



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년02월15일
(11) 등록번호 10-1112012
(24) 등록일자 2012년01월27일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7025030

(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년05월18일

심사청구일자 2010년03월26일

(85) 번역문제출일자 2006년11월28일

(65) 공개번호 10-2007-0033341

(43) 공개일자 2007년03월26일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/009486

(87) 국제공개번호 WO 2006/001150

국제공개일자 2006년01월05일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00152332 2004년05월21일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US20030186080 A1

(73) 특허권자

쇼와 덴코 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반
9고

(72) 발명자

타카하시 요시아키

일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1쵸메
1-1, 쇼와 덴코가부시키가이샤 코포레이트 알앤드
디 센터 나이

카토 츠요시

일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1쵸메
1-1, 쇼와 덴코가부시키가이샤 코포레이트 알앤드
디 센터 나이

사코 칸지로

일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1쵸메
1-1, 쇼와 덴코가부시키가이샤 코포레이트 알앤드
디 센터 나이

(74) 대리인

하상구, 하영옥

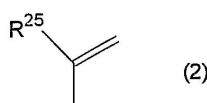
심사관 : 오세주

전체 청구항 수 : 총 14 항

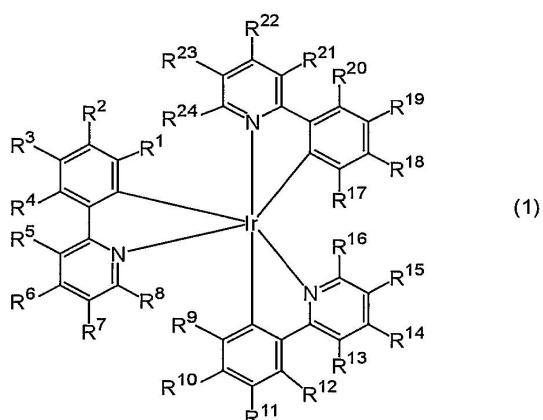
(54) 고분자 발광재료 및 유기 발광소자

(57) 요 약

본 발명은, 일반식(2)(기호는 발명의 상세한 설명에서 정의한 것과 동일한 의미를 가짐)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위가 방향환의 탄소원자 중 하나에 결합되어 있는 치환기를 갖는 하나 이상의 중합성 화합물을 (공)중합함으로서 얻어진 유기 고분자 발광재료로서, 상기 중합성 화합물의 하나 이상은 일반식(1)(기호는 발명의 상세한 설명에서 정의한 것과 동일한 의미를 가짐)으로 표시되는 이리듐 착체인 유기 고분자 발광재료를 제공한다. 상기 재료는 고발광효율 및 우수한 제막성을 갖고, 또한 대면적 소자의 제조 및 그 양산에 적합하게 사용된다. 또한, 본 발명은 그 발광층에 상기 재료를 사용한 유기 발광소자, 및 이 소자를 사용한 면광원 및 화상 디스플레이 디바이스를 제공한다.



(2)

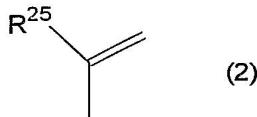


(1)

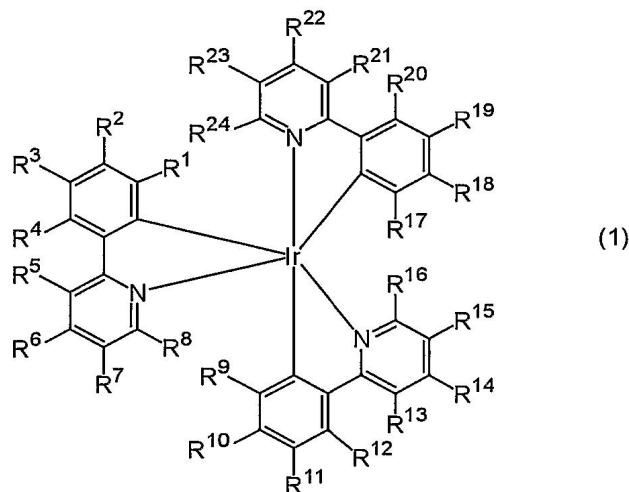
특허청구의 범위

청구항 1

일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위가 방향환의 탄소원자 중 하나에 결합되어 있는 치환기를 갖는 하나 이상의 중합성 화합물을 (공)중합함으로서 얻어진 고분자 발광재료로서, 상기 중합성 화합물의 하나 이상은 일반식(1)으로 표시되는 이리듐 착체인 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.



(식중, R²⁵는 수소원자 또는 탄소수 1~5개의 직쇄상 알킬기를 나타낸다.)



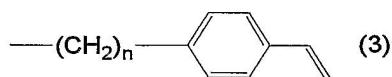
(식중, R¹~R²⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1~10개의 알킬기, 탄소수 6~10개의 아릴기, 탄소수 1~10개의 알킬기로 치환되어 있어도 좋은 아미노기, 탄소수 1~10개의 알콕시기 또는 실릴기를 나타내고, 단 R²~R⁷ 중의 하나는 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위, 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위가 상기 환의 탄소원자 중 하나에 결합되어 있는 방향환기, 및 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위를 갖는 방향환기로 치환되어 있고 혜테로 원자를 함유하지 않는 탄화수소기에서 선택되는 중합성 치환기이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 일반식(1) 중 R¹, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹, R¹², R¹³, R¹⁶, R¹⁷, R²⁰, R²¹ 및 R²⁴가 수소원자인 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합성 치환기는 비닐기 또는 일반식(3)으로 표시되는 기인 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.



(식중, n은 0 또는 1~10의 정수를 나타낸다.)

청구항 4

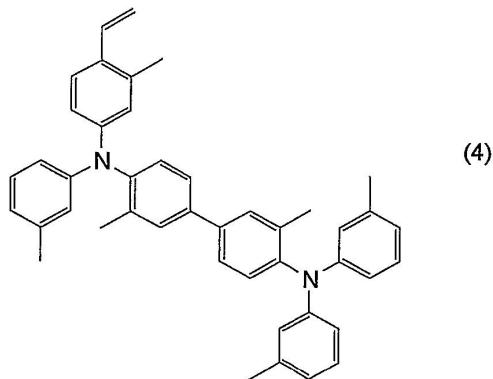
제1항에 있어서, 하나 이상의 캐리어 수송성 화합물과 일반식(1)으로 표시되는 중합성 이리듐 착체의 공중합체인 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 캐리어 수송성 화합물은 정공 수송성 화합물인 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.

청구항 6

제1항에 있어서, 일반식(4)으로 표시되는 중합성 화합물 및 일반식(1)으로 표시되는 중합성 이리듐 착체를 함유하는 중합성 화합물의 2종 이상을 공중합함으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.

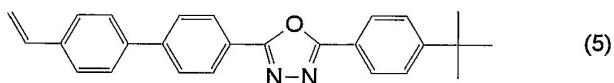


청구항 7

제4항에 있어서, 상기 캐리어 수송성 화합물은 전자 수송성 화합물인 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.

청구항 8

제1항에 있어서, 일반식(5)으로 표시되는 중합성 화합물과 일반식(1)으로 표시되는 중합성 이리듐 착체를 함유하는 중합성 화합물의 2종 이상을 공중합함으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.



청구항 9

제4항에 있어서, 일반식(1)으로 표시되는 이리듐 착체, 정공 수송성 화합물 및 전자 수송성 화합물을 함유하는 중합성 화합물의 공중합체인 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.

청구항 10

제9항에 있어서, 일반식(1)으로 표시되는 이리듐 착체, 일반식(4)으로 표시되는 정공 수송성 화합물 및 일반식(5)으로 표시되는 전자 수송성 화합물을 함유하는 중합성 화합물의 3종 이상을 공중합함으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.

청구항 11

제1항에 있어서, 일반식(1)으로 표시되는 중합성 이리듐 착체를 중합함으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.

청구항 12

1쌍의 전극, 및 상기 전극 사이에 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 발광재료를 사용한 발광층

을 포함하는 일층 또는 복수층의 유기층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광소자.

청구항 13

제12항에 기재된 유기 발광소자를 사용한 면광원.

청구항 14

제12항에 기재된 유기 발광소자를 사용한 화상 디스플레이 디바이스.

명세서

기술 분야

[0001]

(관련출원의 상호참조)

[0002]

본 출원은 35 U.S.C. 111(b) 조항 하에 2004년 5월 28일에 출원한 미국 가출원 제60/574,947호의 이익을 35 U.S.C. 119(e)(1)에 따라 주장하는 35 U.S.C. 111(a) 하에 출원한 출원서이다.

[0003]

본 발명은 전기 에너지에 의해 발광하고, 평면표시 패널 및 이것에 사용되는 백라이트, 조명용 광원, 전자사진, 광 디바이스용 광원, 표시판 등에 사용가능한 유기 발광소자 및 이 소자에 사용되는 고분자 발광재료에 관한 것이다.

배경기술

[0004]

유기 발광소자는 전극사이에 있는 유기박층에 전류를 인가함으로써 발광하는 소자이며, 저 에너지소비로 고화도를 가능케할 수 있을 뿐만 아니라 인가된 전압에 대해 빠르게 응답할 수 있기 때문에, 표시소자, 조명용 광원 등으로의 응용이 기대되고 있다. 1987년에 Eastman Kodak Company의 C.W. Tang 외는 진공 증착법을 통해 유기 형광발광성 화합물 분자를 적층하는 함으로써, 고화도 발광을 할 수 있게 하는 유기 발광소자를 최초로 보고하였고(*Appl. Phys. Lett.*, Vol.51, p. 913, 1987년), 그 이후에 재료개발 및 소자구조의 개량이 급속하게 진행되어 최근에서는 카오디오 시스템 및 휴대전화 등의 디스플레이에 유기 발광소자가 실용화되어 있다. 유기 발광 소자의 용도를 더욱 확대하기 위해서는, 발광효율 또는 내구성을 향상시킬 수 있고, 또한 대면적 제품 및 양산에 적용할 수 있는 재료를 개발하는 것이 필요하다.

[0005]

발광효율을 증대시키기 위한 접근으로서, 유기 중금속 치체 화합물을 함유하는 인광재료의 사용이 제안되어 있다. 종래의 유기 발광소자에 사용되는 발광재료는 형광재료이며, 이것은 여기 일중항 상태로부터 기저 상태로의 전이과정에서 광에너지를 방출한다. 그러나, 전기적 여기에 있어서 삼중항 여기에 대한 일중항 여기의 생성비가 1:3이기 때문에, 형광재료를 사용한 유기 발광소자에 있어서의 내부양자효율의 상한은 25%이다(*Monthly Display*, 10월호의 별책 "유기 EL 디스플레이", p.58, 1998년). 이러한 상황하에서, M.A.Baldo 외는 여기 삼중항 상태에서 인광을 발광할 수 있는 이리듐 치체를 사용함으로써 7.5%의 외부양자효율을 얻을 수 있는 것을 알아내었고, 이 발견은, 라이트 아웃 커플링(light-out coupling)효율이 약 20%로 추정되는 것을 고려하면 이 외부양자효율은 내부양자효율 37.5%에 상당하여, 형광재료를 사용했을 경우의 종래의 외부양자효율의 상한인 25%를 초과하는 것을 나타낸다(*Appl. Phys. Lett.*, Vol.75, p.4, 1999년).

[0006]

한편, 진공증착법이 유기 발광소자에 있어서의 유기막층을 형성하는데 널리 사용되고 있지만, 이 방법은 진공설비를 필요로 하고, 또한 형성되는 유기막의 면적이 넓을 수록 균일한 두께를 가진 막을 형성하는 것이 곤란해지는 문제가 있다. 따라서, 이 방법은 대면적 패널의 양상에 적합하다고는 할 수 없다. 한편, 도포를 통한 성막방법으로서 개발되어 있는 스판코팅법, 잉크젯법 및 인쇄법은 상압 하에서 성막을 가능하게 하고, 또한 유기 발광소자의 대면적화 및 양산에 적합하다. 이들 도포방법은 상분리 또는 편석을 일으킬 수 있는 저분자량 화합물을 사용하여 형성한 막에는 적용할 수 없기 때문에, 결정화하지 않는 고분자 발광재료의 개발이 요구되고 있다.

[0007]

그러므로, 발광효율이 높고 성막성이 우수한 발광재료로서, 이리듐 치체구조를 주체 또는 측체에 포함하는 고분자 재료의 개발이 제안되어 있다. 예컨대, 일본 특허공개 2003-73480공보 및 일본 특허공개 2003-73479공보에는 π -콘쥬게이션 고분자인 폴리아릴렌의 주체 및 측체에 이리듐 치체가 각각 결합되어 있는 고분자 재료 및 이 재료를 사용한 유기 발광소자가 개시되어 있다. 그러나, π -콘쥬게이션 고분자의 인광 에너지, 즉 여기 삼중항 상태와 기저 상태의 에너지 차이는 대부분의 경우 작고, 비교적 고에너지가 필요한 녹색광 등의 가시광선은 이리듐 치체가 결합되어 있는 π -콘쥬게이션 고분자 발광재료를 사용해서는 발광을 할 수 없고, 더욱이 π -콘쥬게이-

션 고분자 재료로부터 유래하는 인광의 양자수율이 낮다. 그러므로, 이러한 인광재료를 사용해서는 고효율의 유기 발광소자를 제조할 수 없다. 또한, π -콘쥬게이션 고분자의 유기용제에 대한 용해성이 낮아서, 유기 발광소자의 제조에 필요한 고분자의 도포용액의 제조가 곤란한 문제도 있다. 따라서, 용해성이 높고 인광 에너지가 큰 폴리에틸렌 주체에 이리듐 착체가 결합된 인광발광성 고분자 재료의 개발이 요구되고 있다.

[0008] 폴리에틸렌 주체에 이리듐 착체가 결합된 고분자 재료로서, 예컨대 일본특허공개 2003-119179호에는 캐리어 수송성 재료와 인광발광성 이리듐 착체의 공중합체가 개시되어 있다. 이와 같은 고분자에 있어서, 이리듐 착체(트리스(2-(2-페리딜)페닐)이리듐)은 에스테르 등의 옥시카르보닐기를 통해 주체에 결합되어 있다. 이리듐 착체의 배위자에 결합된 산소원자 등의 헤테로 원자는 비헤테로 원자와 비교해서 이리듐의 발광특성에 큰 영향을 주고, 또한 인광 에너지의 변화 및 양자수율의 저하를 야기한다. 그러므로, 고분자를 사용한 유기 발광소자의 성능을 향상시키기 위해서는, 이리듐 착체와 고분자 주체가 결합하는 기에 헤테로 원자가 포함되어 있지 않은 고분자 재료의 개발이 필요하다.

