 발광이 얻어지는 유기 EL 소자 및 이를 실현하는 금속 착체 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제를 해결하기 위한 수단

본 발명자들은, 하기 화학식 I 또는 II로 표시되는 것과 같은 세자리 킬레이트 리간드를 갖는 부분 구조를 가진 금속 착체 화합물을 이용하면, 단파장의 발광으로 색순도가 높은 청색 발광이 얻어진다고 하는 청색화의 새로운 구조 인자를 밝히고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 세자리 킬레이트 리간드를 갖는 하기 화학식 I 또는 II로 표시되는 부분 구조를 갖는 금속 착체 화합물을 제공하는 것이다.



(식에서, M은 주기율표 제9족의 어느 하나의 금속원자이고,

L 및 Z는 각각 독립적으로, 주기율표 제14 내지 16족의 어느 하나의 원자를 함유하는 유기기이고,

X는 주기율표 제14 내지 17족의 어느 하나의 원자를 함유하는 1가의 리간드이고,

Y는 주기율표 제14 내지 16족의 어느 하나의 원자이고,

A는, 기호 A를 둘러싸는 원이 Y를 포함하는 환상 구조를 나타내며, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 사이클로알케인 잔기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 20의 헤테로환기이고,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 사이아노기, 할로젠원자, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 헤테로환기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알켄일기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알킨일기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기이며, R¹과 R², R³과 R⁴는 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

또한, 본 발명은 한쌍의 전극 사이에 적어도 발광층을 갖는 일층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 당해 유기 박막층의 적어도 1층이 상기 금속 착체 화합물을 함유하고, 양 전극 사이에 전압을 인가함으로써 발광하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

발명의 효과

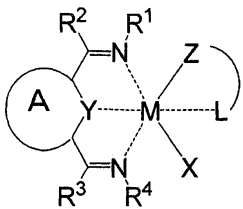
본 발명은 발광 효율이 높고, 발광색이 단파장이며 색순도가 높은 청색 발광이 얻어지는 유기 EL 소자 및 이를 실현하는 금속 착체 화합물을 제공한다.

발명의 상세한 설명

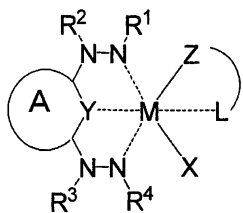
발명을 실시하기 위한 최선의 형태

본 발명의 금속 착체 화합물은, 세자리 킬레이트 리간드를 갖는 하기 화학식 I 또는 II로 표시되는 부분 구조를 갖는 것이다.

화학식 I



화학식 II



화학식 I 및 II에 있어서, M은 주기율표 제9족의 어느 하나의 금속원자이고, 예컨대 Co(코발트), Rh(로듐), Ir(이리듐)원자 등을 들 수 있고, Ir이 바람직하다.

화학식 I 및 II에 있어서, L 및 Z는 각각 독립적으로, 주기율표 제14 내지 16족의 어느 하나의 원자를 함유하는 유기기이다.

이 L 및 Z에 포함되는 주기율표 제14 내지 16족의 원자로서는, C(탄소), N(질소), O(산소), Si(규소), P(인), S(황), Ge(저마늄), As(비소), Se(셀레늄)원자 등을 들 수 있고, 탄소, 질소, 산소원자가 바람직하다.

또한, L 및 Z가 나타내는 유기기로서는, 각각 독립적으로 수소원자, 사이아노기, 할로젠원자, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 헤테로환기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알켄일기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알킨일기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기이면 바람직하다.

상기 할로젠원자로서는, 예컨대 불소, 염소, 브롬, 요오드원자 등을 들 수 있다.

상기 알킬기로서는, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기 등을 들 수 있다.

상기 방향족 탄화수소기로서는, 예컨대 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 바이페닐, 터페닐, 플루오란텐 등의 잔기를 들 수 있다.

상기 헤테로환기로서는, 예컨대 이미다졸, 벤즈이미다졸, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 벤조싸이오펜, 옥사다이아졸린, 인돌린, 카바졸, 피리딘, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 벤조퀴논, 피라졸린, 이미다졸리딘, 피페리딘 등의 잔기를 들 수 있다.

상기 알킬아미노기로서는, 아미노기의 수소원자가 상기 알킬기로 치환된 것을 들 수 있다.

상기 아릴아미노기로서는, 아미노기의 수소원자가 상기 방향족 탄화수소기로 치환된 것을 들 수 있다.

상기 알콕시기는 -OY'로 표시되고, Y'로서는 상기 알킬기에서 든 것과 같은 것을 들 수 있다.

상기 할로젠화 알콕시기로서는, 상기 알콕시기의 수소원자가 상기 할로젠원자로 치환된 것을 들 수 있다.

상기 아릴옥시기는 -OY"로 표시되고, Y"로서는 상기 방향족 탄화수소기에서 든 것과 같은 것을 들 수 있다.

상기 할로젠화 알킬기로서는, 상기 알킬기의 수소원자가 상기 할로젠원자로 치환된 것을 들 수 있다.

상기 알켄일기로서는, 예컨대 바이닐기, 알릴기, 2-뷰텐일기, 3-펜텐일기 등을 들 수 있다.

상기 알킨일기로서는, 예컨대 에틴일기, 메틸에틴일기 등을 들 수 있다.

상기 사이클로알킬기로서는, 예컨대 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.

또한, 이들 각 기의 치환기로서는, 할로젠원자, 하이드록실기, 치환 또는 비치환 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, 치환 또는 비치환 알킬기, 불소 치환 알킬기, 치환 또는 비치환 알켄일기, 치환 또는 비치환 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환 알콕실기, 치환 또는 비치환 헤테로환기, 치환 또는 비치환 아릴알킬기, 치환 또는 비치환 아릴옥시기, 치환 또는 비치환 알콕시카보닐기, 카복실기 등을 들 수 있다.

화학식 I 및 II에 있어서, X는 주기율표 제14 내지 17족의 어느 하나의 원자를 함유하는 1가의 리간드이다.

이 X에 포함되는 주기율표 제14 내지 17족의 원자로서는, C(탄소), N(질소), O(산소), F(불소), Si(규소), P(인), S(황), Cl(염소), Ge(저마늄), As(비소), Se(셀레늄), Br(브롬), I(요오드)원자 등을 들 수 있고, 탄소, 질소, 염소, 브롬, 요오드원자가 바람직하다.

또한, X가 나타내는 리간드로서는, 메톡시기, 페녹시기, 사이아노기, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자 등을 들 수 있고, 사이아노기, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자가 바람직하다.

화학식 I 및 II에 있어서, Y는 주기율표 제14 내지 16족의 어느 하나의 원자이며, C(탄소), N(질소), O(산소), F(불소), Si(규소), P(인), S(황), Cl(염소), Ge(저마늄), As(비소), Se(셀레늄)원자 등을 들 수 있고, 탄소, 질소, 산소원자가 바람직하다.

화학식 I 및 II에 있어서, A는, 기호 A를 둘러싸는 원이 Y를 포함하는 환상 구조를 나타내며, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 사이클로알케인 잔기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 20의 헤테로환기이다.

상기 사이클로알케인 잔기로서는, 예컨대 사이클로프로페인, 사이클로뷰테인, 사이클로프로페인, 사이클로헥세인, 사이클로헵테인 등의 잔기를 들 수 있다.

또한, 상기 방향족 탄화수소기 및 헤테로환기의 구체예로서는, L 및 Z가 나타내는 유기기와 같은 예를 들 수 있다.

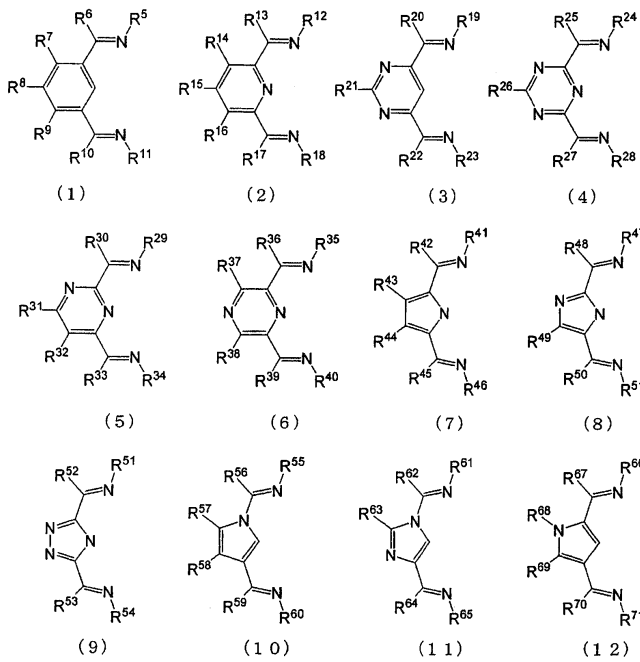
또한, 이들 각 기의 치환기로서는, 상기와 같은 예를 들 수 있다.

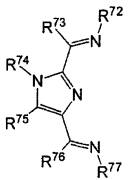
화학식 I 및 II에 있어서, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 사이아노기, 할로젠원자, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 헤테로환기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알켄일기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2 내지 12의 알킨일기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기이며, 이들 각 기의 구체예로서는, L 및 Z와 같은 예를 들 수 있다.

또한, R¹과 R², R³과 R⁴는 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있고, 이 환상 구조의 예로서는 질소함유 헤테로 환기로, 예컨대 이미다졸, 벤즈이미다졸, 피롤, 인돌린, 카바졸, 피리딘, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 피라졸린, 이미다졸리딘, 피 페리딘 등을 들 수 있고, 피리딘, 이미다졸, 벤즈이미다졸이 바람직하다.

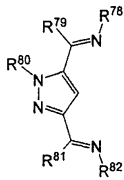
또한, 이들 각 기의 치환기로서는, 상기와 같은 예를 들 수 있다.

상기 화학식 I에 있어서, 상기 세자리 킬레이트 리간드가 하기 화학식 (1) 내지 (21) 및 (22) 내지 (30) 중 어느 하나로 표시 되는 화합물이면 바람직하다.

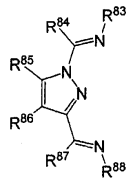




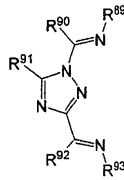
(13)



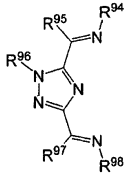
(14)



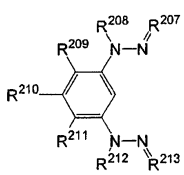
(15)



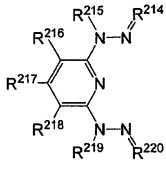
(16)



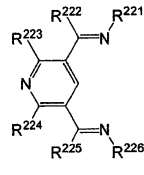
(17)



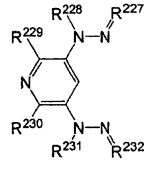
(18)



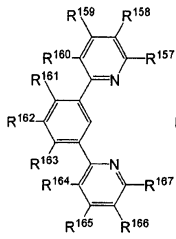
(19)



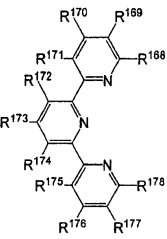
(20)



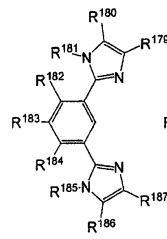
(21)



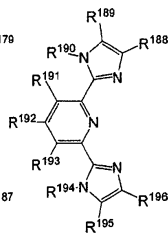
(22)



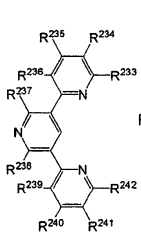
(23)



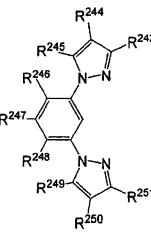
(24)



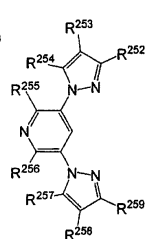
(25)



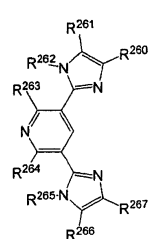
(26)



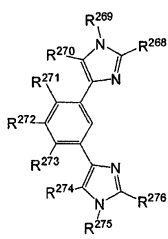
(27)



(28)



(29)

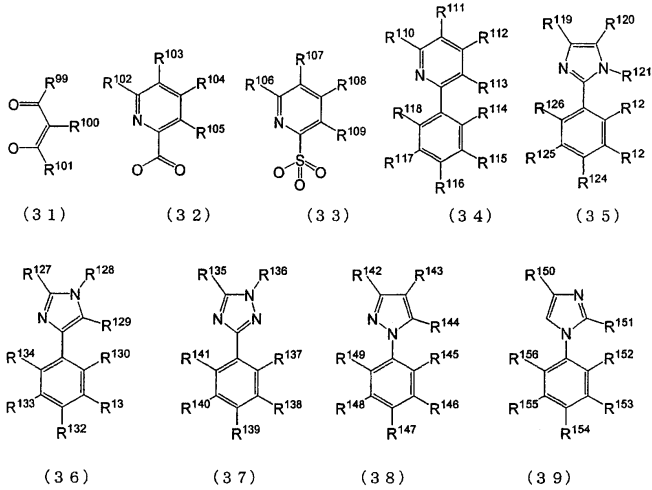


(30)

화학식 (1) 내지 (21) 및 (22) 내지 (30)에 있어서, R⁵ 내지 R⁹⁸, R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶ 및 R²⁰⁷ 내지 R²⁷⁶은 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, 이들 각 기의 구체에 및 치환기는 상기 R¹ 내지 R⁴에서 설명한 것과 같다. 또한, R⁵ 내지 R⁹⁸, R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶ 및 R²⁰⁷ 내지 R²⁷⁶의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R⁵ 내지 R⁹⁸, R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶ 및 R²⁰⁷ 내지 R²⁷⁶은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R⁵ 내지 R⁹⁸, R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶ 및 R²⁰⁷ 내지 R²⁷⁶ 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.

