



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0109159
(43) 공개일자 2022년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 15/00 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07F 15/0086 (2013.01)
C09K 11/06 (2022.01)

(21) 출원번호 10-2021-0012488

(22) 출원일자 2021년01월28일

심사청구일자 2021년01월28일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

유영민

서울특별시 송파구 올림픽로 435, 120동 2401호(신천동, 파크리오)

이수민

경기도 용인시 수지구 진산로66번길 27, 705동 802호(풍덕천동, 진산마을삼성래미안7차아파트)

(74) 대리인

리앤목특허법인

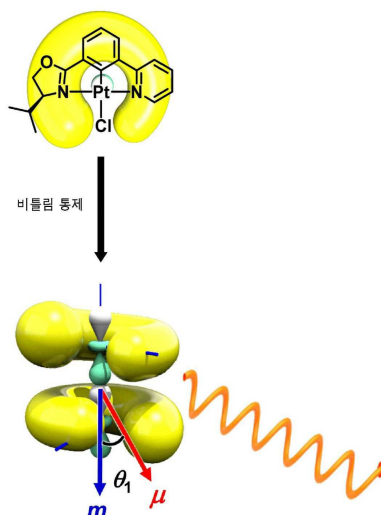
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 유기금속 화합물, 상기 유기금속 화합물을 포함하는 집합체 및 이를 포함하는 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 유기금속 화합물, 이를 포함한 집합체 및 이를 포함하는 발광 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0087 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

C09K 2211/185 (2013.01)

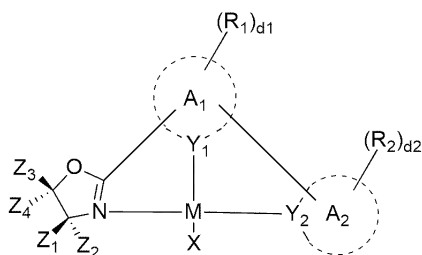
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기금속 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

M은 전이 금속(transition metal)이고,

Y₁은 N 또는 C이고,

Y₂는 N 또는 C이고,

A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₃-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이고,

R₁, R₂ 및 Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알킬기, 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알케닐기, 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알키닐기, 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알콕시기, 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₃-C₆₀카보시클릭 그룹, 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹, 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴옥시기, 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴티오기, -Si(Q₁)(Q₂)(Q₃), -N(Q₁)(Q₂), -B(Q₁)(Q₂), -C(=O)(Q₁), -S(=O)₂(Q₁) 또는 -P(=O)(Q₁)(Q₂)이고,

상기 R₁, R₂ 및 Z₁ 내지 Z₄ 중 2 이상의 그룹은, 선택적으로(optionally) 서로 결합하여, 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₅-C₃₀카보시클릭 그룹 또는 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀헤테로시클릭 그룹을 형성할 수 있고,

Z₁ 내지 Z₄는 하기 조건 (1) 및 조건 (2) 중 적어도 하나를 만족하고,

<조건 (1)>

Z₁ 및 Z₂는 서로 상이함

<조건 (2)>

Z₃ 및 Z₄는 서로 상이함

d₁은 1 내지 10의 정수이고,

d₂는 1 내지 10의 정수이고,

X은 할라이드(halide)이고,

상기 R_{10a}는,

중수소(-D), -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 또는 니트로기;

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, C₃-C₆₀카보시클릭 그룹, C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, -Si(Q₁₁)(Q₁₂)(Q₁₃), -N(Q₁₁)(Q₁₂), -B(Q₁₁)(Q₁₂), -C(=O)(Q₁₁), -S(=O)₂(Q₁₁), -P(=O)(Q₁₁)(Q₁₂), 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, 또는 C₁-C₆₀알콕시기;

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, C₁-C₆₀알콕시기, C₃-C₆₀카보시클릭 그룹, C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, -Si(Q₂₁)(Q₂₂)(Q₂₃), -N(Q₂₁)(Q₂₂), -B(Q₂₁)(Q₂₂), -C(=O)(Q₂₁), -S(=O)₂(Q₂₁), -P(=O)(Q₂₁)(Q₂₂), 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₃-C₆₀카보시클릭 그룹, C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹, C₆-C₆₀아릴옥시기, 또는 C₆-C₆₀아릴티오기; 또는

