



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월17일
 (11) 등록번호 10-1441402
 (24) 등록일자 2014년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09K 11/06 (2006.01) HO1L 51/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7003149
 (22) 출원일자(국제) 2012년05월05일
 심사청구일자 2012년03월07일
 (85) 번역문제출일자 2012년02월03일
 (65) 공개번호 10-2012-0048602
 (43) 공개일자 2012년05월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/056111
 (87) 국제공개번호 WO 2011/000616
 국제공개일자 2011년01월06일
 (30) 우선권주장
 10 2009 031 683.3 2009년07월03일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20090079329 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 오스람 게엠베하
 독일 80807 문헨 마르셀-브로이어- 슈트라쎄 6
 (72) 발명자
 데 콜라, 루이사
 독일 48147 윈스터 골드슈트라쎄 14
 하르트만, 다비드
 독일 91056 에어랑엔 헤르폴렉켄슈트라쎄 40
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 8 항

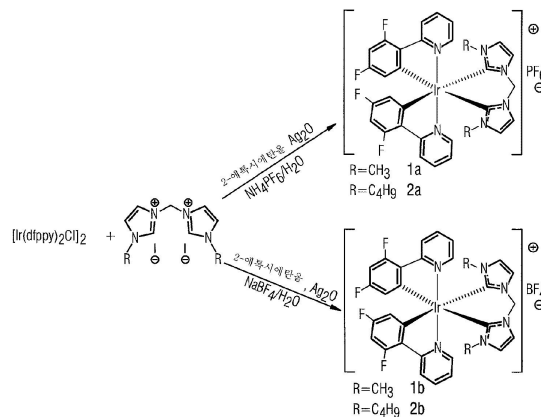
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **인광 발광성 금속 착화합물, 인광 발광성 금속 착화합물을 제조하기 위한 방법 그리고 방사선 방출 구조 소자**

(57) 요약

본 발명은 인광 발광성 금속 착화합물, 인광 발광성 금속 착화합물을 제조하기 위한 방법 그리고 방사선 방출 구조 소자, 특히 유기 발광 전기 화학 셀(organic light emitting electrochemical cell, OLEEC)과 관련이 있다. 본 발명에서 처음으로 선보인 청색 이미터들 중에 몇 가지, 특히 본 발명에서 제시된 이리듐-카르빈 착화합물(iridium complex carbene compound) 부류는 일반적으로 현재 존재하는 가장 파란(bluest) 이미터다.

대표도



(72) 발명자

자르페르트, 비프케

독일 91074 헤르초게나우라흐 베르크슈트라쎄 38
아

슈미트, 쿤터

독일 91334 험호펜 랑에 슈트라쎄 13

지즈코브스키, 자비네

독일 91462 다허스마흐 베스트링 31베

양, 쟁-한

독일 48161 뮌스터 헨젠슈트라쎄 178

특허청구의 범위

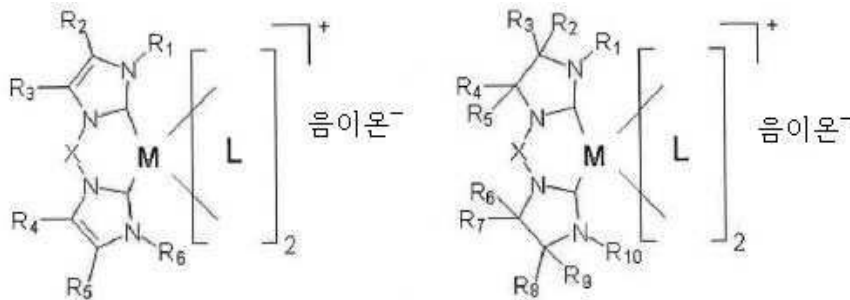
청구항 1

- 기관,
- 상기 기관상에 있는 제 1 전극 층,
- 상기 제 1 전극 층상에 있는 적어도 하나의 유기 발광 층 및

상기 유기 발광 층상에 있는 제 2 전극 층을 포함하는 유기 발광 전기화학 셀로서, 상기 유기 발광 층이 절연체 또는 전해질-특성을 갖는 이온 전도체인 매트릭스와 인광 발광성 금속 착화합물을 포함하고, 상기 금속 착화합물은 적어도 하나의 금속 중앙 원자(M) 및 상기 금속 중앙 원자에 의해 배위 결합된 적어도 하나의 리간드를 포함하고, 상기 하나의 리간드는 이배위(bidentate) 리간드이고,

2개의 하전되지 않은 배위 결합 위치를 가지며, 금속 원자에 직접 배위 결합된 적어도 하나의 카르빈(carbene) 단위체를 포함하고, 상기 금속 착화합물이 하기 화학식 (I) 중 적어도 하나의 구조를 가지는 것인, 유기 발광 전기 화학 셀:

[화학식 I]



상기 식에서,

- M은 Ir, Re, Os, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Ag, 또는 Cu이고,
- R₁ 내지 R₁₀은 상호 독립된 -H, 분기된(branched) 알킬 라디칼, 분기되지 않은 알킬 라디칼, 축합된(condensed) 알킬 라디칼, 고리형의 알킬 라디칼, 완전히 또는 부분적으로 치환되고 분기되지 않은 알킬 라디칼, 완전히 또는 부분적으로 치환되고 분기된 알킬 라디칼, 알콕시 기, 아민, 아미드, 에스테르, 카보네이트, 방향족 화합물, 완전히 또는 부분적으로 치환된 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 축합된 방향족 화합물, 완전히 또는 부분적으로 치환되고 축합된 방향족 화합물, 헤테로 고리 화합물, 축합된 헤테로 고리 화합물, 할로겐 또는 유사 할로겐(pseudohalogen)이고,
- X는 (-CR_{b1}R_{b2})_n, (-SiR_{b1}R_{b2})_n, -N-R_{b1}, P-R_{b1}, 또는 O, S, Se이고, 여기서 n은 0 내지 10의 범위이고, R_{b1} 및 R_{b2}는 상기 R₁ 내지 R₁₀과 유사하게 선택될 수 있고,
- L은 2-페닐피리딘, 2-페닐이미다졸, 벤즈이미다졸, 페난트리딘 및 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 인광 발광성 금속 착화합물이 매트릭스 재료 안에 매립된, 유기 발광 전기 화학 셀.

청구항 3

제 1항에 있어서, 전압이 인가될 때에 녹색, 청/녹색, 청색으로 이루어지는 군으로부터 선택된 한 가지 색의 광을 방출하는, 유기 발광 전기 화학 셀.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 기관 및 제 1 전극 층이 투명한, 유기 발광 전기 화학 셀.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 기관, 상기 제 1 전극 층 및 제 2 전극 층이 투명한, 유기 발광 전기 화학 셀.

청구항 6

제 1항에 있어서, 음이온이 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 설페이트, 포스페이트, 카보네이트, 트리플루오르메탄술폰산염, 트리플루오르아세트산염, 토실레이트, 비스(트리플루오르메틸술폰)이미드, 테트라페닐붕산염, 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로붕산염, 헥사플루오로안티몬산염으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 유기 발광 전기 화학 셀.

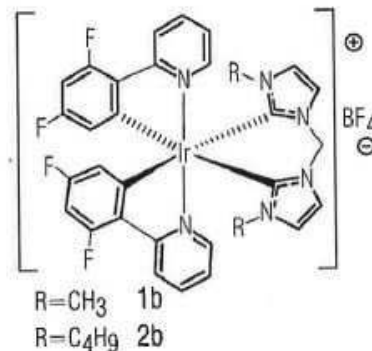
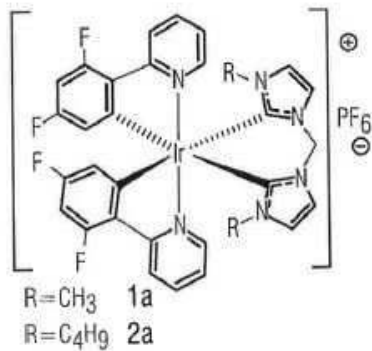
청구항 7

제 1항에 있어서, 매트릭스가 이온성 액체인, 유기 발광 전기 화학 셀.

청구항 8

제 1항에 있어서, 금속 착화합물이 하기 화학식 (II) 중 적어도 하나의 구조를 가지는 것인, 유기 발광 전기 화학 셀:

[화학식 II]



청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 인광 발광성 금속 착화합물, 인광 발광성 금속 착화합물을 제조하기 위한 방법 그리고 방사선 방출 구조 소자, 특히 유기 발광 전기 화학 셀(organic light emitting electrochemical cell, OLEEC)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 널리 공지되어 있고 이미 여러 차례 논의된 OLED와 달리 OLEEC는 다른 무엇보다도 훨씬 더 간단한 구조를 특징으로 하는데, 그 이유는 OLEEC에서는 대부분 습식 화학 방법을 통해서 제공될 수 있는 유기 활성층이 필요하기 때문이다.

[0003] 유기 발광 다이오드(OLED)에서는, 특히 소위 저분자(small molecules)로 구성된 OLED의 경우에는 소위 다층-구조가 구현되는데, 그 이유는 발광 층에 추가하여 정공- 및/또는 전자 주입 층과 같은 효율을 더욱 높여주는 층들도 전하 캐리어의 이동을 개선할 목적으로 전극들 사이에 배치되기 때문이다. 이 경우에는 반응성이 높은 (high reactive) 물질들이 자주 사용됨으로써, 결국에 발광 소자의 수명을 위해서는 다른 무엇보다도 캡슐화가 결정적인 역할을 하게 되는데, 그 이유는 이와 같은 캡슐화가 보조층의 분해를 방지하기 때문이다.

[0004] OLEEC의 경우에는 OLED의 반응성 전극이 생략될 수 있기 때문에, OLEEC의 경우에 전체 캡슐화의 문제점은 OLED의 경우처럼 해결이 어렵지 않다. 그렇기 때문에 OLEEC는 앞으로 OLED를 대체할 수 있는 유력한 대체물로서 간주된다.

[0005] 아주 일반적으로 유기 전기 발광 소자들은 두 개의 전극 사이에 있는 적어도 하나의 유기층을 갖는다. 전압이 전극에 인가되자마자, 전극은 음극으로부터 유기 광을 방출하는 층의 채워지지 않은 최하부 분자 궤도 안으로 주입되어 양극으로 이동한다. 그에 상응하게 정공은 양극으로부터 유기층의 채워진 최상부 분자 궤도 안으로 주입되어 상응하게 음극으로 이동한다. 이동하는 정공 및 이동하는 전극이 유기 광을 방출하는 층 내부에서 발광 재료에 충돌하는 경우에는, 광 방출 중에 붕괴 되는 여기자가 생성된다. 광이 주로 전기 발광 소자로부터 배출될 수 있도록 하기 위해서는, 적어도 하나의 전극이 반드시 투명해야만 하며, 대부분의 경우에 상기 전극은 양극으로서 사용되는 그리고 인듐-주석-산화물로 이루어진 전극이다. 상기 ITO(Indium-Tin-Oxide)-층은 통상적으로 유리 캐리어 상에서 증착된다.