이 환상 구조로서는, 예컨대 사이클로알케인(예컨대, 사이클로프로페인, 사이클로뷰테인, 사이클로프로페인, 사이클로헥세인, 사이클로헵테인 등), 방향족 탄화수소환(예컨대, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 바이페닐, 터페닐, 플루오란텐 등) 및 헤테로환(예컨대, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 벤조싸이오펜, 옥사디아아졸린, 다이페닐안트라센, 인돌린, 카바졸, 피리딘, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 벤조퀴논, 피라졸린, 이미다졸리딘, 피페리딘 등)을 들 수 있다.

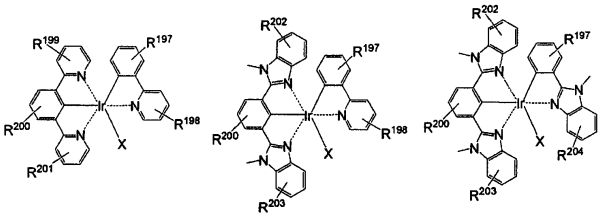
상기 화학식 I 및 II에 있어서, L-Z으로 형성되는 리간드가 하기 화학식 (31) 내지 (39) 중 어느 하나로 표시되는 화합물이면 바람직하다.



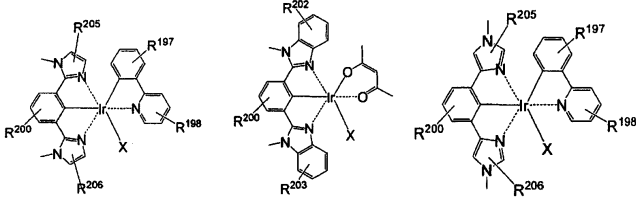
화학식 (31) 내지 (39)에 있어서, R⁹⁹ 내지 R¹⁵⁶은 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, 이들 각 기의 구체에 및 치환기는 상기 R¹ 내지 R⁴에서 설명한 것과 같다. 또한, R⁹⁹ 내지 R¹⁵⁶의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R⁹⁹ 내지 R¹⁵⁶은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R⁹⁹ 내지 R¹⁵⁶ 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.

이 환상 구조의 예는, 상기 R⁵ 내지 R⁹⁸, R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶ 및 R²⁰⁷ 내지 R²⁷⁶에서 설명한 것과 같다.

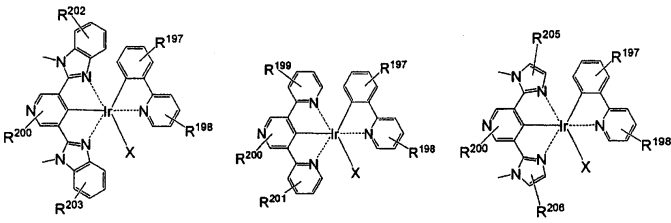
본 발명의 화학식 I로 표시되는 금속 착체 화합물은 하기 화학식 (I-1) 내지 (I-9) 및 (I-10) 내지 (I-15) 중 어느 하나로 표시되는 것이면 바람직하다.



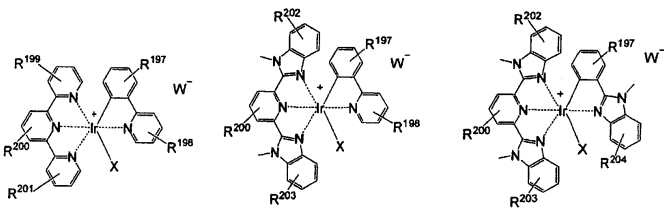
(I-1) (I-2) (I-3)



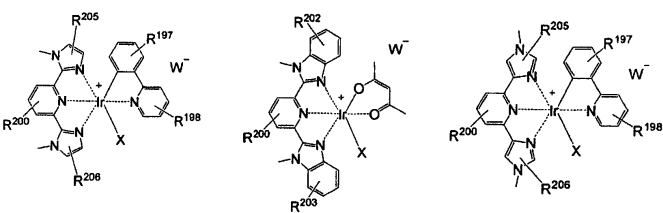
(I-4) (I-5) (I-6)



(I-7) (I-8) (I-9)



(I-10) (I-11) (I-12)



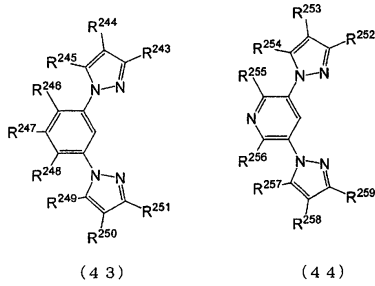
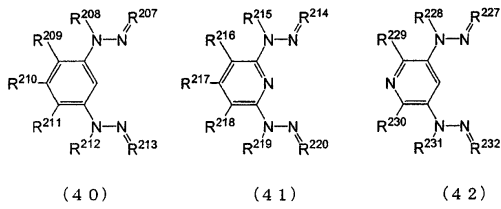
(I-13) (I-14) (I-15)

화학식 (I-1) 내지 (I-15)에 있어서, R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶은 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, 이들 각 기의 구체에 및 치환기는 상기 R¹ 내지 R⁴에서 설명한 것과 같다. 또한, R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶ 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.

이 환상 구조의 예는, 상기 R⁵ 내지 R⁹⁸ 및 R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶에서 설명한 것과 같다.

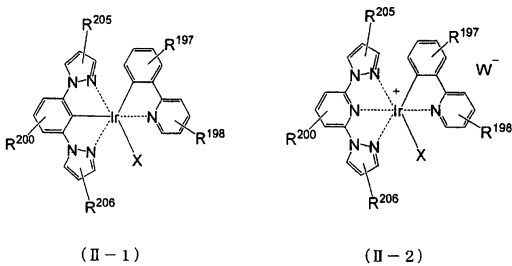
화학식 (I-11) 내지 (I-15)에 있어서, W⁻는, 주기율표 제13 내지 16족 중의 적어도 1종류의 금속원자를 포함하는 가수 -1의 음이온이며, 예컨대 PF₆⁻, ClO₄⁻, SbF₆⁻, OTf⁻, OTs⁻, BF₄⁻, BPh₄⁻, B(C₆F₅)₄⁻ 등을 들 수 있고, PF₆⁻가 바람직하다.

상기 화학식 (II)에 있어서, 상기 세자리 킬레이트 리간드가 하기 화학식 (40) 내지 (42) 및 (43) 및 (44) 중 어느 하나로 표시되는 화합물이면 바람직하다.



화학식 (40) 내지 (42) 및 (43) 및 (44)에 있어서, R²⁰⁷ 내지 R²²⁰, R²²⁷ 내지 R²³² 및 R²⁴³ 내지 R²⁵⁹는 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, 이들 각 기의 구체예 및 치환기는 상기 R¹ 내지 R⁴에서 설명한 것과 같다. 또한, R²⁰⁷ 내지 R²²⁰, R²²⁷ 내지 R²³² 및 R²⁴³ 내지 R²⁵⁹의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R²⁰⁷ 내지 R²²⁰, R²²⁷ 내지 R²³² 및 R²⁴³ 내지 R²⁵⁹는 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R²⁰⁷ 내지 R²²⁰, R²²⁷ 내지 R²³² 및 R²⁴³ 내지 R²⁵⁹ 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.

본 발명의 화학식 II로 표시되는 금속 착체 화합물은 하기 화학식 (II-1) 또는 (II-2)로 표시되는 것이면 바람직하다.

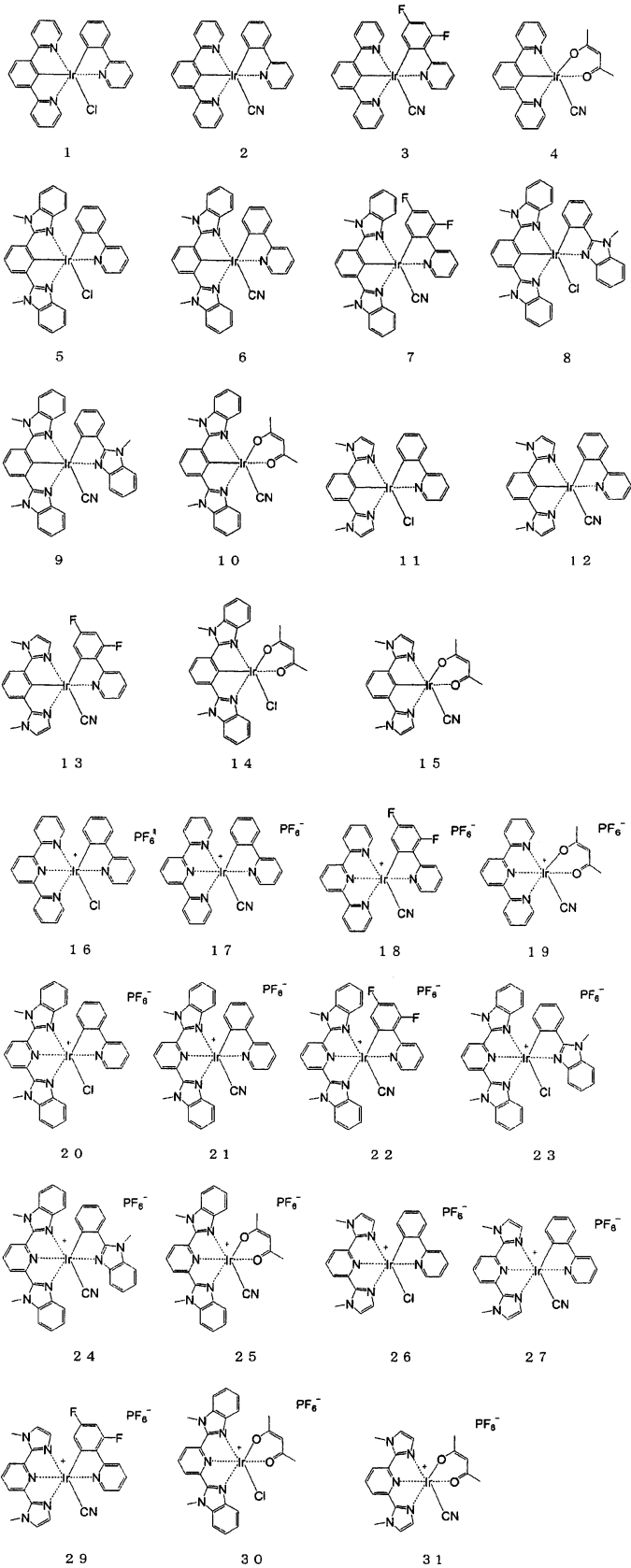


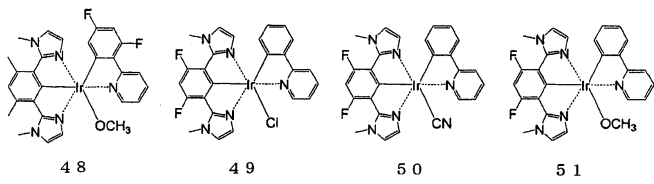
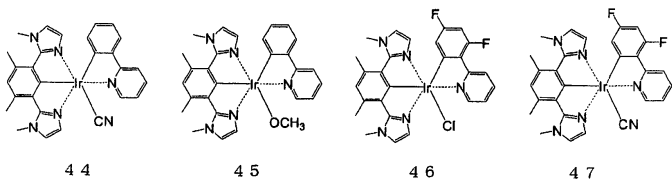
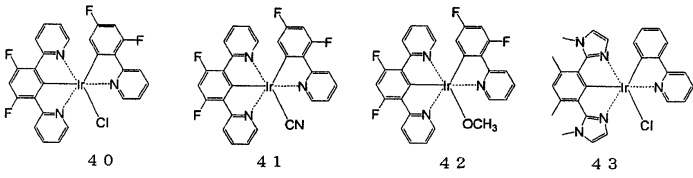
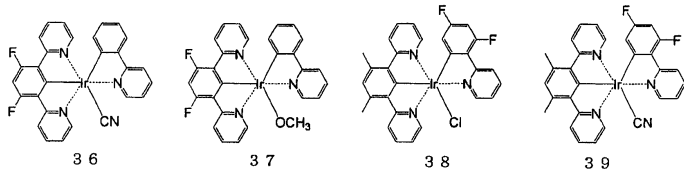
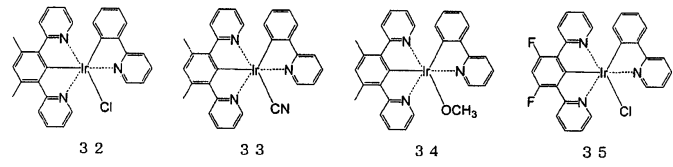
화학식 (II-1) 및 (II-2)에 있어서, R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶은 각각 독립적으로 상기 R¹ 내지 R⁴와 같고, 이들 각 기의 구체예 및 치환기는 상기 R¹ 내지 R⁴에서 설명한 것과 같다. 또한, R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶의 각각의 개수는 복수일 수도 있으며, 그 경우의 R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R¹⁹⁷ 내지 R²⁰⁶ 중 인접하는 것끼리 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.

