

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0043758
(43) 공개일자 2005년05월11일

(21) 출원번호 10-2004-7006849

(22) 출원일자 2004년05월06일

번역문 제출일자 2004년05월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/035430

(87) 국제공개번호 WO 2003/040257

국제출원출원일자 2002년11월04일

국제공개일자 2003년05월15일

(30) 우선권주장 60/347,910 2001년11월07일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마마켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 레클록스, 다니엘, 데이비드
미국19809델라웨어주월밍턴칼호운로우드513
페트로브, 비아체스라브, 에이.
미국19707델라웨어주호케신카파코우드2
스미스, 에릭, 모리스
미국19810델라웨어주월밍턴웨스트서턴플레이스103
왕, 잉
미국19810델라웨어주월밍턴그린마운트로우드4010

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 전계 발광 백금 화합물 및 이러한 화합물로 제조되는 장치

명세서

기술분야

본 발명은 가시 스펙트럼에 걸친 방출 스펙트럼을 갖는 전계 발광 백금(II)의 착물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 활성층이 전계 발광 백금(II) 착물을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.

배경기술

디스플레이를 구성하는 발광 다이오드와 같이 빛을 방출하는 유기 전자 장치는 많은 다양한 종류의 전자 장비 내에 존재한다. 그러한 모든 장치에서, 유기 발광층은 두개의 전기 접촉층 사이에 배치된다. 빛이 전기 접촉층을 통과할 수 있도록 하나 이상의 전기 접촉층은 광전송성이다. 유기층은 전기가 전기 접촉층을 통해 적용되는 즉시 광전송 전기 접촉층을 통해 빛을 방출한다.

발광 다이오드에서 유기 전계 발광 화합물을 활성 성분으로 사용하는 것은 잘 알려져 있다. 안트라센, 티아디아졸 유도체 및 쿠마린 유도체 같은 간단한 유기 분자가 전계 발광을 보이는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 문헌 [Friend et al., U.S. Patent 5,247,190, Heeger et al., U.S. Patent 5,408,109, and Nakano et al., Published European Patent Application 443 861]에서 개시된 것 처럼, 반도체성 공액 고분자가 또한 전계 발광 성분으로 사용되어 왔다. 예를 들어 문헌 [Tang et al., U.S. Patent 5,552,678]에서 개시되었 듯이, 3가 금속 이온, 특히 알루미늄과 8-히드록시퀴놀레이트의 착물이 전계 발광 성분으로 광범위하게 이용되어 왔다.

백금의 유기금속 착물이 도핑된 고분자의 활성층을 갖는 전계 발광 장치가 공개된 PCT 출원 WO 00/57676에 버로우스(Burrows) 및 톰슨(Tompson)에 의해 기술되어 있다.

그러나, 가시 스펙트럼에 걸쳐 빛을 방출하는 효율적인 전계 발광 화합물에 대한 지속적인 요구가 있다.

<발명의 요약>

본 발명은 하기 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 금속 착물에 관한 것이다.



화학식 I에서

L^2 는 단일음이온 두자리 리간드이고,

화학식 II에서

L^3 는 한자리 리간드이고,

L^4 는 한자리 포스핀 리간드이며,

화학식 I 및 II에서

L^1 은 도 1에 나타난 화학식 III 및 도 2에 나타난 화학식 VII로부터 선택되고,

화학식 III 및 VII에서

E^1 내지 E^4 는 각 경우에서 같거나 또는 다르고 CR^2 또는 N이고,

R^2 는 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H, D, $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, F, $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, OCF_2Y , SR^3 및 $\text{N}(\text{R}^3)_2$ 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R^2 기들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있으며,

R^3 는 H, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 이고,

Y는 H, Cl 또는 Br이며,

n은 1 내지 12의 정수이고,

화학식 III에서

A는 N 또는 SR^3 이고,

R^1 은 각 경우에서 같거나 또는 다르고 D, $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, F, $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, OCF_2Y , SR^3 및 $\text{N}(\text{R}^3)_2$ 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R기들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있으며,

a는 0, 1 또는 2이고,

화학식 VII에서

R^4 내지 R^7 은 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H, D, $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, F, $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, OCF_2Y , SR^3 및 $\text{N}(\text{R}^3)_2$ 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R기들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있다.

또 다른 실시태양으로, 본 발명은 상기 금속 착물 또는 상기 금속 착물의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 활성층을 갖는 유기 전자 장치에 관한 것이다.

본원에 사용된 것으로, "화합물"이라는 용어는, 물리적 수단에 의해 분리될 수 없는 원자들로 구성되는 분자들로 이루어지는 전기적으로 비대칭된 물질을 뜻하려는 의도이다. "리간드"라는 용어는 금속 이온의 배위권에 부착된 분자, 이온 또는 원자를 뜻하려는 의도이다. 문자 "L"은 중성 모화합물 "HL"로부터 수소 이온의 상실에 의해 형성되는, 공칭 (-1) 전하를 갖는 리간드를 가리키기 위해 사용된다. "착물"이라는 용어가 명사로 사용될 때에는 한개 이상의 금속 이온 및 한개 이상의 리간드를 갖는 화합물을 뜻하려는 의도이다. "β-디카르보닐"이라는 용어는 두개의 케톤기가 CHR기에 의해 분리되어 존재하는 중성 화합물을 뜻하려는 의도이다. "β-에놀레이트"라는 용어는 두 카르보닐기 사이의 CHR기로부터 H가 떨어진 β-디카르보닐의 음이온 형태를 뜻하려는 의도이다. "기"라는 용어는 유기 화합물의 치환기 또는 착물의 리간드 등, 화합물의 일부를 뜻하려는 의도이다. "인접한"이라는 구절이 장치 내의 층을 언급하는 데 사용된 경우, 반드시 한 층이 다른 층의 바로 다음에 있는 것을 의미하는 것은 아니다. 반면, "인접한 R기"라는 구절은 화학식에서 서로 옆에 있는 R기 (즉, 결합에 의해 연결된 원자 상에 있는 R기)를 언급하기 위해 사용된다. "광활성"이라는 용어는 전계 발광 및/또는 감광성을 나타내는 임의의 물질을 말한다. 또한, 주기율표의 족이 좌에서 우로 1 내지 18로 매겨지는 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000) IUPAC 번호 체계가 처음부터 끝까지 사용된다. 화학식 및 반응식에서, 문자 A, E, L, R, Q, Y 및 Z는 내부에 한정된 원자 또는 기를 가리키는데 사용된다. 다른 모든 문자들은 일반적인 원자 기호를 가리키는데 사용된다. "(H+F)"라는 용어는 완전히 수소화되거나, 부분적으로 플루오르화되거나 또는 퍼플루오르화된 치환체를 포함하는, 수소 및 플루오르의 모든 조합을 뜻하려는 의도이다. "최대 방출"은 전계 발광의 최대 강도가 얻어지는 나노미터 단위의 파장을 의미한다. 전계 발광은 일반적으로 시험될 물질을 두개의 전기 접촉층 사이에 배치하고 전압을 인가하는 다이오드 구조에서 측정한다. 빛 강도 및 파장은 예를 들어, 광다이오드 및 스펙트로그래프로 각각 측정할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명의 금속 착물 내의 리간드 L¹에 대한 화학식 III 내지 VI을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 금속 착물 내의 리간드 L¹에 대한 화학식 VII 내지 X를 나타낸다.
- 도 3은 본 발명에 유용한 β-에놀레이트 리간드에 대한 화학식 XI 및 포스피노알콕시드 리간드에 대한 화학식 XII을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명에 유용한 모리간드 화합물 HL¹의 합성에 대한 반응식 (1)을 나타낸다.
- 도 5는 본 발명에 유용한 L³ 리간드의 화학식을 나타낸다.
- 도 6A 및 6B는 본 발명에 유용한 L⁴ 리간드의 화학식을 나타낸다.
- 도 7은 본 발명에 유용한 화학식 I의 착물 형성에 대한 반응식 (2) 및 (3)을 나타낸다.
- 도 8은 본 발명에 유용한 화학식 II의 착물 형성에 대한 반응식 (4)를 나타낸다.
- 도 9는 발광 장치 (LED)의 개략도이다.
- 도 10은 LED 시험 기구의 개략도이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 금속 착물은 상기 화학식 I 또는 II를 갖고 고리금속화 착물이라고 한다. 백금은 +2 산화 상태이고 4배위이다. 화학식 I의 착물은 추가적인 단일음이온 두자리 리간드 L²를 갖는 고리금속화 착물이다. 화학식 II의 착물은 두개의 추가적인 한자리 리간드 L³ 및 L⁴를 갖는 고리금속화 착물이다. 바람직한 고리금속화 착물은 중성 및 비이온성이고, 그대로 승화될 수 있다. 진공 증착을 통해 얻어진 이들 물질의 막막은 양호한 내지 뛰어난 전계 발광 특성을 보인다.

본 발명의 착물은 청색 구역 내지 적색 구역에 걸쳐 최대치를 나타내는 방출 스펙트럼을 갖는다. 방출 색은 아래에서 논의되듯, 적당한 리간드의 선택에 의해 조절될 수 있다.