[0009] 이러한 고분자로서, 일본 특허공개 2002-293830호에는 이리듐 착체의 전구체와, 이리듐 착체의 배위자로서 작용하는 폐닐피리딘으로 그 카르바졸 측쇄가 일부 치환된 폴리비닐카르바졸을 반응시켜 합성한, 이리듐 착체로 일부 치환된 폴리비닐카르바졸이 개시되어 있다. 그러나, 이 합성방법에 있어서, 고분자 측쇄로서의 폐닐피리딘의 이리듐과의 시클로메탈화반응이 효율적으로 일어나지 않고, 이리듐에 의해 고분자 가교반응이 일어나기 때문에, 반응제어가 곤란하므로 이렇게 하여 얻어진 고분자가 반드시 예상한 구조를 가진 고분자로서 충분한 성능을 나타내기 위한 발광효율의 특성 및 성막성을 가졌다고 말할 수 없다. 따라서, 고분자 발광재료는 이리듐 착체를 함유하는 중합성 화합물을 (공)중합하는 합성에 의해 제조되는 것이 바람직하지만, 이러한 폴리머에 대해서는 지금까지 개시되어 있지 않다.

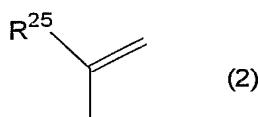
발명의 상세한 설명

[0010] 상기한 바와 같이, 종래의 인광발광성 이리듐 착체가 주체 또는 측쇄의 구조를 구성하록 결합된 고분자 발광재료는 인광발광 양자수율, 용제에 대한 용해성 및 성막성이 낮다는 문제점이 있다. 따라서, 이러한 종래의 재료를 사용하여 제조된 유기 발광소자의 발광효율이 낮고, 정전류 공급시 그 휘도반감기가 짧다. 본 발명은 이들 문제를 해결하여, 발광효율이 높고 양호한 성막성을 갖는 인광발광성 고분자 재료를 제공하는 것이고, 본 발명의 목적은 이 고분자 재료를 사용함으로써 유기 발광소자의 효율을 더욱 향상시키고 또한 장수명화하는 것이다.

[0011] 본 발명은 중합성 탄화수소기로 치환된 이리듐 착체를 함유하는 중합성 화합물을 중합하여 얻어진 고분자 재료를 사용함으로써 상기 문제를 해결한다.

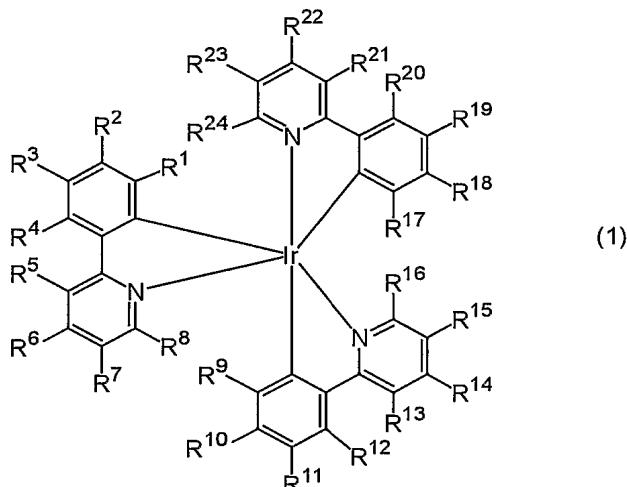
[0012] 즉, 본 발명은 이하의 고분자 발광재료, 유기 발광소자, 디스플레이 디바이스 및 면광원에 관한 것이다.

[0013] 1. 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위가 방향환의 탄소원자 중 하나에 결합되어 있는 치환기를 갖는 하나 이상의 중합성 화합물을 (공)중합함으로서 얻어진 고분자 발광재료로서, 상기 중합성 화합물의 하나 이상은 일반식(1)으로 표시되는 이리듐 착체인 고분자 발광재료.



[0014]

[0015] (식중, R^{25} 는 수소원자 또는 탄소수 1~5개의 칙쇄상 알킬기를 나타낸다.)

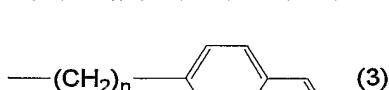


[0016]

[0017] (식중, $R^1 \sim R^{24}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1~10개의 알킬기, 탄소수 6~10개의 아릴기, 탄소수 1~10개의 알킬기로 치환되어 있어도 좋은 아미노기, 탄소수 1~10개의 알콕시기 또는 실릴기를 나타내고, 단 $R^2 \sim R^7$ 중의 하나는 상기 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위, 상기 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위가 상기 환의 탄소원자 중 하나에 결합되어 있는 방향환기 및 상기 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위를 갖는 방향환기로 치환되고 헤테로 원자를 함유하지 않는 탄화수소기에서 선택되는 중합성 치환기이다.)

[0018]

광재료.



[0020]

(식중 n 은 0 또는 1~10의 정수를 나타낸다.)

[0022]

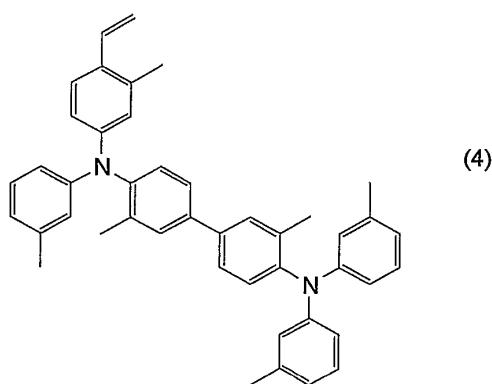
4. 하나 이상의 캐리어 수송성 화합물과 일반식(1)으로 표시되는 중합성 이리듐 착체의 공중합체인 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 고분자 발광재료.

[0023]

5. 상기 캐리어 수송성 화합물이 정공 수송성 화합물인 상기 4에 기재된 고분자 발광재료.

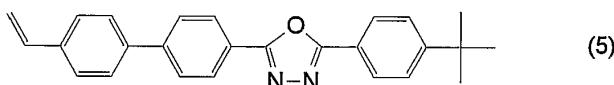
[0024]

6. 일반식(4)으로 표시되는 중합성 화합물 및 일반식(1)으로 표시되는 중합성 이리듐 착체를 함유하는 중합성 화합물의 2종 이상을 공중합함으로써 얻어진 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 고분자 발광재료.

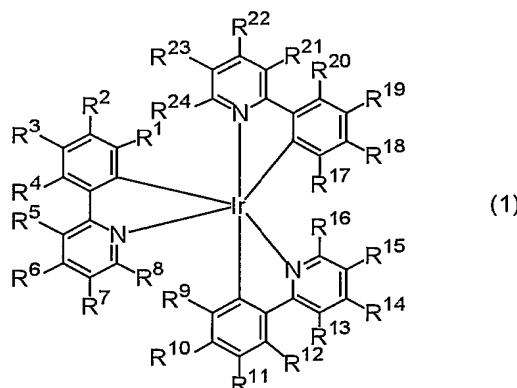


[0025]

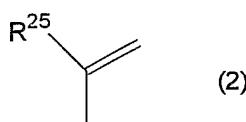
- [0026] 7. 상기 캐리어 수송성 화합물은 전자 수송성 화합물인 상기 4에 기재된 고분자 발광재료.
- [0027] 8. 일반식(5)으로 표시되는 중합성 화합물과 일반식(1)으로 표시되는 중합성 이리듐 착체를 함유하는 중합성 화합물의 2종 이상을 공중합함으로써 얻어진 상기 1 내지 7 중 어느 하나에 기재된 고분자 발광재료.



- [0028]
- [0029] 9. 일반식(1)으로 표시되는 이리듐 착체, 정공 수송성 화합물 및 전자 수송성 화합물을 함유하는 중합성 화합물의 공중합체인 상기 4에 기재된 고분자 발광재료.
- [0030] 10. 일반식(1)으로 표시되는 이리듐 착체, 일반식(4)으로 표시되는 정공 수송성 화합물 및 일반식(5)으로 표시되는 전자 수송성 화합물을 함유하는 중합성 화합물의 3종 이상을 공중합하여 얻어진 상기 9에 기재된 고분자 발광재료.
- [0031] 11. 일반식(1)으로 표시되는 중합성 이리듐 착체를 중합함으로써 얻어진 상기 1에 기재된 고분자 발광재료.
- [0032] 12. 1쌍의 전극, 및 상기 전극 사이에 상기 1 내지 11 중 어느 하나에 기재된 고분자 발광재료를 사용한 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층의 유기층을 포함하는 유기 발광소자.
- [0033] 13. 상기 12에 기재된 유기 발광소자를 사용한 면광원.
- [0034] 14. 상기 12에 기재된 유기 발광소자를 사용한 화상 디스플레이 디바이스.
- [0035] 본 발명을 수행하기 위한 형태에 대해서 이하에 구체적으로 설명한다.
- [0036] 고분자 발광재료는 일반식(1)으로 표시되는 이리듐 착체를 함유하는 중합성 화합물을 하나 이상 (공)중합함으로써 얻을 수 있다.



- [0037]
- [0038] 식중, $R^1 \sim R^{24}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1~10개의 알킬기, 탄소수 6~10개의 아릴기, 탄소수 1~10개의 알킬기로 치환되어 있어도 좋은 아미노기, 탄소수 1~10개의 알콕시기 또는 실릴기를 나타내고, 단 $R^2 \sim R^7$ 중의 하나는 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위, 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위가 환의 탄소원자 중 하나에 결합되어 있는 방향환기, 및 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위를 갖는 상기 방향환기로 치환되어 있고 혼태로 원자를 함유하지 않는 탄화수소기에서 선택되는 중합성 치환기이다.)



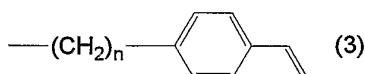
- [0039]
- [0040] (식중, R^{25} 는 수소원자 또는 탄소수 1~5개의 치환상 알킬기를 나타낸다.)

[0041] 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위는 더욱 우수한 중합성을 위해서는 벤젠환, 나프탈렌환 및 페리딘환 등의 방향환에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 방향환은 이리듐에 결합된 페닐페리딘환²⁵이어도 좋다. R²⁵는 메틸기, 에틸기 및 프로필기 등의 치환기로 알킬기가 바람직하다.

[0042] 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위는 이리듐에 결합된 페닐페리딘환에 직접 결합되어도 좋고, 또는 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위를 함유하는 중합성 치환기로서 페닐페리딘환에 결합되어도 좋다.

[0043] 상기 중합성 치환기의 예로는 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위, 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위가 환의 탄소원자 중 하나에 결합되어 있는 방향환기, 및 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위를 갖는 상기 방향환기로 치환된 탄화수소기가 열거된다. 이 방향환기 및 탄화수소기 모두는 헤테로 원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 방향환기의 바람직한 예로는 페닐기 및 나프틸기가 열거되고, 탄화수소기의 바람직한 예로는 탄소수 1~10개의 알킬기가 열거된다.

[0044] 더욱 바람직한 중합성 치환기의 예로는 비닐기 및 일반식(3)으로 표시되는 기가 열거된다.

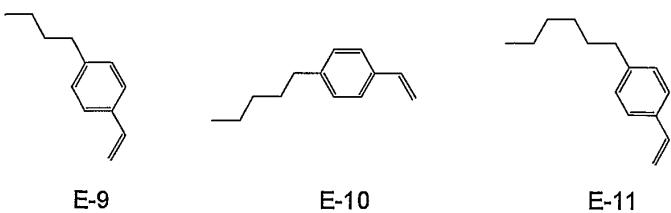
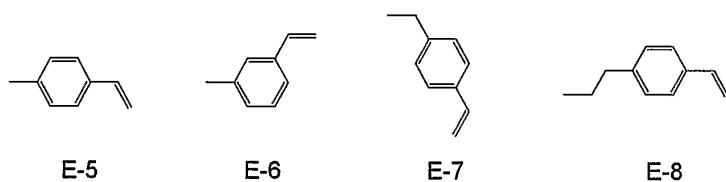
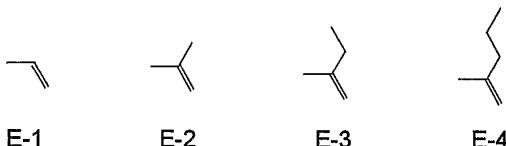


[0045]

(식중, n은 0 또는 1~10의 정수를 나타낸다.)

[0047] 중합성 치환기가 헤테로 원자를 함유하는 경우, 특히 이리듐에 배위된 페닐페리딘환이 중합성 치환기와 상기 헤테로 원자를 통해 결합되어 있는 경우에는, 이렇게 하여 제조된 고분자 발광재료의 발광효율이 현저하게 저하되고, 이 재료를 사용하여 제조된 유기 발광소자의 수명이 짧다.

[0048] 중합성 치환기의 바람직한 예로는 일반식(E-1)~(E-11)으로 표시된 바와 같은 구조를 갖는 것들이 열거된다.



[0049]

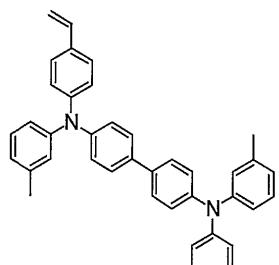
[0050] 이러한 중합성 치환기는 일반식(1)에 있어서의 R²~R⁷의 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하고, R², R³, R⁶ 및 R⁷의 위치에 결합되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0051] 일반식(1)에 있어서의 치환기 R¹~R²⁴는 고분자 발광재료의 발광효율, 발광색, 발광수명, 발광강도, 용해성, 유리전위온도, 1차 구조, 2차 구조 등에 큰 영향을 준다. 이들 치환기 중에서, 비중합성 치환기의 예로는 수소원자, 할로겐 원자(불소원자 및 염소원자 등), 시아노기, 탄소수 1~10개의 알킬기(메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아밀기, 헥실기, 옥틸기 및 테실기 등), 탄소수 6~10개의 아릴기(페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 메시틸기 및 나프틸기 등), 탄소수 1~10개의 알킬기로 치환되어 있어도 좋은 아미노기

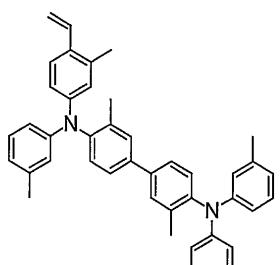
(아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 및 디부틸아미노기 등), 탄소수 1~10개의 알콕시기(메톡시기, 에톡시기, 프로록시기, 이소프로록시기, 부톡시기, 이소부톡시기, t-부톡시기, 헥실옥시기, 2-에틸헥실옥시기 및 데실옥시기 등), 및 실릴기(트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기 및 t-부틸디메틸실릴기 등)가 열거된다. 그 중에서도 바람직한 것은 수소원자, 불소원자, 탄소수 1~4개의 알킬기, 폐닐기, 톨릴기, 디메틸아미노기 및 탄소수 1~4개의 알콕시기이고, 특히 바람직한 것은 수소원자, 불소원자, t-부틸기, 디메틸아미노기 및 메톡시기이다. 또한, 치환기 중에서, 하나의 배위자내에서 서로 인접한 것들끼리 하나 이상의 위치에 서로 결합되어 축합환을 형성해도 좋다.