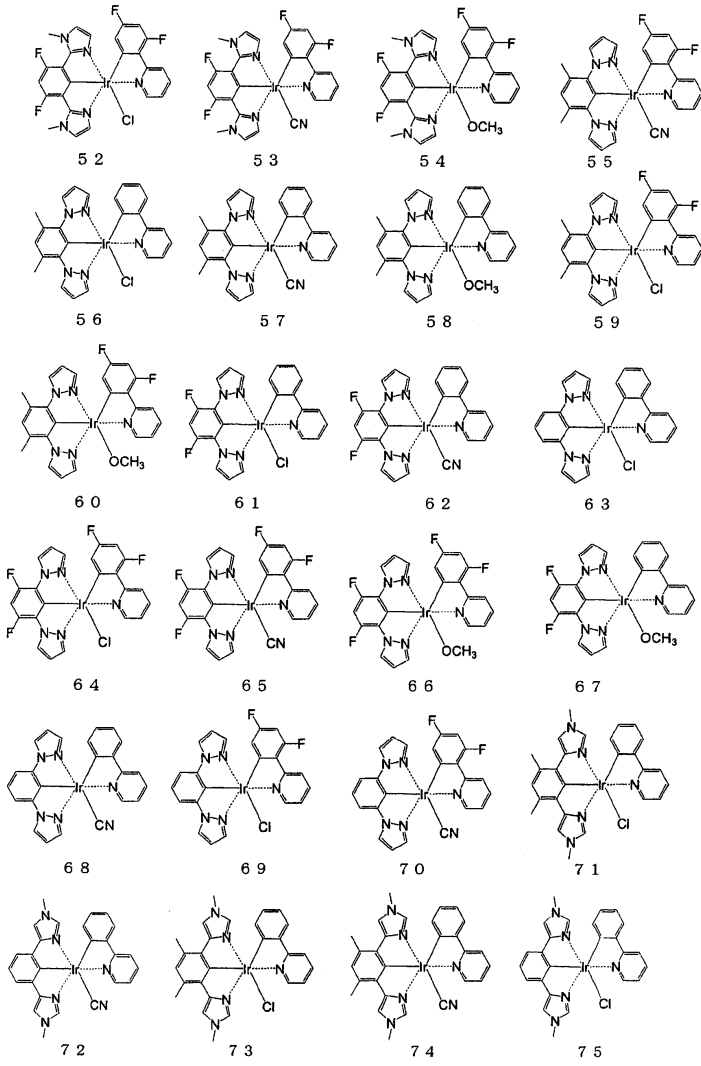
이 환상 구조의 예는, 상기 R⁵ 내지 R⁹⁸ 및 R¹⁵⁷ 내지 R¹⁹⁶에서 설명한 것과 같다.

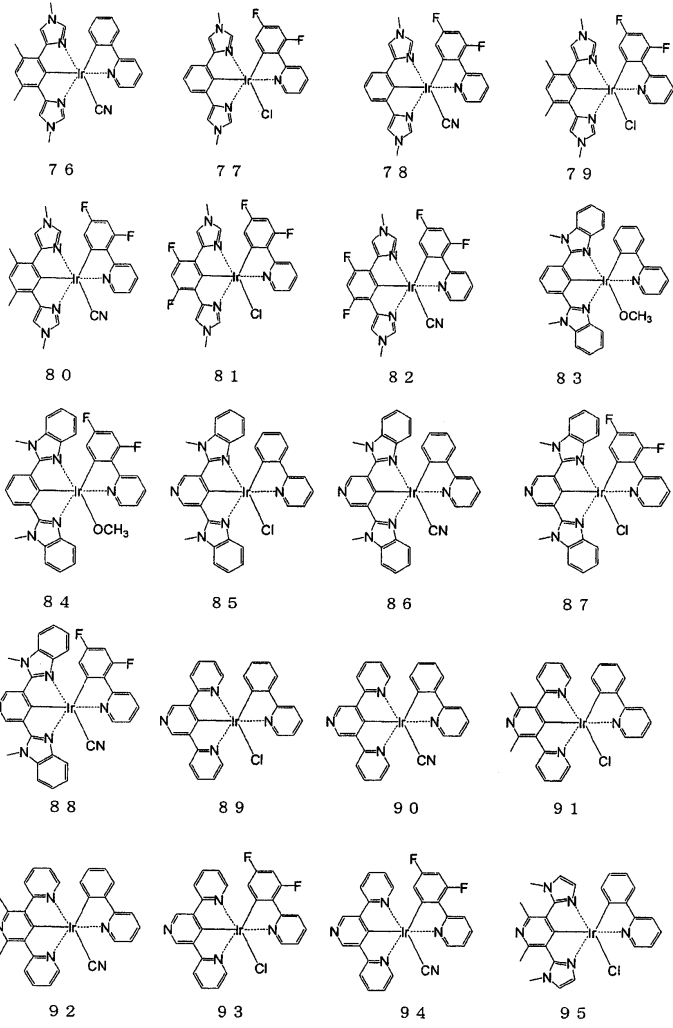
화학식 (II-2)에 있어서, W⁻는, 주기율표 제13 내지 16족 중의 적어도 1종류의 금속원자를 포함하는 가수(價數) -1의 음이온이며, 예컨대 PF₆⁻, ClO₄⁻, SbF₆⁻, OTf⁻, OTs⁻, BF₄⁻, BPh₄⁻, B(C₆F₅)₄⁻ 등을 들 수 있고, PF₆⁻가 바람직하다.

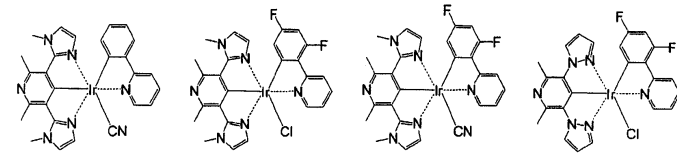
본 발명의 금속 착체 화합물의 구체예를 이하에 예시하지만, 이들 예시 화합물에 한정되는 것이 아니다.



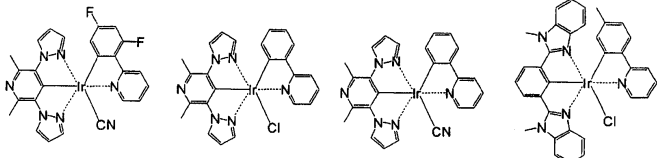




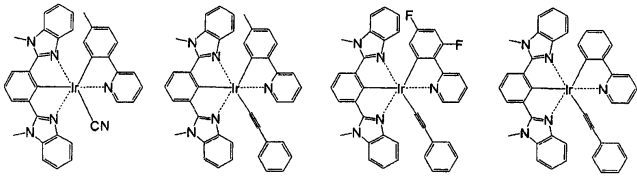




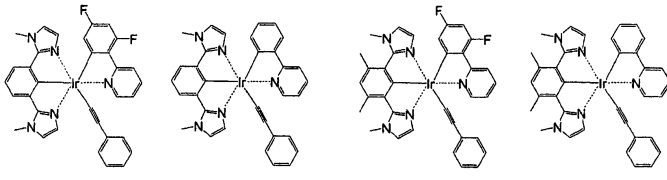
96 97 98 99



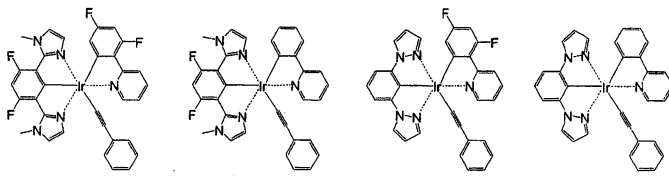
100 101 102 103



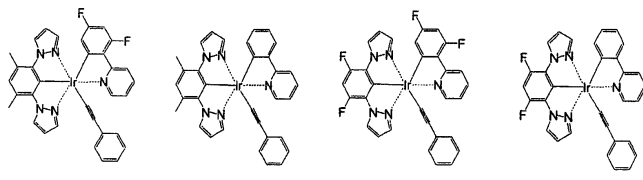
104 105 106 107



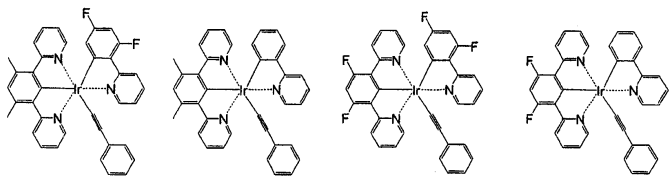
108 109 110 111



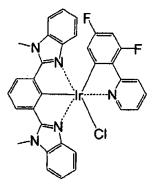
112 113 114 115



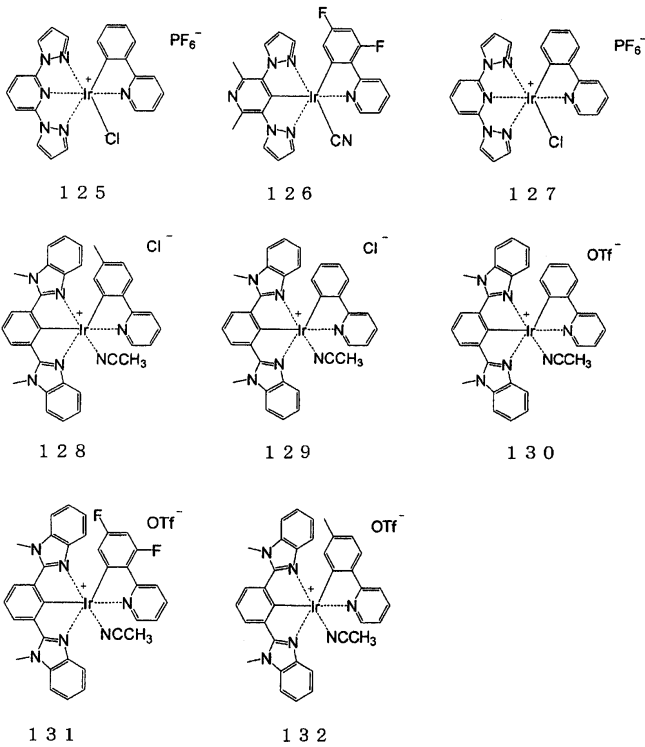
116 117 118 119



120 121 122 123



124



본 발명의 유기 EL 소자는, 양극과 음극으로 이루어진 한 쌍의 전극 사이에 적어도 발광층을 갖는 일층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 당해 유기 박막층의 적어도 1층이 본 발명의 금속 착체 화합물을 함유하고, 양 전극 사이에 전압을 인가함으로써 발광하는 것이다.

본 발명의 유기 EL 소자는, 상기 발광층이 본 발명의 금속 착체 화합물을 함유하면 바람직하고, 본 발명의 금속 착체 화합물을 발광층 전중량에 대하여 1 내지 30중량% 함유하면 바람직하다.

또한, 통상 상기 발광층은 진공 증착 또는 도포에 의해 박막화하지만, 도포 쪽이 제조 프로세스를 간략화할 수 있다는 점에서, 본 발명의 금속 착체 화합물을 함유하는 층이 도포에 의해 성막되어 이루어지면 바람직하다.

본 발명에 있어서의 유기 EL 소자의 소자 구조는 전극 사이에 유기층을 1층 또는 2층 이상 적층한 구조이며, 그 예로서는 (i) 양극, 발광층, 음극, (ii) 양극, 정공 주입·수송층, 발광층, 전자 주입·수송층, 음극, (iii) 양극, 정공 주입·수송층, 발광층, 음극, (iv) 양극, 발광층, 전자 주입·수송층, 음극 등의 구조를 들 수 있다.

본 발명에 있어서의 화합물은 상기의 어떤 유기층에 사용되더라도 좋고, 다른 정공 수송 재료, 발광 재료, 전자 수송 재료에 도핑시키는 것도 가능하다. 유기 EL 소자의 각 층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않지만, 증착법 외에, 본 발명의 발광 조성물을 용해하거나 또는 조성물을 형성하는 화합물을 각각 용해한 후, 이 용액을 이용하여 각종의 습식 방법에 의해 발광 매체 또는 발광층을 형성할 수 있다. 용액의 디핑법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등의 도포법, 잉크젯법 등에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 막 두께가 지나치게 얇으면 편광 등의 결함이 생기기 쉽고, 반대로 지나치게 두꺼우면 높은 인가 전압이 필요하게 되어 효율이 나빠지기 때문에, 통상은 수 nm로부터 1 μ m의 범위가 바람직하다.