[0006] 하지만, 발광 층에 적합한 물질에 대해서는 충분한 선택 가능성이 없으며, 특히 청색/녹색을 방출하는 물질은 없다.

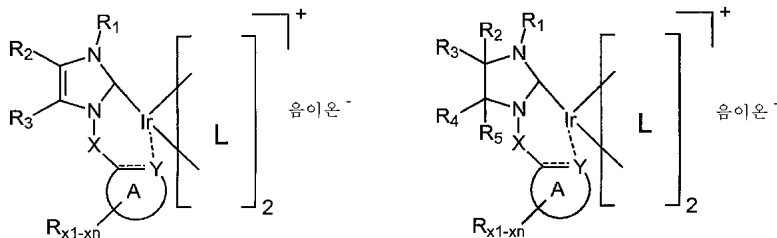
발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 과제는, 일반적으로 발광 구조 소자에 사용될 뿐만 아니라 OLEEC-셀에 iTMC로서 사용하기에도 적합한 물질 부류를 제조하는 것, 그리고 상기와 같은 물질 부류를 제조하기 위한 합성을 제시하는 것, 더 나아가서는 상기와 같은 물질을 OLEEC-셀과 같은 발광 구조 소자에 사용하는 적용 예를 제시하는 것이다.

과제의 해결 수단

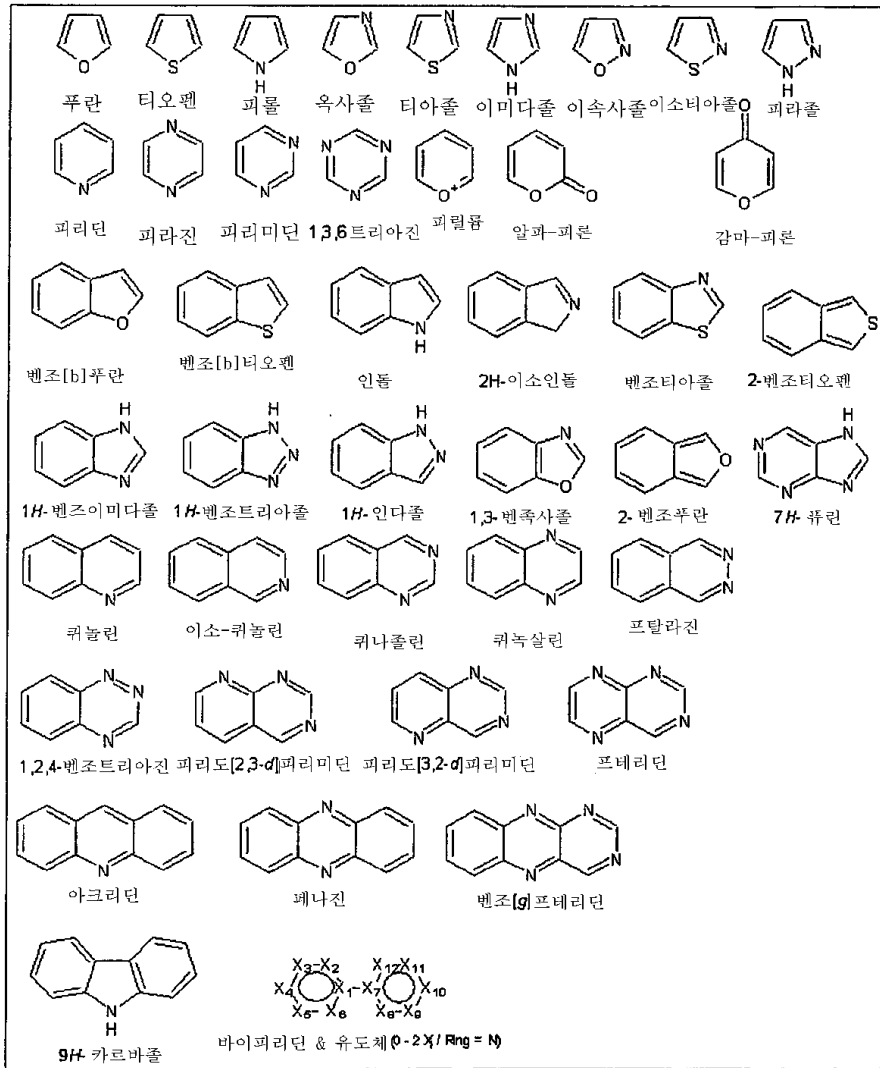
- [0008] 본 발명의 대상 및 과제의 해결책은 청구범위, 상세한 설명 및 도면에 의해서 드러난다.
- [0009] 그에 상응하게 본 발명의 대상은 적어도 하나의 금속 중앙 원자(M) 및 상기 금속 중앙 원자에 의해 배위 결합된 적어도 하나의 리간드(ligand, 배위자)를 포함하는 인광 발광성 금속 착화합물이며, 이 경우 상기 하나의 리간드는 이배위(bidentate) 리간드이고, 2개의 중립(uncharged) 배위 결합 위치를 가지며, 금속 원자에 직접 배위 결합된 적어도 하나의 카르빈(carbene) 단위체를 포함한다. 본 발명의 또 다른 대상은 기관, 상기 기관상에 있는 제 1 전극 층, 상기 제 1 전극 층상에 있는 적어도 하나의 유기 발광 층 그리고 상기 유기 발광 층상에 있는 제 2 전극 층을 포함하는 방사선 방출 구조 소자이며, 이 경우 상기 유기 발광 층은 본 발명에 따른 인광 발광성 금속 착화합물을 포함한다. 본 발명의 마지막 대상은 다음과 같은 처리 단계들을 갖는, 인광 발광성 금속 착화합물을 제조하기 위한 방법이다:
- [0010] A) 하나의 금속 중앙 원자를 갖고, 상기 금속 중앙 원자가 이 중앙 원자에 배위 결합된 교체 리간드, 다시 말해 해체가 용이하여 우수하게 교체될 수 있는 리간드를 포함하도록 구성된 금속 유기 착화합물을 준비하는 단계, 및
- [0011] B) 금속 착화합물을 형성하기 위하여 상기 중앙 원자 화합물 및 제 1 용매 속에 용해된 중립 리간드를 카르빈 단위체와 혼합하는 단계로서, 이 경우 상기 교체 리간드는 중앙 원자에 이배위로 배위 결합된 그리고 하나의 카르빈 단위체를 포함하는 리간드로 치환된다.
- [0012] 특히 인광 발광성 금속 착화합물로서는 다음과 같은 일반적인 구조식 I 에 따른 금속 착물의 물질 부류가 사용된다:



- [0013]
- [0014] 구조식 I: 직사각형 괄호로 표시된 두 개의 추가 리간드(L)는 예를 들어 WO 2005097942 A1호, WO 2006013738 A1호, WO 2006098120 A1호, WO 2006008976 A1호, WO 2005097943 A1호, (Konica Minolta) 또는, US 6,902,830 호, US 7,001,536호, US 6,830,828호 (UDC)에 기재된 것과 같은 전통적인 시클로 금속 증착 리간드로부터 선택된다. 상기 리간드들은 모두 하나의 N⁺C-단위체를 통해서 이리듐에 결합 되어 있다. 예: 2-페닐피리딘 또는 2-페닐이미다졸 그리고 예를 들어 벤즈이미다졸 또는 페난트리딘과 같은 유사 구조물. 특히 2-페닐이미다졸-유도체들은 청/녹색 내지 청색 스펙트럼 범위 안에서 이루어지는 방출 이동을 위해서 공지되어 있다.
- [0015] 추가의 바람직한 실시 예들에 따르면, 상기 두 개의 공지된 리간드(L)는 예를 들어 소스(source)보다 더 짙은 청색을 방출하기 위해서 이용되는 추가의 카르빈 기능을 가질 수 있다. 이와 같은 리간드(L)에 대한 예들은 공개문 WO 200519373호 또는 EP 1692244 B1호에서 발견할 수 있다.
- [0016] 가능한 리간드(L)의 추가의 예들은 공개문 EP 1904508 A2호, WO 2007004113 A2호, WO 2007004113R4 A3호에 공지되어 있으며, 이 경우 상기 리간드(L)는 디메틸아미노와 같은 상응하는 공여체(donor) 기(group)를 구비한 적어도 하나의 페닐피리딘을 갖는 하전 금속 착물의 틀 안에서 나타낸다. 상기 화합물들은 착물의 상승된 LUMO 레벨을 보이며, 이 경우에는 HOMO-레벨의 레벨을 낮추기 위하여 예를 들어 2,4 디플루오로와 같은 수용체(acceptor)가 페닐 링 안으로 삽입된다. 드러나는 사실은, 리간드의 변동에 의해서 그리고 상기 리간드의 치환

체의 변동에 의해서 전체 가시 스펙트럼을 통과하는 방출 컬러가 변할 수 있다는 것이다.

- [0017] 구조식 I 에 따른 금속 착물은 2개의 리간드(L)에 추가로 하나의 리간드를 더 갖는데, 상기 추가의 리간드는 바람직하게 이배위이고, 중립이며, 적어도 하나의 카르빈 리간드를 함유한다. 따라서, 일반식 I 의 구조가 생성된다.
- [0018] 상기 물질 부류의 한 가지 실시 예에 따르면, 괄호로 표시되었고 문헌에 이미 공지된 두 개의 리간드(L)는 바람직하게 다음의 문서들로부터 선택된 시클로 금속 증착 리간드이다: WO 2005097942 A1호, WO 2006013738 A1호, WO 2006098120 A1호, WO 2006008976 A1호, WO 2005097943 A1호, WO 2006008976 A1호 (Konica Minolta) 또는, US 6,902,830호, US 7,001,536호, US 6,830,828호, WO 2007095118 A2호, US 20070190359 A1호 (UDC), EP 1486552 B1호.
- [0019] 일반적으로 모든 라디칼 R은 상호 독립된 H, 분기된(branched) 알킬 라디칼, 분기되지 않은 알킬 라디칼, 축합된(condensed) 알킬 라디칼, 고리형의 알킬 라디칼, 완전히 또는 부분적으로 치환되고 분기되지 않은, 분기된, 축합된 그리고/또는 고리형의 알킬 라디칼, 알콕시 기, 아민, 아마이드, 에스테르, 카보네이트, 방향족 화합물, 완전히 또는 부분적으로 치환된 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 축합된 방향족 화합물, 완전히 또는 부분적으로 치환되고 축합된 방향족 화합물, 헤테로 고리 화합물, 완전히 또는 부분적으로 치환된 헤테로 고리 화합물, 축합된 헤테로 고리 화합물, 할로겐, 유사 할로겐(pseudohalogen)이다.
- [0020] 모든 치환체(R_1 , R_2 , R_3)는 전술된 라디칼들로부터 서로 무관하게 선택될 수 있고, 바람직하게는 C1 내지 C20, 축합된 예컨대 데카히드로나프틸-, 아다만틸-, 고리형의, 시클로헥실-, 또는 완전히 혹은 부분적으로 치환된 알킬 라디칼, 바람직하게는 C1 내지 C20이 사용된다. 상기 사슬들 또는 기들은 다양한 말단기를 가질 수 있는데, 예를 들면 SO_x^- , NR^+ 등등과 같은 하전 말단기를 가질 수 있다.
- [0021] 알킬 라디칼은 재차 에테르, 에톡시-, 메톡시- 등등, 에스테르-, 아마이드-, 카보네이트(carbonate)- 등등 또는 할로겐, 바람직하게는 플루오르를 가질 수 있다. 그러나 R_1 , R_2 및 R_3 은 알킬 라디칼에 한정되어서는 안 되며, 오히려 마찬가지로 우수하게 치환된 또는 치환되지 않은 방향족 계통, 예를 들어 페닐-, 바이페닐-, 나프틸-, 페난트릴-, 벤질- 등등을 포함할 수 있다. 가장 중요한 대표 물질들은 다음의 표 1에 요약되어 있다.