[0052] 본 발명의 고분자 발광재료는 일반식(1)으로 표시되는 중합성 이리듐 착체를 중합하거나 또는 방향환의 탄소원자 중 하나에 결합되어 있는 일반식(2)으로 표시되는 중합성 이중결합 부위를 중합성 관능기로서 갖는 중합성 화합물과 일반식(1)으로 표시되는 중합성 이리듐 착체를 공중합함으로써 얻을 수 있다. 또한, 이러한 공중합체는 일반식(1)으로 표시되는 2종 이상의 중합성 이리듐 착체를 이용하여 제조되어도 좋다. 일반식(2)으로 표시되는 치환기를 각각 갖는 2개 이상의 중합성 화합물을 사용하여 공중합체를 얻는 경우에는, 각 화합물의 R^{25} 는 같거나 달라도 좋다.

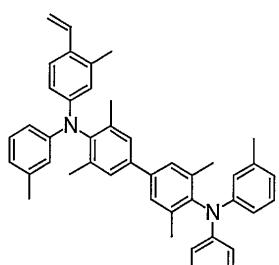
[0053] 이리듐 착체이외의 중합성 화합물은 캐리어 수성성을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 그 대표예로는 일반식(E-12)~(E-17)으로 표시한 바와 같은 전공 수성성 화합물 및 일반식(E-18)~(E-25)으로 표시한 바와 같은 전자 수송성 화합물이 열거된다. 이들 대표예에 있어서 중합성 치환기는 (E-1)의 구조를 갖지만, 상기 구조는 (E-2)~(E-11) 중 어느 하나로 나타낸 구조이어도 좋다.



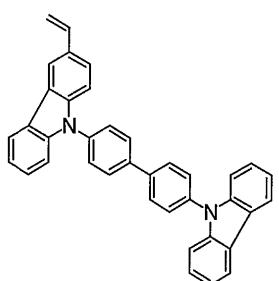
E-12



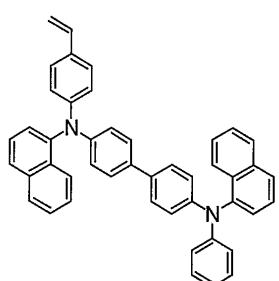
E-13



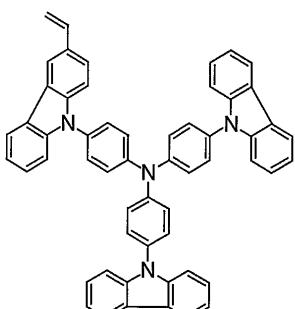
E-14



E-15

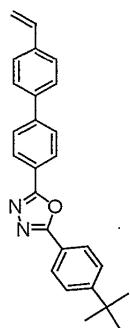


E-16

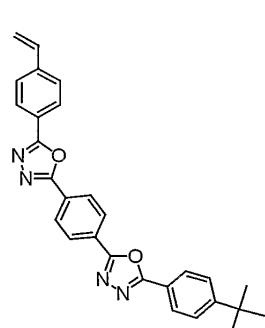


E-17

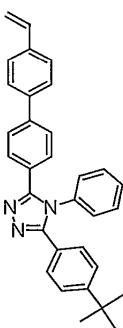
[0054]



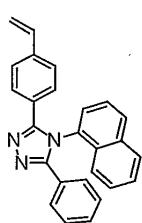
E-18



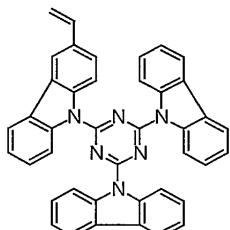
E-19



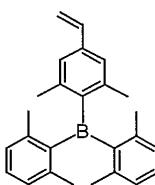
E-20



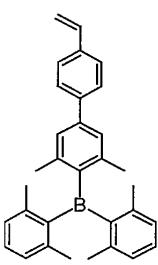
E-21



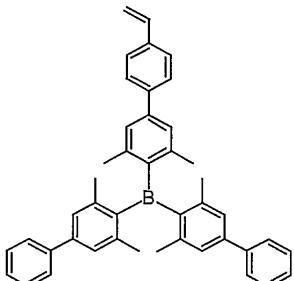
E-22



E-23



E-24



E-25

[0055]

[0056]

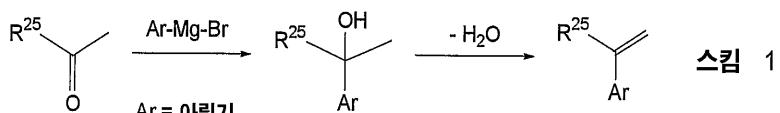
본 발명에 있어서의 종합방법은 라디칼 종합, 양이온 종합, 음이온 종합, 부가 종합 중 어느 하나이어도 좋지만, 바람직한 방법은 라디칼 종합이다. 상기 고분자의 분자량에 있어서, 중량평균 분자량은 1,000~2,000,000이 바람직하고, 5,000~1,000,000이 보다 바람직하다. 여기에서 언급한 분자량 값은 GPC(겔투과크로마토그래피)를 사용하여 측정되는 폴리스티렌 환산치이다.

〔0057〕

모노머 배열에 있어서, 본 발명의 공중합체는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 및 교호 공중합체 중 어느 하나이
어도 좋다. 이리듐 착체와 캐리어 수송성 화합물의 공중합체에 있어서, 이리듐 착체의 구조단위의 반복수를 m ,
캐리어 수송성 화합물의 구조단위의 반복수를 n 이라고 했을 때(m 및 n 은 각각 1 이상의 정수임), 전체 반복단위
의 총 수에 대한 이리듐 착체의 반복구조단위의 수의 비율, 즉 $m/(m+n)$ 은 0.001~0.5이 바람직하고, 0.001~0.2가
보다 바람직하다.

[0058]

상기 일반식(2)으로 표시되는 중합성 치환기는 하기 스킴 1에 따라서 아릴마그네슘 브로마이드와 메틸케톤 화합물의 반응 생성물을 탈수함으로써 용이하게 얻을 수 있다. R^{25} 는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 R^{25} 는 중합반응에 있어서의 입체장해가 작은 수소원자 또는 탄소수 1~5개의 직쇄상 알킬기가 바람직하고, 특히 바람직한 것은 수소원자 및 메틸기이다.



[0059]

- [0060] 도 1은 본 발명에 따른 유기 발광소자의 구조의 예를 나타내는 단면도이다. 상기 구조는 투명기판(1) 상에 배치된 애노드(2)와 캐소드(6) 사이에 정공 수송층(3), 발광층(4), 전자 수송층(5)이 이 순서로 형성된 것이다. 본 발명의 유기 발광소자의 구조는 도 1의 예에 한정되지 않고, 애노드(2)와 캐소드(6) 사이에 하기 1)과 2)의 층 조합 중 어느 하나를 가져도 좋고, 또는 하기 3)~6) 중 어느 단독층이어도 좋다:
- [0061] 1) 정공 수송층/발광층 및
- [0062] 2) 발광층/전자수송층;
- [0063] 3) 정공 수송성 재료, 발광재료 및 전자 수송성 재료를 포함하는 층,
- [0064] 4) 정공 수송성 재료 및 발광재료를 포함하는 층,
- [0065] 5) 발광재료 및 전자 수송성 재료를 포함하는 층,
- [0066] 6) 발광재료만을 포함하는 층.
- [0067] 또한, 도 1에 나타낸 구조는 1층의 발광층을 갖지만, 상기 유기 발광소자는 2층 이상의 발광층을 가져도 좋다.
- [0068] 본 발명의 유기 발광소자에 있어서, 발광층은 본 발명의 고분자 발광재료로 이루어진다. 또한, 발광층의 캐리어 수송특성을 보충하는 목적에서 정공 수송성 재료 또는 전자 수송성 재료가 함유되어 있어도 좋다. 이러한 캐리어 수송성 재료로서 저분자 화합물 뿐만 아니라 고분자 화합물도 사용될 수 있다.
- [0069] 상기 정공 수송층을 구성하는데 사용되거나 또는 발광층으로의 혼합에 사용되는 정공 수송성 재료의 예로는 TPD(N,N-디메틸-N,N-(3-메틸페닐)-1,1-비페닐-4,4'-디아민), a-NPD(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐) 및 m-MTADATA (4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민) 등의 저분자량 트리페닐아민 유도체, 및 폴리비닐카르바졸 및 상기 트리페닐아민 유도체에 중합성 관능기를 유입하고 이것을 중합하여 얻어진 것들, 예컨대 일본 특허공개 평8-157575호에 개시된 트리페닐아민 구조를 갖는 고분자 화합물 등의 공지의 정공 수송성 재료가 열거된다. 또한, 폴리(파라페닐렌비닐렌) 및 폴리디알킬플루오렌 등의 형광발광성 고분자 재료도 사용될 수 있다. 이들 정공 수송성 재료는 단독으로 사용해도 좋고 또는 그들 중 2개 이상을 조합 또는 적층하여 사용해도 좋다. 정공 수송층의 두께는 정공 수송층의 도전율에 따라 달라 일반적으로 한정되지 않지만, 1nm~5μm이 바람직하고, 5nm~1μm이 보다 바람직하고, 10nm~500nm이 더욱 바람직하다.
- [0070] 상기 전자 수송층을 형성하는데 사용되는 전자 수송성 재료 또는 발광층에 혼합되는데 사용되는 전자 수송성 재료의 예로는 퀴놀리놀 유도체 금속착체(Al(q)₃(알루미늄 트리스(퀴놀리놀레이트) 등), 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 트리아진 유도체 및 트리아릴보란 유도체 등의 저분자량 재료가 열거된다. 또한, 상기 전자 수송성 재료는 일본 특허공개 평10-1665호에 개시된 폴리(PBD) 등의 저분자량 전자 수송성 화합물에 중합성 관능기를 도입함으로써 제조된 고분자이어도 좋다. 이들 전자 수송성 재료는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 다른 전자 수송성 재료와 혼합 또는 적층하여 사용해도 좋다. 전자 수송층의 두께는 전자 수송층의 도전율에 따라 달라 일반적으로 한정되지 않지만, 1nm~5μm이 바람직하고, 5nm~1μm이 보다 바람직하고, 10nm~500nm이 더욱 바람직하다.
- [0071] 발광재료, 정공 수송성 재료 및 전자 수송성 재료는 각각은 단독으로 또는 다른 관능을 가진 다른 재료와 혼합하여 각 층으로 형성될 수 있다. 또한, 각 층은 바인더로서 고분자 재료를 사용하여 형성되어도 좋다. 바인더에 사용될 수 있는 고분자 재료의 예로는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리술폰 및 폴리페닐렌옥사이드가 열거된다.
- [0072] 발광층에서 전자와 정공을 효율적으로 재결합시킬 목적에서, 정공 차단층을 발광층의 캐소드측에 배치하여 정공이 발광층을 통과하는 것을 억제할 수 있다. 상기 정공 차단층용 재료의 예로는 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체 및 폐난트롤린 유도체 등의 공지의 재료가 열거된다.
- [0073] 발광층, 정공 수송층 및 전자 수송층 각각의 성막방법은 저항가열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 잉크젯법, 스픈코팅법, 인쇄법, 스프레이법, 디스펜서법 등이어도 좋다. 저분자량 화합물을 사용하는 경우, 주로 저항가열 증착법 및 전자빔 증착법이 사용되고, 고분자 재료를 사용하는 경우에는 주로 잉크젯법, 스픈 코팅법 및 인쇄법이 사용된다.
- [0074] 본 발명의 유기 발광소자의 애노드에 사용될 수 있는 재료의 예로는 ITO(산화인듐주석), 산화주석, 산화아연, 및 폴리티오펜, 폴리피롤 및 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등의 공지의 투명 도전재료가 열거된다. 이 투명

도전재료로 이루어진 전극의 표면저항은 $1\sim50\Omega/\square$ 가 바람직하다. 이러한 재료는 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 화학반응법, 코팅법 등에 의해 성막될 수 있다. 애노드의 두께는 $50\sim300\text{nm}$ 이 바람직하다.

[0075] 애노드와 정공 수송층 또는 상기 애노드 상에 적층된 유기층 사이에, 정공에 대한 주입배리어를 완화시키기 위해서 애노드 버퍼층이 배치되어도 좋다. 동프탈로시아닌, 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)과 폴리스티렌솔포네이트(PSS)의 혼합물 등의 공지의 재료를 상기 버퍼층에 사용할 수 있다.

[0076] 본 발명의 유기 발광소자의 캐소드에 사용될 수 있는 재료의 예로는 Li, Na, K 및 Cs 등의 알칼리 금속, Mg, Ca 및 Ba 등의 알칼리 토금속, Al, MgAg 합금, 및 AlLi 및 AlCa 등의 Al과 알칼리 금속의 합금 등의 공지의 재료가 열거된다. 이를 캐소드는 상기 재료로부터 저항가열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 이온도금법 등에 의해 형성될 수 있다. 캐소드의 두께는 $10\text{nm}\sim1\mu\text{m}$ 이 바람직하고, $50\sim500\text{nm}$ 이 더욱 바람직하다. 그러나, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 등의 활성이 높은 금속을 캐소드로서 사용하는 경우, 캐소드의 두께는 $0.1\sim100\text{nm}$ 이 바람직하고, $0.5\sim50\text{nm}$ 이 더욱 바람직하다. 또한 이 경우에는, 이를 캐소드 금속을 보호할 목적으로, 대기애에 대해 안정한 금속을 사용한 부가층을 캐소드 상에 적층한다. 이러한 목적에서, Al, Ag, Au, Pt, Cu, Ni 및 Cr 등의 금속이 사용된다. 그 두께로는 $10\text{nm}\sim1\mu\text{m}$ 이 바람직하고, $50\sim500\text{nm}$ 이 더욱 바람직하다.

[0077] 전자 주입효율을 향상시키기 위해서, 캐소드와, 전자수송층 또는 상기 캐소드에 인접하여 적층된 유기층의 사이에 두께 $0.1\sim10\text{nm}$ 의 절연층을 배치해도 좋다. 불화리튬, 불화마그네슘, 산화마그네슘 및 알루미나 등의 공지의 캐소드 재료를 절연층에 사용할 수 있다.