발광층을 형성하는 발광 용액 조제시에 이용하는 용매예로서는, 다이클로로메테인, 디클로로에테인, 클로로폼, 사염화탄소, 테트라클로로에테인, 트라이클로로에테인, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 클로로톨루엔 등의 할로젠계 탄화수소계 용매나, 다이부틸 에터, 테트라하이드로퓨란, 디옥세인, 아니솔 등의 에터계 용매, 메탄올이나 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 에틸렌 글라이콜 등의 알코올계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸 벤젠, 헥세인, 옥테인, 데케인 등의 탄화수소계 용매, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 아세트산 아밀 등의 에스터계 용매 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 할로젠계 탄화수소계 용매나 탄화수소계 용매가 바람직하다. 또한, 이들 용매는 단독으로 사용할 수도 있고 복수 혼합하여 사용할 수도 있다. 한편, 사용가능한 용매는 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 화합물을 포함하는 발광 용액에는 도펀트를 미리 용해시켜 놓더라도 좋다.

본 발명에 사용되는 전자 주입·수송 재료는 특별히 한정되지 않고, 통상 전자 주입·수송 재료로서 사용되고 있는 화합물이면 무엇을 사용하여도 좋다. 예컨대, 2-(4-바이페닐일)-5-(4-t-뷰틸페닐)-1,3,4-옥사다리아졸, 비스{2-(4-t-뷰틸페닐)-1,3,4-옥사다리아졸}-m-페닐렌 등의 옥사다리아졸 유도체, 트리아아졸 유도체, 퀴놀린유계의 금속 착체를 들 수 있다. 또한 전자 주입·수송층을 구성하는 무기 화합물로서, 절연체 또는 반도체를 사용하는 것이 바람직하다.

전자 주입·수송층이 절연체나 반도체로 구성되어 있으면, 전류의 누출을 유효하게 방지하여 전자 주입성을 향상시킬 수 있다. 이러한 절연체로서는, 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토류 금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토류 금속의 할로젠화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입·수송층이 이들 알칼리 금속 칼코게나이드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

구체적으로, 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는, 예컨대 Li_2O , Na_2S 및 Na_2Se 를 들 수 있고, 바람직한 알칼리 토류 금속 칼코게나이드로서는, 예컨대 CaO , BaO , SrO , BeO , BaS 및 CaSe 를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로젠화물로서는, 예컨대 LiF , NaF , KF , LiCl , KCl 및 NaCl 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토류 금속의 할로젠화물로서는, 예컨대 CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , MgF_2 및 BeF_2 등의 불화물이나, 불화물 이외의 할로젠화물을 들 수 있다.

또한, 전자 주입·수송층을 구성하는 반도체로서는, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn 중 적어도 하나의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 또한, 전자 주입·수송층을 구성하는 무기 화합물이 미결정 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이들 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에 다크 스폿 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있다. 한편, 이러한 무기 화합물로서는, 상술한 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토류 금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토류 금속의 할로젠화물 등을 들 수 있다.

또한, 전자 주입·수송층은 일함수가 2.9eV 이하인 환원성 도펀트를 함유하고 있을 수도 있다. 여기서 환원성 도펀트란, 전자 수송성 화합물을 환원시킬 수 있는 물질로 정의된다. 따라서, 일정한 환원성을 갖는 것이라면 다양한 것이 사용되고, 예컨대 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로젠화물, 알칼리 토류 금속의 산화물, 알칼리 토류 금속의 할로젠화물, 희토류 금속의 산화물 또는 희토류 금속의 할로젠화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토류 금속의 유기 착체, 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 적합하게 사용할 수 있다.

또한, 보다 구체적으로, 바람직한 환원성 도펀트로서는, Na(일함수: 2.36eV), K(일함수: 2.28eV), Rb(일함수: 2.16eV) 및 Cs(일함수: 1.95eV)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속이나, Ca(일함수: 2.9eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5eV) 및 Ba(일함수: 2.52eV)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 토류 금속을 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 중 보다 바람직한 환원성 도펀트는, K, Rb 및 Cs로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속이고, 더 바람직하게는 Rb 및 Cs이고, 가장 바람직하게는 Cs이다. 이들 알칼리 금속은 특히 환원 능력이 높아, 전자 주입역에의 비교적 소량의 첨가에 의해 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 기대된다.

또한, 일함수가 2.9eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, 특히 Cs를 포함한 조합, 예컨대 Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb, Cs와 Na와 K의 조합인 것이 바람직하다. Cs를 조합시켜 포함함으로써 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있고, 전자 주입역에의 첨가에 의해 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 기대된다.

유기 EL 소자의 양극은 정공을 정공 주입·수송층 및/또는 발광층에 주입하는 역할을 하는 것이고, 4.5eV 이상의 일함수를 갖는 것이 효과적이다. 본 발명에 사용되는 양극 재료의 구체예로서는, 산화 인듐 주석 합금(ITO), 산화 주석(NESA), 금, 은, 백금, 구리 등을 적용할 수 있다. 또한, 음극으로서, 전자 주입·수송층 및/또는 발광층에 전자를 주입할 목적으로, 일함수가 작은 재료가 바람직하다.

또한, 유기 EL 소자에 있어서는, 양극 상에 정공 주입(수송)층을 이용하더라도 좋다. 정공 주입·수송층의 예로서는, 예컨대 일본 특허공개 제1988-295695호 공보, 일본 특허공개 제1991-191694호 공보 등에 기재되어 있는, 통상 유기 EL 소자

에 사용되고 있는 각종 유기 화합물 및 폴리머를 이용할 수 있다. 예컨대, 방향족 제3급 아민, 하이dra존 유도체, 카바졸 유도체, 트리아아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 또는 폴리바이닐카바졸, 폴리에틸렌다이옥시싸이오펜·폴리설폰산 (PEDOT·PSS) 등을 들 수 있다.

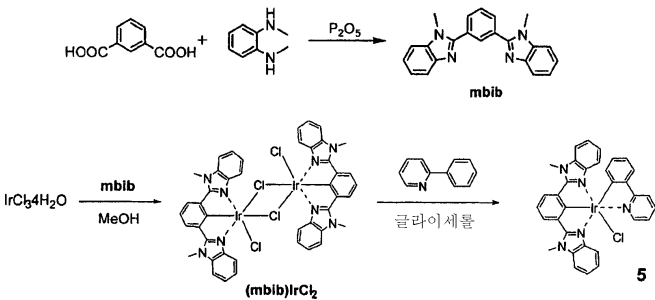
유기 EL 소자의 음극 재료는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 인듐, 알루미늄, 마그네슘, 마그네슘-인듐 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 알루미늄-리튬 합금, 알루미늄-스칸듐-리튬 합금, 마그네슘-은 합금 등을 사용할 수 있다.

실시예

다음으로, 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 이들 실시예로 한정되는 것이 아니다.

합성 실시예 1(금속 착체 화합물 5의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 5를 합성했다.



(1) mbib의 합성

아이소프탈산 18mmol(3.0g)과 N-메틸-1,2-페닐렌디아민 36mmol(4.4g)을 500ml 가지형 플라스크에 넣고, 폴리인산 75ml를 가했다. 100℃에서 15시간 반응시킨 후, 추가로 200℃에서 4시간 가열했다. 방치 냉각 후, 순수 600ml 중에 반응 용액을 가하고, 5M의 NaOH 수용액으로 pH7이 될 때까지 중화를 행한 후, 석출된 자색 고체를 여과에 의해 모아 순수로 잘 세정했다. 얻어진 고체를 메탄올로 재결정하여 목적물 mbib를 3.3g(수율 54%) 얻었다.

(2) (mbib)IrCl₂의 합성

100ml 가지형 플라스크에 염화이리듐 0.27mmol(0.1g), mbib 0.54mmol(0.18g), 메탄올 15ml를 넣고, 질소 기류 하에서 5시간 가열 환류했다. 방치 냉각 후, 침전물을 여과에 의해 회수하여, 메탄올, 에터에 의해 세정 후 건조하여 황색 분말을 얻었다. MALDI-MS(매트릭스 지원 이온화-비행시간형 질량 분석 장치)로 동정하여 목적물임을 확인했다.

(3) 금속 착체 화합물 5의 합성

100ml 가지형 플라스크에 (mbib)IrCl₂ 0.084mmol(0.1g), 2-페닐 피리딘 0.168mmol(0.026g), 글라이세린 10ml를 넣고, 질소 기류 하에서 마이크로파 조사를 6분간 행했다. 방치 냉각 후, 순수를 50ml 가하고, 여과에 의해 침전을 회수했다. 이어서 헥세인, 에터에 의해 세정 후, 염화메틸렌에 용해시키고 감압 농축 후에 헥세인을 확산시켜 금속 착체 화합물 5의 등색 분말을 3mg(수율 23%) 얻었다. 얻어진 화합물에 대하여 FD-MS(필드 디스플레이스션 매스 스펙트럼) 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. FD-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: IrC₃₃H₂₅ClN₅에 대한 산출치=719, 실측치, m/z=719(100)

또한, 얻어진 화합물 5의 발광 스펙트럼을 측정할 바, λ_{max}=552nm(여기 파장 400nm)이었다(도 1 참조).

합성 실시예 2(금속 착체 화합물 6의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 6을 합성했다.



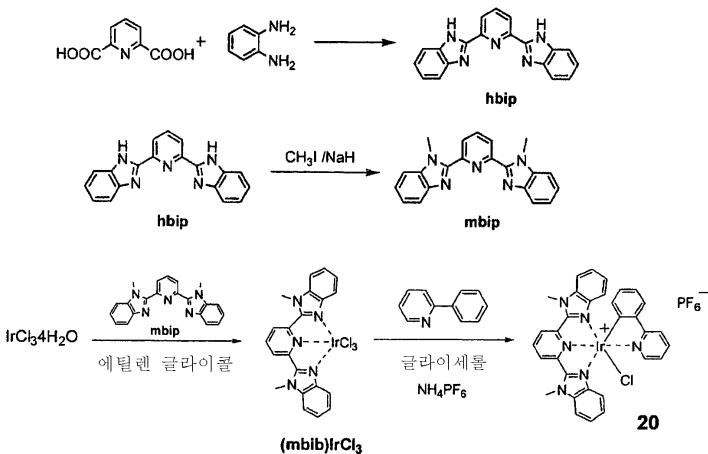
100ml 가지형 플라스크에 합성 실시예 1에서 얻어진 금속 착체 화합물 5를 0.07mmol(0.05g)과, 시안화칼륨 0.14mmol (9.2mg), 에틸렌 글라이콜 10ml를 넣고, 질소 기류 하에서 마이크로파 조사를 5분간 행했다. 방치 냉각 후, 순수를 50ml 가하고, 여과에 의해 침전을 회수했다. 이어서 물, 에터에 의해 세정 후, 아세토나이트릴에 용해시키고 감압 농축 후에 에터를 확산시켜 금속 착체 목적물 6의 황색 분말을 0.03g(수율 61%) 얻었다. 얻어진 화합물에 대하여 FD-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. FD-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $\text{IrC}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_6$ 에 대한 산출치=709, 실측치, $m/z=710(100)$

또한, 얻어진 화합물 6의 발광 스펙트럼을 측정 한 바, $\lambda_{\text{max}}=525\text{nm}$ (여기 파장 400nm)이었다(도 2 참조).

합성 실시예 3(금속 착체 화합물 20의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 20을 합성했다.



(1) hbip의 합성

잘 분쇄한 고체의 다이피콜린산 24mmol(4.0g)과 o-페닐렌디아민 48mmol(5.2g)을 폴리인산 40ml 중에 넣고, 180°C에서 15시간 가열 교반했다. 방치 냉각 후, 얻어진 균일한 반응 용액을 순수 500ml에 부으면 침전이 생성되었다. 그대로 추가로 30분간 교반했다. 용액의 pH를 수산화나트륨 수용액으로 중화하고, 침전을 여과하고 건조했다. 건조 후, 메탄올로부터 재결정하여 백색 결정을 6.6g(수율 88%) 얻었다.

(2) mbip(2,6-비스(N-메틸-2-벤즈이미다졸일)피리딘)의 합성

질소 기류 하에서 100ml 3구 플라스크에 수소화나트륨 12.8mmol(30% 유동 파라핀 함유 438mg)을 넣고, n-펜테인을 10ml 가하여 실온에서 15분 교반했다. 이어서 n-펜테인을 제거하고, 다시 n-펜테인을 가하여 교반했다. 이 작업을 총 4회 반복함으로써 유동 파라핀을 제거했다. 그 후, 정제된 수소화나트륨을 플라스크 중에서 진공 건조했다. 그 후, N,N-다이메틸폼아마이드 10ml, hbip 3.2mmol(1.0g)을 가하여 358°C에서 1시간 교반했다. 추가로 요오드화메틸 9.6mmol(1.36g)을 가하여 40°C에서 3시간 교반했다. 방치 냉각 후, 순수 50ml를 가하고, 생성되는 침전을 모아 여과 건조하여 목적물을 0.87g(수율 81%) 얻었다.