-Si(Q₃₁)(Q₃₂)(Q₃₃), -N(Q₃₁)(Q₃₂), -B(Q₃₁)(Q₃₂), -C(=O)(Q₃₁), -S(=O)₂(Q₃₁), 또는 -P(=O)(Q₃₁)(Q₃₂);이고,

상기 Q₁ 내지 Q₃, Q₁₁ 내지 Q₁₃, Q₂₁ 내지 Q₂₃ 및 Q₃₁ 내지 Q₃₃은 서로 독립적으로, 수소; 중수소; -F; -Cl; -Br; -I; 히드록실기; 시아노기; 니트로기; C₁-C₆₀알킬기; C₂-C₆₀알케닐기; C₂-C₆₀알키닐기; C₁-C₆₀알콕시기; 또는 중수소, -F, 시아노기, C₁-C₆₀알킬기, C₁-C₆₀알콕시기, 페닐기, 비페닐기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₃-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹;이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기금속 화합물은 원편광 발광(Circularly polarized luminescence)을 방출하는, 유기금속 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 M은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 레늄(Re) 및 오스뮴(Os) 중에서 선택되는, 유기금속 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로, 벤젠 그룹, 나프탈렌 그룹, 안트라센 그룹, 페난트렌 그룹, 트리페닐렌 그룹, 피아렌 그룹, 크라이센 그룹, 시클로펜타디엔 그룹, 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌(1,2,3,4-tetrahydronaphthalene) 그룹, 티오펜 그룹, 퓨란 그룹, 인돌 그룹, 벤조보롤 그룹, 벤조포스폴 그룹, 인덴 그룹, 벤조실롤 그룹, 벤조저물 그룹, 벤조티오펜 그룹, 벤조셀레노펜 그룹, 벤조퓨란 그룹, 카바졸 그룹, 디벤조보롤 그룹, 디벤조포스폴 그룹, 플루오렌 그룹, 디벤조실롤 그룹, 디벤조저물 그룹, 디벤조티오펜 그룹, 디벤조셀레노펜 그룹, 디벤조퓨란 그룹, 디벤조티오펜 5-옥사이드 그룹, 9H-플루오렌-9-온 그룹, 디벤조티오펜 5,5-다이옥사이드 그룹, 아자인돌 그룹, 아자벤조보롤 그룹, 아자벤조포스폴 그룹, 아자인덴 그룹, 아자벤조실롤 그룹, 아자벤조저물 그룹, 아자벤조티오펜 그룹, 아자벤조셀레노펜 그룹, 아자벤조퓨란 그룹, 아자카바졸 그룹, 아자디벤조보롤 그룹, 아자디벤조포스폴 그룹, 아자플루오렌 그룹, 아자디벤조실롤 그룹, 아자디벤조저물 그룹, 아자디벤조티오펜 그룹, 아자디벤조셀레노펜 그룹, 아자디벤조퓨란 그룹, 아자디벤조티오펜 5-옥사이드 그룹, 아자-9H-플루오렌-9-온 그룹, 아자디벤조티오펜 5,5-다이옥사이드 그룹, 피리딘 그룹, 피리미딘 그룹, 피라진 그룹, 피리다진 그룹, 트리아진 그룹, 퀴놀린 그룹, 이소퀴놀린 그룹, 퀴녹살린 그룹, 퀴나졸린 그룹, 페난트롤린 그룹, 피롤 그룹, 피라졸 그룹, 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹, 옥사졸 그룹, 이소옥사졸 그룹, 티아졸

그룹, 이소티아졸 그룹, 옥사디아졸 그룹, 티아디아졸 그룹, 벤조피라졸 그룹, 벤조이미다졸 그룹, 벤조트리아졸, 벤조옥사졸 그룹, 벤조티아졸 그룹, 벤조옥사디아졸 그룹, 벤조티아디아졸 그룹, 5,6,7,8-테트라히드로이소퀴놀린(5,6,7,8-tetrahydroisoquinoline) 그룹 또는 5,6,7,8-테트라히드로퀴놀린(5,6,7,8-tetrahydroquinoline)인, 유기금속 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

Y_1 이 N이고, Y_2 가 C이거나;

Y_1 이 C이고, Y_2 가 N인, 유기금속 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 R_1 , R_2 및 Z_1 내지 Z_4 는 서로 독립적으로,