[0078] 본 발명의 유기 발광소자에 있어서, 기판은 발광재료의 발광 과정에 대해 투명한 절연성 기판이어도 좋다. 예컨대 유리, 및 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 및 폴리카보네이트를 포함한 투명 플라스틱 등의 공지의 재료를 기판에 사용할 수 있다.

[0079] 본 발명의 유기 발광소자를 사용함으로써, 화소를 공지의 방법에 의해 매트릭스 또는 세그먼트로 형성할 수 있다. 또는, 유기 발광소자를 화소 대신에 백라이트에 사용될 수 있다.

실시예

[0081] 이하에, 본 발명에 대해서 대표예를 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 상기 예는 설명될 모든 점을 고려한 것이고, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 하기의 예에 사용되는 측정장치는 다음과 같다. 예에 있어서, 특별히 언급하지 않는 한, 시판의 제품(특급시약)을 정제하지 않고 시약에 사용하였다.

[0083] 1) $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$

[0084] JEOL Ltd. 제품의 JNM EX270

[0085] 270MHz

[0086] 용제: 클로로포름-d

[0087] 2) GPC 측정(분자량 측정)

[0088] 컬럼: Shodex KF-G + KF804L + KF802 + KF801

[0089] 용리액: 테트라히드로푸란(THF)

[0090] 온도: 40°C

[0091] 검출기: RI(Shodex RI-71)

[0092] 3) 원소분석장치

[0093] LECO Corporation 제품의 CHNS-932형

[0094] 4) ICP 원소분석

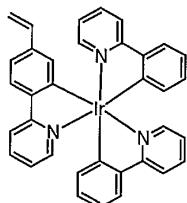
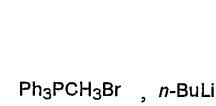
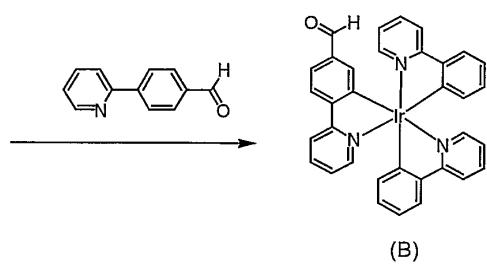
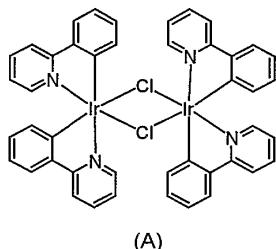
[0095] Shimadzu Corporation 제품의 ICPS 8000

[0096] 5) 질량분석(FAB-MS)

[0097] JEOL Ltd. 제품의 Automass II

[0098] 실시예 1(a)~(h) 및 비교예 1(a)~(h): 중합성 이리듐 착체의 합성

[0099] 실시예 1(a): 중합성 화합물(1-1(a))의 합성



[0100]

[0101] 염화이리듐(III) 삼수화물 10.0g(28mmol)에 2-에톡시에탄올 150mL, 물 50mL 및 2-페닐파리딘 9.0g(58mmol)을 첨가하고, 그 얻어진 혼합물을 질소 분위기하에서 12시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치하고, 생성된 침전물을 유리필터를 사용하여 분리하였다. 그 다음, 침전물을 메탄올로 세정하고, 감압건조하여, 수율 89%로 이리듐 착체(A)를 13.5g(13mmol) 얻었다.

[0102]

얻어진 이리듐 착체(A) 5.00g(4.7mmol)과 4-(2-페리딜)벤즈알데히드 1.71g(9.3mmol)의 혼합물에 500mL의 톨루엔을 첨가하고, 그 얻어진 혼합물을 실온에서 5분간 교반하였다. 그 다음, 이것에 트리플루오로메탄슬론산은 2.40g(9.3mmol)을 첨가하고 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치한 후, 셀라이트로 여과하였다. 감압하 용제를 중류제거한 후, 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=19/1)을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/메탄올의 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 15%로 이리듐 착체(B) 0.95g(1.4mmol)를 얻었다.

[0103]

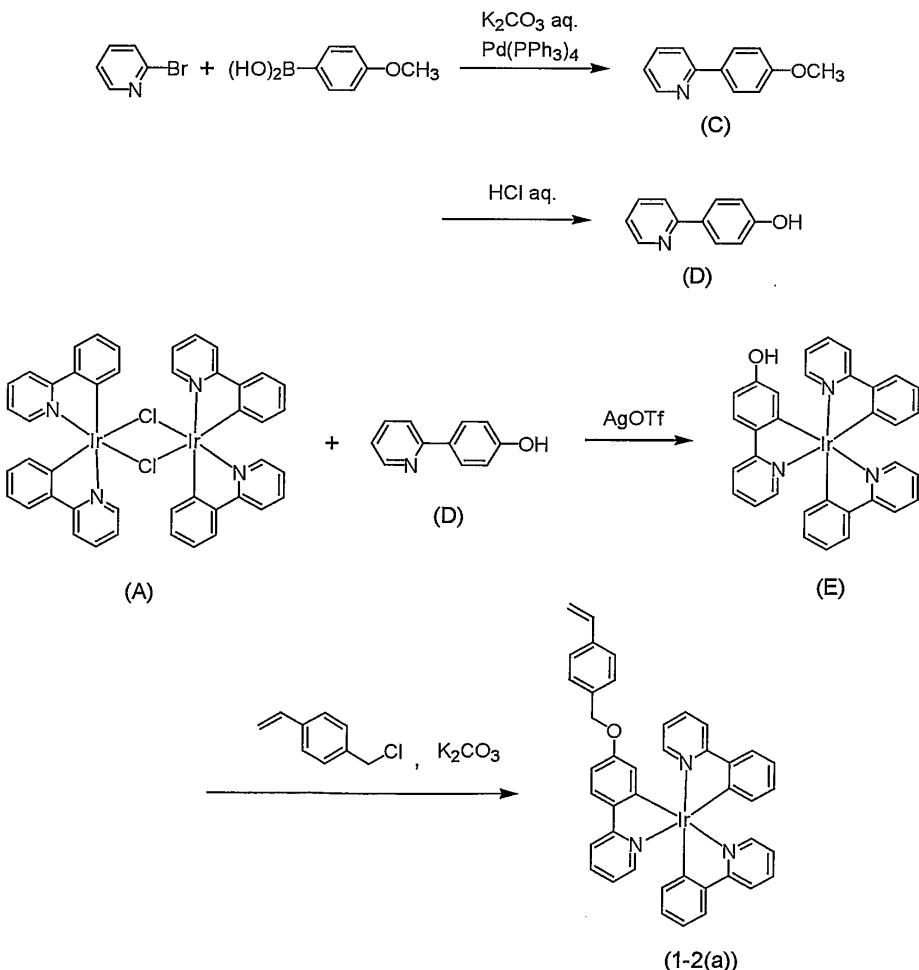
다음에, 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드 199mg(0.56mmol)을 10mL의 THF에 용해하고, 0°C에서 이것에 1.6M 헥산용액 0.40mL(0.64mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 0°C에서 30분간 교반한 후, 이 혼합물에 이리듐 착체(B) 248mg(0.36mmol)을 첨가하고, 그 얻어진 혼합물을 실온에서 2시간 더 교반하였다. 얻어진 반응액에 희석 염산을 첨가하고, 클로로포름으로 유기물을 추출하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후, 용제를 감압하 중류제거하였다. 잔류물을 용리액(클로로포름/헥산=2/1)을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 디클로로메탄/메탄올 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 50%로 중합성 화합물 1-1(a)을 100mg(0.15mmol) 얻었다.

[0104]

^1H NMR: 7.79 (m, 3H), 7.46 (m, 9H), 6.90 (m, 11H), 6.55 (dd, 1H), 5.44 (d, 1H), 5.00 (d, 1H). FAB-MS: 681(M^+). 원소분석치 Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{IrN}_3$: C, 61.75; H, 3.85; N, 6.17. Found: C, 61.91; H, 3.55; N, 6.02.

[0105]

비교 예 1(a): 비교 중합성 화합물(1-2(a))의 합성



[0106]

[0107]

4-메톡시페닐붕소산 10.0g(66mmol)을 50mL의 1,2-디메톡시에탄에 용해하고, 이것에 2-브로모모피리딘 10.4g(66mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.75g(0.65mmol) 및 탄산칼륨 25g(180mmol)의 50mL 수용액을 첨가하였다. 그 다음, 이 혼합물을 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치하였다. 이것에 100mL의 물과 100mL의 에틸아세테이트를 첨가하고, 그 혼합물을 쉐이크하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후, 용제를 감압하 증류제거하였다. 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=19/1)을 사용하여 정제하여, 수율 84%로 화합물(C)을 10.3g(56mmol) 얻었다.

[0108]

얻어진 화합물(C) 8.5g(46mmol)을 농축 염산에 용해시키고, 밀폐 용기중에서 130°C에서 4시간 교반하였다. 얻어진 반응액을 아이스베스에서 냉각하면서 탄산수소나트륨 수용액으로 중화하고, 유기물을 클로로포름으로 추출하였다. 클로로포름 용액을 농축하고, 이것에 헥산을 첨가한 후, -20°C로 냉각함으로써, 수율 86%로 결정 화합물(D)을 6.8g(40mmol) 얻었다.

[0109]

얻어진 화합물(D) 500mg(2.9mmol), 실시예 1(a)에서 합성한 이리듐 착체(A) 1.50g(1.3mmol) 및 트리플루오로메탄술폰산은 680mg(2.65mmol)의 혼합물에 500mL의 톨루엔을 첨가하고, 그 얻어진 혼합물을 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치한 후, 셀라이트로 여과하였다. 용제를 감압하 증류제거한 후, 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=9/1)을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/메탄올 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 35%로 이리듐 착체(E)를 610mg(0.91mmol) 얻었다.

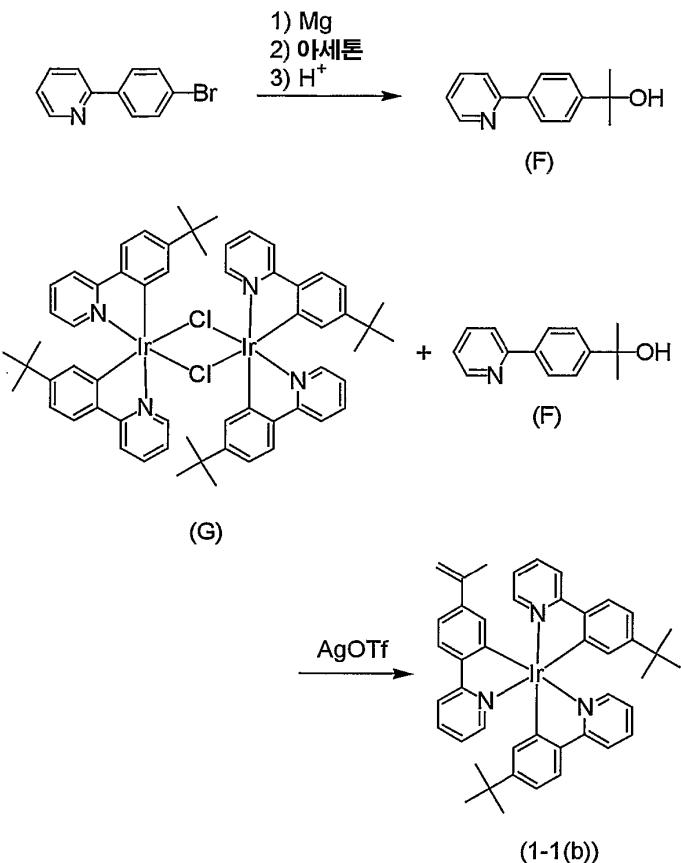
[0110]

얻어진 이리듐 착체(E) 500mg(0.75mmol)과 탄산칼륨 300mg(2.2mmol)의 혼합물에 100mL의 아세톤을 첨가하고, 이것에 4-비닐벤질클로라이드 300mg(2.0mmol)을 더 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기하에서 24시간 환류가열하였다. 얻어진 반응 혼합물을 유리필터로 여과한 후, 여액을 감압하에서 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=19/1)을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/메탄올 혼합

용액으로부터 재결정하여, 수율 66%로 중합성 화합물 1-2(a)을 390mg(0.50mmol) 얻었다.

[0111] ^1H NMR: 7.80 (m, 3H), 7.64 (m, 11H), 7.20 (d, 2H), 6.95 (m, 11H), 6.59 (dd, 1H), 5.40 (d, 1H), 4.90 (d, 1H), 4.51 (s, 2H). FAB-MS: 787(M⁺). 원소분석치 Calcd for C₄₂H₄₃IrN₃O: C, 64.10; H, 4.10; N, 5.34. Found: C, 64.38; H, 3.96; N, 5.29.

[0112] 실시예 1(b): 중합성 화합물(1-1(b))의 합성



[0113]

[0114] 마그네슘 480mg(20mmol)을 칭량하여 질소분위기로 충전된 반응용기에 넣고, 이것에 10mL의 THF를 첨가하였다. 이 혼합물에, 4-메톡시페닐붕소산 대신에 4-브로모페닐붕소산을 사용한 것 이외에는 화합물(C)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 2-(4-브로모페닐)페리딘 4.0g(17mmol)의 40mL THF 용액을 1시간에 걸쳐서 적하하고, 계속하여 상기 용액을 실온에서 1시간 더 교반하였다. 그 다음, 아이스베스에서 냉각하면서 이것에 아세톤 3.0g(52mmol)의 20mL THF 용액을 적하하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 얻어진 반응액에 500mL의 물을 첨가하였다. 그 다음, 유기물을 에틸아세테이트로 추출하고, 물 및 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 이 용액을 감압하 농축하고, 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(클로로포름/에틸아세테이트 =1/1)을 사용하여 정제하여, 수율 58%로 화합물(F)을 2.1g(9.8mmol) 얻었다.