도 1에 나타난 화학식 III을 갖는 리간드 L¹은 티에닐기 (A가 S일 때) 또는 피롤릴기 (A가 NR³일 때)가 하나 이상의 질소를 갖는 6-원 고리에 결합된 모화합물로부터 유도된다. α는 0이 바람직하다. A가 NR³인 경우, R³는 CH₃인 것이 바람직하다.

모든 E가 CR²이고, R²기들이 고리를 형성하도록 연결되지 않은 개별 치환체들인 경우, 리간드는 티에닐- 및 피롤릴-피리딘 모화합물로부터 유도된다. 피리딘 고리 상에, 더욱 바람직하게는 E¹ 및 E³ 위치에 하나 이상의 중수소 또는 플루오르-함유 치환체가 있는 것이 바람직하다. 바람직한 플루오르-함유 치환체는 F 및 CF₃이다.

화학식 III의 일반적인 구조를 갖는 다른 유형의 리간드는 도 1의 화학식 IV 내지 VI에서 보이듯이, 피리딘 대신에 퀴놀린 또는 이소퀴놀린기를 갖는다. 도 1에 나타난 화학식 IV를 갖는 리간드 L¹은 티에닐- 또는 피롤릴-퀴놀린 모화합물로부터 유도된다. 도 1에 나타난 화학식 V 또는 화학식 VI를 갖는 리간드 L¹은 티에닐- 또는 피롤릴-이소퀴놀린 모화합물로부터 유도된다. 이들 도에서 δ는 0이거나 또는 1 내지 4의 정수이고, R¹, α 및 A는 화학식 III에서 상기 정의된 바와 같다. 퀴놀린 또는 이소퀴놀린 고리 상의 하나 이상의 치환체는 D, C_n(F)_{2n+1}, F, OC_n(F)_{2n+1} 및 OCF₂Y로부터 선택되는 것이 바람직하다.

도 2에 나타난 화학식 VII를 갖는 리간드 L¹은 페닐기가 하나 이상의 질소를 갖는 6-원 고리에 결합된 모화합물로부터 유도된다.

모든 E가 CR²이고, R²기들이 고리를 형성하도록 연결되지 않은 개별 치환체들인 경우, 리간드는 페닐-피리딘 모화합물로부터 유도된다. 리간드 상에, 더욱 바람직하게는 E¹ 및 E³ 위치에 하나 이상의 중수소 또는 플루오르-함유 치환체가 있는 것이 바람직하다. 바람직한 플루오르-함유 치환체는 F 및 CF₃이다.

화학식 VIII의 일반적 구조를 갖는 다른 유형의 리간드는 도 2의 화학식 VIII 내지 X에서 보이듯이, 피리딘 대신에 퀴놀린 또는 이소퀴놀린기를 갖는다. 도 2에 나타난 화학식 VIII을 갖는 리간드 L¹은 페닐-퀴놀린 모화합물로부터 유도된다. 도 2에 나타난 화학식 IX 또는 화학식 X을 갖는 리간드 L¹은 페닐-이소퀴놀린 모화합물로부터 유도된다. 이들 도에서 δ는 0 또는 1 내지 4의 정수이고, R¹ 및 α는 화학식 III에서 상기 정의된 바와 같고, R⁴ 내지 R⁷은 화학식 VII에서 상기 정의된 바와 같다. 리간드 상의 하나 이상의 치환체는 D, C_n(F)_{2n+1}, F, OC_n(F)_{2n+1} 및 OCF₂Y로부터 선택되는 것이 바람직하다.

모리간드 화합물 HL¹은 예를 들어, 문헌 [O. Lohse, P.Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45-48.]에 기술된 바와 같이 일반적으로 유기보론산 또는 유기마그네슘 시약과 해당 헤테로고리 아릴 클로라이드의 표준 팔라듐-촉매화 스즈키(Suzuki) 또는 쿠마다(Kumada) 교차-짝지음 반응에 의해 제조될 수 있다. 이 반응은 도 4의 반응식 (1)에서, R 및 R'이 치환체를 나타내는 페닐-이소퀴놀린에 대해 예시된다. 부분적으로 또는 완전히 중수소화된 리간드 모화합물은 일반적으로 중수소화 성분을 이용하는 동일한 짝지음 방법에 의해 제조될 수 있다. 중수소화 성분은 주로 상업적으로 이용가능하거나 또는 공지된 합성 방법에 의해 제조될 수 있다.

L² 리간드는 단일음이온 두자리 리간드이다. 일반적으로 이들 리간드는 배위 결합 원자로 N, O, P 또는 S를 갖고, 백금에 배위결합할 때 5- 또는 6-원 고리를 형성한다. 적절한 배위결합기는 아미노, 이미노, 아미도, 알콕시드, 카르복실레이트, 포스피노, 티올레이트 등을 포함한다. 이들 리간드에 대한 적절한 모화합물의 예는 β-디카르보닐 (β-에놀레이트 리간드) 및 그들의 N 및 S 유사체, 아미노 카르복실산 (아미노카르복실레이트 리간드), 피리딘 카르복실산 (이미노카르복실레이트 리간드), 살리실산 유도체 (살리실레이트 리간드), 히드록시퀴놀린 (히드록시퀴놀리네이트 리간드) 및 그들의 S 유사체, 및 디아릴포스피노알칸올 (디아릴포스피노알콕시드 리간드)을 포함한다.

β-에놀레이트 리간드는 일반적으로 R⁸이 각 경우에서 같거나 다른, 도 3에 나타난 화학식 X I 을 갖는다. R⁸기는 수소, 할로젠, 치환되거나 또는 치환되지 않은 알킬, 알릴, 알킬아릴 또는 헤테로고리기일 수 있다. 인접한 R⁸기는 치환될 수 있는, 5- 및 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있다. 바람직한 R⁸기는 H, F, C_n(H+F)_{2n+1}, -C₆H₅, -C₄H₉S 및 -C₄H₉O로부터 선택되고, n은 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 6의 정수이다.

적절한 β-에놀레이트 리간드는 아래 열거된 화합물들을 포함한다. β-에놀레이트 형태에 대한 약자는 아래 괄호 안에 주어진다.

2,4-펜탄디오네이트 [acac]

1,3-디페닐-1,3-프로판디오네이트 [DI]

2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 [TMH]

4,4,4-트리플루오로-1-(2-티에닐)-1,3-부탄디오네이트 [TTFA]

7,7-디메틸-1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로-4,6-옥탄디오네이트 [FOD]

1,1,1,3,5,5,5-헵타플루오로-2,4-펜탄디오네이트 [F7acac]

1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-2,4-펜탄디오네이트 [F6acac]

1-페닐-3-메틸-4-i-부티릴-피라졸리노네이트 [FMBP]

β-디카르보닐 모화합물은 일반적으로 상업적으로 이용가능하다. 모화합물 1,1,1,3,5,5,5-헵타플루오로-2,4-펜탄디온 (CF₃C(O)CFHC(O)CF₃)은 가수분해 단계가 뒤따르는 암모니아와 퍼플루오로펜텐-2의 반응에 기초한 2-단계 합성을 이용해 제조할 수 있다. 이 화합물은 가수분해되기 쉽기 때문에 무수 조건 하에서 보관하고 반응시켜야 한다.

히드록시퀴놀리네이트 리간드는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화될 수 있는 알킬 또는 알콕시기같은 기들로 치환될 수 있다. 적절한 히드록시퀴놀리네이트 리간드의 예는

8-히드록시퀴놀리네이트 [8hq]

2-메틸-8-히드록시퀴놀리네이트 [Me-8hq]

10-히드록시벤조퀴놀리네이트 [10-hbq]

를 포함한다 (약자가 괄호 안에 주어져 있다). 모히드록시퀴놀린 화합물은 일반적으로 상업적으로 이용가능하다.

포스피노 알콕시드 리간드는 일반적으로

R^9 가 각 경우에서 같거나 또는 다르고 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 및 $C_6(H+F)_5$ 로부터 선택되고,

R^{15} 가 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H 및 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 로부터 선택되며,

Φ 가 2 또는 3인,

도 3에 나타난 화학식 X II 를 갖는다.

적절한 포스피노 알콕시드 리간드의 예는

3-(디페닐포스피노)-1-옥시프로판 [dppO]

1,1-비스(트리플루오로메틸)-2-(디페닐포스피노)-에톡시드 [tfmdpeO]

를 포함한다 (약자가 괄호 안에 주어져 있다). 모포스피노 알콕시드 화합물 중 일부는 상업적으로 이용가능하거나, 또는 예를 들어, 문헌 [Inorg. Chem. 1985, v. 24, p. 3680]에서 tfmdpeO에 대해 보고된 절차같은 알려진 절차를 이용해 제조될 수 있다.

L^3 리간드는 한자리 리간드이다. 바람직하게는 이 리간드는 단일음이온이다. 이런 리간드는 배위결합기로 알콕시드, 카르복실레이트, 티오카르복실레이트, 디티오카르복실레이트, 술포네이트, 티올레이트, 카바메이트, 디티오카바메이트, 티오카바존 음이온, 술폰아미드 음이온 등을 갖고 배위결합 원자로 O 또는 S를 가질 수 있다. 일부 경우에서, β -에놀레이트같은 리간드는 한자리 리간드로 작용할 수 있다. L^3 리간드는 또한, 할로겐화물, 니트레이트, 술페이트, 헥사할로안티모네이트 등과 같이 배위결합 음이온일 수도 있다. 적절한 L^3 리간드의 예는 도 5에 나타난다.