[0022]

[0023]

표 1: 라디칼 R_{x1-xn} , 또는 R_1, R_2, R_3 으로서 사용되는 치환된 혹은 치환되지 않은 헤테로 고리 화합물의 선택. 단순화를 위해서 단지 기본 단위체만 도시되어 있다. 이들의 유도체들은 본 발명에 함께 포함되어 있다. 리간드에 대한 결합은 기본 몸체의 결합 가능한 모든 위치에서 이루어질 수 있다.

[0024]

R_1, R_2 및 R_3 은 서로 독립적으로 또한 각각 서로 연결될 수 있다. 예를 들어 R_2 및 R_3 이 구조식 I에서 연결되어 방향족 화합물을 형성하면, 벤즈이미다졸-유도체가 생성된다. 카르빈 단위체를 형성하는 상기 벤즈이미다졸-기본 몸체는 전술된 바와 같이 마찬가지로 치환될 수 있다.

[0025]

브리지 X의 바람직한 변형 예는 $(-CR_{b1}R_{b2})_n, (-SiR_{b1}R_{b2})_n$, 및 $-N-R_{b1}, P-R_{b1}$ 또는 O, S, Se이다. 브리지 n의 길이는 0 내지 10의 범위 안에 있을 수 있고, 바람직하게는 0 내지 1이다. 상기 브리지는 이리듬에 대한 결합 상황을 배워 결합 방식으로 그리고 그와 더불어 에너지적으로 유리하게 형성하기 위해서 이용된다. 브리지 라디칼들은 R_{x1-xn}, R_1, R_2, R_3 과 유사하게 상기 리스트로부터 선택될 수 있다.

[0026]

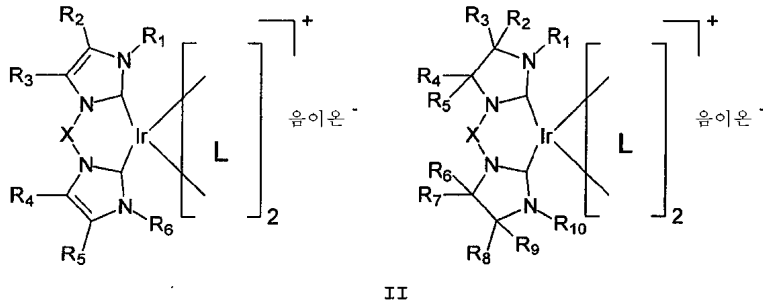
그러나 고리 화합물 A는 바람직하게 재차 한정되지 않고 '배워 결합 위치 Y가 중앙 원자인 이리듬과 배워 결합 방식으로 상호 작용할 수 있다.'라는 경계 조건을 갖는, 표 1에 기재된 방향족 화합물 계통으로부터 선택된 치환된 혹은 치환되지 않은 방향족 화합물이다. 이때 Y는 바람직하게 시클로 금속 증착의 의미에서의 C가 아니고, 오히려 N, P, O 또는 S이다. 이때 방향족 화합물은 바람직하게 5- 또는 6-마디의 화합물이다. 상기 방향족 화합물에는 추가의 방향족 화합물이 연결될 수 있다. 특히 N 및 P의 경우에는 고리 계통 A가 연계될 필요가 없다. 이 경우에는 PR_1R_2 또는 NR_1R_2 자체로 충분하다.

[0027]

상기 물질 부류의 다른 한 가지 실시 예에 따르면, R_1 및/또는 R_2 는 추가 금속 착물의 다른 라디칼 R_1' 및/또는 R_2' 와 결합되어 있다. 이때 결합하는 기들은 아래에 언급된 예들로부터 선택될 수 있다. 작용이 더 높은 결합

마디가 선택되는 경우에는, 더 높게 교차 결합된 착물 내지는 폴리머 착물에게까지 접근(access)할 수 있다. 다른 측면에서는 하나의 브리지가 또한 공지된 리간드(L)들 중에 한 가지 리간드를 통하여 리간드 및 중앙 원자를 갖는 하나 또는 다수의 추가 착물로 형성될 수 있다. 더 상세하게 말하자면, 상기 측을 통해서도 올리고머 및 폴리머 화합물에 대한 접근이 가능하다.

[0028] 고리 화합물/방향족 화합물 A가 제차 카르빈인 경우에는, 대부분 $n = 1$ 이고 $X = (-CR_{b1}R_{b2}-)$ 인 관계에서 $Y = C$ 가 된다. 이 경우를 위해서는 다음과 같은 일반식(구조식 II)이 얻어진다:



[0029] 구조식 II: 하나의 이배위 리간드 안에 두 개의 카르빈 단위체를 갖는 본 발명에 따른 OLEEC-이미터의 한 가지 바람직한 실시 예를 위한 일반 식.

[0031] 라디칼 R_1 내지 R_{10} 에 대해서는 구조식 I에 도시된 구조에서와 동일한 조건들이 적용되며, 모든 치환체 R은 서로 독립된 H, 메틸-, 에틸- 또는 일반적으로 선형의 또는 분기된, 축합된 (데카히드로나프틸-, 아다만틸-), 고리형의 (시클로헥실-) 또는 전체적으로 혹은 부분적으로 치환된 알킬 라디칼 (C1 - C20)일 수 있다. 알킬 기들은 에테르(에톡시-, 메톡시-, 등등), 에스테르-, 아마이드-, 카보네이트 등과 같은 작용기성 기들 또는 할로젠, 바람직하게는 F일 수 있다. R은 알킬-타입의 라디칼에 한정되지 않으며, 오히려 치환된 또는 치환되지 않은 방향족 계통, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 페난트릴 등과 같은 헤테로 고리 화합물 및 벤질 등등을 가질 수 있다.

[0032] 표 1에는 단순화를 위해서 단지 기본적인 구조들만 도시되어 있다. 이 경우 치환은 잠재적인 결합 원자가를 갖는 모든 위치에서 나타날 수 있다.

[0033] 그와 마찬가지로 라디칼 R은 유기 금속 성질을 가질 수 있고, 예를 들면 페로세닐- 또는 프탈라시아니닐- 일 수 있다.

[0034] 그러나 음이온은 바람직하게 제한적으로 선택되지 않는다: 불화물(fluoride), 염화물(chloride), 브롬화물(bromide), 요오드화물(iodide), 설페이트(sulfate), 포스페이트(phosphate), 카보네이트(carbonate), 트리플루오르메탄술포산염(trifluoromethanesulfonate), 트리플루오르아세트산염(trifluoroacetate), 토실레이트(tosylate), 비스(트리플루오르메틸술포)이미드(bis(trifluoromethylsulfonic)imide), 테트라페닐붕산염(tetraphenylborate), $B_9C_2H_{11}^{2-}$; 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate), 테트라플루오로붕산염(tetrafluoroborate), 헥사플루오로안티몬산염(hexafluoroantimonate).

[0035] 바람직하게 M은 이리듐이다. 그러나 Re, Ru, Rh, Os, Pd, Au, Hg, Ag 및 Cu와 같은 금속들도 가능하다. 이때 상응하는 착물의 화학량론은 개별 중앙 원자의 배위권(coordination sphere)에 따라서 변동될 수 있는데, 그 이유는 특히 모든 금속이 이리듐과 같은 옥타에드릭(독; oktaedrisch) 착물을 형성하지는 않기 때문이다.

[0036] 따라서, M = Ir인 경우에 대해서는 간단히 양(+)으로 하전된 이온성 전이 금속 착물이 얻어진다(양이온). 양이온의 전하는 음이온에 의해서 보상된다.

[0037] 상기 물질 부류의 다른 한 가지 실시 예에 따르면, R_1 및/또는 R_2 는 추가 금속 착물의 다른 라디칼 R_1' 및/또는 R_2' 와 결합되어 있다. 이때 결합하는 기들은 아래에 언급된 예들로부터 선택될 수 있다. 작용이 더 높은 결합 마디가 선택되는 경우에는, 더 높게 교차 결합된 착물 내지는 폴리머 착물에게까지 접근할 수 있다. 다른 측면에서는 하나의 브리지가 또한 공지된 리간드(L)들 중에 한 가지 리간드를 통하여 리간드 및 중앙 원자를 갖는 하나 또는 다수의 추가 착물로 형성될 수 있다. 더 상세하게 말하자면, 상기 측을 통해서도 올리고머 및 폴리머 화합물에 대한 접근이 가능하다.