[0115]

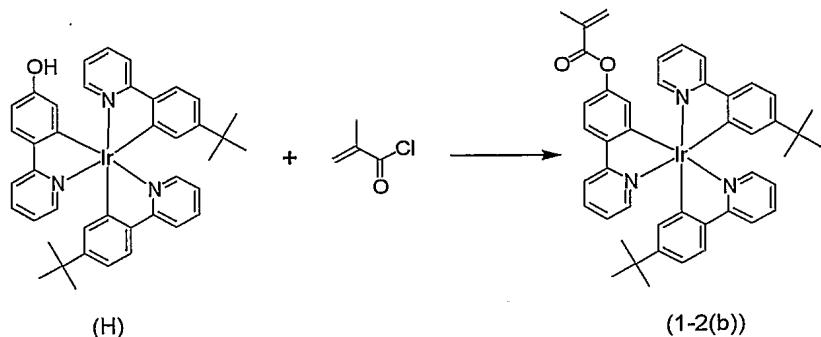
다음에, 2-페닐페리딘 대신에 2-(4-tert-부틸페닐)페리딘(4-메톡시페닐붕소산 대신에 4-tert-부틸페닐붕소산을 사용한 것 이외에는 화합물(C)의 합성과 동일한 방법으로 합성함)을 사용한 것 이외에는 이리듐 착체(A)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 이리듐 착체(G) 500mg(0.30mmol), 상기 얻어진 화합물(F) 150mg(0.70mmol) 및 트리플루오로메탄술폰산은 170mg(0.66mmol)의 혼합물에 50mL의 툴루엔을 첨가하고, 그 얻어진 혼합물을 질소 분위기 하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치한 후, 셀라이트로 여과하였다. 용제를 감압하 중류제거한 후, 잔류물을 용리액으로 클로로포름을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 디클로로메탄/메탄올 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 45%로 중합성 화합물 1-1(b)을 220mg(0.27mmol) 얻었다.

[0116]

^1H NMR: 7.80 (m, 3H), 7.55 (m, 9H), 6.90 (m, 9H), 5.17 (s, 1H), 4.86 (s, 1H), 1.91 (s, 3H), 1.10 (s,

18H). FAB-MS: 807(M⁺). 원소분석치 Calcd for C₄₄H₄₄IrN₃ : C, 65.48; H, 5.50; N, 5.21. Found: C, 65.87; H, 5.41; N, 5.06.

비교예 1(b): 비교 중합성 화합물(1-2(b))의 합성



[0118]

[0119]

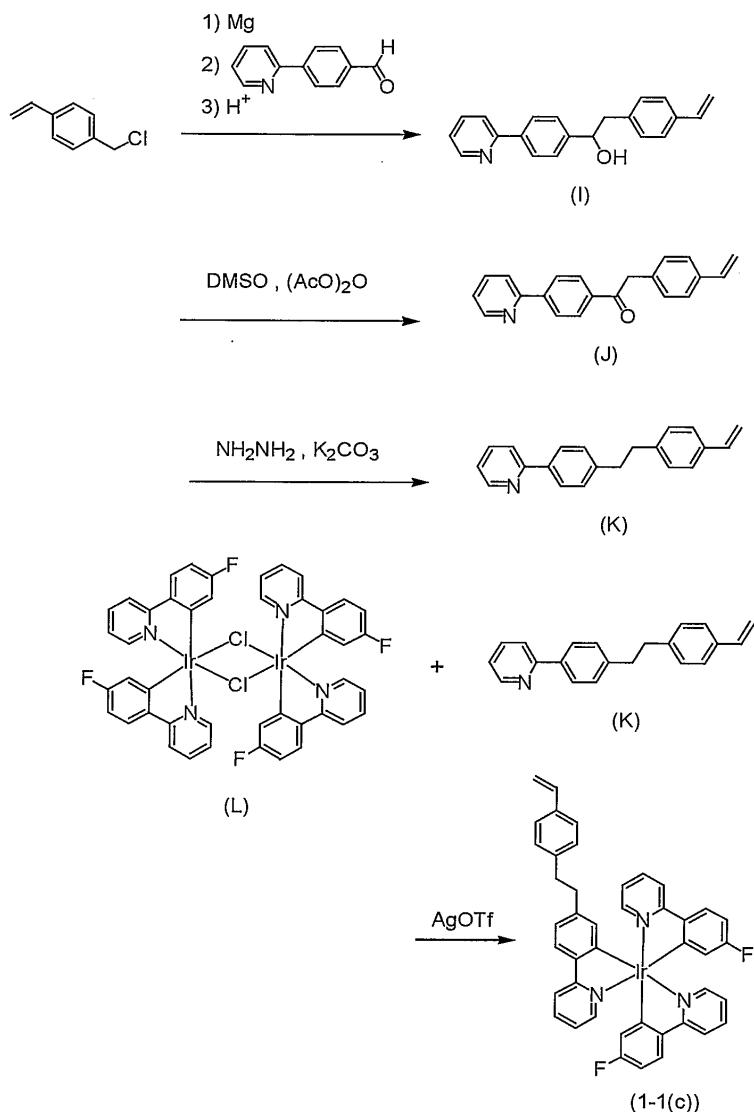
이리듐 착체(A) 대신에 이리듐 착체(G)를 사용한 이외는 이리듐 착체(E)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 이리듐 착체(H) 500mg(0.64mmol)을 30mL의 디클로로메탄에 용해하였다. 이것에 메타크릴로일 클로라이드 80mg(0.77mmol)의 5mL 디클로로메탄 용액을 적하하고, 얻어진 혼합물을 실온에서 1시간 교반하였다. 용제를 감압하 증류제거하고, 잔류물을 용리액으로 클로로포름을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 디클로로메탄/메탄올 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 84%로 중합성 화합물 1-2(b)를 460mg(0.54mmol) 얻었다.

[0120]

¹H NMR: 7.85 (m, 3H), 7.52 (m, 9H), 7.01 (m, 9H), 6.04 (s, 1H), 5.51 (s, 1H), 1.87 (s, 3H), 1.10 (s, 9H), 1.06 (s, 9H). FAB-MS: 851 (M⁺). 원소분석치 Calcd for C₄₅H₄₄IrN₃O₂ : C, 63.51; H, 5.21; N, 4.94. Found: C, 63.67; H, 5.17; N, 4.88.

[0121]

실시예 1(c): 중합성 화합물(1-1(c))의 합성



[0122]

[0123]

마그네슘 1.42g(58mmol)을 침량하여 질소분위기로 충전된 반응용기에 넣고, 이것에 50mL의 디에틸에테르를 첨가하였다. 이것에 4-비닐벤질클로라이드 8.92g(58mmol)의 100mL 디에틸에테르 용액을 2시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하후, 상기 용액을 실온에서 1시간 더 교반한 후, 아이스베스에서 냉각하면서 이것에 4-(2-페리딜)벤즈알데히드 10.1g(55mmol)의 100mL 디에틸에테르 용액을 적하하였다. 실온에서 1시간 교반후, 얻어진 반응액에 500mL의 물을 첨가하였다. 그 다음, 유기층을 물 및 포화 식염수로 세정한 후, 황산마그네슘으로 건조하였다. 용제를 감압하 증류제거하고, 잔류물을 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=2/1)을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 수율 75%로 화합물(I)을 12.5g(41mmol) 얻었다.

[0124]

그 다음, 얻어진 화합물(I) 1.49g(4.9mmol)에 30mL의 디메틸솔포시드와 20mL의 무수 아세트산을 첨가하여 용해하고, 그 얻어진 혼합물을 실온에서 12시간 교반하였다. 얻어진 반응액에 0°C에서 암모니아수를 첨가한 후, 생성된 침전물을 수세하고 감압하 건조하였다. 얻어진 고체를 디클로로메탄/메탄올 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 91%로 화합물(J)을 1.33g(4.4mmol) 얻었다.

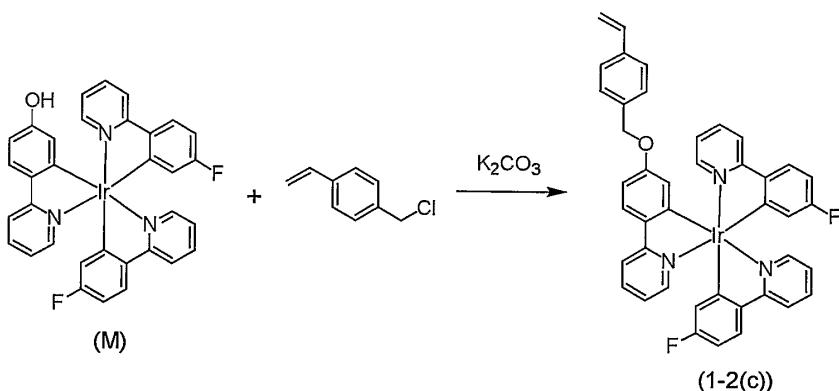
[0125]

얻어진 화합물(J) 7.0g(23mmol)과 탄산칼륨 30.3g(220mmol)의 혼합물에 디에틸렌글리콜 700mL 및 히드라진 일수화물 11.4g(230mmol)을 이 순서로 첨가하고, 이 용액을 120°C에서 2.5시간 가열 및 교반하였다. 상기 용액을 200°C로 가열해서 증류액을 제거한 후, 상기 용액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치하였다. 얻어진 반응 혼합물에 물을 첨가한 후, 생성된 침전물을 수세하고 감압하 건조하였다. 이 고체를 클로로포름에 용해하고, 이 용액을 혼합액(클로로포름/에틸아세테이트=1/1)을 사용하여 실리카겔 충에 통과시켰다. 얻어진 용액을 농축하여 감압하 건조시키고, 잔류물을 헥산으로부터 재결정하여, 수율 68%로 화합물(K)을 4.5g(16mmol) 얻었다.

[0126] 다음에, 2-페닐피리딘 대신에 2-(4-플루오로페닐)피리딘(4-메톡시페닐봉소산 대신에 4-플루오로페닐봉소산을 사용한 이외는 화합물(C)의 합성과 동일한 방법으로 합성함)을 사용한 이외는 이리듐 착체(A)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 이리듐 착체(L) 500mg(0.44mmol), 상기 얻어진 화합물(K) 300mg(1.05mmol) 및 트리플루오로메탄술폰산은 250mg(0.97mmol)의 혼합물에 50mL의 틀루엔을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치한 후, 셀라이트로 여과하였다. 용제를 감압하 증류제거한 후, 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액으로 클로로포름/헥산=2/1을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/메탄을 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 11%로 중합성 화합물 1-1(c)을 80mg(0.097mmol) 얻었다.

[0127] ^1H NMR: 7.85 (m, 3H), 7.58 (m, 9H), 7.22 (m, 3H), 7.0-6.6 (m, 11H), 5.67 (d, 1H), 5.16 (d, 1H), 2.71 (m, 4H). FAB-MS: 823 (M^+). 원소분석치 Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{F}_2\text{IrN}_3$: C, 62.76; H, 4.16; N, 5.11. Found: C, 63.02; H, 4.09; N, 4.87.

[0128] 비교 예 1(c): 비교 중합성 화합물(1-2(c))의 합성



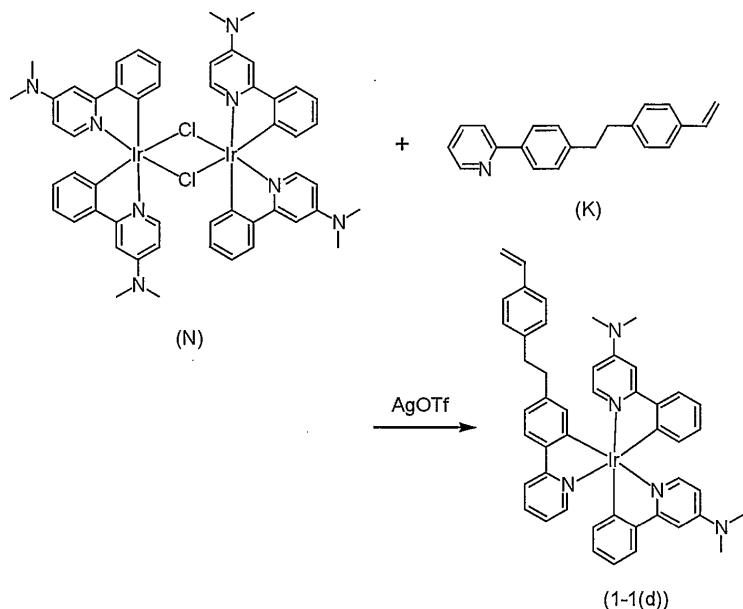
[0129]

[0130] 이리듐 착체(A) 대신에 이리듐 착체(L)를 사용한 이외는 이리듐 착체(E)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 이리듐 착체(M) 300mg(0.42mmol)과 탄산칼륨 300mg(2.2mmol)의 혼합물에 100mL의 아세톤을 첨가하고, 이것에 4-비닐벤질클로라이드 300mg(2.0mmol)을 더 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기하에서 24시간 환류가열하였다. 얻어진 반응 혼합물을 유리필터로 여과한 후, 여액을 감압하에서 농축하였다. 잔류물을 용리액으로 클로로포름을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 디클로로메탄/메탄을 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 88%로 비교 중합성 화합물 1-2(c)을 290mg(0.37mmol) 얻었다.

[0131] ^1H NMR: 7.83 (m, 3H), 7.59 (m, 11H), 7.22 (d, 2H), 6.96 (m, 9H), 6.58 (dd, 1H), 5.44 (d, 1H), 4.87 (d, 1H), 4.60 (s, 2H). FAB-MS: 825(M^+). 원소분석치 Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{F}_2\text{IrN}_3\text{O}$: C, 61.15; H, 3.91; N, 5.09. Found: C, 61.00; H, 3.97; N, 5.44.

[0132]

실시예 1(d): 중합성 화합물(1-1(d))의 합성



[0133]

[0134]

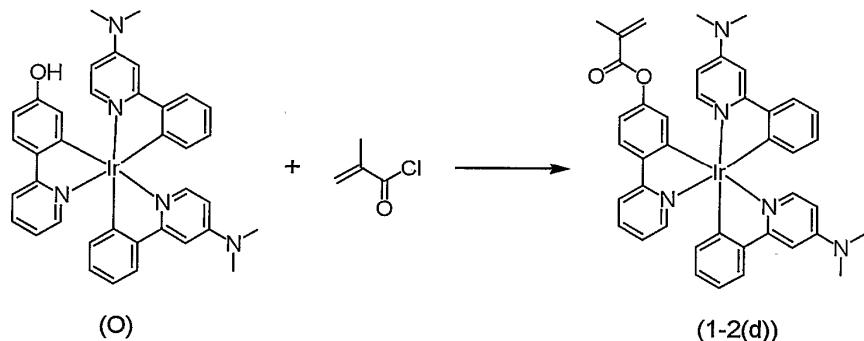
2-페닐파리딘 대신에 4-(디메틸아미노)-2-페닐파리딘(4-메톡시페닐붕소산 대신에 페닐붕소산을 사용하고 2-브로모파리딘 대신에 2-브로모-4-(디메틸)파리딘을 사용한 이외는 화합물(C)의 합성과 동일한 방법으로 합성함)을 사용한 이외는 이리듐 착체(A)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 이리듐 착체(N) 500mg(0.40mmol), 상기 얻어진 화합물(K) 170mg(0.85mmol) 및 트리플루오로메탄솔忿산은 210mg(0.82mmol)의 혼합물에 50mL의 톨루엔을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치한 후, 셀라이트로 여과하였다. 용제를 감압하 중류제거한 후, 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=1/1)을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/헥산 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 16%의 중합성 화합물 1-1(d)을 110mg(0.13mmol) 얻었다.