L^3 리간드는 일반적으로 상업적으로 이용가능하다.

L^4 리간드는 한자리 포스핀 리간드이다. 바람직하게는, 이 리간드는 비이온성이다. 포스핀 리간드는 하기 화학식 X III 를 갖는다.



상기 식에서 Ar은 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타낸다. Ar기는 치환되지 않거나 또는 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로겐화물, 카르복실, 술폰산 또는 아미노기로 치환될 수 있다. 적절한 L^4 리간드들의 예는 "Me"가 도 6A의 화학식 6-3, 6-8, 6-8 및, 도 6B의 화학식 6-13, 6-16, 6-17, 6-18, 6-19 및 6-21 내의 메틸기를 가리키는데 사용되는데 사용되는 도 6A 및 6B에 나타난다. L^4 포스핀 리간드는 일반적으로 상업적으로 이용가능하다.

화학식 I 및 II의 착물의 전계 발광 색은 주로 리간드 L^1 , L^2 , L^3 및 L^4 의 선택에 의해 결정된다. 일반적으로, L^1 이 화학식 III을 갖는 경우 색이 더 긴 파장으로 이동된다 ("적색-이동"). L^1 이 화학식 VII을 갖는 경우 색이 더 짧은 파장으로 이동된다 ("청색-이동"). 리간드의 질소-함유 고리가 비결합 파이 전자를 갖는 헤테로원자, 가장 바람직하게는 산소를 통해 결합된 하나 이상의 치환체, 또는 알킬기 및 바람직하게는 메틸같은 시그마 전자 공여를 할 수 있는 하나 이상의 치환체를 갖는 경우 착물은 또한 청색-이동된다. 그러나, 이들 일반적 가이드라인에 대한 예외가 발생한다.

착물의 전계 발광 효율은 일부 또는 모든 수소가 중수소로 바뀐 L^1 리간드를 이용함으로써 개선될 수 있다.

화학식 I의 착물은 일반적으로 처음에 다리걸친 염화물 이량체를 형성하여 금속 염소 염으로부터 제조된다. 이 반응은 도 7에 나타난 반응식 (2)의 티에닐-피리딘 리간드에 대해 예시되어 있다. 화학식 I의 착물은 그 후, NaL²같은 모리간드 화합물의 염을 다리걸친 염화물 이량체에 첨가함으로써 형성된다. 이 반응은 도 7의 반응식 (3)의 β-에놀레이트 리간드의 나트륨 염을 이용해 예시되어 있다. 모리간드 화합물의 염은 비활성 용매에서 수소화 나트륨을 HL²에 첨가하는 것같은 임의의 일반적 방법에 의해 제조될 수 있다.

화학식 I을 갖는 본 발명의 금속 착물의 예가 아래 표 1에 주어진다. 각 경우에서 α 및 δ는 0이다.

표 1.

착물	L ¹ 화학식	A	치환체	L ²
1-a	III	N-CH ₃	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ¹ = CCF ₃	acac
1-b	IX	-	무	acac
1-c	IX	-	R6= t-부틸	acac
1-d	IX	-	R5= OCH3	acac
1-e	IX	-	R6= CF3	acac
1-f	IX	-	R6= F	acac
1-g	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH3 R5= CF3 R7= CF3	TMH
1-h	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁵ = CF ₃	t fmdpe0
1-i	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	TMH
1-j	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	t fmdpe0
1-k	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COC(CH ₃) ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	TMH
1-l	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	TMH
1-m	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁵ = CF ₃	TMH

화학식 II의 착물은 또한 일반적으로 다리걸친 염화물 이량체를 먼저 형성함으로써 제조한다. 그리고 나서 이량체에 다른 두 리간드가 첨가된다. 바람직하게는, L³는 단일음이온이고, 은염 AgL³로서 첨가된다. L⁴는 중성 리간드로서, 또는 음이온 리간드인 경우 NaL⁴같은 염으로서 첨가된다. 바람직한 반응은 도 8에 나타난 반응식 (4)의 페닐-피리딘 리간드를 갖는 다리걸친 염화물 이량체에 대해 예시되어 있다.

L¹이 아래 표 2의 리간드 중 하나로부터 선택되고, L³가 도 5에 나타난 리간드로부터 선택되며, L⁴가 도 6A 및 6B에 나타난 리간드로부터 선택된 화학식 II를 갖는 착물의 조합 라이브러리가 제조되었다.

표 2.

리간드	L1 화학식	A	α	치환체
2-a	III	S	0	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCF ₃
2-b	III	N-NH ₃	0	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH

				$E^3 = CCF_3$
2-c	VII	-	-	$E^1 = E^3 = E^4 = CH$ $E^2 = COCH_3$ $R^5 = CF_3$
2-d	VII	-	-	$E^1 = E^2 = E^4 = CH$ $E^3 = COCH_3$ $R^5 = CF_3$
2-e	VII	-	-	$E^1 = E^3 = E^4 = CH$ $E^2 = CCH_3$ $R^4 = F$ $R^6 = F$
2-f	VII	-	-	$E^1 = E^3 = E^4 = CH$ $E^2 = COCH_3$ $R^4 = F$ $R^6 = F$

리간드 2-a 또는 2-b를 갖는 대부분의 착물은 적색 내지 등적색 전계 발광을 갖는다. 리간드 2-c, 2-d, 2-e 또는 2-f를 갖는 대부분의 착물은 청색 또는 청녹색 발광을 갖는다.

전자 장치

본 발명은 또한 두 전기 접촉층 사이에 위치한, 본 발명의 착물을 포함하는 하나 이상의 광활성층을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다. 도 9에 나타난 바와 같이, 대표적 장치 (100)은 애노드층 (110) 및 캐소드층 (150)을 갖고 애노드 (110) 및 캐소드 (150) 사이에 전기 활성층 (120), (130) 및 임의적으로 (140)을 갖는다. 애노드에 인접해서 홀 주입/전달층 (120)이 있다. 캐소드에 인접해서 전자 전달 물질을 포함하는 임의적인 층 (140)이 있다. 홀 주입/전달층 (120) 및 캐소드 (또는 임의적인 전자 전달층) 사이에 광활성층 (130)이 있다. 층 (120), (130) 및 (140)은 개별적으로 그리고 집합적으로 활성층이라 부른다.

장치 (100)의 용도에 따라서, 광활성층 (130)은 인가되는 전압에 의해 활성화되는 발광층 (발광 다이오드 또는 발광 전기 화학 전지에서와 같이), 방사 에너지에 반응하고 인가된 바이어스 전압의 인가로 또는 인가없이 신호를 발생하는 물질층 (광검출기에서와 같이)일 수 있다. 광검출기의 예는 광전도성 전지, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터 및 광튜브, 그리고 광볼타 전지를 포함하는데, 이들 용어는 문헌 [Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)]에 기술되어 있다.

본 발명의 착물은 특히 OLED의 방출층 내의 활성 물질로, 또는 층 (140) 내의 전자 전달 물질로 유용하다. 바람직하게는 본 발명의 백금 착물은 다이오드 내의 발광 물질로 이용된다. 층 (130) 내에 사용되는 경우, 효과가 있기 위해 본 발명의 착물이 고체 기질 희석제 내에 있어야 할 필요는 없다고 밝혀졌다. 층의 총 중량에 기초해서 금속 착물이 20 중량%보다 크고 최대 실질적으로 100 중량% 금속 착물인 층이 방출층으로 이용될 수 있다. "실질적으로 100%"란, 층을 형성하는 공정으로부터의 불순물 또는 우연한 부산물의 가능한 예외가 있고, 금속 착물이 층 내의 유일한 물질인 것을 의미한다. 추가적인 물질이 금속 착물이 있는 방출층 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 형광 염료가 방출 색을 바꾸기 위해 존재할 수 있다. 희석제 또한 첨가될 수 있다. 바람직하게는 희석제는 층 내의 전자 전달을 용이하게 한다. 희석제는 폴리(N-비닐 카바졸) 및 폴리실란같은 고분자 물질일 수 있다. 또한 4,4'-N,N'-디카바졸 비페닐 또는 3차 방향족 아민같은 작은 분자일 수 있다. 희석제가 사용될 경우, 금속 착물은 일반적으로 층의 총 중량에 기초해서 대개 20 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만의 적은 양으로 존재한다.

본 발명의 백금 금속 착물에 있어 유용한 희석제의 한 유형은 고분자의 3중 들뜬 상태가 백금 착물의 3중 들뜬 상태보다 높은 에너지 수준에 있는 공액 고분자이다. 적절한 공액 고분자의 예는 폴리아릴렌비닐렌, 폴리플루오렌, 폴리옥사디아졸, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피리딘, 폴리페닐렌, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 공액 고분자는 예를 들어, 아크릴, 메트아크릴 또는 비닐의 단량체 단위의 비-공액 부분을 갖는 공중합체일 수 있다. 특히, 플루오렌 및 치환된 플루오렌의 단일중합체 및 공중합체가 유용하다.