[0038] 전술된 물질들은 한 가지 바람직한 실시 예에 따라 소위 발광 전기 화학 셀, 말하자면 OLEEC(Organic Light

Emitting Electrochemical Cell)인 발광 부품에 이미터 재료로서 사용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 도 1은 OLEEC의 구조를 개략적으로 보여준다.
- [0040] OLEEC(7)는 기본적으로 OLED보다 더 간단하게 구성되었고, 대부분의 경우에는 유기 층(3)이 두 개의 전극(2와 4) 사이에 간단히 삽입됨으로써 그리로 후속하는 캡슐화(5)에 의해서 구현될 수 있다. 전압 인가시에 광(6)이 배출된다. OLEEC의 바람직하게 하나의 발광 활성층은 한 가지 발광 종(species)이 매립된 매트릭스로 이루어진다. 상기 매트릭스는 절연체로 이루어질 수 있거나, 또는 전해질-특성을 갖는 이온 전도체 혹은 불활성 매트릭스(절연체)인 재료로 이루어질 수 있다. 상기 발광 종(들)은 예를 들어 폴리머 매트릭스 안에 있는 루테튬-트리스-바이피리딘-헥사플루오로포스페이트 $[Ru(bpy)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$ 와 같은 하나 또는 다수의 이온성 전이 금속 착물(ionic transition metal complexes, 간략히: iTMC)이다.
- [0041] 투명한 기관(1)상에는 하부 전극 층(2), 예를 들어 양극이 있다. 상기 하부 전극 층 위에는 발광 활성층(3)이 있으며, 상기 발광 활성층 위에는 제 2 전극(4)이 있다. 실시 및 처리를 개선하기 위하여 상기 활성층(3)을 형성하는 이미터 재료(iTMC), 말하자면 인광 발광성 금속 착화합물이 매트릭스 재료와 함께 용매 속에서 용해된다. 그러나 바람직하게는 제한되지 않고 다음과 같은 용매들이 사용된다: 아세톤니트릴, 테트라히드로푸란(THF), 톨루올, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 부톡시에탄올, 클로르벤졸, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 추가의 유기 및 무기 그리고 극성 또는 비극성의 용매 혼합물은 본 발명의 의미에서도 사용될 수 있다. iTMC와 함께 사용되는 용해성 매트릭스 물질들은 예를 들어 폴리머, 올리고머 및 이온성 액체이다.
- [0042] 폴리머 매트릭스 물질(높은 분자 중량)에 대한 예로서는 다수의 다른 물질들 이외에 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐카르바졸(PVK)이 있다. 이와 같은 "전기 절연성" 물질들 이외에 폴리머 정공 수송체(hole transporter)도 사용될 수 있다. 전형적인 대표 물질: PEDOT(폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리(N,N'-비스(4-부틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤즈이딘(PTPD), 폴리아닐린(PANI) 및 폴리(3-헥실티오펜(P3HT)). 상기 물질들로부터 "절연성의", 그러나 예를 들어 용해를 증대하는 단위체도 함유할 수 있는 임의의 코-폴리머 및/또는 블록-코-폴리머가 사용될 수 있다. 그 예로서는 폴리스티롤, ABS, 에틸렌 단위체, 비닐 단위체 등등이 있다.
- [0043] 분자 중량이 낮은, 소위 저분자 물질들도 마찬가지로 사용될 수 있다.
- [0044] 이하에서는 분자 중량이 낮은 정공 수송체-물질들의 다양한 예들이 열거된다:
- [0045] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌
- [0046] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌
- [0047] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐플루오렌
- [0048] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-2,2-디메틸벤지딘
- [0049] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로비플루오렌
- [0050] 2,2',7,7'-테트라키스(N,N-디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌
- [0051] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘
- [0052] N,N'-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘
- [0053] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘
- [0054] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌
- [0055] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로비플루오렌
- [0056] 디-[4-(N,N-디톨일-아미노)-페닐]시클로hexan
- [0057] 2,2',7,7'-테트라(N,N-디-톨일)-아미노-스피로-비플루오렌
- [0058] 9,9-비스[4-(N,N-비스-바이페닐-4-일-아미노)-페닐]-9H-플루오렌

- [0059] 2,2',7,7'-테트라키스(N-나프탈레닐(페닐)-아미노)-9,9-스피로비플루오렌
- [0060] 2,7-비스[N,N-비스(9,9-스피로-바이플루오렌-2-일)-아미노]-9,9-스피로비플루오렌
- [0061] 2,2'-비스(N,N-비스(바이페닐-4-일)아미노)-9,9-스피로비플루오렌
- [0062] N,N'-비스(페난트렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘
- [0063] N,N,N',N'-테트라-나프탈렌-2-일-벤지딘
- [0064] 2,2'-비스(N,N-디-페닐-아미노)-9,9-스피로비플루오렌
- [0065] 9,9-비스[4-(N,N-비스-나프탈렌-2-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌
- [0066] 9,9-비스[4-(N,N'-비스-나프탈렌-2-일-N,N'-비스-페닐-아미노)-페닐]-9H-플루오렌
- [0067] 티타늄 산화물 프탈로시아닌
- [0068] 구리 프탈로시아닌
- [0069] 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노-퀴노디메탄
- [0070] 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)트리페닐아민
- [0071] 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민
- [0072] 4,4',4"-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민
- [0073] 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐-아미노)트리페닐아민
- [0074] 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-디카르보니트릴
- [0075] N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘
- [0076] 2,7-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌
- [0077] 2,2'-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌
- [0078] N,N'-디(나프탈렌-2-일)-N,N'-디페닐벤젠-1,4-디아민
- [0079] N,N'-디-페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디-톨일-아미노)페닐]벤지딘
- [0080] N,N'-디-페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디-페닐-아미노)페닐]벤지딘.
- [0081] 이하에서는 마찬가지로 OLEEC-부품에 매트릭스로서 적용되는 이온성 액체의 선택이 나열되어 있다:
- [0082] 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트
- [0083] 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트
- [0084] 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트
- [0085] 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트
- [0086] 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트
- [0087] 1-부틸-1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트
- [0088] 1-메틸-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트
- [0089] 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트
- [0090] 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트
- [0091] 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트
- [0092] 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트
- [0093] 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트
- [0094] 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트

- [0095] 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄술포네이트
- [0096] 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄술포네이트
- [0097] 1,2,3-트리메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄술포네이트
- [0098] 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨
- [0099] 비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드
- [0100] 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드
- [0101] 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 메탄술포네이트
- [0102] 테트라부틸암모늄 비스-트리플루오로메탄술포닐이미데이트
- [0103] 테트라부틸암모늄 메탄술포네이트
- [0104] 테트라부틸암모늄 나노플루오로부탄술포네이트
- [0105] 테트라부틸암모늄 헵타데카플루오로옥탄술포네이트
- [0106] 테트라헥실암모늄 테트라플루오로보레이트
- [0107] 테트라부틸암모늄 트리플루오로메탄술포네이트
- [0108] 테트라부틸암모늄 벤조에이트
- [0109] 테트라부틸암모늄 클로라이드
- [0110] 테트라부틸암모늄 브로마이드
- [0111] 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트
- [0112] 트리헥실테트라데실포스포늄 헥사플루오로포스페이트
- [0113] 테트라부틸포스포늄 메탄술포네이트
- [0114] 테트라부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트
- [0115] 테트라부틸포스포늄 브로마이드
- [0116] 1-부틸-3-메틸피리디늄 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드
- [0117] 1-부틸-4-메틸피리디늄 헥사플루오로포스페이트
- [0118] 1-부틸-4-메틸피리디늄 테트라플루오로보레이트 소듐 테트라페닐보레이트
- [0119] 테트라부틸암모늄 테트라페닐보레이트
- [0120] 소듐 테트라키스(1-이미다졸일)보레이트
- [0121] 세슘 테트라페닐보레이트
- [0122] 본 발명에 따른 iTMC를 합성하기 위한 몇 가지 실시 예들:
- [0123] 실시 예 1:
- [0124] 도 2에 도시된 양이온의, 청색을 방출하는, 헤테로랩틱 이리듐 3+를 기본으로 하는 두 가지 금속 착물을 두 개의 디플루오로페닐 피리딘 그리고 메틸- (1a + 1b) 또는 n-부틸 (2a + 2b) 치환된 비스이미다졸륨 염과 합성하였다.
- [0125] 도 3은 양이온성이고 청색을 방출하며 헤테로랩틱 Ir(III)을 기본으로 하는 금속 착물이 두 개의 디플루오르페닐 피리딘 리간드 및 메틸 (1a+b) 또는 n-부틸 (2a+b) 치환된 하나의 비스이미다졸륨 염 형태의 카르빈 리간드와의 합성 및 특징화를 보여준다.
- [0126] 물질 합성 (도 3):
- [0127] 메틸 및 n-부틸 치환된 비스이미다졸륨 염(L1 및 L2)은 THF 내에서의 1-메틸이미다졸륨, 1-n-부틸이미다졸륨 및

디이오도메탄의 반응으로부터 획득되었다 [1]. 이리듐 착물 $[(dfppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ 는 문헌 [2]에 따른 2-에톡시 에탄올 내에 있는 $IrCl_3 \cdot nH_2O$ 및 4,6-디플루오르페닐 피리딘으로부터 합성되었다. 용매는 표준 절차에 따라서 건조되었다. 다른 모든 시약은 (문서에 명시적으로 기재되어 있지 않더라도) 제조자의 최초 상태에서 아무런 변경 없이 가공되었다.

[0128] '1'-디메틸-3,3'-메틸렌-다이미다졸륨 디이오디드'의 합성 (L1):

[0129] 1-메틸이미다졸 (12 mmol, 1.0 g, 0.97 mL) 및 디이오도메탄 (6 mmol, 1.61 g, 0.5 mL)을 압력관 슬라이브 안에 있는 2 mL의 테트라히드로푸란 속에서 용해하였다. 백색의 침전물이 형성될 때까지 상기 반응 혼합물을 110 °C에서 1 시간 동안 교반 하였다. 상기 고체를 필터링 하고, 테트라히드로푸란 (5 mL) 및 톨루올 (5 mL)로 세척 하였다. 그 다음에 이어서 생성물을 진공 상태에서 건조하고, 백색의 분말 (2.31 g, 5.2 mol, 89%)을 획득하였다.

[0130] 스펙트럼: 1H NMR (300 MHz, DMSO): δ 9.40 (s, 1H), 7.99 (t, J = 1.8, 1H), 7.81 (t, J = 1.8, 1H), 6.67 (s, 1H), 3.90 (s, 3H).

[0131] 1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌-다이미다졸륨 디이오디드 (L2)의 합성:

[0132] 1-n-부틸이미다졸 (7.6 mmol, 0.945 g, 1.0 mL) 및 디이오도메탄 (3.8 mol, 1.013 g, 1.0 mL)을 폐쇄된 파이프 안에 있는 2 mL의 테트라히드로푸란 속에서 용해하였다. 백색의 침전물이 형성될 때까지 상기 반응 혼합물을 110 °C에서 3 시간 동안 교반 하였다. 상기 고체를 필터링 하고, 테트라히드로푸란 (5 mL) 및 톨루올 (5 mL)로 세척하였다. 그 다음에 이어서 생성물을 진공 상태에서 건조하고, 백색의 분말 (3.22 g, 6.2 mmol, 82 %)을 획득하였다.

[0133] 스펙트럼: 1H NMR (300 MHz, DMSO): δ 9.47 (s, 1H), 8.01 (t, J = 1.7, 1H), 7.92 (t, J = 1.8, 1H), 6.64 (s, 1H), 4.23 (t, J = 7.2, 2H), 2.00 - 1.66 (m, 2H), 1.29 (dq, J = 7.3, 14.6, 2H), 0.90 (t, J = 7.3, 3H).