[0135]

^1H NMR: 7.76 (m, 3H), 7.63 (m, 9H), 7.29 (m, 3H), 7.1-6.6 (m, 11H), 5.67 (d, 1H), 5.16 (d, 1H), 3.11 (s, 6H), 3.05 (s, 6H), 2.71 (m, 4H). FAB-MS: $871(\text{M}^+)$. 원소분석치 Calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{IrN}_5$: C, 64.80; H, 5.09; N, 8.04. Found: C, 65.26; H, 4.99; N, 8.15.

[0136]

비교예 1(d): 비교 중합성 화합물(1-2(d))의 합성



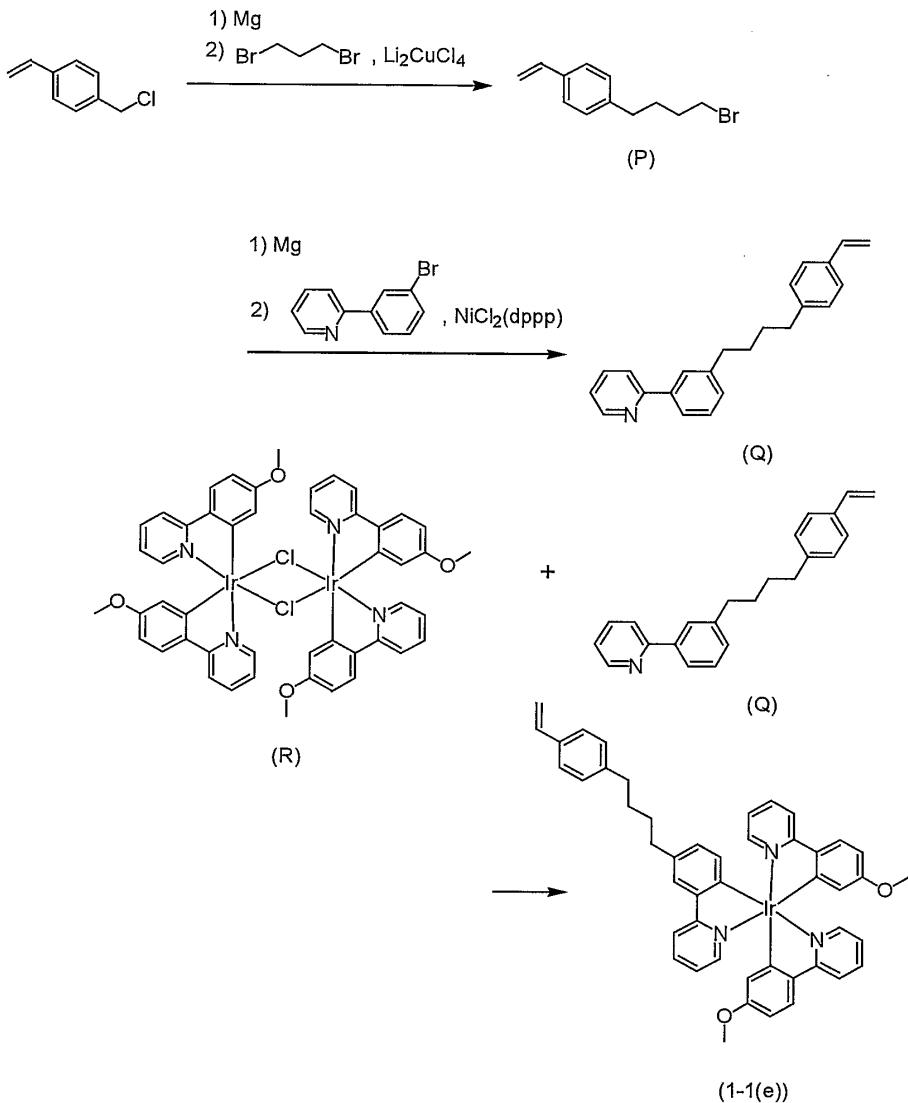
[0137]

[0138]

이리듐 착체(A) 대신에 이리듐 착체(N)를 사용한 이외는 이리듐 착체(E)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 이리듐 착체(O) 500mg(0.66mmol)을 30mL의 디클로로메탄에 용해하였다. 이것에 메타크릴로일 클로라이드 100mg(0.96mmol)의 5mL 디클로로메탄 용액을 적하하고, 얻어진 혼합물을 실온에서 1시간 교반하였다. 계속해서, 용제를 감압하 중류제거하고, 잔류물을 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=1/1)을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 디클로로메탄/헥산 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 73%로 중합성 화합물 1-2(d)을 400mg(0.48mmol) 얻었다.

[0139] ^1H NMR: 7.85 (m, 3H), 7.58 (m, 9H), 7.22 (m, 3H), 7.00 (m, 6H), 6.15 (s, 1H), 5.55 (s, 1H), 3.11 (s, 6H), 3.05 (s, 6H), 1.93 (s, 3H). FAB-MS: 825(M $^+$). 원소분석 Calcd for C₄₁H₃₈IrN₅O₂: C, 59.69; H, 4.64; N, 8.49. Found: C, 60.02; H, 4.59; N, 8.17.

[0140] 실시예 1(e): 중합성 화합물(1-1(e))의 합성



[0141]

[0142] 마그네슘 1.70g(70mmol)을 칭량하여 질소분위기로 충전된 반응용기에 넣고, 이것에 50mL의 THF를 첨가하였다. 이것에 4-비닐벤질클로라이드 10.0g(66mmol)의 100mL 디에틸에테르 용액을 2시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하후, 이 용액을 실온에서 1시간 더 교반한 다음, 아이스베스에서 냉각하면서 이것에 1,3-디브로모프로판 13.3g(66mmol)과 테트라클로로동(II)산 리튬 0.6mmol의 100mL THF 용액을 적하하였다. 실온에서 6시간 교반후, 생성된 침전물을 여과분별하고, 용제를 감압하 증류제거하였다. 잔류물을 감압하에서 증류정제하여, 수율 73%로 화합물(P)을 11.5g(48mmol) 얻었다.

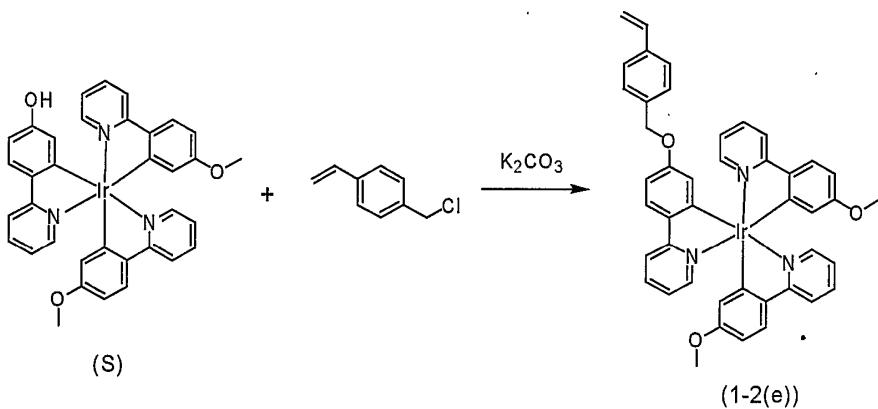
[0143] 마그네슘 0.25g(10.3mmol)을 칭량하여 질소분위기로 충전된 반응용기에 넣고, 상기 얻어진 화합물(P) 2.01g(8.4mmol)의 10mL THF 용액을 30분에 걸쳐서 적하하였다. 이 용액을 실온에서 2시간 교반한 후, 아이스베스에서 냉각하면서 이것에 2-(3-브로모페닐)파리딘(4-메톡시페닐붕소산 대신에 3-브로모페닐붕소산을 사용한 이외는 화합물(C)의 합성과 동일한 방법으로 합성함) 0.70g(2.9mmol)과 디클로로(1,2-비스(디페닐포스피노)프로판)니켈 100mg(0.18mmol)의 10mL THF 용액을 적하하였다. 이 혼합물을 실온에서 12시간 교반한 다음, 이것에 100mL의 물을 첨가하여, 에틸아세테이트로 유기물을 추출하였다. 그 다음, 얻어진 용액을 물 및 포화 식염수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 용제를 감압하 증류제거한 후, 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(헥산/클로로포름=1/3)을 사용하여 정제하여, 수율 55%로

화합물(Q) 0.5g(1.6mmol)을 얻었다.

[0144] 2-페닐피리딘 대신에 화합물(C)을 사용한 이외는 이리듐 착체(A)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 이리듐 착체(R) 500mg(0.42mmol), 상기 얻어진 화합물(Q) 280mg(0.89mmol) 및 트리플루오로메탄술폰산은 230mg(0.90mmol)의 혼합물에 50mL의 톨루엔을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치한 후, 세라이트로 여과하였다. 용제를 감압하 증류제거한 후, 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(클로로포름/헥산=3:1)을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/메탄올 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 5%로 중합성 화합물 1-1(e)을 40mg(0.046mmol) 얻었다.

[0145] ^1H NMR: 7.85 (m, 3H), 7.7–6.6 (m, 23H), 5.67 (d, 1H), 5.17 (d, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 2.57 (m, 4H), 1.64 (m, 4H). FAB-MS: 873 (M^+). 원소분석치 Calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{IrN}_3\text{O}_2$: C, 64.66; H, 4.85; N, 4.81. Found: C, 64.23; H, 4.91; N, 4.74.

[0146] 비교 예 1(e): 비교 중합성 화합물(1-2(e))의 합성



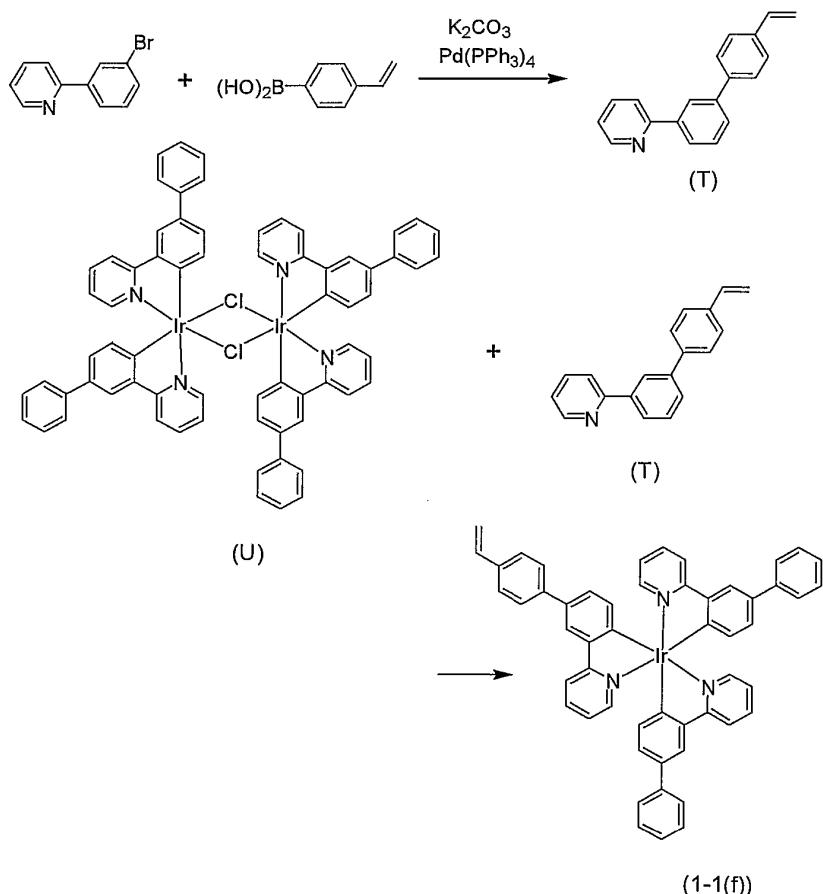
[0147]

[0148] 이리듐 착체(A) 대신에 이리듐 착체(R)를 사용한 이외는 이리듐 착체(E)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 이리듐 착체(S) 450mg(0.62mmol)와 탄산칼륨 300mg(2.2mmol)의 혼합물에 100mL의 아세톤을 첨가하고, 이것에 4-비닐벤질클로라이드 300mg(2.0mmol)을 더 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소 분위기하에서 24시간 환류가열하였다. 얻어진 반응 혼합물을 유리필터로 여과한 후, 여액을 감압하에서 농축하였다. 잔류물을 용리액으로 클로로포름을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 디클로로메탄/메탄올 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 74%로 비교 중합성 화합물 1-2(e) 390mg(0.46mmol)을 얻었다.

[0149] ^1H NMR: 7.90 (m, 3H), 7.60 (m, 11H), 7.20 (d, 2H), 6.95 (m, 9H), 6.70 (dd, 1H), 5.41 (d, 1H), 4.95 (d, 1H), 4.60 (s, 2H), 4.02 (s, 3H), 3.96 (s, 3H). FAB-MS: 847(M^+). 원소분석치 Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{IrN}_3\text{O}_3$: C, 62.39; H, 4.28; N, 4.96. Found: C, 62.54; H, 4.11; N, 5.06.

[0150]

실시예 1(f): 중합성 화합물(1-1(f))의 합성



[0151]

[0152]

4-메톡시페닐붕소산 대신에 3-브로모페닐붕소산을 사용한 이외는 화합물(C)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 2-(3-브로모페닐)피리딘 3.0g(13mmol)과 4-비닐페닐붕소산 2.0g(14mmol)을 30mL의 1,2-디메톡시에탄에 용해하였다. 이것에 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐 152mg(0.13mmol)과 탄산칼륨 4.8g(34mmol)의 20mL 수용액을 첨가하고, 이 혼합물을 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치한 후, 100mL의 물과 100mL의 에틸아세테이트를 첨가하고, 그 혼합물을 쉐이크하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후, 용제를 감압하 증류제거하였다. 잔류물을 용리액으로 클로로포름을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 수율 77%로 화합물(T)을 2.5g(10mmol) 얻었다.