수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기 또는 니트로기;

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기(adamantanyl), 노르보나닐기(norbornanyl), 노르보네닐기(norbornenyl), 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 피리디닐기, 피리미디닐기, -Si(Q₃₁)(Q₃₂)(Q₃₃), -N(Q₃₁)(Q₃₂), -B(Q₃₁)(Q₃₂), -C(=O)(Q₃₁), -S(=O)₂(Q₃₁), -P(=O)(Q₃₁)(Q₃₂), 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기 또는 C₁-C₂₀알콕시기;

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기, C₁-C₂₀알콕시기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기, 노르보나닐기, 노르보네닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트레닐기, 안트라세닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 피롤릴기, 티오펜릴기, 퓨라닐기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 티아졸릴기, 이소티아졸릴기, 옥사졸릴기, 이속사졸릴기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 이소인돌릴기, 인돌릴기, 인다졸릴기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 퀴녹살리닐기, 퀴나졸리닐기, 시놀리닐기, 카바졸릴기, 페난트롤리닐기, 벤조이미다졸릴기, 벤조퓨라닐기, 벤조티오펜릴기, 이소벤조티아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 이소벤조옥사졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 트리아지닐기, 디벤조퓨라닐기, 디벤조티오펜릴기, 벤조카바졸릴기, 디벤조카바졸릴기, 이미다조피리디닐기, 이미다조피리미디닐기, -Si(Q₃₁)(Q₃₂)(Q₃₃), -N(Q₃₁)(Q₃₂), -B(Q₃₁)(Q₃₂), -C(=O)(Q₃₁), -S(=O)₂(Q₃₁), -P(=O)(Q₃₁)(Q₃₂), 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기, 노르보나닐기, 노르보네닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트레닐기, 안트라세닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 피롤릴기, 티오펜릴기, 퓨라닐기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 티아졸릴기, 이소티아졸릴기, 옥사졸릴기, 이속사졸릴기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 이소인돌릴기, 인돌릴기, 인다졸릴기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 퀴녹살리닐기, 퀴나졸리닐기, 시놀리닐기, 카바졸릴기, 페난트롤리닐기, 벤조이미다졸릴기, 벤조퓨라닐기, 벤조티오펜릴기, 이소벤조티아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 이소벤조옥사졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 트리아지닐기, 디벤조퓨라닐기, 디벤조티오펜릴기, 벤조카바졸릴기, 디벤조카바졸릴기, 이미다조피리디닐기 또는 이미다조피리미디닐기; 또는 -Si(Q₁)(Q₂)(Q₃), -N(Q₁)(Q₂), -B(Q₁)(Q₂), -C(=O)(Q₁), -S(=O)₂(Q₁) 또는 -P(=O)(Q₁)(Q₂);인, 유기금속 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 Z_1 및 Z_2 가 서로 상이한, 유기금속 화합물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 Z_1 및 Z_2 중 적어도 하나는,

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기(adamantan-1-yl), 노르보나닐기(norbornan-1-yl), 노르보네닐기(norbornen-1-yl), 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 피리디닐기, 피리미디닐기, -Si(Q₃₁)(Q₃₂)(Q₃₃), -N(Q₃₁)(Q₃₂), -B(Q₃₁)(Q₃₂), -C(=O)(Q₃₁), -S(=O)₂(Q₃₁), -P(=O)(Q₃₁)(Q₃₂), 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기 또는 C₁-C₂₀알콕시기이고,

상기 Q₃₁ 내지 Q₃₃에 대한 설명은 각각 제1항의 설명을 참조한, 유기금속 화합물.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 Z_1 은 수소이거나; 또는 상기 Z_2 는 수소인, 유기금속 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서,

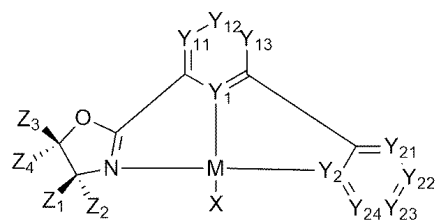
상기 Z_3 및 Z_4 가 서로 상이한, 유기금속 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 유기금속 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되는, 유기금속 화합물:

<화학식 1-1>



상기 화학식 1-1 중,

M, X, Y₁, Y₂ 및 Z₁ 내지 Z₄에 대한 설명은 각각 제1항의 설명을 참조하고,

Y₁₁은 N 또는 C(R₁₁)이고,

Y₁₂은 N 또는 C(R₁₂)이고,

Y₁₃은 N 또는 C(R₁₃)이고,

Y₂₁은 N 또는 C(R₂₁)이고,

Y₂₂은 N 또는 C(R₂₂)이고,

Y₂₃은 N 또는 C(R₂₃)이고,

Y₂₄은 N 또는 C(R₂₄)이고,

R₁₁ 내지 R₁₃ 및 R₂₁ 내지 R₂₄에 대한 설명은 각각 제1항 중 R₁에 대한 설명을 참조한다.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 유기금속 화합물을 2종 이상 포함하는, 집합체(aggregate).

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 집합체는 단일 나선형(homohelical) 쌓임 구조를 갖는, 집합체.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 집합체는 금속-금속-대-리간드 전하-이동(metal-metal-to-ligand charge-transfer, MMLCT) 전이를 발생시키는, 집합체.

청구항 15

제1전극;

상기 제1전극에 대향된 제2전극;

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 배치되고, 발광층을 포함한, 중간층; 및

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 유기금속 화합물을 1종 이상 포함하는, 발광 소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 발광층에 상기 유기금속 화합물이 포함된, 발광 소자.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 발광층은 상기 유기금속 화합물로 이루어진(consisted of), 발광 소자.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 발광층이 최대 발광 파장 범위가 500nm 내지 900nm 범위의 광을 방출하는, 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기금속 화합물, 이를 포함한 집합체 및 이를 포함하는 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 원편광 발광(Circularly Polarized Luminescence, CPL)은 왼손잡이(left-handed) 및 오른손잡이(right-handed) 원편광의 차등 방출을 나타낸다. CPL은 전계 발광 응용 분야에 특별한 이점이 있다. 첫째, CPL 방출은 전계 발광 장치의 눈부심 방지 필름에 의해 손상되지 않아 밝기가 크게 향상되고, CPL의 양손잡이(two-handedness)는 양안 시차를 만들어 3D 디스플레이를 가능하게 한다. 또한, CP 발광 소자(CPEL) 장치를 스핀트로닉 회로에 통합하여 스핀 정보를 원격으로 전송할 수 있다. 이러한 이점을 활용하려면 CPL 활성재료가 필요하다. CPL 이미터의 주요 매개 변수는 광발광 양자 수율(PLQY) 및 광발광 비대칭 인자(g_{PL})인데, 후자는 방정식 $g_{PL} = 2 * (I_{LCPL} - I_{RCPL}) / (I_{LCPL} + I_{RCPL})$ 로 정량화된다. 여기서, I_{LCPL} 및 I_{RCPL}은 각각 왼손잡이 및 오른손잡이 CPL의 강도이다. 최

근, CPEL장치를 위한 CPL 활성재료가 개발되고 있으나, 이러한 선구적인 연구에도 불구하고 상당한 CPEL을 나타내는 재료는 여전히 드문데, 이는 발광 분자에서 PLQY와 g_{PL} 사이의 트레이드 오프에 기인한다. PLQY의 크기는 $PLQY \propto |\mu|^2$ (μ 는 방출의 전계 전이 모멘트)의 관계를 따르지만 g_{PL} 의 크기는 $|g_{PL}| \propto (|m|/|\mu|) * |\cos\Theta_1|$ (m 은 방출의 자기 전이 모멘트이고, Θ_1 은 μ 과 m 사이의 각도)의 관계를 따른다. 따라서, 대부분의 시스템에서 PLQY가 증가하면 $|g_{PL}|$ 이 감소한다. 따라서, 큰 $|m|$ 및 μ 와 m 사이의 병렬 배치 (즉, 큰 $|\cos\Theta_1|$)을 가진 분자 설계가 요구된다. 그러나 이러한 설계 규칙은 란탄족 복합체를 제외한 대부분의 발광 분자가 작은 $|m|$ 및 μ 및 m 가 직교하고 있어($|\cos\Theta_1| = 0$) 만족되기 어렵다.