어떤 경우에는 본 발명의 금속 착물이 한가지보다 많은 이성질체 형태로 존재하거나, 또는 여러가지 착물들의 혼합물이 존재할 수 있다. 상기 OLED에 관한 논의에서 "금속 착물"이라는 용어는 착물 및/또는 이성질체의 혼합물을 포괄하려는 의도인 것으로 이해될 것이다.

장치는 일반적으로 애노드 또는 캐소드에 인접할 수 있는 (나타나 있지 않은) 지지체를 또한 포함한다. 가장 흔하게, 지지체는 애노드에 인접한다. 지지체는 연질 또는 경질일 수 있고, 유기물이거나 무기물일 수 있다. 일반적으로, 유리 또는 연질 유기막이 지지체로 사용된다. 애노드 (110)은 양전하 운반체를 주입 또는 수집하는 데 특히 효율적인 전극이다. 애노드는 바람직하게는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합-금속 산화물을 함유하는 물질로 제조된다. 적절한 금속은 11족 금속, 4, 5 및 6족 금속, 및 8-10족 전이 금속을 포함한다. 애노드가 광전송성이라면, 이리듐-주석-산화물같은 12, 13 및 14족 금속의 혼합-금속 산화물을 일반적으로 이용한다. 애노드 (110)은 또한 문헌 ["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)]에 기술된 것처럼 폴리아닐린같은 유기 물질을 포함할 수 있다.

애노드층 (110)은 대개 물리적 증착 공정 또는 스핀-주조 공정이 적용된다. "물리적 증착"이라는 용어는 진공에서 행하는 여러가지 증착 접근법을 말한다. 따라서, 예를 들어 물리적 증착은 e-빔 증발 및 저항 증발같은 모든 형태의 증착 뿐 아니라 이온 빔 스퍼터링을 포함한 모든 형태의 스퍼터링을 포함한다. 유용한 특별한 형태의 물리적 증착은 rf 마그네트론 스퍼터링이다.

일반적으로 애노드에 인접하여 홀 전달층 (120)이 있다. 층 (120)을 위한 홀 전달 물질의 예가 예를 들어 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p.837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 홀 전달 분자 및 고분자 모두 사용될 수 있다. 앞서 언급한 TPD 및 MPMP 외에 흔히 사용되는 홀 전달 분자는 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD), 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA), a-페닐-4-N,N'-디페닐아미노스티렌 (TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존 (DEH), 트리페닐아민 (TPA), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB), 및 코퍼 프탈로시아닌같은 포르피린 화합물이다. 흔히 사용되는 홀 전달 고분자는 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT) 및 폴리아닐린이다. 앞서 언급한 것들과 같은 홀 전달 분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트같은 고분자 내에 도핑함으로써 홀 전달 고분자를 얻는 것도 역시 가능하다.

임의적인 층 (140)은 전자 전달을 용이하게 하고, 또한 층 경계에서 케칭 반응을 막는 완충층 또는 케칭 방지층으로 역할하는 기능을 할 수 있다. 바람직하게는 이 층은 전자 이동성을 촉진하고 케칭 반응을 감소시킨다. 임의적인 층 (140)을 위한 전자 전달 물질의 예는 트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄 (Alq₃)같은 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린 (DDPA) 또는 4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린 (DPA)같은 펜안트롤린계 화합물, 및 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD) 및 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ)같은 아졸 화합물을 포함한다.

캐소드 (150)은 특히 전자 또는 음전하 운반체를 주입 또는 수집하는데 효율적인 전극이다. 캐소드는 첫번째 전기 접촉층 (이 경우에는 애노드)보다 더 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 두번째 전기 접촉층에 대한 물질은 1족의 알칼리 금속 (예를 들어 Li, Cs), 2족 (알칼리 토) 금속, 12족 금속, 란타늄 및 악티늄족으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 갈륨, 바륨, 사마륨 및 마그네슘같은 물질 뿐 아니라 조합물도 사용될 수 있다.

유기 전자 장치 내에 다른 층들이 있는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 양 전하 전달 및/또는 층들의 밴드-간격 정합을 용이하게 하거나, 또는 보호층으로 기능하기 위해 전도성 고분자층 (120) 및 활성층 (130) 사이에 (나타나있지 않은) 하나의 층이 있을 수 있다. 유사하게, 음전하 전달 및/또는 층들 간의 밴드-간격 정합을 용이하게 하거나, 또는 보호층으로 기능하기 위해 활성층 (130) 및 캐소드층 (150) 사이에 (나타나있지 않은) 추가적인 층들이 있을 수 있다. 당해 기술분야에 알려진 층들이 사용될 수 있다. 게다가, 상기된 층들 어느 것이나 두개 이상의 층들로 제조될 수 있다. 별법으로, 일부 또는 모든 무기 애노드층 (110), 전도성 고분자층 (120), 활성층 (130) 및 캐소드층 (150)은 전하 운반체 전달 효율을 향상시키기 위해 표면 처리될 수 있다. 각 구성층에 대한 물질의 선택은 바람직하게는 장치를 준비하는 목적과 높은 장치 효율을 비교 평가 하여 결정한다.

각 기능층은 한개 층 이상으로 구성될 수 있는 것으로 이해된다.

장치는 적절한 기판 위에 개별적인 층들을 순차적으로 증착시켜서 제조할 수 있다. 유리 및 고분자막같은 기판이 사용될 수 있다. 열 증발, 화학적 증착 등과 같은 일반적인 증착 기법이 이용될 수 있다. 별법으로, 임의의 일반적 코팅 기법을 이용해, 적절한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 유기층들이 코팅될 수 있다. 일반적으로, 서로 다른 층들은 하기의 두께 범위를 갖게 될 것이다: 애노드 (110), 500-5000 Å, 바람직하게는 1000-2000 Å; 홀 전달층 (120), 50-2500 Å, 바람직하게는 200-2000 Å; 발광층 (130), 10-1000 Å, 바람직하게는 100-800 Å; 임의적인 전자 전달층 (140), 50-1000 Å, 바람직하게는 100-800 Å; 캐소드 (150), 200-10,000 Å, 바람직하게는 300-5000 Å. 장치 내에서의 전자-홀 재결합 영역의 위치, 및 따라서, 장치의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적 두께에 의해 영향을 받는다. 예를 들어, 전자 전달층으로 Alq₃같은 방출원이 사용될 경우, 전자-홀 재결합 영역은 Alq₃ 층 내일 수 있다. 그러면 방출은 Alq₃의 방출이고, 양호한 예리한 란타늄 방출은 아닐 것이다. 따라서 전자 전달층의 두께는 전자-홀 재결합 영역이 발광층 내에 있도록 선택되어야 한다. 양호한 층 두께의 비는 사용되는 물질의 정확한 성질에 의존할 것이다.

금속 착물로 제조되는 본 발명의 장치의 효율은 장치 내의 다른 층들을 최적화함으로써 더욱 개선될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, Ca, Ba, Mg/Ag 또는 LiF/Al같은 더 효율적인 캐소드가 사용될 수 있다. 작동 전압의 감소 또는 양자 효율의 증가를 가져오는 성형된 기판 및 신규의 홀 전달 물질 또한 적용가능하다. 추가적인 층들이 또한 여러 층들의 에너지 수준을 맞춤 조절하고 전계 발광을 용이하게 하기 위해 첨가될 수 있다.

본 발명의 착물은 종종 인광 및 광루미네선스이고 다른 용도에도 유용할 수 있다. 예를 들어, 상기 착물은 산소 감지 지시제로, 생물검정에서 인광 지시제로, 그리고 촉매로 이용될 수 있다.

실시예

하기의 실시예들은 본 발명의 일정한 특징 및 장점을 예시한다. 이들은 본 발명을 예시하려는 의도이나 이에 한정되는 것은 아니다. 다른 지시가 없는 한 모든 퍼센티지는 몰 퍼센트이다.

실시예 1

본 실시예는 모리간드 화합물 2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메톡시피리딘의 제조를 예시한다.

2-클로로-4-메톡시피리딘 (란카스터 신세스 인크 (Lancaster Synthesis Inc.) 3.50 g, 24.4 mmol), 2,4-디플루오로페닐보론산 (알드리치 케미칼 코. (Aldrich Chemical Co.) 3.85 g, 24.4 mmol), 탄산칼륨 (EM 사이언스 (EM Science), 6.74 g, 48.8 mmol), 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 (0) (알드리치 케미칼 코., 400 mg, 0.346 mmol), 디메톡시에탄 (알드리치, 50 mL) 및 물 (50 mL)을 질소 하에서 15 시간 동안 환류에서 교반하였다. 그리고, 유기 성분을 분리하고, 수성 분획물을 3 × 25 mL의 디에틸 에테르로 추출하였다. 합한 유기 분획물을 황산나트륨으로 건조하고 증발시켜 건조하였다. 생성된 조 오일을 용출 용매로 hexan/에틸 아세테이트 (6:1)을 이용하는 실리카겔 속성 크로마토그래피로 정제하여 무색 오일 (1H NMR에 의한 >95% 순도)로서의 원하는 생성물을 산출하였다. 단리 수득량= 3.8 g (70%). ¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz): δ 8.52 (1H, d, J= 5.9 Hz), 7.99 (1H, m), 7.27(1H, dd, J= 2.1 및 2.0 Hz), 6.98 (1H, m), 6.89 (1H, m), 6.82 (1 H, d, J= 2.4 Hz), 3.89 (3H, s)ppm. ¹⁹F NMR (CDCl₃, 296 K, 282 MHz) δ= -109.05 (1F, dd, J_{F-F}= 11 Hz 및 J_{F-H}= 18 Hz), -112.80 (1F, brs) ppm.