[0153]

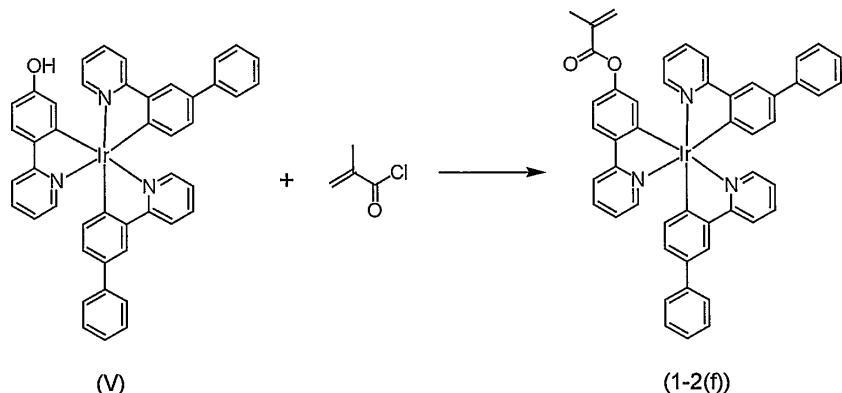
2-페닐피리딘 대신에 2-(3-비페닐)피리딘(4-메톡시페닐붕소산 대신에 3-비페닐붕소산을 사용한 이외는 화합물(C)의 합성과 동일한 방법으로 합성함)을 사용한 이외는 이리듐 착체(A)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 이리듐 착체(U) 700mg(0.51mmol), 상기 얻어진 화합물(T) 300mg(1.17mmol) 및 트리플루오로메탄술폰산은 270mg(1.05mmol)의 혼합물에 70mL의 톨루엔을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치한 후, 셀라이트로 여과하였다. 용제를 감압하 증류제거한 후, 잔류물을 용리액으로 클로로포름을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 디클로로메탄/메탄을 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 8%로 중합성 화합물 1-1(f)을 70mg(0.077mmol) 얻었다.

[0154]

¹H NMR: 7.85 (m, 3 H), 7.7-6.6 (m, 33 H), 5.83 (d, 1 H), 5.31 (d, 1 H). FAB-MS: 909(M⁺). 원소분석치 Calcd for C₅₃H₃₈IrN₃: C, 70.02; H, 4.21; N, 4.62. Found: C, 69.85; H, 4.26; N, 4.74.

[0155]

비교 예 1(f): 비교 중합성 화합물(1-2(f))의 합성



[0156]

[0157]

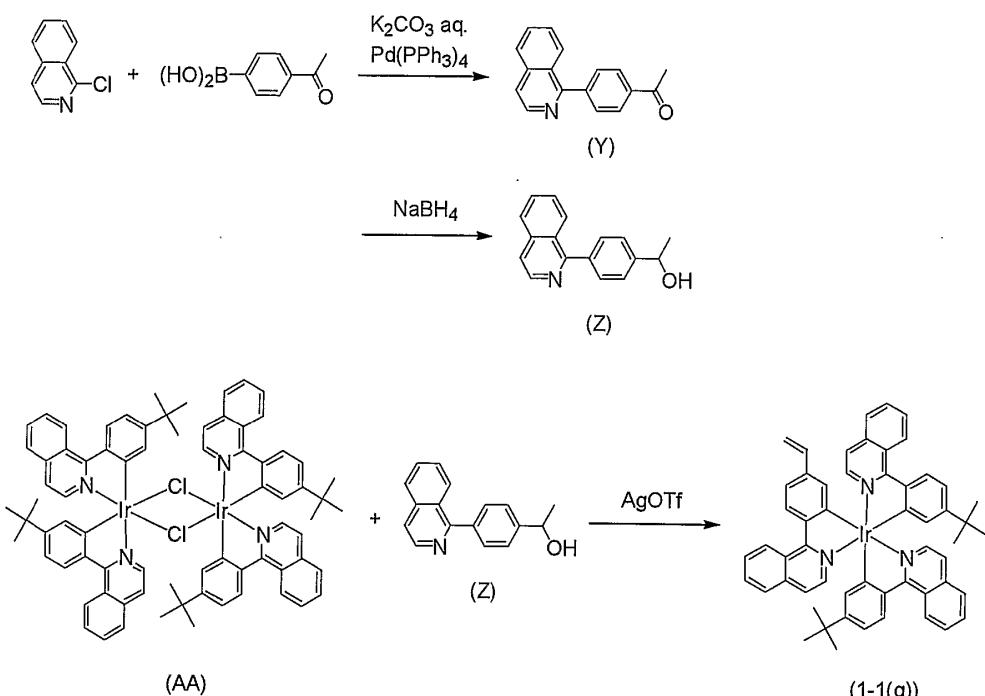
이리듐 촉체(A) 대신에 이리듐 촉체(U)을 사용한 이외는 이리듐 촉체(E)의 합성과 동일한 방법으로 합성한 이리듐 촉체(V) 500mg(0.61mmol)을 30mL의 디클로로메탄에 용해하였다. 이것에 메타크릴로일 클로라이드 100mg(0.96mmol)의 5mL 디클로로메탄 용액을 적하하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 계속해서, 용제를 감압하증류제거하고, 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=9/1)을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/헥산 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 79%로 중합성 화합물 1-2(f)을 430mg(0.48mmol) 얻었다.

[0158]

^1H NMR: 7.80 (m, 3H), 7.6-6.6 (m, 33H), 6.15 (s, 1H), 5.55 (s, 1H), 1.93 (s, 3H). FAB-MS: 891 (M^+). 원소분석 Calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{36}\text{IrN}_3\text{O}_2$: C, 66.05; H, 4.07; N, 4.72. Found: C, 66.39; H, 3.94; N, 4.66.

[0159]

실시예 1(g): 중합성 화합물(1-1(g))의 합성



[0160]

[0161]

1-클로로이소퀴놀린 5.00g(33mmol), 아세틸페닐붕소산 5.50g(34mmol) 및 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐 350mg(0.30mmol)을 50mL의 1,2-디메톡시에탄에 용해하고, 이것에 탄산칼륨 12.3g(89mmol)의 50mL 수용액을 첨가하였다. 그 다음, 이 혼합물 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치하였다. 이것에 100mL의 물과 100mL의 에틸아세테이트를 첨가하고, 그 혼합물을 쉐이크하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후, 용제를 감압하증류제거하였다. 잔류물을 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=19/1)을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 수율 89%로 화합물(Y)을 7.25g(29mmol)

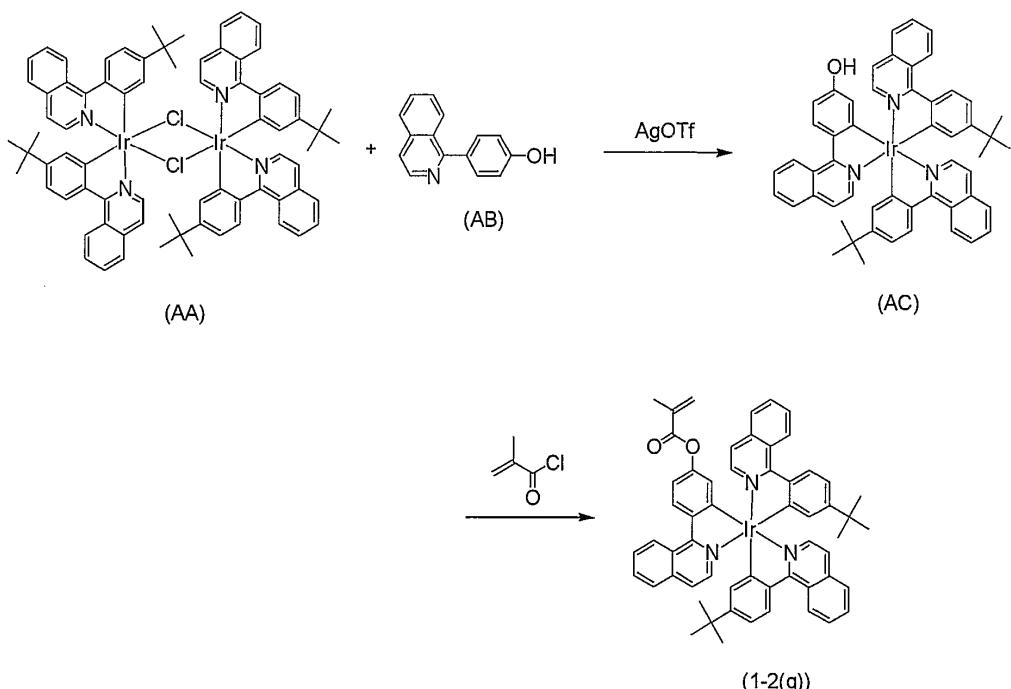
얻었다.

[0162] 얻어진 화합물(Y) 5.03g(20mmol)을 50mL의 메탄올에 용해하고, 이것에 테트라하이드로봉산나트륨 1.13g(30mmol)을 수회로 나누어 첨가하고, 그 얻어진 혼합물을 실온에서 3시간 교반하였다. 얻어진 반응액에 30mL의 물을 첨가한 후, 감압하 농축하였다. 세정한 후 감압건조함으로써, 수율 96%로 결정 화합물(Z)을 4.81g(19mmol) 얻었다.

[0163] 다음에, 2-브로모페리딘 대신에 1-클로로이소퀴놀린을 사용한 이외는 이리듐 착체(G)의 합성방법과 동일한 방식으로 합성한 이리듐 착체(AA) 610mg(0.41mmol), 상기 얻어진 화합물(Z) 220mg(0.88mmol) 및 트리플루오로메탄술폰산은 210mg(0.82mmol)의 혼합물에 50mL의 틀루엔을 첨가하였다. 이 얻어진 혼합물을 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온까지 냉각될 때까지 방치한 후, 셀라이트로 여과하였다. 용제를 감압하 중류제거한 후, 잔류물을 용리액으로 클로로포름을 사용하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 디클로로메탄/메탄올 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 21%로 중합성 화합물 1-1(g)을 160mg(0.17mmol) 얻었다.

[0164] ^1H NMR: 9.8-6.9 (m, 28H), 5.61 (d, 1H), 5.25 (d, 1H), 1.05 (s, 18H). FAB-MS: 943(M $^+$). 원소분석치 Calcd for C₅₅H₄₈IrN₃: C, 70.04; H, 5.13; N, 4.46. Found: C, 69.77; H, 5.26; N, 4.71.

[0165] 비교 예 1(g): 비교 중합성 화합물(1-2(g))의 합성



[0166]

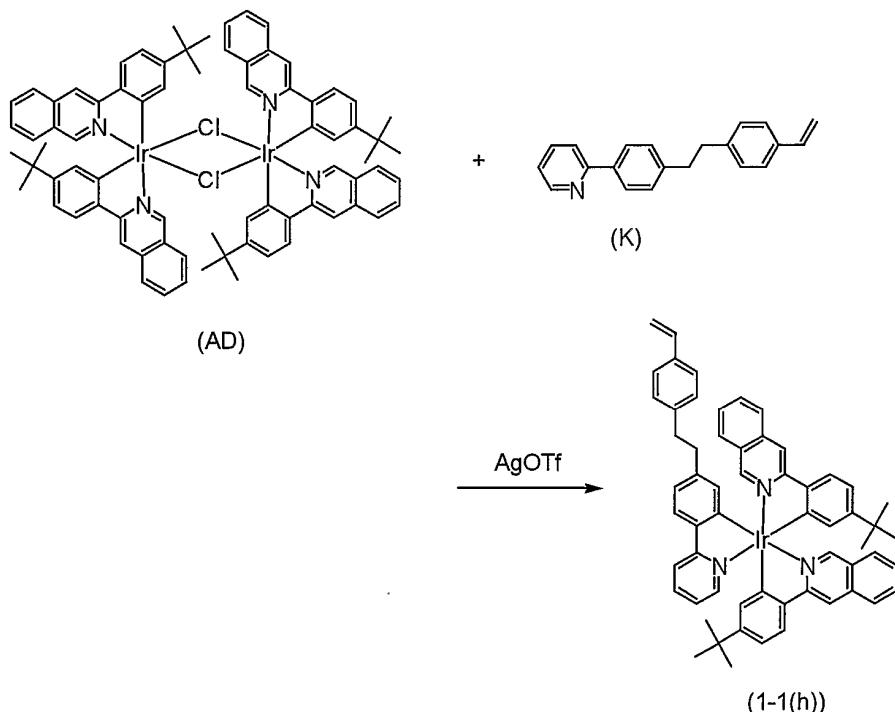
[0167] 2-브로모페리딘 대신에 1-클로로이소퀴놀린을 사용한 이외는 화합물(D)의 합성방법과 동일한 방식으로 합성한 화합물(AB) 160mg(0.72mmol), 이리듐 착체(AA) 505mg(0.34mmol) 및 트리플루오로메탄술폰산은 180mg(0.70mmol)의 혼합물에 50mL의 틀루엔을 첨가하고, 그 얻어진 혼합물을 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온으로 냉각하면서 방치한 후, 셀라이트로 여과하고, 용제를 감압하 중류제거하였다. 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=9/1)을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/메탄올 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 10%로 이리듐 착체(AC)를 66mg(0.071mmol) 얻었다.

[0168] 얻어진 이리듐 착체(AC) 65mg(0.070mmol)을 10mL의 디클로로메탄에 용해하였다. 이것에 메타크릴로일 클로라이드 20mg(0.19mmol)의 5mL 디클로로메탄 용액을 적하하고, 그 얻어진 용액을 실온에서 3시간 교반하였다. 계속해서, 용제를 감압하 중류제거하고, 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액(클로로포름/에틸아세테이트=9/1)을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/헥산 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 71%로 중합성 화합물 1-2(g)을 50mg(0.050mmol)을 얻었다.

[0169] ^1H NMR: 9.8-6.9 (m, 27H), 6.20 (s, 1H), 5.49 (s, 1H), 1.95 (s, 3H), 1.09 (s, 9H), 1.07 (s, 9H). FAB-

MS: 1001(M⁺). 원소분석치 Calcd for C₅₇H₅₀IrN₃O₂: C, 68.38; H, 5.03; N, 4.20. Found: C, 68.51; H, 5.00; N, 4.04.