[0003] 또 다른 접근 방법으로 인접 발광단 사이의 비대칭 엑시톤 커플링을 활용하는 것인데, 이 접근법은 생물학적 시스템 연구에서 폭 넓은 유용성을 발견한 ECD(Electronic Circular Dichroism)를 연상시킨다. 만일 두 개의 동일한 발광단이 단일 나선형으로 배치되면 CPL이 $|g_{PL}|((|g_{PL}| \propto (|\mu|^2 * |\sin\Theta_2|) / |r|^2$, 여기서 Θ_2 및 $|r|$ 는 두 발광단의 사이의 각도와 거리이다)과 함께 증가한다. 이 경우, $|g_{PL}|$ 은 앞서 논의한 것과 달라진다. (예 : $|g_{PL}| \propto (|m|/|\mu|) * |\cos\Theta_1|$, 여기서 $|g_{PL}|$ 는 큰 $|\mu|$, 작은 발광단 간 거리 (즉, 작은 $|r|$), 두 μ 사이의 수직 배치 (즉, $|\sin\Theta_2| = 1$)에서 증가한다. 다만, 이 접근법은 PLQY에 대한 부정적 효과에 의해 제한된다. 발광단의 근접성(즉, 작은 $|r|$)은 종종 이진성 소멸로 이어져 전계 발광 효율을 낮출 수 있기 때문이다.

[0004] 이에, 높은 광발광 비대칭 인자를 가지면서도 높은 PLQY를 가져 높은 발광 효율을 보일 수 있는 새로운 원편광 발광 재료에 대한 개발이 요구된다.

발명의 내용

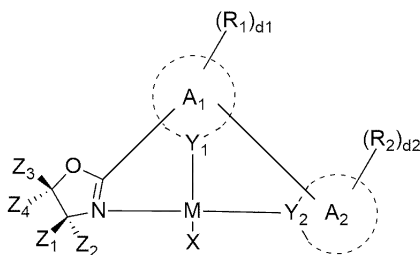
해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 과제는 발광 소자, 예를 들어 원편광 발광 소자(CPEL)에 사용되는 화합물로서, 점키랄성 치환기를 포함함으로써, 분자 쌍임 구조에 비틀림 변위를 유도하고, 상기 비틀림 변위에 의하여 생성된 나선형 쌍임 구조는 MMLCT 전이를 통하여 높은 양자 효율 및 광발광 비대칭 인자를 동시에 갖는, 원편광 화합물의 양자 효율 및 광발광 비대칭 인자 간의 트레이드 오프 한계를 벗어난, 유기금속 화합물, 상기 유기금속 화합물을 포함한 집합체 및 이를 포함한 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기금속 화합물이 제공된다:

[0007] <화학식 1>



[0008]

[0009] 상기 화학식 1 중,

[0010] M은 전이 금속(transition metal)이고,

[0011] Y₁은 N 또는 C이고,

[0012] Y₂는 N 또는 C이고,

[0013] A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₃-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이고,