[0134] 착물 1a 비스[2-(4,6-디플루오르페닐)피리디나토-N, C2]이리듐(III) [1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌-다이미다졸륨-2,2'-디일리덴] 헥사플루오로포스페이트의 합성:

[0135] 2-에톡시에탄올 (10 mL) 속에 있는 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌-다이미다졸륨 디이오디드 (0.036 g, 0.83 mmol), Ag_2O (0.04 g, 0.17 mmol) 및 디클로르-교상 결합된(bridge over) 시클로 금속 증착 이리듐 착물 $[(dfppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ (0.05 g, 0.04 mmol)로 이루어진 혼합물을 역류시켜서 암흑 상태에서 12 시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후에 상기 용액을 유리 프리트를 통해 필터링 하고, 침전을 유도하기 위하여 (10 당량의) NH_4PF_6 (20 mL H_2O)에 제공하였다. 황색 침전물을 필터링 하고, H_2O 로 세척하였으며, 진공 상태에서 건조하였다. 상기 고체를 실리카-겔 칼럼 크로마토그래피(silica-gel column chromatography) (CH_2Cl_2 : MeCN = 9:1)를 이용해서 세척하고, 최종 생성물로서 황색의 착물 1a (0.052 g, 0.058 mmol, 72% 수율)를 획득하였다.

[0136] 스펙트럼: 1H NMR (300 MHz, 아세톤): δ 8.55 (dd, J = 0.8, 5.9, 1H), 8.41 (d, J = 8.6, 1H), 8.10 (ddd, J = 0.5, 4.5, 8.3, 1H), 7.56 (d, J = 1.9, 1H), 7.30 (ddd, J = 1.4, 5.9, 7.3, 1H), 7.25 (d, J = 1.9, 1H), 6.58 (ddd, J = 2.4, 9.2, 12.9, 1H), 6.39 (s, 1H), 5.92 (dd, J = 2.4, 8.5, 1H), 3.01 (s, 3H). 해상도가 높은 질량 분광계(spectroscopy) 749.1613 u ($[M - PF_6]^+$)를 발견하였다. $C_{31}H_{24}F_{10}IrN_6P$: C, 41.66; H, 2.71; N, 9.40에 대하여 원소 분석(elementary analysis)을 산출하였다. 발견: C, 41.53; H, 2.84; N, 9.46%.

[0137] 착물 1b 비스[2-(4,6-디플루오르페닐)피리디나토-N, C2]이리듐(III) [1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌-다이미다졸륨-2,2'-디일리덴] 테트라플루오로보레이트의 합성:

[0138] 2-에톡시에탄올 (10 mL) 속에 있는 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌-다이미다졸륨 디이오디드 (0.36 g, 8.3 mmol), Ag_2O (0.4 g, 1.7 mmol) 및 디클로르-교상 결합된 시클로 금속 증착 이리듐 착물 $[(dfppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ (0.5 g, 0.4 mmol)로 이루어진 혼합물을 역류시켜서 암흑 상태에서 12 시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후에 상기 용액을 유리 프리트를 통해 필터링 하고, 침전을 유도하기 위하여 (10 당량의) NH_4PF_6 (20 mL H_2O)에 제공하였다. 황색 침전물을 필터링 하고, H_2O 로 세척하였으며, 진공 조건 하에서 건조하였다. 상기 고체를 실리카-겔 칼럼 크로마토그래피 (CH_2Cl_2 : MeCN = 9:1)를 이용해서 세척하고, 최종 생성물로서 황색의 착물 1b (0.46 g,

0.56 mmol, 68% 수율)를 획득하였다.

- [0139] 스펙트럼: ¹H NMR (300 MHz, 아세톤): δ 8.60 - 8.51 (m, 1H), 8.46 - 8.35 (m, 1H), 8.16 - 8.03 (m, 1H), 7.58 (d, J = 2.0, 1H), 7.31 (ddd, J = 1.4, 5.9, 7.4, 1H), 7.23 (d, J = 2.0, 1H), 6.57 (ddd, J = 2.4, 9.2, 12.9, 1H), 6.38 (s, 1H), 5.92 (dd, J = 2.4, 8.5, 1H), 3.00 (s, 3H). 해상도가 높은 질량 분광계 749.1613 u ([M - BF₄]⁺)를 발견하였다. C₃₁H₂₄BF₈IrN₆: C, 44.56; H, 2.90; N, 10.06에 대하여 원소 분석을 산출하였다. 발견: C, 44.09; H, 2.92; N, 9.84%.
- [0140] 착물 2a 비스[2-(4,6-디플루오페닐)피리디나토-N, C2]이리듐(III) [1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌-다이미다졸린-2,2'-디일리덴] 헥사플루오로포스페이트의 합성:
- [0141] 2-에톡시에탄올 (10 mL) 속에 있는 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌-다이미다졸륨 디이오디드 (0.045 g, 0.087 mmol), Ag₂O (0.04 g, 0.17 mmol) 및 디클로르-교상 결합된 시클로 금속 증착 이리듐 착물 [(dfppy)₂Ir(μ-Cl)]₂ (0.05 g, 0.04 mmol)로 이루어진 혼합물을 역류시켜서 암흑 상태에서 12 시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후에 상기 용액을 유리 프리트를 통해 필터링 하고, 침전을 유도하기 위하여 (10 당량의) NH₄PF₆ (20 mL H₂O)에 제공하였다. 황색 침전물을 필터링 하고, H₂O로 세척하였으며, 진공 조건 하에서 건조하였다. 상기 고체를 실리카-겔 칼럼 크로마토그래피 (CH₂Cl₂ : MeCN = 9:1)를 이용해서 세척하고, 최종 생성물로서 황색의 착물 2a (0.056 g, 0.057 mmol, 79% 수율)를 획득하였다.
- [0142] 스펙트럼: ¹H NMR (300 MHz, 아세톤): δ 8.51 (dd, J = 0.8, 5.9, 1H), 8.48 - 8.40 (m, 1H), 8.11 (ddd, J = 0.9, 7.5, 8.3, 1H), 7.61 (d, J = 2.0, 1H), 7.39 - 7.29 (m, 2H), 6.60 (ddd, J = 2.4, 9.2, 12.9, 1H), 6.35 (s, 1H), 5.87 (dd, J = 2.4, 8.5, 1H), 3.59 - 3.33 (m, 2H), 1.29 - 1.09 (m, 1H), 0.94 - 0.74 (m, 2H), 0.65 (t, J = 7.2, 3H), 0.52 - 0.30 (m, 1H). 해상도가 높은 질량 분광계 833.2576 u ([M - PF₆]⁺)를 발견하였다. C₃₇H₃₆F₁₀IrN₆P: C, 45.44; H, 3.71; N, 8.59에 대하여 원소 분석을 산출하였다. 발견: C, 44.04; H, 3.62; N, 8.41%.
- [0143] 착물 2b 비스[2-(4,6-디플루오페닐)피리디나토-N, C2]이리듐(III) [1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌-다이미다졸린-2,2'-디일리덴] 테트라플루오로보레이트의 합성:
- [0144] 2-에톡시에탄올 (10 mL) 속에 있는 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌-다이미다졸륨 디이오디드 (0.045 g, 0.087 mmol), Ag₂O (0.04 g, 0.17 mmol) 및 디클로르-교상 결합된 시클로 금속 증착 이리듐 착물 [(dfppy)₂Ir(μ-Cl)]₂ (0.05 g, 0.04 mmol)로 이루어진 혼합물을 역류시켜서 암흑 상태에서 12 시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후에 상기 용액을 유리 프리트를 통해 필터링 하고, 침전을 유도하기 위하여 (10 당량의) NH₄PF₆ (20 mL H₂O)에 제공하였다. 황색 침전물을 필터링 하고, H₂O로 세척하였으며, 진공 조건 하에서 건조하였다. 상기 고체를 실리카-겔 칼럼 크로마토그래피 (CH₂Cl₂ : MeCN = 9:1)를 이용해서 세척하고, 최종 생성물로서 황색의 착물 2b (0.055 g, 0.059 mmol, 74% 수율)를 획득하였다.
- [0145] 스펙트럼: ¹H NMR (300 MHz, 아세톤): δ 8.52 (dd, J = 0.8, 5.9, 1H), 8.43 (d, J = 8.7, 1H), 8.11 (dd, J = 7.7, 8.5, 1H), 7.64 (d, J = 2.0, 1H), 7.39 - 7.26 (m, 2H), 6.60 (ddd, J = 2.4, 9.2, 12.9, 1H), 6.34 (s, 1H), 5.87 (dd, J = 2.4, 8.5, 1H), 3.58 - 3.35 (m, 2H), 1.19 (td, J = 5.8, 10.9, 1H), 0.96 - 0.72 (m, 2H), 0.65 (t, J = 7.2, 3H), 0.53 - 0.27 (m, 1H). 해상도가 높은 질량 분광계 833.2558 u ([M - BF₄]⁺)를 발견하였다. C₃₇H₃₆BF₈IrN₆: C, 48.32; H, 3.95; N, 9.14에 대하여 원소 분석을 산출하였다. 발견: C, 48.01; H, 4.03; N, 9.05%.
- [0146] X-레이 특징 (도 4)
- [0147] 도 4는 30%의 확률 수준에서 열적인 타원체와 화합물 2a의 ORTEP 다이어그램을 보여준다. 개관을 명확히 할 목적으로 아세톤니트릴-용매 분자, 대이온(counterion) 및 수소 원자를 생략하였다.
- [0148] 도 5는 관련된 결정학적 데이터를 보여준다.
- [0149] 도 6은 웅스트롬으로 나타낸 선택된 결합의 길이 및 그 각을 보여준다.