(3) (mbip)IrCl₃의 합성

100ml 가지형 플라스크에 염화이리듐 0.27mmol(0.1g), mbip 0.27mmol, 에틸렌 글라이콜 20ml를 넣고, 질소 기류 하에 100°C에서 3시간 가열 교반했다. 방치 냉각 후, 에탄올 40ml를 가하고, 침전된 목적물을 원심분리하고, 여과에 의해 회수했다. 추가로 클로로폼, 에터에 의해 세정 후 건조하여 목적물을 0.1g 얻었다(수율 59%).

(4) 금속 착체 화합물 20의 합성

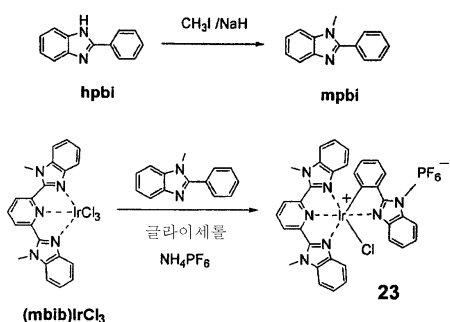
(mbip)IrCl₃ 30.156mmol(0.1g), 2-페닐 피리딘 0.234mmol(0.036g), 글라이세린 15ml를 100ml 가지형 플라스크에 넣고, 650W 마이크로파 조사 장치(시코쿠 계측사(Shikoku Instrumentation Co., Ltd.)제 ZMW-007형)에 의해 마이크로파를 단속적으로 3분간 5회로 나눠 조사하고 가열 교반했다. 실온까지 방치 냉각 후, 헥사플루오로인산 암모늄 수용액을 가하였다. 그 후, 원심분리 조작에 의해 상청액을 제거하고, 여과에 의해 침전을 모아, 헥세인, 다이에틸에터로 세정 후 건조했다. 또한 얻어진 착체를 아세트나이트릴 30ml에 용해시켜, 셀라이트 여과 후, 용액을 감압 농축하고, 다이에틸 에터를 이용하여 재결정을 행하여 금속 착체 화합물 20을 적색 결정으로서 0.08g(수율 61%) 얻었다. 얻어진 화합물에 대하여 FD-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. FD-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: IrC₃₂H₂₅ClF₆N₆P에 대한 산출치=866, 실측치, m/z=866(100)

또한, 얻어진 화합물 20의 발광 스펙트럼을 측정 한 바, λ_{max}=610nm(여기 파장 400nm)이었다(도 3 참조).

합성 실시예 4(금속 착체 화합물 23의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 23을 합성했다.



(1) mpbi 리간드의 합성

질소 기류 하에서 100ml 3구 플라스크에 수소화나트륨 12.8mmol(30% 유동 파라핀 함유 438mg)을 넣고, n-펜테인을 10ml 가하여 실온에서 15분 교반했다. 이어서 n-펜테인을 제거하고, 다시 n-펜테인을 가하여 교반했다. 이 작업을 총 4회 반복함으로써 유동 파라핀을 제거했다. 그 후, 정제된 수소화나트륨을 플라스크 중에서 진공 건조했다. 그 후, N,N-다이메틸폴리아마이드 15ml, hpbi 7.7mmol(1.5g)을 가하여 35°C에서 1시간 교반하고, 요오드화메틸 9.6mmol(1.36g)을 가하여 40°C에서 3시간 교반했다. 방치 냉각 후, 용매를 감압 제거하고, 순수를 가하여 교반했다. 추가로 염화메틸렌을 가하여 분액 추출했다. 유기층을 모아, 황산나트륨에 의해 탈수 후, 용매를 감압 농축하고 n-헥세인을 가하여 생긴 백색 침전을 여과하여 목적물을 0.99g(수율 62%) 얻었다.

(2) 금속 착체 화합물 23의 합성

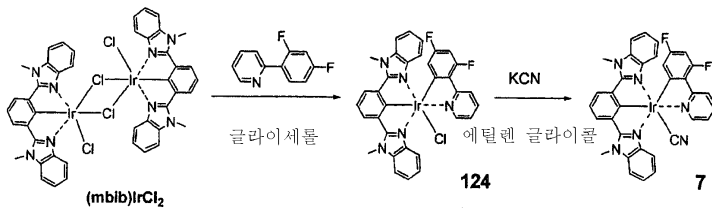
합성 실시예 3의 (4)에 있어서, 2-페닐 피리딘 대신에 mpbi를 이용한 것 이외에는 마찬가지로 반응을 행하여 적색 착체로서 0.1g 얻었다(수율 41%). 얻어진 화합물에 대하여 FD-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. FD-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: IrC₃₅H₂₈F₆N₇P에 대한 산출치=919, 실측치, m/z=919(100)

또한, 얻어진 금속 착체 화합물 23의 발광 스펙트럼을 측정 한 바, λ_{max}=614nm(여기 파장 400nm)이었다(도 4 참조).

합성 실시예 5(금속 착체 화합물 124의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 124를 합성했다.



(mbib)IrCl₂는 합성 실시예 1에 기재된 방법으로 합성했다. 100ml 가지형 플라스크에 (mbib)IrCl₂ 0.084mmol(0.1g), 2-(2',4'-다이플루오로페닐)피리딘 0.17mmol(0.033g), 글라이세린 10ml를 넣고, 질소 기류 하에서 마이크로파 조사를 8분간 행했다. 방치 냉각 후, 순수를 50ml 가하고, 여과에 의해 침전을 회수하여, 헥세인, 에터에 의해 세정 후, 염화메틸렌에 용해시키고, 감압 농축 후에 에터를 확산시켜 목적물 124의 등색 결정을 0.04g 얻었다(수율 32%). 얻어진 화합물에 대하여 FD-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. FD-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: IrC₃₃H₂₃ClF₂N₅에 대한 산출치=755, 실측치, m/z=755(100)

금속 착체 화합물 124의 발광 스펙트럼을 측정한 바, λ_{max}=540nm(여기 과장 400nm)이었다(도 5 참조).

합성 실시예 6(금속 착체 화합물7의 합성)

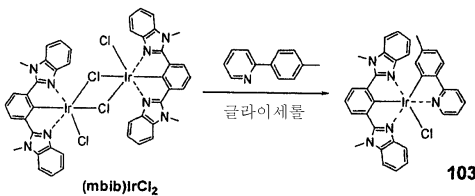
합성 실시예 5의 반응 경로에 기재한 바와 같이, 100ml 가지형 플라스크에 금속 착체 화합물 124를 0.07mmol(0.053g)과, 시안화칼륨 0.14mmol(9.2mg), 에틸렌 글라이콜 10ml를 넣고, 질소 기류 하에서 마이크로파 조사를 5분간 행했다. 방치 냉각 후, 순수를 50ml 가하고, 여과에 의해 침전을 회수했다. 이어서 물, 에터에 의해 세정 후, 염화메틸렌에 용해시키고 감압 농축 후에 에터를 확산시켜 목적물 7의 황색 분말을 0.037g(수율 72%) 얻었다. 얻어진 화합물에 대하여 MALDI-MS(레이저 탈리 이온화 매스 스펙트럼) 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. MALDI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

MALDI-MS: IrC₃₄H₂₃N₆F₂에 대한 산출치=746, 실측치, m/z=746(100)

금속 착체 화합물 7의 발광 스펙트럼을 측정한 바, λ_{max}=517nm(여기 과장 400nm)이었다(도 6 참조).

합성 실시예 7(금속 착체 화합물 103의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 103을 합성했다.



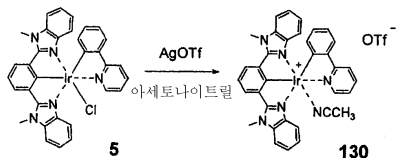
(mbib)IrCl₂는 합성 실시예 1에 기재된 방법으로 합성했다. 100ml 가지형 플라스크에 (mbib)IrCl₂ 0.084mmol(0.1g), 2-(4'-메틸페닐)피리딘 0.17mmol(0.029g), 글라이세린 10ml를 넣고, 질소 기류 하에서 마이크로파 조사를 6분간 행했다. 방치 냉각 후, 순수를 50ml 가하고, 여과에 의해 침전을 회수하여, 헥세인, 에터에 의해 세정 후, 염화메틸렌에 용해시키고, 감압 농축 후에 에터를 확산시켜 목적물 103의 등색 결정을 0.039g 얻었다(수율 32%). 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS(이온화 스프레이 매스 스펙트럼) 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

ESI-MS: IrC₃₄H₂₇ClN₅에 대한 산출치=733, 실측치, m/z=733(100)

금속 착체 화합물 103의 발광 스펙트럼을 측정할 때, $\lambda_{max}=556\text{nm}$ (여기 과장 400nm)이었다(도 7 참조).

합성 실시예 8(금속 착체 화합물 130의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 130을 합성했다.



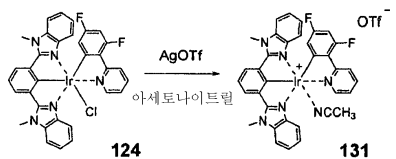
100ml 가지형 플라스크에 금속 착체 화합물 5를 0.07mmol(0.05g)과, 트라이플루오로메틸설포산은 0.14mmol(0.036g), 아세토나이트릴 20ml를 넣고, 질소 기류 하에서 3시간 가열 환류했다. 방치 냉각 후, 반응 용액을 셀라이트를 이용하여 여과하고, 용액을 감압 농축한 후에 에터를 확산시켜 목적물 130의 황색 분말을 0.046g(수율 92%) 얻었다. 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

ESI-MS: $\text{IrC}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_6$ 에 대한 산출치=725, 실측치, $m/z=725(100)$

금속 착체 화합물 130의 발광 스펙트럼을 측정할 때, $\lambda_{max}=513\text{nm}$ (여기 과장 400nm)이었다.

합성 실시예 9(금속 착체 화합물 131의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 131을 합성했다.



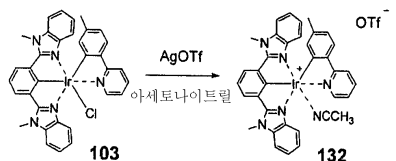
100ml 가지형 플라스크에 금속 착체 화합물 124를 0.07mmol(0.053g)과, 트라이플루오로메틸설포산은 0.14mmol (0.036g), 아세토나이트릴 20ml를 넣고, 질소 기류 하에서 3시간 가열 환류했다. 방치 냉각 후, 반응 용액을 셀라이트를 이용하여 여과하고, 용액을 감압 농축한 후에 에터를 확산시켜 목적물 131의 황색 분말을 0.050g(수율 95%) 얻었다. 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

ESI-MS: $\text{IrC}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{F}_2$ 에 대한 산출치=761, 실측치, $m/z=761(100)$

금속 착체 화합물 131의 발광 스펙트럼을 측정할 때, $\lambda_{max}=502\text{nm}$ (여기 과장 400nm)이었다.

합성 실시예 10(금속 착체 화합물 132의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 132를 합성했다.



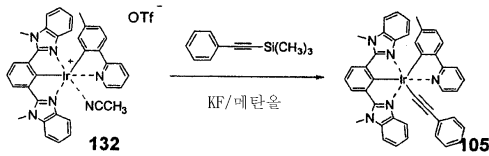
100ml 가지형 플라스크에 금속 착체 화합물 103을 0.07mmol(0.051g)과, 트라이플루오로메틸설포산은 0.14mmol (0.036g), 아세토나이트릴 20ml를 넣고, 질소 기류 하에서 3시간 가열 환류했다. 방치 냉각 후, 반응 용액을 셀라이트를 이용하여 여과하고, 용액을 감압 농축한 후에 에터를 확산시켜 목적물 132의 황색 분말을 0.046g(수율 88%) 얻었다. 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

ESI-MS: $\text{IrC}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_6$ 에 대한 산출치=739, 실측치, $m/z=739(100)$

금속 착체 화합물 132의 발광 스펙트럼을 측정한 바, $\lambda_{\text{max}}=512\text{nm}$ (여기 과장 400nm)이었다.

합성 실시예 11(금속 착체 화합물 105의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 105를 합성했다.