- [0014] R_1 , R_2 및 Z_1 내지 Z_4 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 알킬기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{60} 알케닐기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{60} 알키닐기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 알콕시기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{60} 카보시클릭 그룹, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴옥시기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴티오기, $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$, $-N(Q_1)(Q_2)$, $-B(Q_1)(Q_2)$, $-C(=O)(Q_1)$, $-S(=O)_2(Q_1)$ 또는 $-P(=O)(Q_1)(Q_2)$ 이고,
- [0015] 상기 R_1 , R_2 및 Z_1 내지 Z_4 중 2 이상의 그룹은, 선택적으로(optionally) 서로 결합하여, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 카보시클릭 그룹 또는 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 헤테로시클릭 그룹을 형성할 수 있고,
- [0016] Z_1 내지 Z_4 는 하기 조건 (1) 및 조건 (2) 중 적어도 하나를 만족하고,
- [0017] <조건 (1)>
- [0018] Z_1 및 Z_2 는 서로 상이함
- [0019] <조건 (2)>
- [0020] Z_3 및 Z_4 는 서로 상이함
- [0021] d_1 은 1 내지 10의 정수이고,
- [0022] d_2 는 1 내지 10의 정수이고,
- [0023] X 은 할라이드(halide)이고,
- [0024] 상기 R_{10a} 는,
- [0025] 중수소(-D), -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 또는 니트로기;
- [0026] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, C_3 - C_{60} 카보시클릭 그룹, C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹, C_6 - C_{60} 아릴옥시기, C_6 - C_{60} 아릴티오기, $-Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$, $-N(Q_{11})(Q_{12})$, $-B(Q_{11})(Q_{12})$, $-C(=O)(Q_{11})$, $-S(=O)_2(Q_{11})$, $-P(=O)(Q_{11})(Q_{12})$, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C_1 - C_{60} 알킬기, C_2 - C_{60} 알케닐기, C_2 - C_{60} 알키닐기, 또는 C_1 - C_{60} 알콕시기;
- [0027] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, C_1 - C_{60} 알킬기, C_2 - C_{60} 알케닐기, C_2 - C_{60} 알키닐기, C_1 - C_{60} 알콕시기, C_3 - C_{60} 카보시클릭 그룹, C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹, C_6 - C_{60} 아릴옥시기, C_6 - C_{60} 아릴티오기, $-Si(Q_{21})(Q_{22})(Q_{23})$, $-N(Q_{21})(Q_{22})$, $-B(Q_{21})(Q_{22})$, $-C(=O)(Q_{21})$, $-S(=O)_2(Q_{21})$, $-P(=O)(Q_{21})(Q_{22})$, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C_3 - C_{60} 카보시클릭 그룹, C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹, C_6 - C_{60} 아릴옥시기, 또는 C_6 - C_{60} 아릴티오기; 또는
- [0028] $-Si(Q_{31})(Q_{32})(Q_{33})$, $-N(Q_{31})(Q_{32})$, $-B(Q_{31})(Q_{32})$, $-C(=O)(Q_{31})$, $-S(=O)_2(Q_{31})$, 또는 $-P(=O)(Q_{31})(Q_{32})$;이고,
- [0029] 상기 Q_1 내지 Q_3 , Q_{11} 내지 Q_{13} , Q_{21} 내지 Q_{23} 및 Q_{31} 내지 Q_{33} 은 서로 독립적으로, 수소; 중수소; -F; -Cl; -Br; -I; 히드록실기; 시아노기; 니트로기; C_1 - C_{60} 알킬기; C_2 - C_{60} 알케닐기; C_2 - C_{60} 알키닐기; C_1 - C_{60} 알콕시기; 또는 중수소, -F, 시아노기, C_1 - C_{60} 알킬기, C_1 - C_{60} 알콕시기, 페닐기, 비페닐기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C_3 - C_{60} 카보시클릭 그룹 또는 C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹;이다.
- [0030] 또 다른 측면에 따르면, 상기 유기금속 화합물을 포함하는 집합체(aggregate)가 제공된다.
- [0031] 또 다른 측면에 따르면, 상기 유기금속 화합물을 포함하는 발광 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0032]

일 측면에 따른 유기금속 화합물은 점키랄성 치환기를 포함함으로써, 분자 쌓임 구조에 비틀림 변위를 유도하고, 상기 비틀림 변위에 의하여 나선형 쌓임 구조를 가질 수 있고, 상기 나선형 쌓임 구조에 의하여 MMLCT 전이가 발생하여 높은 양자 효율 및 광발광 비대칭 인자를 동시에 갖을 수 있다. 따라서, 상기 유기금속 화합물을 포함하는 발광 소자는 외부 양자 효율이 9.7%인 강한 MMLCT 발광 및 높은 광발광 비대칭 인자 값을 동시에 보여준다.

도면의 간단한 설명

[0033]

도 1은 본원의 일 측면에 따른 유기금속 화합물의 나선형 쌓임 구조를 도시한 도로서, m 은 자기 전이 쌍극자 모멘트, μ 은 전자 전이 쌍극자 모멘트를 의미하고, θ 은 상기 쌍극자 모멘트 사이의 예각을 나타낸다.

도 2는 용액 A, 용액 B, 용액 a, 용액 b, 집합체 A 및 집합체 B에 대한 UV-vis 흡광도 및 ECD 스펙트럼을 도시한 도이다.

도 3은 용액 A, 용액 B, 집합체 A 및 집합체 B에 대한 흡광도 및 CPL 스펙트럼을 도시한 도이다.

도 4는 화합물 A 내지 E의 용액 및 집합체 상태의 광발광 비대칭 인자 g_{PL} 및 양자 수율 PLQY를 도시한 도이다. g_{PL} 은 각각 발광 피크 파장에서 측정되었다.