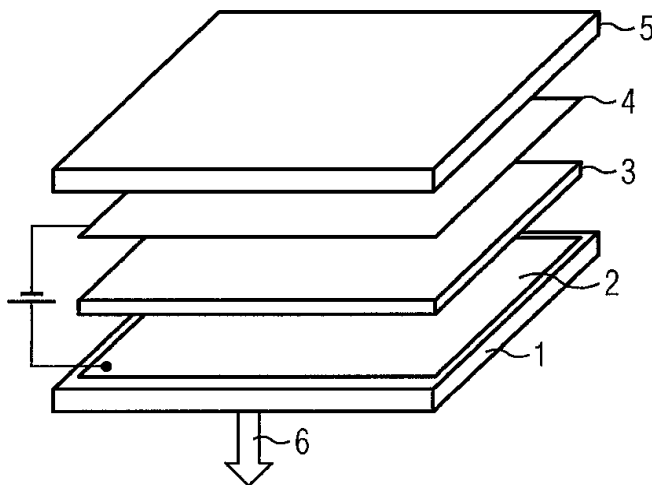
- [0150] 도 7은 실온에서 DCM-용액 내부에서의 흡수 스펙트럼을 보여준다.
- [0151] 도 8은 77K에서 착물 1a, 1b, 2a 및 2b의 방출 스펙트럼을 보여준다.
- [0152] 도 9는 5% 농도의 PMMA-박막 내에서 상기 착물들의 방출 스펙트럼을 보여준다.
- [0153] 도 10은 NEAT-박막 내에서 상기 착물들의 방출 스펙트럼을 보여준다.
- [0154] 도 11은 상기 착물들의 광물리화학적 그리고 전기 화학적인 데이터를 보여준다.
- [0155] 도 12는 착물 2a, 2b(PF₆ 및 BF₄)의 순환 전압-전류법(cyclic voltammogram)을 보여준다.
- [0156] 도 13은 카르빈-타입의 OLEEC에서 광력(illuminating power)을 전압 함수로서 보여준다.
- [0157] 도 14는 도 13의 OLEEC에서 전류 밀도를 보여준다.
- [0158] 도 15는 14에 따른 전류 밀도의 장시간 안정성을 보여준다.
- [0159] 도 16은 상응하는 전기 발광 스펙트럼을 보여준다.
- [0160] X-선 굴절 방법(ORTEP-다이아그램)을 이용해서 분석될 수 있는 착물 2a의 결정 구조를 얻기 위하여, 디에틸 에테르를 상기 착물의 아세톤니트릴 용액 속에 서서히 농축하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 착물 2a는 시클로 금속 증착된 dfppy 리간드 및 1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌-디이미다졸 리간드를 갖는 Ir 원자 주위의 8면체의 기하학적 구조를 특징으로 한다. 상기 dfppy 리간드는 서로 높이가 다른 배치 상태를 가지며, 이 경우 질소 원자 N(21) 및 N(41)은 순서를 바꾸어서 Ir-N(21) = 2.055(1) 및 Ir-N(41) = 2.072(1) Å의 간격을 두고 존재한다.
- [0161] 치환된 페닐 기들은 Ir-C(32) = 2.054(1) 및 Ir-C(52) = 2.054(1) Å의 간격을 두고 Cis-배치 상태로 상호 정렬되어 있다.
- [0162] 광물리화학적 특징
- [0163] 도 7 내지 도 10에는 CH₂Cl₂ 속에 용해된 착물 1~2의 UV/Vis 흡수- 및 방출 스펙트럼을 보여준다. 일반적으로 300 nm 이하의 파장 영역에 대하여 스핀을 허용한 1ππ* 리간드 이동에 주도적인(dominant) 흡수 대역이 할당된다. 착물 1~2의 ~300 내지 360 nm의 구조가 없는 대역은 Ir(dπ) 금속과 피리딜 리간드 간의 이동(MLCT: Metal ligand charge transfer - 금속과 리간드 간 전하 이동)과 플루오르 치환된 페닐-피리딘 인터-리간드-ππ* 이동(LLCT: ligand ligand charge transfer - 리간드 간 전하 이동)의 중복에 그 원인이 있다. 착물 1~2는 가스 제거된 CH₂Cl₂ 용액 속의 ~452 nm에서 피크-파장을 갖는 청색 파장 범위에서 발광한다. 상기 착물들의 PL 스펙트럼은 중대한 차이를 갖지 않는다. 모든 착물이 실온에서 전자 진동적으로(vibronically) 구조화된 방출 스펙트럼을 나타내며, 이와 같은 사실은 '발광 여기 상태들이 주로 ³MLCT 또는 3LLCT 이외에 3LC ππ* 특징을 갖는다.'라는 내용을 암시한다. 상기 착물 1~2의 양자 수율 Φ = 0.2는 가스 제거된 CH₂Cl₂ 용액 속의 적분구(integrating sphere) 내에서 측정하였다.
- [0164] 전기 화학적인 특징
- [0165] 상기 Ir 금속 착물의 전기 화학적인 특성을 내부 표준으로서 페로센(ferrocen)을 갖는 순환 전압-전류법을 이용해서 분석하였다. 결과들을 표 11에 열거하였다. 도 12에 도시된 바와 같이, 착물 2a 및 2b는 준-가역적인 MeCN 용액 속에서 산화 프로세스 및 비가역적인 환원 프로세스를 갖는다.
- [0166] 구조 소자의 제조 및 특징
- [0167] OLEEC 구조 소자의 활성 면적은 예를 들어 4 mm²이다. 상기 구조 소자는 진공 증착된 Al 음극을 갖는 인듐 주석 산화물(ITO) 유리 기판을 토대로 하는 스핀 코팅-기술을 이용해서 제조되었다. 상기 구조 소자는 100 nm의 폴리(3,4-에틸레네디옥시티오펜):폴리(스티레네술포네이트) (PEDOT:PSS) 및 이온 전도체로서 테트라부틸암모늄 트리플루오르메탄술포네이트를 갖는 70 nm의 iTMC 착물로 이루어진다. 이때 PEDOT:PSS (Clevios AI4083)는 H.C. Starck로부터 구입하였고, 테트라부틸암모늄 트리플루오르메탄술포네이트 Sigma Aldrich로부터 구입하였다. 방출 층은 다음과 같이 제조되었다: 10 mg의 iTMC 착물을 이온 전도체와 함께 1 ml의 아세톤니트릴 속에서 1:1의 물 비율로 용해하였다. 스핀 코팅 전에 상기 용액을 0.1 μm PTFE-필터로 필터링 하였다. 습

한 박막을 진공 오븐 내부의 80 °C에서 2시간 동안 건조하였다.

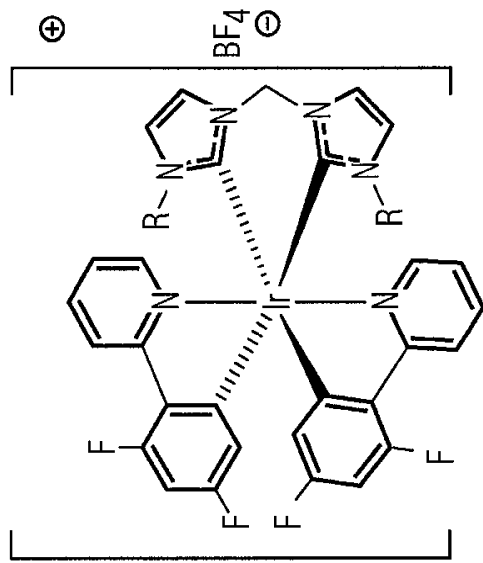
- [0168] 최종적으로 공기 분자 및 물과 유기 층의 상호 작용을 저지하기 위하여, 150 - 200 nm의 Al로 이루어진 음극을 진공 증착하고 유리 캡으로 캡슐화하였다.
- [0169] 구조 소자의 전기 발광 특성들을 분석하기 위하여, LIV 측정(전압 가변적임) 그리고 수명 측정(일정한 전압)을 실시하였다. LIV 측정의 경우에는 전류 밀도 및 휘도를 전압의 함수로서 0 V(시간 0s)에서 시작하여 10 V까지 0.1 V의 단계로 측정하였으며, 이때 전압은 60초마다 상승하였다. 수명 측정의 경우에는 전압을 일정하게 5.0 V로 설정하였고, 전류 밀도 및 휘도를 10초마다 스캐닝하였다. 모든 전기적 특징화는 Agilent Technologies로부터 공급되는 E3646A 전압에 의해서 실시되었다. 광 방출을 포토 다이오드를 이용해서 기록하였다. 구조 소자를 통과하는 전류 그리고 광 전류는 National Instruments의 전류 측정 장치 NI9219를 통해서 검출되었다. 전류 한계는 40 mV로 설정되었다. 스펙트럼 카메라(PR650)를 이용해서 포토 다이오드 전류를 보정 하였고, 380 내지 780 nm의 가시 파장 범위에서 전기 발광 스펙트럼을 검출하였다.
- [0170] 도 13 및 도 14에는 착물 1a + b 및 2a + b의 전형적인 LIV 측정들이 도시되어 있다. 모든 구조 소자에 대하여 전류 밀도 및 휘도의 피크 모양 특징이 관찰되었으며, 이 경우 구조 소자들은 4.0 내지 5.0 V의 전압에서 빛을 발하기 시작한다(턴-온; Turn-On). 착물 1a 및 1b는 착물 2a 및 2b(두 가지 착물 모두 약 20 cd/m²)보다 더 높은 휘도(70 cd/m² 또는 180 cd/m²)를 갖는다. 또한, 대이온(특히 착화물 1에 있어서)의 영향도 중요하다: 크기가 상대적으로 더 작은 BF₄⁻ 이온을 갖는 착물 1b에 대한 휘도(Lum ≈ 180 cd/m²)는 크기가 상대적으로 더 큰 PF₆⁻ 이온을 갖는 착물 1a에 대한 휘도(Lum ≈ 70 cd/m²)보다 더 높게 나타난다.
- [0171] 6.5 V를 초과하는 상대적으로 더 높은 전압에 대하여 관찰된 휘도의 강하 원인은 상대적으로 더 높은 전기장에서 나타나는 구조 소자의 불안정성이다.
- [0172] 도 15에는 카르빈을 토대로 하는 iTMC의 휘도를 시간에 따라 측정한 결과가 도시되어 있다. 이때 도시된 특징들은 여섯 개의 구조 소자를 통해 평균한 결과이다. 이 경우 장시간 안정성과 관련된 최상의 결과들은 BF₄⁻ 대 이온을 갖는 착물 1b에서 성취되었다. 이때 턴-온 시간(최대 휘도에 도달하기까지의 시간)은 260초(1a) 내지 620 초(1b)에서 변동된다.
- [0173] 도 16에는 5.5. V의 전압이 인가되는 경우의 방출 스펙트럼을 보여준다. 다른 무엇보다도 iTMC 착물 2a 및 2b는 456 nm 내지 488 nm에서 국부적인 최고점을 갖는 청-녹색 파장 영역에서 발광한다.