실시예 2

본 실시예는 다리걸친 염화물 이량체 [PtCl{2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메톡시-피리딘}]₂의 형성을 예시한다.

실시예 1로부터의 2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메톡시-피리딘 (1.50 g, 6.79 mmol), 염화 백금 (II) (스트렘 케미칼스 (Strem Chemicals), 1.641 g, 6.17 mmol), 무수 테트라부틸암모늄 클로라이드 (알드리치 케미칼 코., 171 mg, 0.617 mmol) 및 클로로벤젠 (알드리치)을 질소 하에서 15 시간 동안 환류한 후, 생성된 침전 생성물을 여과에 의해 단리하고, 메탄올로 세척하고 진공에서 건조하여 회백색 고체로서의 원하는 생성물을 산출하였다. 단리 수득량= 2.31 g (75%). ¹H NMR (DMSO-d₆, 296 K, 300 MHz): δ 9.32 (1H, d, J= 7.0 Hz), 8.01 (1H, dd, J= 10.8 및 2.4 Hz), 7.50 (1H, dd, J= 3.0 및 2.9 Hz), 7.18 (1H, dd, J= 6.9 및 2.7 Hz), 7.05 (1H, m), 3.99 (3H, s)ppm. ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 296 K, 282 MHz) δ= -106.79 (1F, d, J_{F-F}= 11 Hz), -110.16 (1F, d, J_{F-F}= 11 Hz)ppm.

실시예 3

본 실시예는 화합물 1-i Pt(TMh){2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메톡시피리딘}의 형성을 예시한다.

실시예 2로부터의 [PtCl{2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메톡시피리딘}]₂ (200 mg, 0.22 mmol), 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디온, 나트륨염 (2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디온 (알드리치 케미칼 코.) 및 수소화 나트륨 (알드리치, 120 mg, 0.56 mmol)으로부터 제조됨) 및 2-에톡시에탄올 (알드리치, 20 mL)을 120 °C에서 45 분 동안 교반하였다. 그리고 나서 휘발성 성분을 진공에서 제거하고 생성된 잔여물을 CD₂Cl₂에서 재용해하고, 용출 용매로 CD₂Cl₂를 이용하는 실리카겔 패드에 통과시켰다. 청색-발광 분획물 (R_f = 1.0)을 수집하고 증발시켜 건조하여 크림색 고체로서의 원하는 생성물을 산출하였다. 단리 수득량= 212 mg (80%). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 296 K, 300 MHz): δ 8.76 (1H, d, J= 6.8 Hz), 7.51 (1H, dd, J= 2.7 및 2.6 Hz), 7.08 (1H, dd, J= 8.7 및 2.3 Hz), 6.58 (1H, m), 5.85 (1H, s), 3.95 (3H, s), 1.27 (18H, s)ppm. ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 296 K, 282 MHz) δ= -108.26 (1F, d, J_{F-F}= 11 Hz), -113.36 (1F, d, J_{F-F}= 11 Hz)ppm.

화합물 1-a 내지 1-h, 및 1-j 내지 1-m을 실시예 1-3과 유사한 방식으로 제조하였다.

실시예 4

본 실시예는 본 발명의 백금 착물을 이용하는 OLED의 형성을 예시한다.

홀 전달층 (HT층)을 포함하는 박막 OLED 장치, 전계 발광층 (EL층) 및 하나 이상의 전자 전달층 (ET층)을 열 증발 기법으로 제조하였다. 오일 분산 펌프가 있는 에드워드 오토 306 증발기 (Edward Auto 306 evaporator)를 이용하였다. 모든 박막 증착을 위한 기본 진공은 10⁻⁶ torr의 범위였다. 증착 챔버는 진공을 해제할 필요없이 5종의 다른 막을 증착할 수 있었다.

약 1000-2000 Å의 인듐 주석 산화물 (ITO) 층을 갖는, ITO 코팅한 유리 기판을 사용하였다. 처음에 1 N HCl 용액으로 원치 않는 ITO 구역을 식각해 내어 기판을 패터닝하여 첫번째 전극 패터를 형성하였다. 폴리이미드 테이프를 마스크로 사용하였다. 패터닝된 ITO 기판을 그 후 세제 수용액에서 초음파로 세정하였다. 그리고 나서 기판을 증류수로 행구고 이소프로판올로 행군 후, 톨루엔 증기에서 ~3 시간 동안 탈지하였다. 별법으로, 틴 필름 디바이스, 인크 (Thin Film Devices, Inc)의 패터닝된 ITO를 사용하였다. 이들 ITO는 시트 저항 30 옴/스퀘어 및 80% 투광성을 갖는 1400 Å ITO 코팅으로 코팅한 코닝 1737 유리 (Corning 1737 glass)를 기재로하였다.

세정하고 패터닝된 ITO 기판을 그 후 진공 챔버에 장착하고 챔버를 10⁻⁶ torr로 감압하였다. 그리고 나서 기판을 산소 플라즈마를 이용해 약 5-10 분 동안 추가로 세정하였다. 세정 후, 박막의 다수개의 층들을 열 증발에 의해 기판 상에 순차적으로 증착하였다. 마지막으로, 패터닝된 Al의 금속 전극을 마스크를 통해 증착하였다. 막의 두께를 증착 동안 수정 결정 모니터 (시콘 (Sycon) STC-200)를 이용해 측정하였다. 실시예에 기록된 모든 막 두께는 증착된 물질의 밀도가 한가지라고 가정하고 계산한 공칭 값이다. 그리고 나서 완성한 OLED 장치를 진공 챔버 밖으로 꺼내고 캡슐화 없이 즉시 특성화하였다.

장치 층들 및 두께의 요약이 표 3에 주어진다. 앞서 논했듯이 모든 경우에서 애노드는 ITO이었다.

표 3.

샘플	HT층 두께, Å	EL층 두께, Å	ET층 두께, Å	캐소드 두께, Å
1	MPMP 511	화합물 1-a 412	DPA 408	Al 737
2	MPMP 507	화합물 1-b 421	DPA 407	Al 725
3	MPMP 507	화합물 1-c 419	DPA 415	Al 738
4	MPMP 534	화합물 1-d 420	DPA 405	Al 729
5	MPMP 616	화합물 1-e 404	DPA 406	Al 730
6	MPMP 521	화합물 1-f 430	DPA 401	Al 728
7	MPMP 518	화합물 1-g 407	DPA 418	Al 727
8	MPMP 532	화합물 1-h 570	DPA 412	Al 600
9	MPMP 528	화합물 1-i 418	DPA 404	Al 736
10	MPMP 514	화합물 1-j 483	DPA 416	Al 727
11	MPMP 519	화합물 1-k 423	DPA 403	Al 721
12	MPMP 525	화합물 1-l 411	DPA 412	Al 752
13	MPMP 550	화합물 1-m 406	DPA 409	Al 918

DPA = 4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린
 ET = 전자 전달
 EL = 전계 발광
 HT = 홀 전달
 MPMP = 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄

OLED 샘플들을 그들의 (1) 전류-전압 (I-V) 곡선, (2) 전계 발광 방사 대 전압 및 (3) 전계 발광 스펙트럼 대 전압을 측정하여 특성화하였다. 사용한 기구 (200)을 도 10에 나타내었다. OLED 샘플 (220)의 I-V 곡선을 케이슬리 소스-메저먼트 유닛 모델 237 (Keithley Source-Measurement Unit Model 237) (280)으로 측정하였다. 전압을 케이슬리 SMU를 이용해 주사하면서 전계 발광 방사 (Cd/m² 단위) 대 전압을 미놀타 LS-110 발광 미터 (Minolta LS-110 luminescence meter) (210)으로 측정하였다. 전계 발광 스펙트럼을 한쌍의 렌즈 (230)을 이용해 전자 셔터 (240)을 통과하여 빛을 수집하여 획득하고, 스펙트로그래프 (250)을 통해 분산시키고, 그 후 다이오드 어레이 감지기 (260)으로 측정하였다. 세가지 측정 모두를 동시에 수행하였고 컴퓨터 (270)에 의해 통제하였다. 특정 전압에서 장치의 효율은 LED의 전계 발광 방사를 장치를 작동시키는데 필요한 전류 밀도로 나누어서 결정하였다. 단위는 Cd/A이다.

결과는 아래의 표 4에 주어진다.