도 5a는 화합물 B의 용액 및 집합체 상태의 흡광도 및 광발광(photoluminescence excitation, PL) 스펙트럼을 도시한 도입니다. 흡광도는 실선으로 나타내었고, 광발광 스펙트럼은 점선으로 나타내었다. (λ_{abs} 는 489nm(용액) 및 611nm(집합체))

도 5b는 377nm에서의 피코초 펄스 레이저 여기 이후에 화합물 B의 611nm에서의 광발광 지연을 나타낸 것으로, 빨간색 원은 화합물 B의 집합체에 대한 결과이고, 검정색 원은 장치 반응 함수(instrumental response function, IRF)에 대한 결과를 나타낸 것으로, 장치가 측정 가능한 최소 감응 시간을 보여준다. 삽입된 그래프는 초기 영역 (<30ns)에 대한 확대된 도를 보여준다.

도 6a는 화합물 B의 X-레이 결정 구조에 대한 50% 확률의 ORTEP 도를 보여주고, 도 6b는 분자적 쌓임 구조를 보여주고, 평면 간 거리는 3.41Å이고, Pt...Pt 거리는 3.48Å이다. 도 6c는 나선형 이량체를 위에서 바라본 모습이고, 표시된 각도는 2개의 Pt-C 결합, 파란색으로 표시된 상위 분자의 Pt-C 결합 및 빨간색으로 표시된 하위 분자의 Pt-C 결합 사이의 예각을 의미한다. 도 6d는 단일 분자(파란색) 및 단일 결정의 나선형 이량체(검정색)에 대한 시뮬레이션된 ECD 스펙트럼을 의미한다. 도 6e는 화합물 B의 용액, 단일 결정 및 집합체에 대한 광발광 스펙트럼을 도시한 도로서, 위의 사진은 각각 용액, 단일 결정 및 파우더(집합체) 상태의 화합물 B의 365nm에서의 광발광 방출을 보여준다.

도 7a는 본원의 일 측면에 따르는 발광 소자의 개략적인 에너지-레벨 다이어그램 및 구조를 도시한 도이고, 도 7b 내지 도 7d는 화합물 A 및 B를 포함하는 발광 소자(실시에 1-1, 1-2, 2-1 및 2-2)에 대한 특성을 도시한 도로서, 도 7b는 발광 소자의 전계 발광 스펙트럼을 도시한 도이고, 도 7c는 발광 소자의 외부 양자 효율-전압 특성을 도시한 도이고, 도 7d는 발광 소자의 10회 측정에 따른 ΔI 및 g_{EL} 의 평균을 나타낸 도이다. ΔI 은 원편광 발광 방출의 크기에 비례하는 전류 증폭기의 출력이다.

도 8은 화합물 A 내지 D를 포함하는 발광 소자의 외부 양자 효율(EQE) 및 광발광 비대칭 인자 (g_{EL})을 도시한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034]

이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정된 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0035]

이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서,

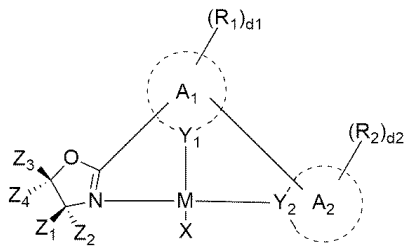
"포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0036] 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0037] 이하에서는 본 발명의 일 측면에 따른 유기금속 화합물을 상세히 설명한다.

[0038] 상기 유기금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0039] <화학식 1>



[0040]

[0041] 상기 화학식 1 중,

[0042] M은 전이 금속(transition metal)일 수 있다.

[0043] 일 구현예에 따르면, 상기 M은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 레늄(Re) 및 오스뮴(Os) 중에서 선택될 수 있다.

[0044] Y₁은 N 또는 C일 수 있다.

[0045] Y₂는 N 또는 C일 수 있다.

[0046] 일 구현예에 따르면, 상기 Y₁이 N이고, Y₂가 C이거나;

[0047] 상기 Y₁이 C이고, Y₂가 N일 수 있다.

[0048] A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₃-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 적어도 하나의 R_{10a}로 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹일 수 있다.