[0170] 실시예 1(h): 중합성 화합물(1-1(h))의 합성



[0171]

[0172]

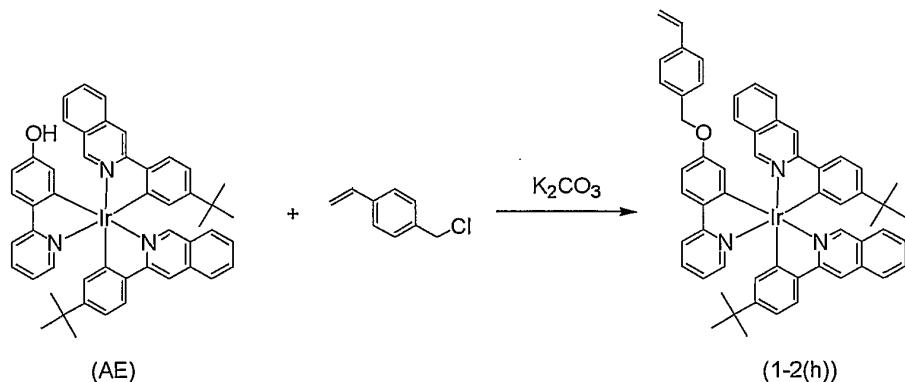
2-(4-*tert*-부틸페닐)페리딘 대신에 3-(4-*tert*-부틸페닐)이소퀴놀린(2-브로모페리딘 대신에 3-클로로이소퀴놀린을 사용한 이외는 2-(4-*tert*-부틸페닐)페리딘의 합성과 동일한 방법으로 합성함)을 사용한 이외는 이리듐 착체(G)의 합성방법과 동일한 방식으로 합성한 이리듐 착체(AD) 583mg(0.39mmol), 화합물(K) 225mg(0.79mmol) 및 트리플루오로메탄술폰산은 200mg(0.78mmol)의 혼합물에 50mL의 톨루엔을 첨가하고, 그 얻어진 혼합물을 질소 분위기하에서 3시간 환류가열하였다. 얻어진 반응액을 그 온도가 실온으로 냉각하면서 방치한 후, 셀라이트로 여과하였다. 용제를 갑갑하 증류제거한 후, 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 용리액으로 클로로포름을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/메탄올 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 17%로 중합성 화합물 1-1(h)을 138mg(0.13mmol) 얻었다.

[0173]

¹H NMR: 8.9–6.8 (m, 32H), 5.75 (d, 1H), 5.33 (d, 1H), 2.75 (m, 4H), 1.08 (s, 9H), 1.06 (s, 9H). FAB-MS: 1047(M⁺). 원소분석치 Calcd for C₆₃H₅₆IrN₃: C, 72.25; H, 5.39; N, 4.01. Found: C, 72.08; H, 5.46; N, 4.33.

[0174]

비교예 1(h): 비교 중합성 화합물(1-2(h))의 합성



[0175]

[0176]

이리듐 착체(A) 대신에 이리듐 착체(AD)를 사용한 이외는 이리듐 착체(E)의 합성방법과 동일한 방식으로 합성한 이리듐 착체(AE) 111mg(0.13mmol)과 탄산칼륨 200mg(1.3mmol)의 혼합물에 15mL의 아세톤을 첨가하였다. 또한, 이것에 4-비닐벤질클로라이드 200mg(1.4mmol)을 더 첨가하고, 그 혼합물을 질소 분위기하에서 24시간 환류가열하였다. 얻어진 반응 혼합물을 유리필터로 여과한 후, 여액을 감압하 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 결합크로마토그래피로 용리액으로 클로로포름을 사용하여 정제하고, 디클로로메탄/헥산 혼합용액으로부터 재결정하여, 수율 65%로 비교 중합성 화합물 1-2(h)을 85mg(0.085mmol)을 얻었다.

[0177]

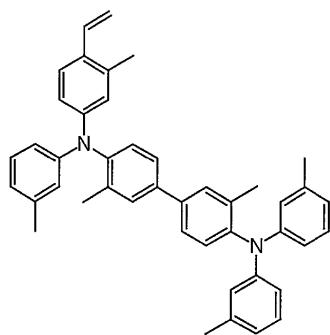
1H NMR: 8.9–6.8 (m, 32H), 5.52 (d, 1H), 5.03 (d, 1H), 4.37 (s, 2H), 1.09 (s, 9H), 1.06 (s, 9H). FAB-MS: 1001(M^+). 원소분석지 Calcd for $C_{58}H_{54}IrN_3O$: C, 69.57; H, 5.44; N, 4.20. Found: C, 69.39; H, 5.51; N, 4.34.

[0178]

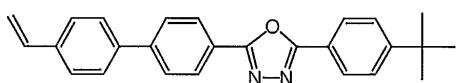
실시예 2(a)~(h) 및 비교예 2(a)~(h): 중합성 이리듐 착체와 중합성 화합물(W) 및 (X)의 공중합체의 합성

[0179]

밀폐용기에 실시예 1 및 비교예 1에서 합성한 중합성 이리듐 착체(실시예 1-1(a)~1-1(h), 비교예 1-2(a)~1-2(h)) 80mg, 중합성 화합물(W) 460mg 및 중합성 화합물(X) 460mg을 넣고, 이것에 건조 툴루엔 9.9mL를 첨가하였다. 이것에 V-601(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품)의 0.1M 툴루엔 용액 198 μ L를 첨가하고, 얻어진 용액을 동결-탈기처리를 5회 행하였다. 상기 용기를 진공하 밀폐하고, 그 용액을 60°C에서 60시간 교반하였다. 반응후, 반응액을 아세톤 500mL에 적하하여 침전물을 생성하였다. 이 침전물을 툴루엔-아세톤 용제로의 재침전을 2회 반복하여 정제한 후, 50°C에서 밤새 진공건조하여, 목적한 공중합체(실시예 2-1(a)~2-1(h), 비교예 2-2(a)~2-2(h))을 얻었다. 표 1에 수율, 폴리스티렌 환산의 GPC측정에 의해 측정된 중량평균 분자량(M_w), 및 ICP 원소분석 및 ^{13}C -NMR 측정 결과에 의해 측정된 각 공중합체의 각 공중합 질량비를 나타낸다.



(W)



(X)

[0180]

표 1

	이리듐 촉체	공중합체	수율 (%)	Mw ($\times 10^3$)	공중합비 (질량비)		
					이리듐 촉체	화합물 (W)	화합물 (X)
실시예 2(a)	1-1(a)	2-1(a)	78	4.2	7.5	46.1	46.4
비교예 2(a)	1-2(a)	2-2(a)	79	5.1	7.3	46.3	46.4
실시예 2(b)	1-1(b)	2-1(b)	75	4.5	7.6	46.3	46.1
비교예 2(b)	1-2(b)	2-2(b)	79	4.8	7.4	46.6	46.0
실시예 2(c)	1-1(c)	2-1(c)	77	6.4	7.4	46.1	46.5
비교예 2(c)	1-2(c)	2-2(c)	80	5.5	7.3	46.4	46.3
실시예 2(d)	1-1(d)	2-1(d)	79	3.9	7.6	46.2	46.2
비교예 2(d)	1-2(d)	2-2(d)	77	6.1	7.5	46.2	46.3
실시예 2(e)	1-1(e)	2-1(e)	78	5.0	7.5	46.6	45.9
비교예 2(e)	1-2(e)	2-2(e)	76	4.7	7.6	46.3	46.1
실시예 2(f)	1-1(f)	2-1(f)	80	4.8	7.3	46.4	46.3
비교예 2(f)	1-2(f)	2-2(f)	79	5.1	7.4	46.4	46.2
실시예 2(g)	1-1(g)	2-1(g)	76	5.5	7.3	46.3	46.4
비교예 2(h)	1-2(g)	2-2(g)	79	6.1	7.4	46.1	46.5
실시예 2(h)	1-1(h)	2-1(h)	79	4.7	7.5	46.3	46.2
비교예 2(h)	1-2(h)	2-2(h)	70	6.0	7.5	46.5	46.0

[0181]

실시예 3(a)~(h) 및 비교예 3(a)~(h): 유기 발광소자의 제조 및 EL 특성의 평가

[0182]

유기 발광소자(실시예 3-1(a)~3-1(h), 비교예 3-2(a)~3-2(h))를 기판의 일면에 애노드로서 줄무늬 형상으로 형성된 폭 4mm의 2개의 ITO 전극을 보유한 25mm 스퀘어 유리기판인 ITO(산화인듐주석) 피복 기판(Nippo Electric

Co., Ltd. 제품)을 사용하여 제조하였다. 처음에, 상기 ITO를 보유한 기판의 ITO 애노드 상에 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)-폴리스티렌솔포네이트(BAYTRON P(상품명), Bayer Co. 제품)을 스판코팅법으로 회전수 3500rpm, 도포시간 40초의 조건하에서 도포한 후, 진공건조장치에서 감압하 60°C에서 2시간 건조하여, 애노드 베퍼층을 형성하였다. 얻어진 애노드 베퍼층의 막두께는 약 50nm이었다. 다음에, 실시예 2-1(a)~2-1(h) 및 비교예 2-2(a)~2-2(h)에서 합성한 각각의 고분자 발광재료 90mg을 2,910mg의 툴루엔(특급, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품)에 용해하고, 얻어진 용액을 구멍크기 0.2μm의 필터를 통과시켜 도포용액을 제조하였다. 다음에, 제조한 도포용액을 애노드 베퍼층 상에 스판코팅법으로 회전수 3,000rpm, 도포시간 30초의 조건하에서 도포하고, 실온(25°C)에서 30분간 건조하여, 발광층을 형성하였다. 얻어진 발광층의 막두께는 약 100nm이었다. 그 다음, 발광층이 그 위에 형성되어 있는 기판을 증착장치내에 적재하고, 칼슘과 알루미늄을 중량비 1:10로 공증착하여, 폭 3mm의 줄무늬 형상의 2개의 캐소드를 애노드의 길이방향에 대하여 직교방향으로 형성하였다. 얻어진 캐소드의 막두께는 약 50nm이었다. 마지막으로, 아르곤 분위기하에서 애노드와 캐소드에 리드선(배선)을 부착하여, 4mm(길이)×3mm(폭)의 유기 발광소자를 4개 제작하였다. Advantest Corporation 제품의 프로그램가능한 직류전압/전류원 TR6143을 사용하여 상기 유기 발광소자에 전압을 인가하여 발광시키고, 그 휘도를 Topcon Corporation 제품의 휘도계 BM-8을 사용하여 측정하였다. 그 얻어진 최대 외부양자효율, 최고휘도, 및 초기휘도를 100cd/m²이라고 했을 경우의 일정전류 인가시의 휘도 반감기의 값을 표 2에 나타낸다.

표 2

	소자 번호	고분자 발광재료	최대 외부양자 효율 (%)	최대 휘도 (cd/m ²)	휘도 반감기 (h)
실시예 3(a)	3-1(a)	2-1(a)	7.6	72000	2200
비교예 3(a)	3-2(a)	2-2(a)	4.1	31000	500
실시예 3(b)	3-1(b)	2-1(b)	8.9	88000	4500
비교예 3(b)	3-2(b)	2-2(b)	3.9	40000	600
실시예 3(c)	3-1(c)	2-1(c)	4.7	59000	1300
비교예 3(c)	3-2(c)	2-2(c)	1.4	16000	200
실시예 3(d)	3-1(d)	2-1(d)	5.0	46000	1900
비교예 3(d)	3-2(d)	2-2(d)	1.9	21000	200
실시예 3(e)	3-1(e)	2-1(e)	4.5	39000	1100
비교예 3(e)	3-2(e)	2-2(e)	2.1	14000	100
실시예 3(f)	3-1(f)	2-1(f)	6.2	65000	3300
비교예 3(f)	3-2(f)	2-2(f)	3.0	20000	500
실시예 3(g)	3-1(g)	2-1(g)	5.9	22000	1700
비교예 3(g)	3-2(g)	2-2(g)	1.6	7000	200
실시예 3(h)	3-1(h)	2-1(h)	4.8	46000	1100
비교예 3(h)	3-2(h)	2-2(h)	2.0	11000	200

[0184]

표 2로부터, 중합성 치환기가 탄화수소만으로 이루어진 이리듐 착체를 중합해서 각각 얻어진 고분자 발광재료(실시예 2(a)~(h))을 사용한 본 발명의 유기 발광소자(실시예 3(a)~(h))는 중합성 치환기가 혼태로 원자로서 산소원자를 함유하는 이리듐 착체를 중합함으로써 얻어진 고분자 발광재료(비교예 2(a)~(h))를 사용한 대응하는

비교 소자(비교예 3(a)~(h))와 비교하여 높은 발광효율, 긴 휘도수명 및 높은 최대휘도를 나타내었다.

산업상 이용 가능성

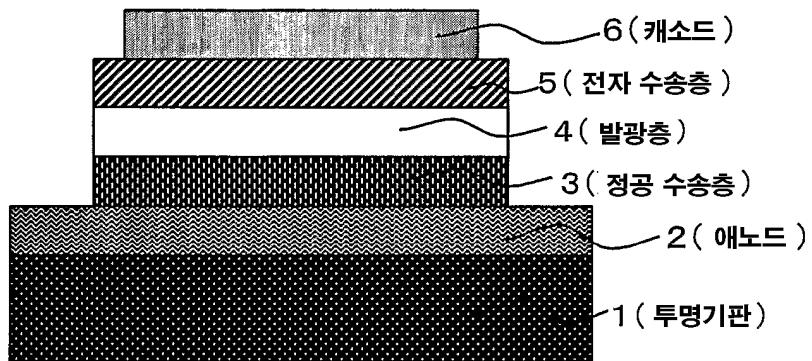
[0186] 인광발광성 이리듐 착체가 결합된 본 발명의 고분자 발광재료를 사용함으로써 발광효율 및 내구성이 우수한 유기 발광소자를 얻을 수 있고, 또한 도포 성막법을 사용함으로써 대면적 소자를 용이하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0080] 도 1은 본 발명에 따른 유기 발광소자의 한 실시형태의 단면도를 나타낸다.

도면

도면1



专利名称(译) 聚合物发光材料和有机发光器件

公开(公告)号	KR101112012B1	公开(公告)日	2012-02-15
申请号	KR1020067025030	申请日	2005-05-18
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司		
[标]发明人	TAKAHASHI YOSHIAKI 타카하시요시아키 KATOH TSUYOSHI 카토초요시 SAKO KANJIRO 사코칸지로		
发明人	타카하시요시아키 카토초요시 사코칸지로		
IPC分类号	C09K11/06 C07D213/04 C07D213/06 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/004 C08G2261/1526 C08G2261/5242 C09K2211/185 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/007 H01L51/0081 H01L51/0085 Y10T428/31855		
代理人(译)	床9 Hayounguk		
优先权	2004152332 2004-05-21 JP		
其他公开文献	KR1020070033341A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种有机聚合物发光材料，其通过(共)聚合一种或多种具有取代基的可聚合化合物而获得，所述取代基中具有由式(2)表示的可聚合双键部分(符号具有与以下定义相同的含义)(描述)与芳环的一个碳原子键合，其中至少一个可聚合化合物是由式(1)表示的铱络合物(符号具有与说明书中定义相同的含义)。该材料具有高发射效率和良好的成膜性，并且适用于大面积装置的生产和其大规模生产。此外，本发明提供了在其发光层中使用该材料的有机发光元件，以及使用该元件的区域光源和图像显示装置。