표 4.
백금 화합물의 전계 발광 특성

샘플	피크 방사, Cd/m ²	피크 효율, Cd/A	대략적인 피크 파장, nm
1	19 V에서 8	0.15	620
2	15 V에서 0.02		
3	19 V에서 30	0.6	600 및 640
4	20 V에서 80	0.38	640 및 690
5	20 V에서 25	0.3	600 및 640
6	19 V에서 120	1.7	590 및 640
7	20 V에서 16	0.4	540
8	21 V에서 60	4	475 및 505
9	23 V에서 130	4	458 및 489
10	20 V에서 80	7	476 및 508
11	23 V에서 0.2	0.035	
12	19 V에서 90	4.5	473 및 507
13	22 V에서 700	9	474 및 507

실시예 5 (예언적)

본 실시예에는 폴리(플루오렌) 고분자 기질 내의 본 발명의 적색-방출 Pt 물질을 이용하는 OLED의 형성을 예시한다. 생성된 배합물을 OLED 내의 활성 적색-방출층으로 이용하였다. 표 1의 화합물 1-c인 백금 착물 Pt(acac){1-(5-t-부틸-페닐)-이소퀴놀린}을 실시예 3에 기술한 것처럼 제조하였다. 단량체 단위의 디할로, 바람직하게는 디브로모 유도체가 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0)과 같은 0가 니켈 화합물의 화학량과 반응하는 내용의 문헌 [Yamamoto, Progress in Polymer Science, Vol. 17, p 1153 (1992)]에 기술된 것 처럼, 폴리플루오렌 고분자를 제조하였다.

이 실시예에서의 유기막 성분들을 모두 용액 처리하였다. 장치 조립을 다음과 같이 하였다: ITO/유리 기판(어플라이드 필름스 (Applied Films))을 패터닝하고 (장치 활성 구역= 전체 3 cm²) 실시예 4에 지시된 것처럼 세정하였다. 기판을 300 W 플라즈마 오븐에 15 분 동안 두어 추가로 세정하였다. 폴리(에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌술폰산) (PEDOT-PSSA, 바이엘 코. (Bayer Corp.)) 완충층 (즉, 홀 전달/주입층)을 90 nm의 두께로 스핀-코팅하였다. 막을 3 분 동안 200 °C의 열판에서 건조하였다. 그 후 기판을, 폴리(플루오렌) 고분자, [Pt(acac){1-(5-t-부틸-페닐)-이소퀴놀린}] (1.6 μmol) 및 무수 톨루엔 (7.5 mL)의 용액을 70 nm 두께로 기판 상에 스핀 코팅하는 지점인 질소-충진 글러브상자에 옮겼다. 그 다음에 기판을 Ba (3.5 nm), 그 후 Al (400 nm)을 2.0 × 10⁻⁶ torr에서 열 증착하는 고진공 챔버로 옮겼다. UV-경화성 에폭시 수지를 사용해 캐소드 위에 유리 슬라이드를 접착함으로써, 생성된 OLED 장치를 공기로부터 밀폐하였다.

전류-전압, 발광-전압, 발광-전류, 효율-전압 및 효율-전류 프로파일을 획득함으로써 장치를 완전히 특징지었다. 이는 컴퓨터로 구동되는 (랩뷰 (Labview) 소프트웨어) 케이슬리 소스-메저먼트 유닛 및 빛 출력을 전체 3 cm² 장치 활성 구역에 통합하는 광다이오드를 이용해 달성하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I 및 화학식 II로부터 선택되는 화학식을 갖는 하나 이상의 화합물을 포함하고, 단, 하나 이상의 하기 화합물을 20 중량% 미만으로 함유하는 경우 희석제가 또한 존재하는 활성층.

<화학식 I >



<화학식 II >



화학식 I에서

L²는 단일음이온 두자리 리간드이고,

화학식 II에서

L³는 한자리 리간드이고,

L⁴는 한자리 포스핀 리간드이며,

화학식 I 및 II에서

L¹은 도 1에 나타난 화학식 III 및 도 2에 나타난 화학식 VII로부터 선택되고,

화학식 III 및 VII에서

E¹ 내지 E⁴는 각 경우에서 같거나 또는 다르고 CR² 또는 N이고,

R²는 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H, D, C_n(H+F)_{2n+1}, F, OC_n(H+F)_{2n+1}, OCF₂Y, SR³ 및 N(R³)₂로부터 선택되거나, 또는 인접한 R² 기들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있으며,

R³는 H, C_nH_{2n+1}이고,

Y는 H, Cl 또는 Br이며,

n은 1 내지 12의 정수이고,

화학식 III에서

A는 N 또는 SR^3 이고,

R^1 은 각 경우에서 같거나 또는 다르고 D, $C_n(H+F)_{2n+1}$, F, $OC_n(H+F)_{2n+1}$, OCF_2Y , SR^3 및 $N(R^3)_2$ 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R기들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있으며,

a는 0, 1 또는 2이고,

화학식 VII에서

R^4 내지 R^7 은 각 경우에서 같거나 또는 다르고 H, D, $C_n(H+F)_{2n+1}$, F, $OC_n(H+F)_{2n+1}$, OCF_2Y , SR^3 및 $N(R^3)_2$ 로부터 선택되거나, 또는 인접한 R기들은 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 연결될 수 있다.

청구항 2.

제 1항의 활성층을 포함하는 유기 전자 장치.

청구항 3.

상기 E^1 내지 E^4 가 CR^2 이고 하나 이상의 R^2 가 D, $C_n(F)_{2n+1}$, F, $OC_n(F)_{2n+1}$ 및 OCF_2Y 로부터 선택되는, 제 1항의 활성층 또는 제 2항의 장치.

청구항 4.

상기 L^1 이 δ 가 0 또는 1 내지 4의 정수인 도 1에 나타난 화학식 IV, 화학식 V 및 화학식 VI으로부터 선택되는 화학식을 갖거나, 또는 상기 L^1 이 δ 가 0 또는 1 내지 4의 정수인 도 2에 나타난 화학식 VIII, 화학식 IX 및 화학식 X으로부터 선택되는 화학식을 갖거나, 또는 상기 L^1 이 E^1 내지 E^4 중 하나 이상이 CR^2 이고 R^2 가 D, F, CF_3 및 OCF_3 로부터 선택된 화학식 III을 갖거나, 또는 상기 L^1 이 a는 0이고 D, F, CF_3 및 OCF_3 으로부터 선택되는 하나 이상의 R^1 이 있는 화학식 IV, 화학식 V 및 화학식 VI으로부터 선택되거나, 또는 상기 L^1 이 E^1 내지 E^4 중 하나 이상이 CR^2 이고 R^2 가 D, F, CF_3 및 OCF_3 로부터 선택된 화학식 VII을 갖거나, 또는 상기 L^1 이 D, F, CF_3 및 OCF_3 으로부터 선택되는 하나 이상의 R^1 이 있는 화학식 VIII, 화학식 IX 및 화학식 X으로부터 선택되는, 제 1항 및 3항 중 하나 또는 두개의 항의 활성층 또는 제 2항의 장치.

청구항 5.

상기 L^3 가 단일음이온이고 상기 L^4 가 비이온인, 제 1항, 3항 및 4항 중 어느 하나 이상의 항의 활성층 또는 제 2항 및 4항 중 하나 또는 두개의 항의 장치.

청구항 6.

상기 화합물이 화학식 I을 갖고 L^2 가 β -에놀레이트, 아미노카르복실레이트, 이미노카르복실레이트, 살리실레이트, 히드록시퀴놀리네이트 및 디아릴포스포노알콕시드로부터 선택되는, 제 1항 및 3-5항 중 어느 하나 이상의 항의 활성층 또는 제 2항 및 4-5항 중 하나 또는 모든 항의 장치.

청구항 7.

상기 화합물이 화학식 II를 갖고 L^3 이 알콕시드, 카르복실레이트, 티오카르복실레이트, 디티오카르복실레이트, 술포네이트, 티올레이트, 카바메이트, 디티오카바메이트, 티오카바존 음이온, 술포아미드 음이온, 할로겐화물, 니트레이트, 술페이트 및 헥사할로안티모네이트로부터 선택되는 배위결합기를 포함하는, 제 1항 및 3-6항 중 어느 하나 이상의 항의 활성층 또는 제 2항 및 4-6항 중 어느 하나 이상의 항의 장치.

청구항 8.

하나 이상의 상기 화합물이 화학식 II를 갖고 L⁴가 하기 화학식 XIII을 갖는, 제 1항 및 3-7항 중 어느 하나 이상의 항의 활성층 또는 제 2항 및 4-7항 중 어느 하나 이상의 항의 장치.

<화학식 XIII>



상기 식에서 Ar은 아릴 및 헤테로아릴기로부터 선택된다.

청구항 9.

실질적으로 100 중량%의 상기 활성층이 화학식 I 및 화학식 II로부터 선택되는 화학식을 갖는 하나 이상의 화합물을 포함하는, 제 1항 및 3-8항 중 어느 하나 이상의 항의 활성층 또는 제 2항 및 4-8항 중 어느 하나 이상의 항의 장치.

청구항 10.

제 2항 및 4-9항 중 어느 하나 이상의 항에 있어서, 상기 활성층이 전하 전달층인 장치.

청구항 11.