도면

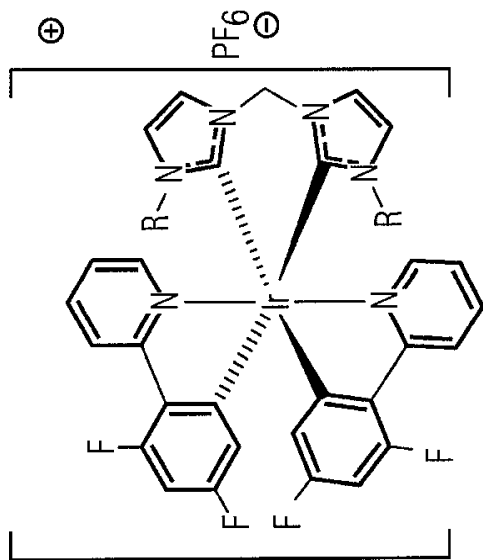
도면1



도면2

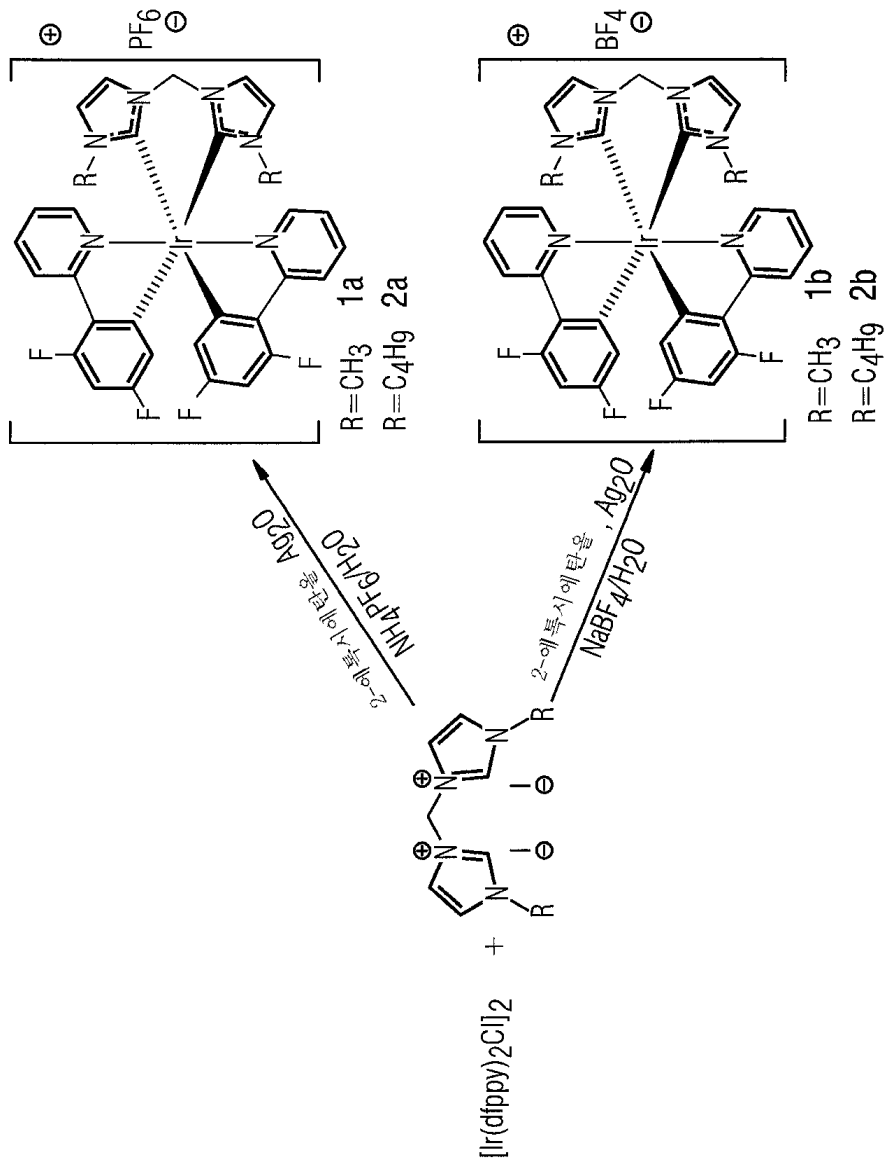


R=CH₃ 1b
R=C₄H₉ 2b

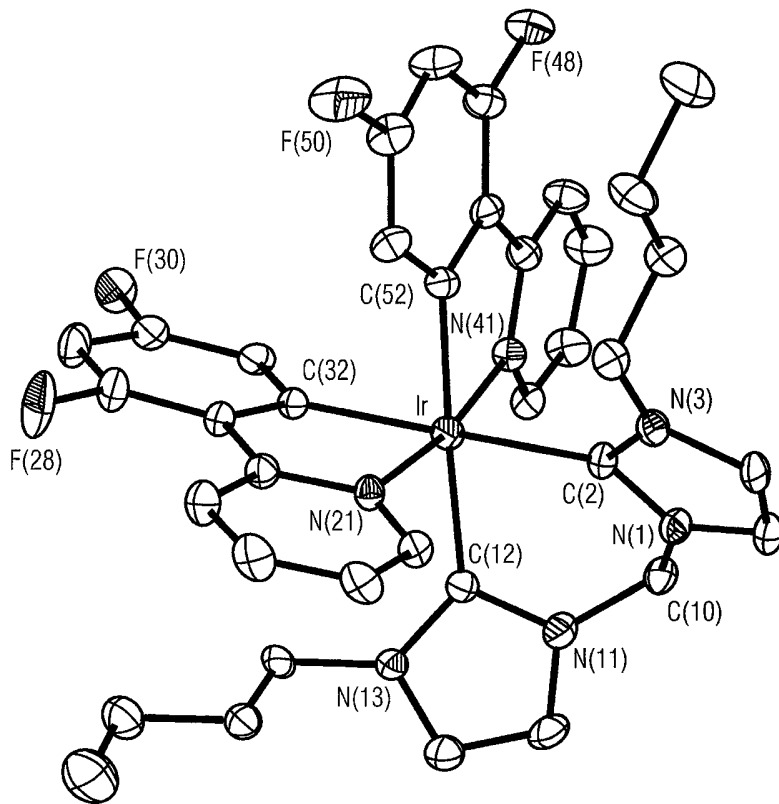


R=CH₃ 1a
R=C₄H₉ 2a

도면3



도면4



도면5

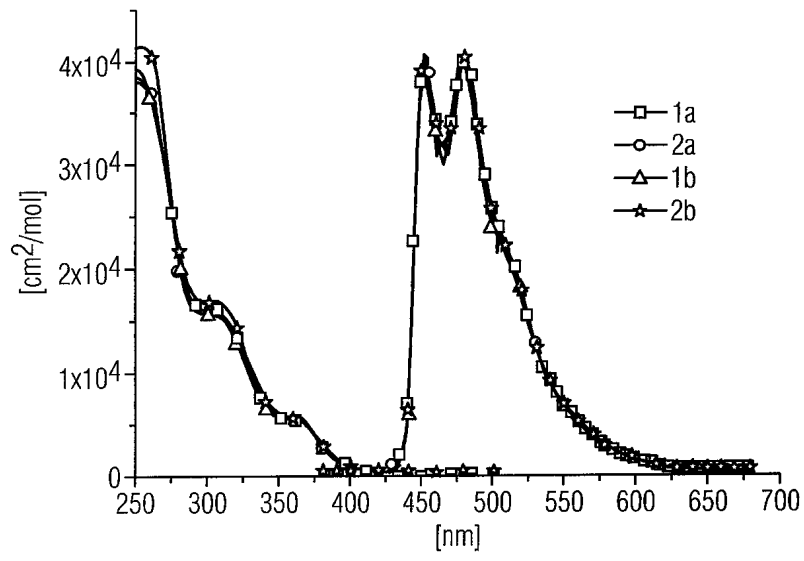
화합물	2a-PF ₆ ·CH ₃ CN
화학식	C ₃₉ H ₃₉ F ₁₀ IrN ₇ P
분자량	1018.94
결정계	삼사정계
공간군	P-1
결정 크기 mm ³	0.5x0.25x0.25
a [Å]	10.3730(1)
b [Å]	11.9777(2)
c [Å]	16.2198(3)
α [Å]	83.557(1)
β [Å]	87.095(1)
γ [Å]	87.474(1)
V [Å ³]	1998.43(5)
Z	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.693
온도 (K)	223
μ [cm ⁻¹]	34.66
수집된 반사	21640
독립적인 반사	9857
R _F , R _w (F ²) (모든 데이터)	0.0467, 0.0907
R _F , R _w (F ²) [I > 2σ(I)]	0.0370, 0.0861
GOF	1.065

$$R_F = \sum ||F_o - F_c|| / \sum |F_o|, R_w(F^2) = [\sum w |F_o^2 - F_c^2|^2 / \sum w (F_o^4)]^{1/2}$$

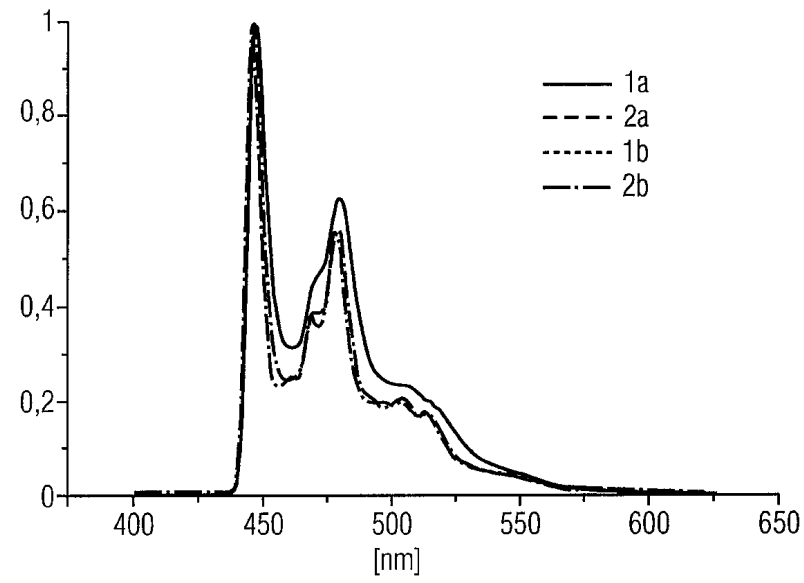
도면6

Ir-C(2)	2.120(1)	Ir-C(12)	2.104(1)
Ir-N(21)	2.055(1)	Ir-C(32)	2.054(1)
Ir-N(41)	2.072(1)	Ir-C(52)	2.054(1)
C(2)-Ir-C(32)	173.58(14)	C(52)-Ir-C(12)	174.94(12)
N(21)-Ir-N(41)	170.77(12)	C(32)-Ir-N(21)	80.00(14)
C(52)-Ir-N(41)	79.20(14)	C(2)-Ir-C(12)	85.28(15)