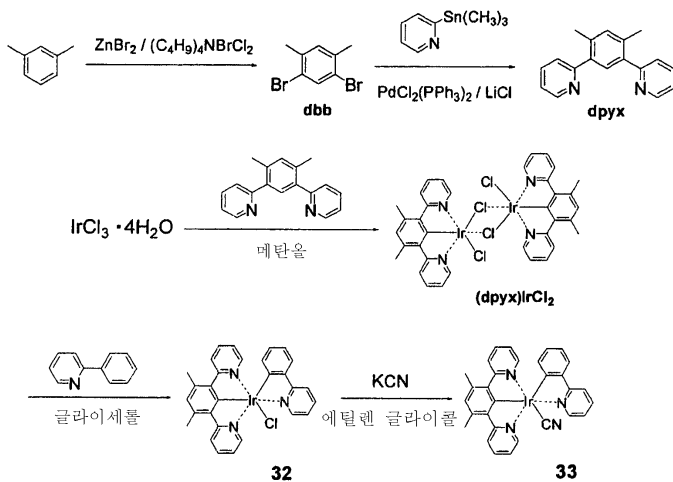
100ml 가지형 플라스크에 불화칼륨 0.339mmol(0.02g), 1-트라이메틸실일-2-페닐아세틸렌 0.113mmol(0.02g), 메탄올 10ml를 넣고, 질소 기류 하에 실온에서 30분 교반했다. 이어서, 금속 착체 화합물 132를 0.056mmol(0.05g) 가하여, 2시간 가열 환류했다. 방치 냉각 후, 생긴 침전물을 여과에 의해 회수하여, 메탄올, 에터에 의해 세정 후, 염화메틸렌에 용해시키고, 에터를 확산시킴으로써 목적물 105의 등색 분말을 0.024g(수율 54%) 얻었다. 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

ESI-MS: $\text{IrC}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_5$ 에 대한 산출치=799, 실측치, $m/z=799(100)$

금속 착체 화합물 105의 발광 스펙트럼을 측정한 바, $\lambda_{\text{max}}=563\text{nm}$ (여기 과장 400nm)이었다(도 8 참조).

합성 실시예 12(금속 착체 화합물 32의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 32를 합성했다.



(1) dbb의 합성

200ml 가지형 플라스크에 m-자일렌 7.5mmol(0.795g), 브롬화아연 33.6mmol(7.56g), 나이트로메테인 60ml를 넣어, 실온에서 교반하고, 그 속에 테트라 n-뷰틸암모늄 다이클로로브롬에이트 15.8mmol(6.19g)을 소량씩 수회로 나눠 가했다. 실온에서 44시간 교반 후, 아황산나트륨 수용액을 가하고, 에터에 의해 추출했다. 유기층을 감압 제거하여 황색 고체를 얻었다. 헥세인을 가하여 약 85°C로 가열하고, 여과했다. 여액을 감압 제거하여 목적물 dbb를 백색 고체로서 0.945g(수율 48%) 얻었다.

(2) dpyx의 합성

200ml 가지형 플라스크에 dbb 5.11mmol(1.35g), (2-피리딜)트라이메틸 주석 15.3mmol(3.71g), Pd(PPh₃)₂Cl₂ 0.408mmol(0.286g), 염화리튬 51.1mmol(2.17g) 및 용매 톨루엔 20ml를 넣어, 3일간 환류했다. 방치 냉각 후, 포화 불소 화칼륨 수용액을 가하여, 30분 교반했다. 여과 후, 여액에 염화메틸렌과 5% 탄산수소나트륨 수용액을 가하여 추출했다. 유기층에 황산나트륨을 가하여 탈수한 후, 유기층을 감압 제거하고, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥세인:에터=4:1)에 의해 정제했다. 추가로 열 헥세인으로 재결정을 행하여 dpyx의 백색 결정을 0.31g(수율 33%) 얻었다. m.p.: 89 내지 90°C

(3) (dpyx)IrCl₂의 합성

100ml 가지형 플라스크에 염화이리듐 0.92mmol(0.342g), dpyx 0.92mmol(0.24g), 메탄올 20ml를 넣고, 질소 기류 하에서 1일 환류했다. 방치 냉각 후, 여과, 건조하여 목적물인 황색 결정을 0.18g 얻었다(수율 37%).

(4) 금속 착체 화합물 32의 합성

(dpyx)IrCl₂ 0.096mmol(0.1g), 2-페닐 피리딘 0.234mmol(0.036g), 글라이세린 20ml를 100ml 가지형 플라스크에 넣고, 650W 마이크로파 조사 장치(시코쿠 계측사제 ZMW-007형)에 의해 마이크로파 조사를 10분 행하고, 가열 환류했다. 실온까지 방치 냉각 후, 순수 50ml를 가하고, 생긴 침전을 여과에 의해 회수하여, 헥세인, 디에틸에터에 의해 세정 후, 염화메틸렌에 의해 정제를 행하여 금속 착체 화합물 32의 황색 결정 0.064g을 얻었다(수율 52%). 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

ESI-MS: IrC₂₉H₂₃ClN₃에 대한 산출치=641, 실측치, m/z=641(100)

¹H-NMR(CD₃CN): δ 9.84(d, 1H), 8.07(d, 1H), 7.99(d, 2H), 7.96(t, 1H), 7.52-7.57(m, 6H), 6.84(s, 1H), 6.76(t, 2H), 6.55(t, 1H), 6.34(t, 1H), 5.70(d, 1H), 2.72(s, 6H)

금속 착체 화합물 32의 발광 스펙트럼을 측정할 때, λ_{max}=504nm(여기 파장 400nm)이었다(도 9 참조).

합성 실시예 13(금속 착체 화합물 33의 합성)

100ml 가지형 플라스크에 금속 착체 32를 0.078mmol(0.05g), 시안화칼륨을 0.156mmol(0.01g), 에틸렌 글라이콜을 10ml 넣고, 질소 기류 하에서 마이크로파 조사를 2.5분 행하고, 가열 환류했다. 실온까지 방치 냉각 후, 순수 50ml를 가하고, 생긴 침전을 여과에 의해 회수하여, 헥세인, 디에틸에터에 의해 세정 후, 염화메틸렌 및 헥세인에 의해 재결정을 행하여 금속 착체 화합물 33의 등색 결정을 0.032g 얻었다(수율 65%). 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

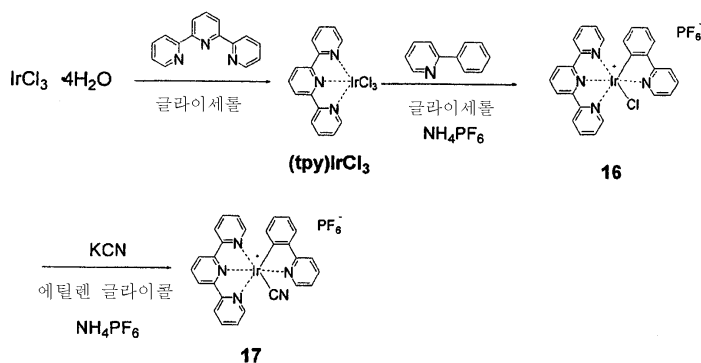
ESI-MS: IrC₃₀H₂₃N₄에 대한 산출치=631, 실측치, m/z=631(100)

¹H-NMR(CD₃CN): δ 9.79(d, 1H), 8.14(d, 1H), 8.10((d, 2H), 8.05(t, 1H), 7.72(d, 2H), 7.65(dt, 3H), 7.56(t, 1H), 6.96(s, 1H), 6.82(t, 2H), 6.68(t, 1H), 6.46(t, 1H), 5.75(d, 1H), 2.80(s, 6H)

금속 착체 화합물 33의 발광 스펙트럼을 측정할 때, λ_{max}=484nm(여기 파장 400nm)이었다(도 10 참조).

합성 실시예 14(금속 착체 화합물 16의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 16을 합성했다.



(1) $(\text{tpy})\text{IrCl}_3$ 의 합성

100ml 가지형 플라스크에 염화이리듐 0.27mmol(0.1g), 2,2',6',6"-터피리딘 0.27mmol(0.06g), 에틸렌 글라이콜 20ml를 넣고, 질소 기류 하에 100℃에서 3시간 가열 교반했다. 방치 냉각 후, 에탄올 40ml를 가하고, 침전물을 원심분리, 여과에 의해 회수했다. 클로로폼, 에터에 의해 세정 후 건조하여 목적물 0.12g을 얻었다(수율 82%).

(2) 금속 착체 화합물 16의 합성

100ml 가지형 플라스크에 착체 $(\text{tpy})\text{IrCl}_3$ 를 0.38mmol(0.20g), 2-페닐 피리딘을 0.46mmol(0.07g), 글라이세린을 20ml 넣고, 질소 기류 하에서 마이크로파 조사를 12분간 행하고, 가열 환류했다. 방치 냉각 후, 헥사플루오로인산 암모늄 수용액을 가하고, 생긴 침전물을 여과하여, 헥세인으로 세정했다. 얻어진 결정을 아세트나이트릴/에터에 의해 재결정하여 금속 착체 화합물 16의 황색 결정 0.245g을 얻었다(수율 84%). 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

ESI-MS: $\text{IrC}_{26}\text{H}_{19}\text{ClF}_6\text{N}_4\text{P}$ 에 대한 산출치=760, 실측치, $m/z=760(100)$

금속 착체 화합물 16의 발광 스펙트럼을 측정한 바, $\lambda_{\text{max}}=545\text{nm}$ (여기 파장 400nm)이었다(도 11 참조).

합성 실시예 15(금속 착체 화합물 17의 합성)

합성 실시예 14의 반응 경로에 기재한 바와 같이, 100ml 가지형 플라스크에 금속 착체 화합물 16을 0.13mmol(0.10g), 시안화칼륨을 0.263mmol(0.017g), 에틸렌 글라이콜을 10ml 넣고, 질소 기류 하에서 마이크로파 조사를 3분간 행하고, 가열 환류했다. 방치 냉각 후, 헥사플루오로인산 암모늄 수용액을 가하고, 생긴 침전물을 여과하고, 헥세인으로 세정했다. 얻어진 결정을 아세트나이트릴/에터에 의해 재결정하여 금속 착체 화합물 17의 등색 결정 0.055g을 얻었다(수율 56%). 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

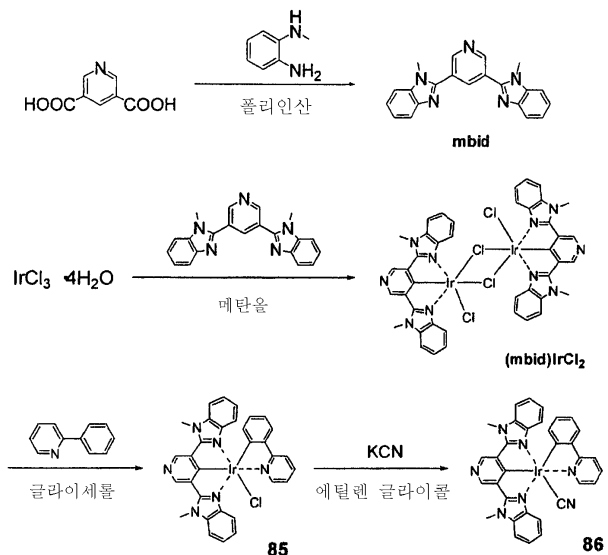
ESI-MS: $\text{IrC}_{27}\text{H}_{49}\text{F}_6\text{N}_4\text{P}$ 에 대한 산출치=751, 실측치, $m/z=751(100)$

또한, FT-IR(프리에 변환 적외 분광) 측정에 의하면 2212cm^{-1} 에 특징적인 흡수가 보여, 목적 화합물 중에서 사이아노기의 존재를 확인했다.

금속 착체 화합물 17의 발광 스펙트럼을 측정한 바, $\lambda_{\text{max}}=512\text{nm}$ (여기 파장 400nm)이었다(도 12 참조).

합성 실시예 16(금속 착체 화합물 85의 합성)

이하의 경로에 의해 상기 금속 착체 화합물 85를 합성했다.



(1) mbid의 합성

200ml 가지형 플라스크에 피리딘 3,5-다이카복실산 0.018mmol(3.0g), N-메틸-1,2-페닐렌다이아민 0.036mmol(4.4g), 폴리인산 35ml를 넣어, 100℃에서 15시간, 200℃에서 11시간 반응시키고, 방치 냉각했다. 순수 300ml 중에 반응물을 투입하여, 5M 수산화나트륨 수용액으로 중화 후, 침전물을 여과했다. 순수로 세정한 후에 메탄올에 용해시키고, 활성탄으로 탈색하고, 순수를 가함으로써 목적물의 백색 결정을 5.9g 얻었다(수율 97%).

(2) (mbid)IrCl₂의 합성

100ml 가지형 플라스크에 염화이리듐 1.07mmol(0.4g), mbid 2.18mmol(0.74g), 메탄올 40ml를 넣고, 질소 기류 하에서 6시간 가열 환류를 행했다. 방치 냉각 후, 침전물을 여과에 의해 회수하여 목적물의 황토색 결정을 얻었다(수율 96%).