상기 희석제가 폴리(N-비닐 카바졸), 폴리실란, 4,4'-N,N'-디카바졸 비페닐 및 3차 방향족 아민으로부터 선택되거나, 또는 상기 희석제가 폴리아릴렌비닐렌, 폴리플루오렌, 폴리옥사디아졸, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피리딘, 폴리페닐렌, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 공액 고분자인, 제 1항 및 3-8항 중 어느 하나 이상의 항의 활성층 또는 제 2항 및 4-10항 중 어느 하나 이상의 항의 장치.

청구항 12.

N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민, 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산, N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민, 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민, α-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌, p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존, 트리페닐아민, 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄, 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린, 1,2-트랜스-비스(9H-카바졸-9-일)시클로부탄, N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민, 포르피린 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 홀 전달층 및/또는

트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린, 4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린, 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸, 트리스(2-페닐피리디나토)이리듐 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 전자 전달층

을 추가로 포함하는 제 2항 및 4-11항 중 어느 하나 이상의 항의 장치.

청구항 13.

표 1에 나타난 착물 1-a 내지 1-m으로부터 선택되는 화합물.

청구항 14.

하나 이상의 상기 화합물이 표 1에 나타난 착물 1-a 내지 1-m으로부터 선택되는, 제 1항 및 3-9항 중 어느 하나 이상의 항의 활성층 또는 제 2항 및 4-12항 중 어느 하나 이상의 항의 장치.

요약

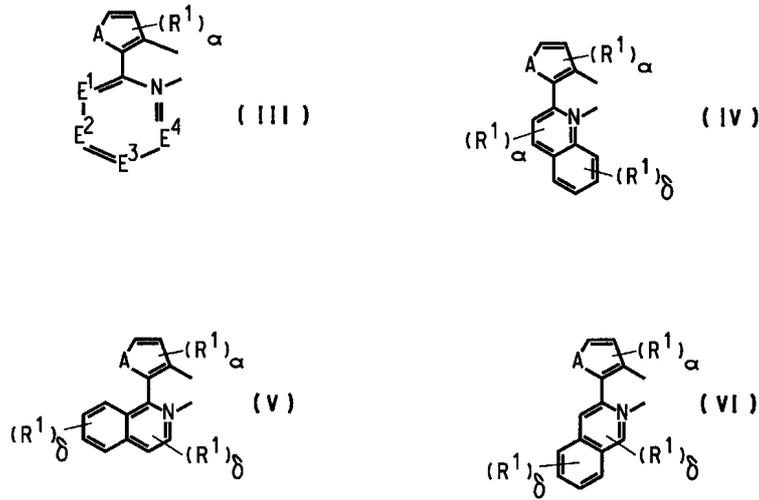
본 발명은 일반적으로 가시 스펙트럼에 걸친 최대 방출을 갖는 전계 발광 Pt(II) 착물 및 이 Pt(II) 착물로 제조되는 장치에 관한 것이다.

색인어

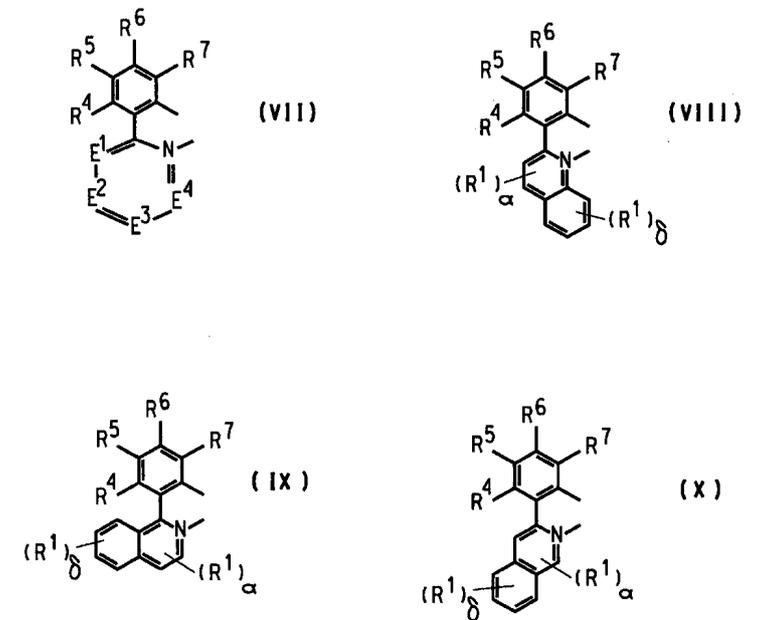
Pt (II), 전계 발광, 활성층, 유기 전자 장치

도면

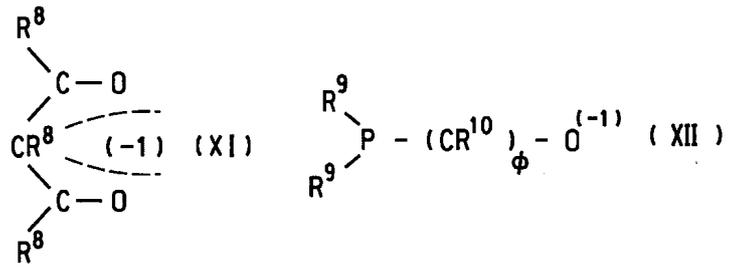
도면1



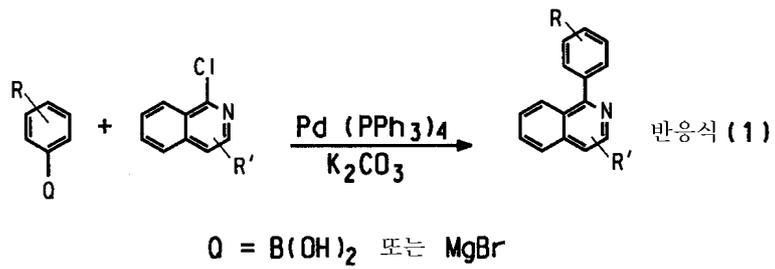
도면2



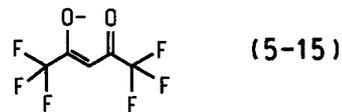
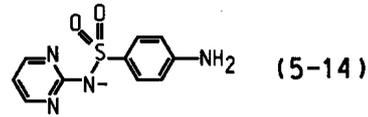
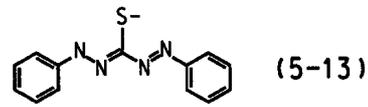
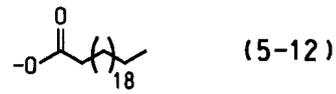
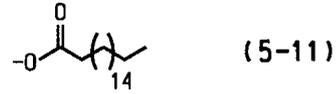
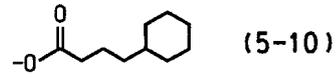
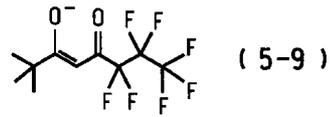
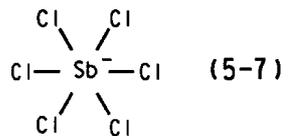
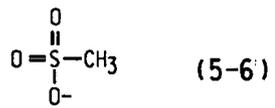
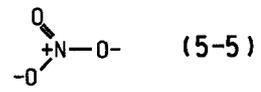
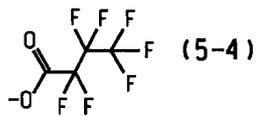
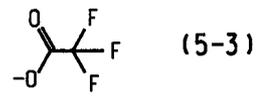
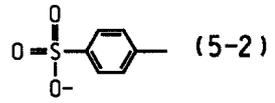
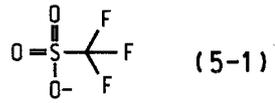
도면3