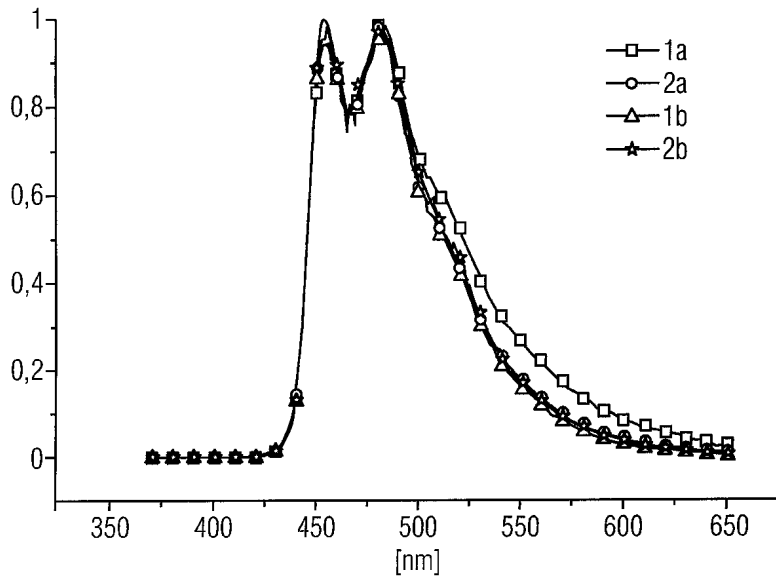
도면7



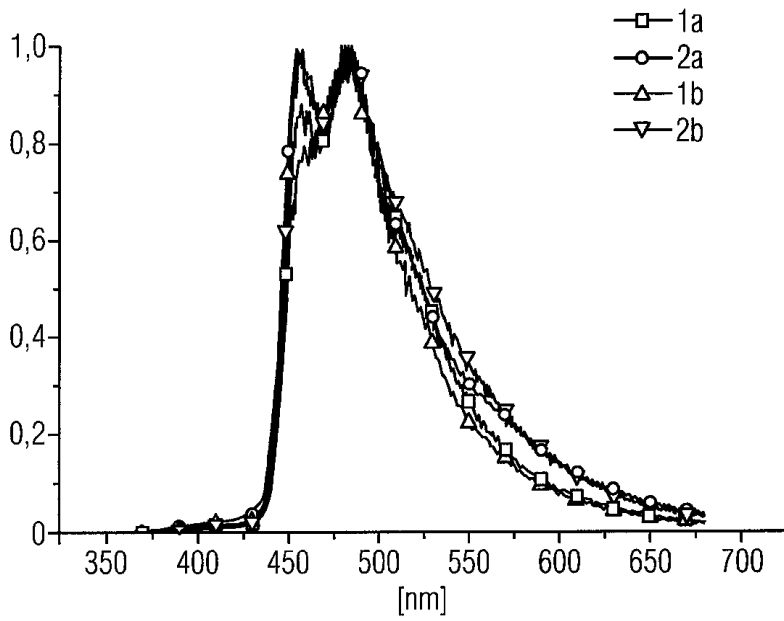
도면8



도면9



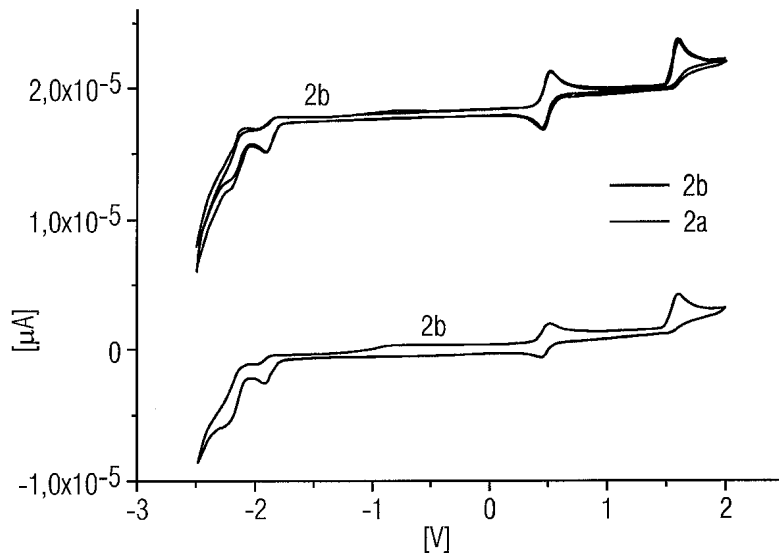
도면10



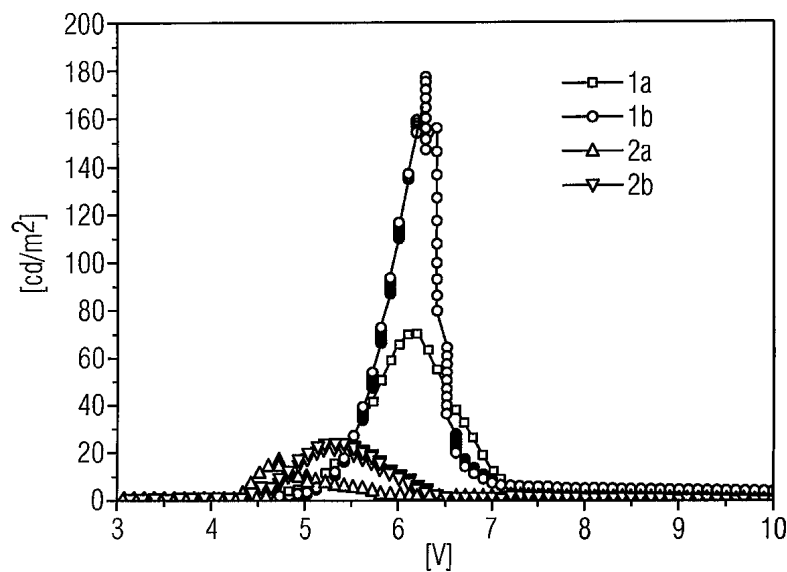
도면11

	em. λ /nm [a]	em. λ 필름 /nm [c]	ϕ_{sol} [d]	T_{obs} / μs	E_{ox} [V]	E_{re} [V]
1a	452,482 (453,483) [b]	460,484	0,22	2,6	-	-
1b	452,480 (453,482) [b]	458,484	-	3,12	-	-
2a	452,482 (453,481) [b]	458,484	0,09	3,06	1,14	-2,36, -2,66
2b	452,480 (454,481) [b]	458,484	0,10	1,79	1,12	-2,35, -2,64

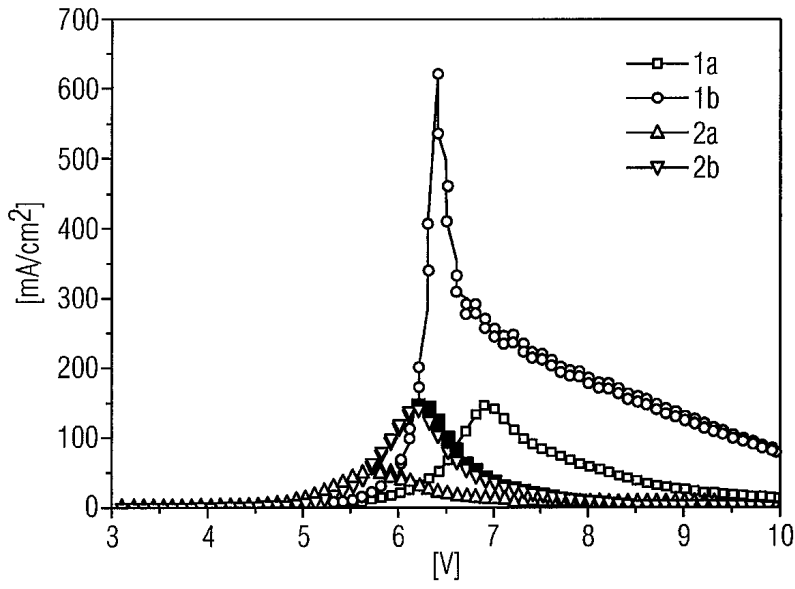
도면12



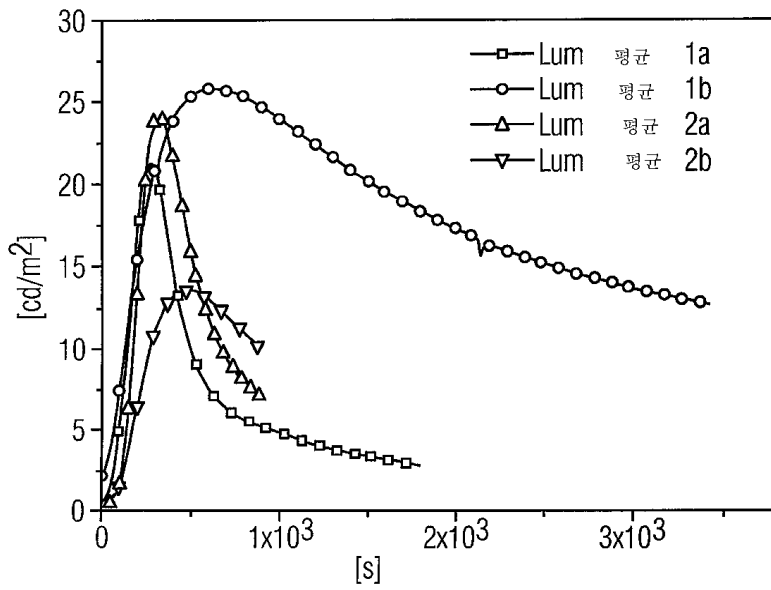
도면13



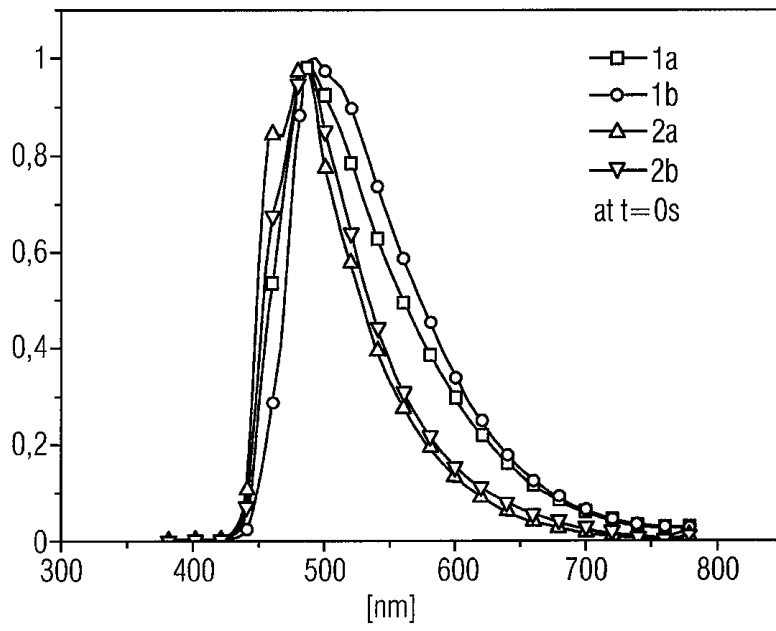
도면14



도면15



도면16



专利名称(译)	标题：磷光金属配合物，制备磷光金属配合物的方法和辐射		
公开(公告)号	KR101441402B1	公开(公告)日	2014-09-17
申请号	KR1020127003149	申请日	2010-05-05
[标]申请(专利权)人(译)	欧司朗股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	欧司朗geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	欧司朗geem BEHA		
[标]发明人	DE COLA LUISA 데콜라루이사 HARTMANN DAVID 하르트만다비드 SARFERT WIEBKE 자르페르트비프케 SCHMID GUENTER 슈미트귄터 SZYSZKOWSKI SABINE 지즈코브스키자비네 YANG CHENG HAN 양첵한		
发明人	데콜라, 루이사 하르트만, 다비드 자르페르트, 비프케 슈미트, 귄터 지즈코브스키, 자비네 양, 첵한		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0032 H01L51/0085 C07F15/0046 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1044 C09K2211/185 H01L51/5016 C09K2211/1029		
代理人(译)	专利法的人和别人		
优先权	102009031683 2009-07-03 DE		
其他公开文献	KR1020120048602A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及磷光光度螯合金属配合物，磷光光度螯合金属配合物的制备方法和放射线放电结构装置，特别是有机电致发光电化学电池（有机发光电化学电池，OLEEC）。在本发明中，首次出现的蓝色发光体中的几种，以及特别是在本发明中呈现的铱 - 卡尔文复合物（铱络合物卡宾化合物）类通常是骚动（最蓝）发射体。现有。