(3) 금속 착체 화합물 85의 합성

100ml 가지형 플라스크에 (mbid)IrCl₂를 0.083mmol(0.1g), 2-페닐 피리딘을 0.166mmol(0.025g), 글라이세린을 20ml 넣고, 질소 기류 하에서 마이크로파 조사를 5분간 단속적으로 행하고, 가열 환류를 행했다. 방치 냉각 후, 순수 200ml를 넣고, 염화메틸렌 250ml로 추출했다. 유기층으로부터 용매를 감압 제거 후, 순수 20ml를 가하고, 생긴 침전을 여과에 의해 회수하여, 에터로 세정함으로써 목적물인 등색 결정을 0.074g 얻었다(수율 62%). 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

ESI-MS: IrC₃₂H₂₄ClN₆에 대한 산출치=720, 실측치, m/z=720(100)

합성 실시예 17(금속 착체 화합물 86의 합성)

합성 실시예 16의 반응 경로에 기재한 바와 같이, 100ml 가지형 플라스크에 금속 착체 화합물 85를 0.22mmol(0.16g), 시안화칼륨을 0.14mmol(0.028g), 에틸렌 글라이콜을 20ml 넣고, 질소 기류 하에서 마이크로파 조사를 3분간 행하고, 가열 환류를 행했다. 방치 냉각 후, 순수 70ml를 넣고, 염화메틸렌 150ml로 추출했다. 유기층으로부터 용매를 감압 제거 후, 순수 20ml를 가하고, 생긴 침전을 여과에 의해 회수하여, 에터로 세정했다. 추가로 염화메틸렌에 의해 불순물을 제거하여 목적물의 황색 결정 0.089g을 얻었다(수율 56%). 얻어진 화합물에 대하여 ESI-MS 측정을 행하여 목적 화합물임을 확인했다. ESI-MS의 결과를 이하에 나타낸다.

ESI-MS: IrC₃₃H₂₄N₇에 대한 산출치=710, 실측치, m/z=710(100)

또한, FT-IR 측정에 의하면 2104cm⁻¹에 특징적인 흡수가 보여, 목적 화합물 중에서 사이아노기의 존재를 확인했다.

금속 착체 화합물 86의 발광 스펙트럼을 측정한 바, $\lambda_{max}=524nm$ (여기 파장 370nm)이었다(도 13 참조).

이상 합성한 착체의 인광 발광에 관한 물성치를 표 1에 나타냈다. 어느 쪽의 착체도 기지의 $Ir(ppy)_3$ (화합물 A)에 비하여 K_r (복사 속도)이 크고, 또한 K_{nr} (무복사 속도)보다도 크다. 따라서, 인광 양자 수율도 0.63 내지 0.86으로 매우 큼을 알 수 있다.

[표 1]

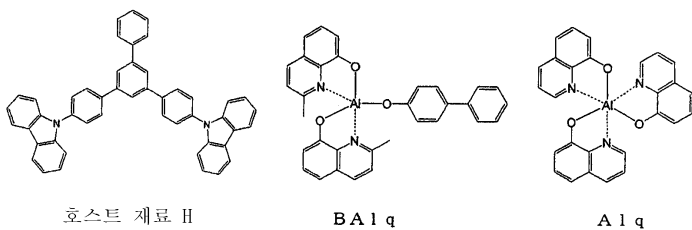
합성 실시예	금속 착체 화합물	인광 양자 수율	K_r (10^5s^{-1})	K_{nr} (10^5s^{-1})
1	5	0.63	5.25	3.08
2	6	0.84	3.87	0.74
5	124	0.86	5.28	0.86
6	7	0.85	3.40	0.60
7	103	0.77	5.50	1.64
11	105	0.75	5.14	1.71
참고예	fac-Ir(ppy) ₃ [*]	0.40	2.1	3.2

^{*} M.E. Thompson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7377 (2003)

실시예 1(유기 EL 소자의 제작)

25mm×75mm×1.1mm 두께의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판(지오마텍사(GEOMATEC Company) 제품)을, 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 행한 후, UV 오존 세정을 30분간 행했다. 그 기판 상에, 스핀 코팅법으로 정공 주입층에 이용하는 PEDOT(폴리에틸렌다이옥시싸이오펜)를 100nm의 막 두께로 성막하고, 이어서 합성 실시예 2에서 합성한 금속 착체 화합물 6을 하기 호스트 재료 H에 대하여 7중량% 혼합하고, 동 분위기 하에, 질소 가스를 15분간 버블링시킨 클로로폼 용매를 이용하여 농도 0.5중량%의 클로로폼 용액으로서 PEDOT 상에 스핀 코팅법으로 성막했다. 이 층은 발광층으로서 기능한다. 이 때의 막 두께는 50nm이었다. 이 막 상에 막 두께 25nm의 하기 BALq의 막을 성막했다. 이 BALq 막은 정공 장벽층으로서 기능한다. 이어서 이 막 상에 막 두께 5nm의 하기 Alq를 성막했다. 이 Alq 막은 전자 주입층으로서 기능한다. 그 후, 불화리튬을 0.1nm의 두께로 증착하고, 이어서 알루미늄을 150nm의 두께로 증착했다. 이 Al/LiF는 음극으로서 기능한다. 이와 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

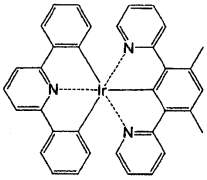
얻어진 소자를 밀봉한 후, 통전 시험을 행한 바, 전압 7.9V, 전류 밀도 0.68mA/cm²에서 발광 휘도 102cd/m²이고 CIE 색도 (0.28, 0.63)인 녹색 발광이 얻어지고, 발광 효율은 15.0cd/A이었다.



비교예 1

실시예 1에 있어서, 금속 착체 화합물 6 대신에 공지 문헌 [Inog. Chem., 6513(2004)]에 기재된 하기 금속 착체 화합물 D를 이용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

얻어진 소자를 밀봉한 후, 통전 시험을 행한 바, 전압 8.8V, 전류 밀도 0.68mA/cm²에서 발광 휘도 101cd/m²이고 CIE 색도 (0.51, 0.48)인 등색 발광이 얻어지고, 발광 효율은 6.5cd/A이었다.



금속 착체 화합물 D

이와 같이 동일한 중심 금속 및 세자리 킬레이트 리간드를 이용한 것이더라도, 본 발명과 같이 리간드 구조를 최적화한 금속 착체 화합물을 이용한 경우, 발광색을 보다 단파장화시키고, 또한 높은 발광 효율의 유기 EL 소자가 된다.

산업상 이용 가능성

이상 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 금속 착체 화합물을 이용한 유기 EL 소자는 발광 효율이 높고, 단파장의 발광으로 색순도가 높은 청색 발광이 얻어진다. 이 때문에, 각종 표시 소자, 디스플레이, 백라이트, 조명 광원, 표식, 간판, 인테리어 등의 분야에 적용할 수 있고, 특히 컬러 디스플레이의 표시 소자로서 적합하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 금속 착체 화합물 5의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도 2는 본 발명의 금속 착체 화합물 6의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도 3은 본 발명의 금속 착체 화합물 20의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도 4는 본 발명의 금속 착체 화합물 23의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도 5는 본 발명의 금속 착체 화합물 124의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도 6은 본 발명의 금속 착체 화합물 7의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도 7은 본 발명의 금속 착체 화합물 103의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도 8은 본 발명의 금속 착체 화합물 105의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도 9는 본 발명의 금속 착체 화합물 32의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도 10은 본 발명의 금속 착체 화합물 33의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

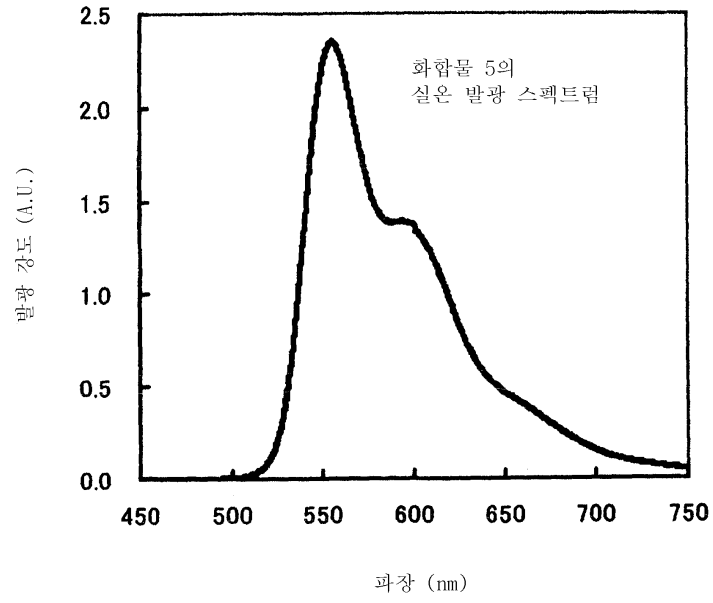
도 11은 본 발명의 금속 착체 화합물 16의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도 12는 본 발명의 금속 착체 화합물 17의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

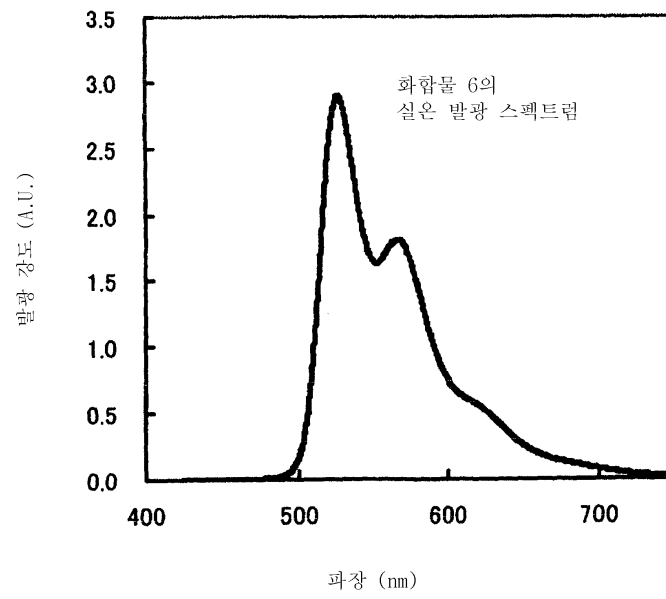
도 13은 본 발명의 금속 착체 화합물 86의 실온 발광 스펙트럼을 나타내는 그림이다.