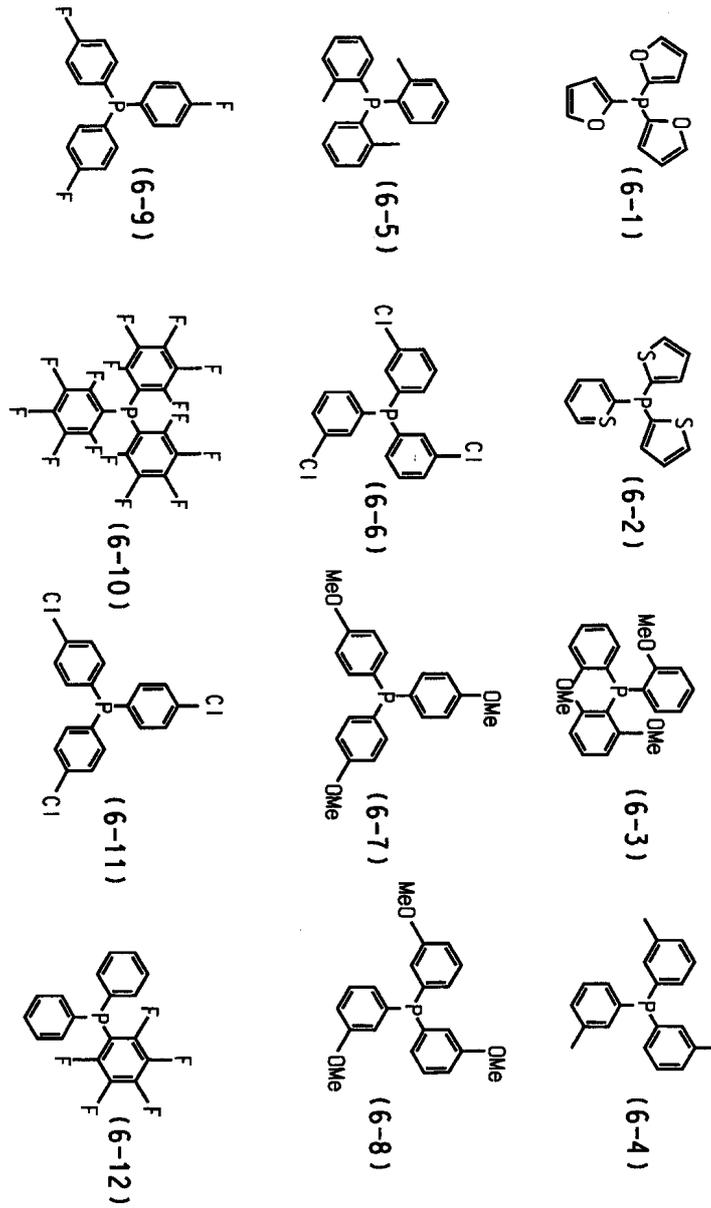
도면4



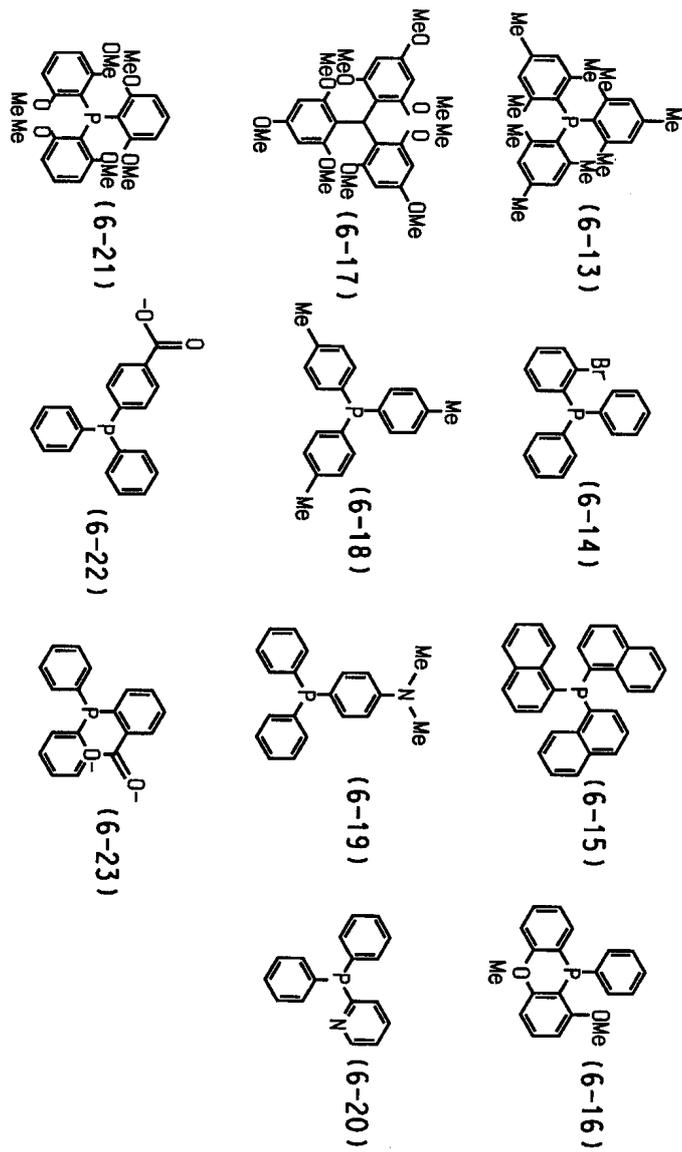
도면5



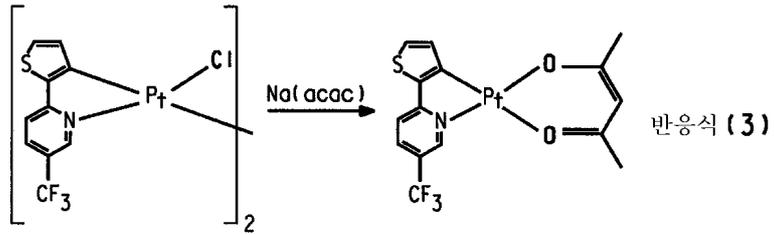
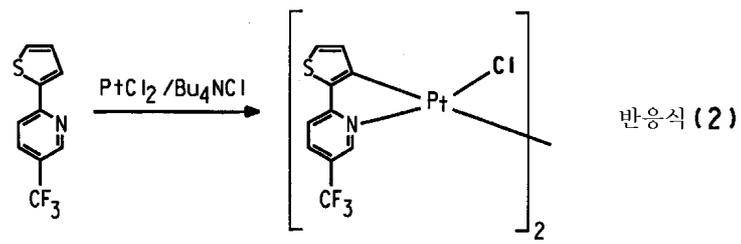
도면6A



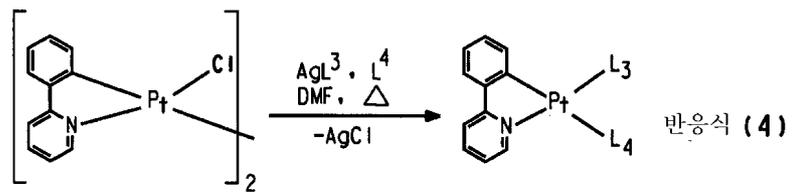
도면6B



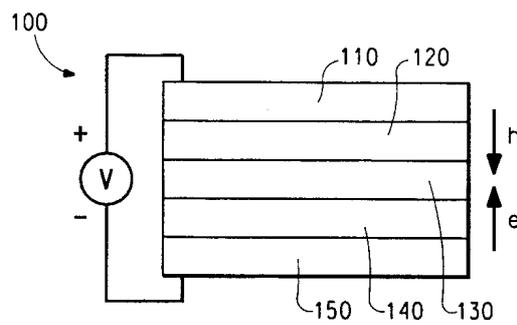
도면7



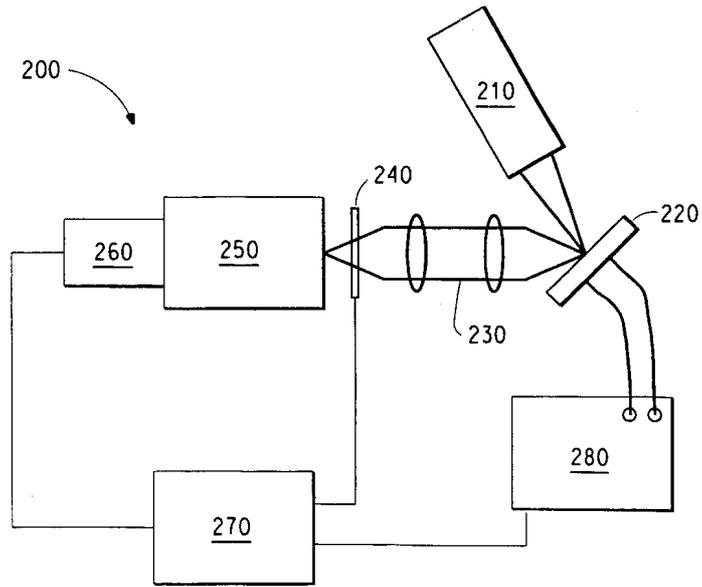
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	电致发光铂化合物和由这些化合物制成的器件		
公开(公告)号	KR1020050043758A	公开(公告)日	2005-05-11
申请号	KR1020047006849	申请日	2002-11-04
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	杜邦德四个孩子在一起，你和公司		
当前申请(专利权)人(译)	杜邦德四个孩子在一起，你和公司		
[标]发明人	LECLOUX DANIEL DAVID 레클룩스다니엘데이비드 PETROV VIACHESLAV A 페트로브비아체스라브에이 SMITH ERIC MAURICE 스미스에릭모리스 WANG YING 왕잉		
发明人	레클룩스, 다니엘, 데이비드 페트로브, 비아체스라브, 에이. 스미스, 에릭, 모리스 왕, 잉		
IPC分类号	H01L51/00 C07D217/02 C07F15/00 H01L51/50 H01L51/30 C07D213/26 C07D217/14 C07D217/16 C09K11/06 C07D213/68 C07D401/04		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1029 C09K2211/1007 C09K2211/1092 Y10S428/917 C09K2211/1014 H01L51/0087 C07F15/0086 C09K2211/185 C09K11/06 C07D213/68		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL KIM, YOUNG		
优先权	60/347910 2001-11-07 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明一般涉及在可见光谱上具有最大发射的电致发光Pt(II)配合物和用这些Pt(II)配合物制备的器件。指数方面Pt(II)，电致发光，有源层，有机电子器件