도면

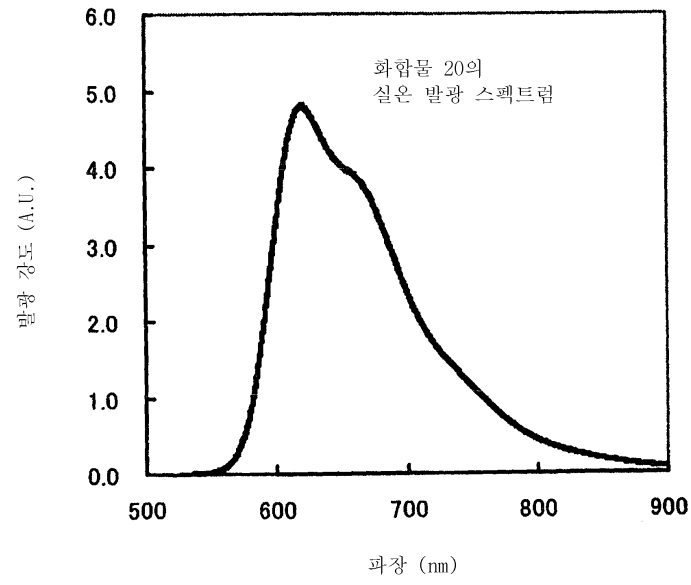
도면1



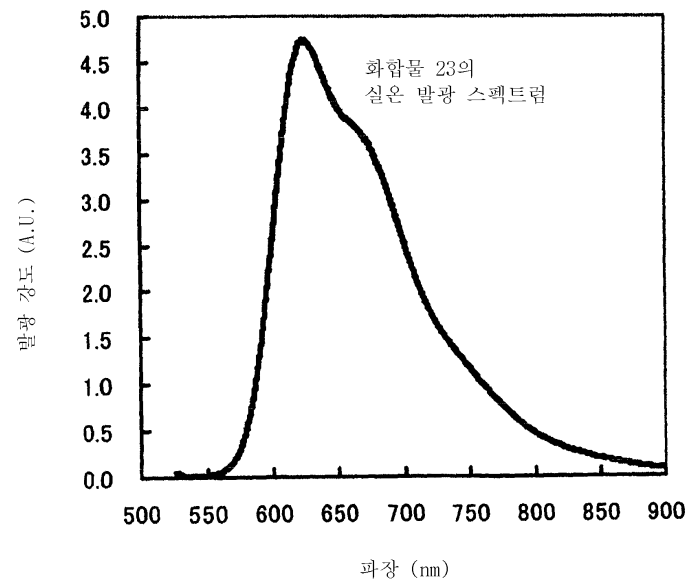
도면2



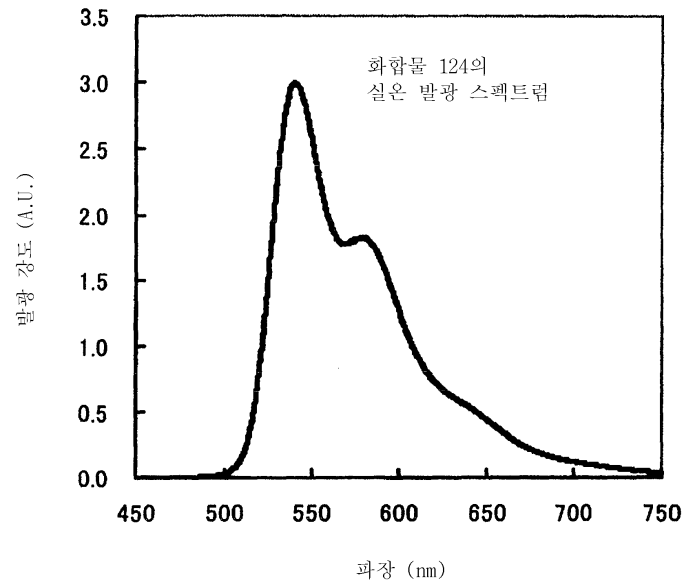
도면3



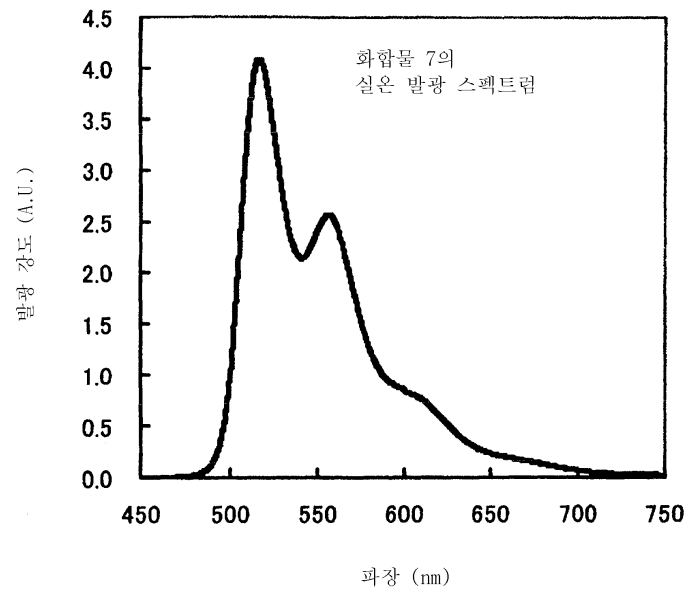
도면4



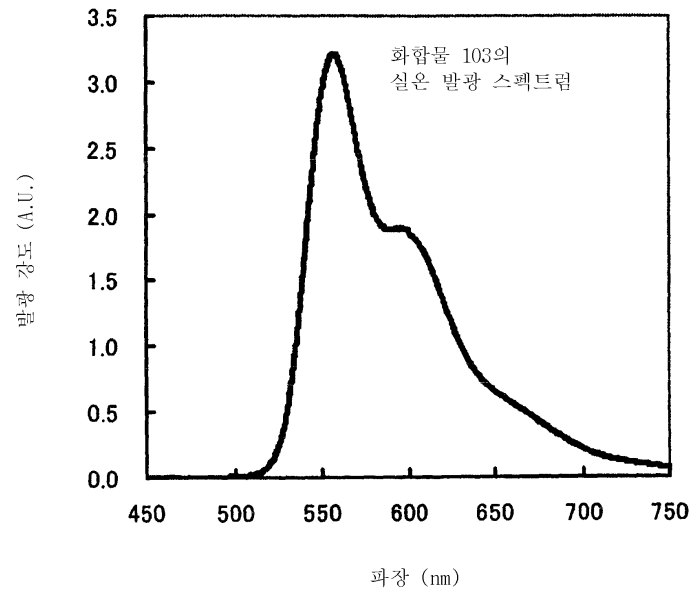
도면5



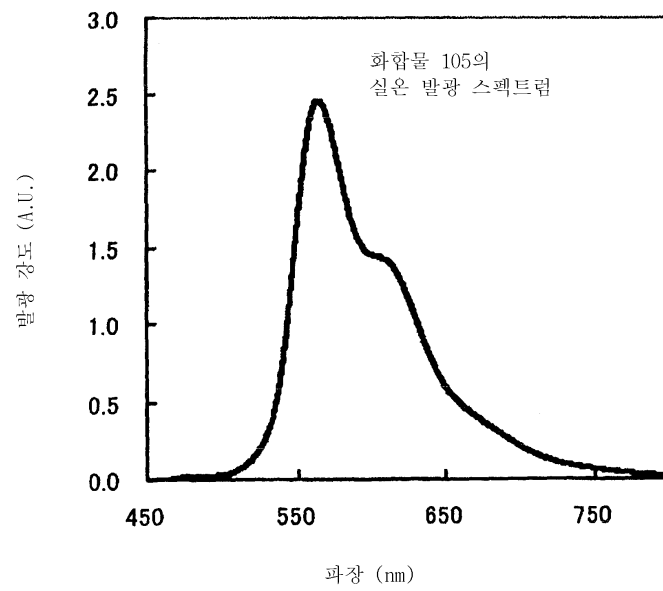
도면6



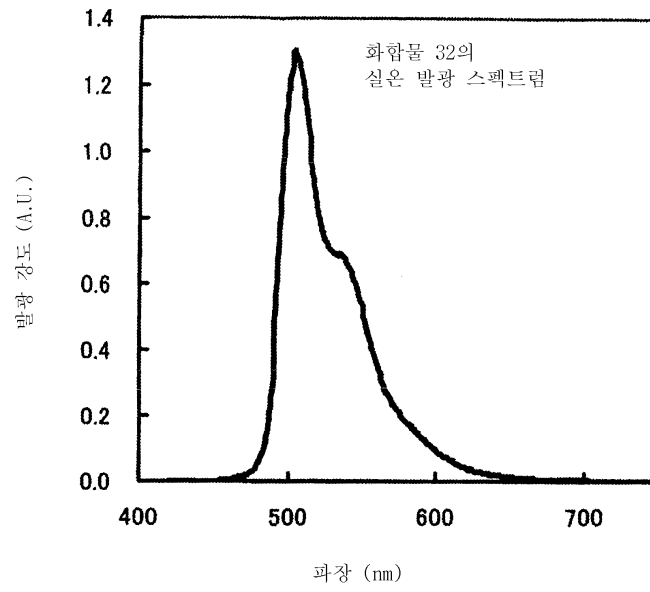
도면7



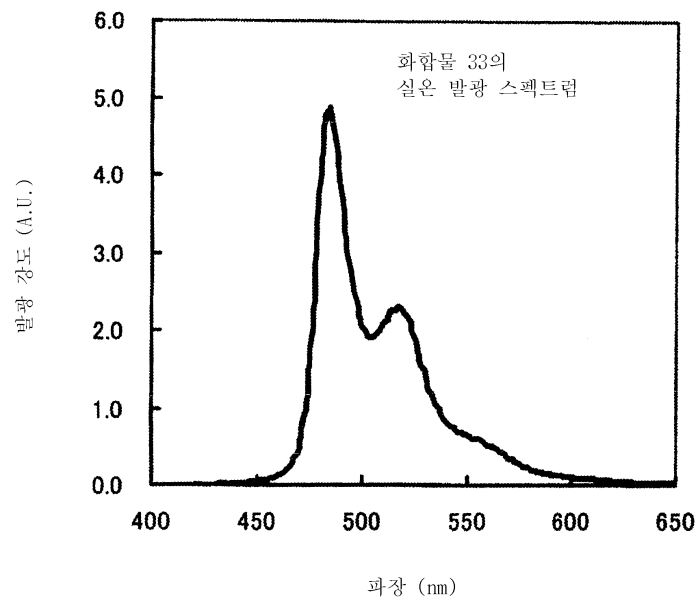
도면8



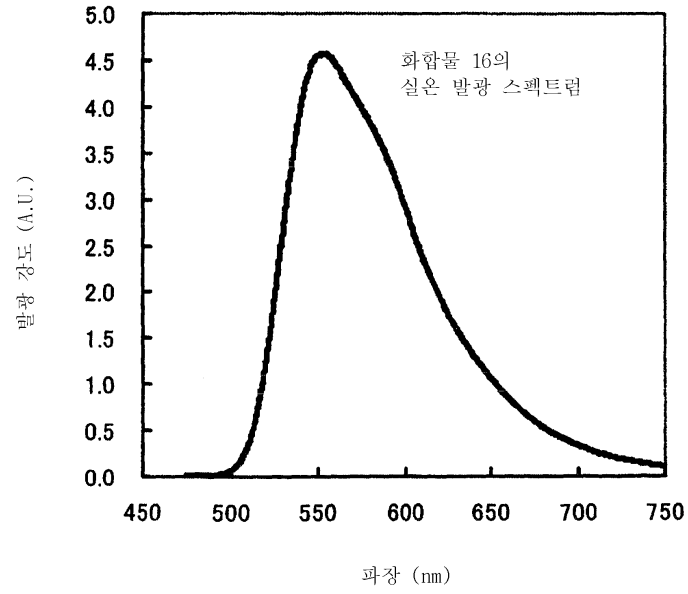
도면9



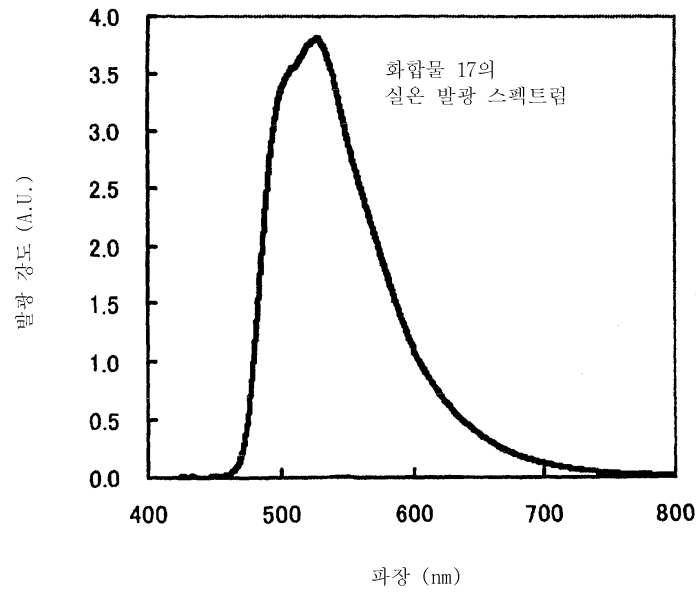
도면10



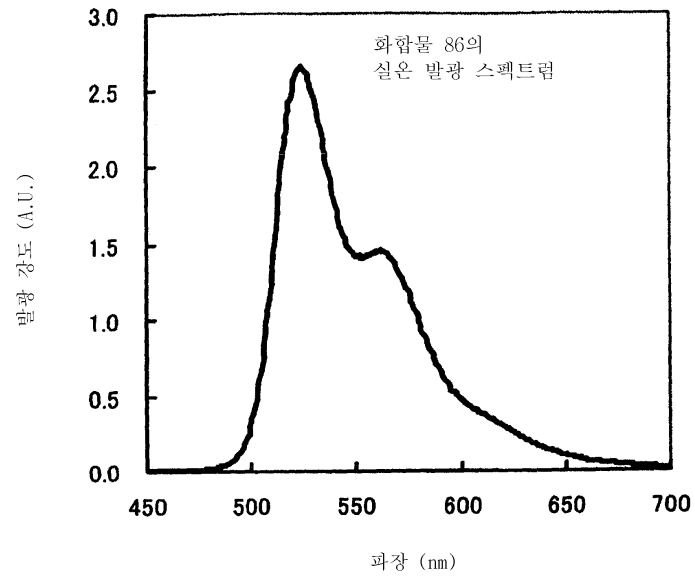
도면11



도면12



도면13



专利名称(译)	金属络合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020070084109A	公开(公告)日	2007-08-24
申请号	KR1020077010522	申请日	2005-11-09
[标]申请(专利权)人(译)	学校法人中央 鼻子号的饰品来恋		
申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社 加古川查法人中央Daigaku		
当前申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社 加古川查法人中央Daigaku		
[标]发明人	HAGA MASA AKI 하가마사아키 OKUDA FUMIO 오쿠다후미오		
发明人	하가마사아키 오쿠다후미오		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 C09K C07F C07F19/00 C07D C07D235/20		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K2211/1029 H05B33/14 C09K11/06 Y10S428/917 C09K2211/1044 H01L51/0085 C09K2211/185		
代理人(译)	KIM, CHANG SE		
优先权	2004326428 2004-11-10 JP 2005224670 2005-08-02 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供有机电致发光器件，其至少经历金属配位化合物和具有由下列化学式I表示的部分结构的一对电极之间的发光层，其中有机电致发光器件中的有机电致发光器件由第一层或多层组成的薄膜层被夹紧，其中有机薄膜层的至少第一层包含金属络合物并通过授权电极之间的电压使得能够发出蓝光而辐射对于短波长的高辐射，色纯度提供了所获得的有机电致发光器件和用于实现该有机电致发光器件的金属络合物。化学式I。