[0049] 일 구현예에 따르면, 상기 A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로, 벤젠 그룹, 나프탈렌 그룹, 안트라센 그룹, 페난트렌 그룹, 트리페닐렌 그룹, 파이렌 그룹, 크라이센 그룹, 시클로펜타디엔 그룹, 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌(1,2,3,4-tetrahydronaphthalene) 그룹, 티오펜 그룹, 퓨란 그룹, 인돌 그룹, 벤조보롤 그룹, 벤조포스폴 그룹, 인텐 그룹, 벤조실롤 그룹, 벤조저물 그룹, 벤조티오펜 그룹, 벤조셀레노펜 그룹, 벤조퓨란 그룹, 카바졸 그룹, 디벤조보롤 그룹, 디벤조포스폴 그룹, 플루오렌 그룹, 디벤조실롤 그룹, 디벤조저물 그룹, 디벤조티오펜 그룹, 디벤조셀레노펜 그룹, 디벤조퓨란 그룹, 디벤조티오펜 5-옥사이드 그룹, 9H-플루오렌-9-온 그룹, 디벤조티오펜 5,5-다이옥사이드 그룹, 아자인돌 그룹, 아자벤조보롤 그룹, 아자벤조포스폴 그룹, 아자인텐 그룹, 아자벤조실롤 그룹, 아자벤조저물 그룹, 아자벤조티오펜 그룹, 아자벤조셀레노펜 그룹, 아자벤조퓨란 그룹, 아자카바졸 그룹, 아자디벤조보롤 그룹, 아자디벤조포스폴 그룹, 아자플루오렌 그룹, 아자디벤조실롤 그룹, 아자디벤조저물 그룹, 아자디벤조티오펜 그룹, 아자디벤조셀레노펜 그룹, 아자디벤조퓨란 그룹, 아자디벤조티오펜 5-옥사이드 그룹, 아자-9H-플루오렌-9-온 그룹, 아자디벤조티오펜 5,5-다이옥사이드 그룹, 피리딘 그룹, 피리미딘 그룹, 피라진 그룹, 피리다진 그룹, 트리아진 그룹, 퀴놀린 그룹, 이소퀴놀린 그룹, 퀴녹살린 그룹, 퀴나졸린 그룹, 페난트롤린 그룹, 피롤 그룹, 피라졸 그룹, 이미다졸 그룹, 트리아졸 그룹, 옥사졸 그룹, 이소옥사졸 그룹, 티아졸 그룹, 이소티아졸 그룹, 옥사디아졸 그룹, 티아디아졸 그룹, 벤조피라졸 그룹, 벤조이미다졸 그룹, 벤조트리아졸, 벤조옥사졸 그룹, 벤조티아졸 그룹, 벤조옥사디아졸 그룹, 벤조티아디아졸 그룹, 5,6,7,8-테트라히드로이소퀴놀린(5,6,7,8-tetrahydroisoquinoline) 그룹 또는 5,6,7,8-테트라히드로퀴놀린(5,6,7,8-

tetrahydroquinoline)일 수 있다.

[0050] R_1 , R_2 및 Z_1 내지 Z_4 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 알킬기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{60} 알케닐기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{60} 알키닐기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 알콕시기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{60} 카보시클릭 그룹, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴옥시기, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아틸티오기, $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$, $-N(Q_1)(Q_2)$, $-B(Q_1)(Q_2)$, $-C(=O)(Q_1)$, $-S(=O)_2(Q_1)$ 또는 $-P(=O)(Q_1)(Q_2)$ 일 수 있다.

[0051] 일 구현예에 따르면, 상기 R_1 , R_2 및 Z_1 내지 Z_4 는 서로 독립적으로,

[0052] 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기 또는 니트로기;

[0053] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, $-CD_3$, $-CD_2H$, $-CDH_2$, $-CF_3$, $-CF_2H$, $-CFH_2$, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기(adamantan-1-yl), 노르보나닐기(norbornan-1-yl), 노르보네닐기(norbornen-1-yl), 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 피리디닐기, 피리미디닐기, $-Si(Q_{31})(Q_{32})(Q_{33})$, $-N(Q_{31})(Q_{32})$, $-B(Q_{31})(Q_{32})$, $-C(=O)(Q_{31})$, $-S(=O)_2(Q_{31})$, $-P(=O)(Q_{31})(Q_{32})$, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C_1 - C_{20} 알킬기, C_2 - C_{20} 알케닐기, C_2 - C_{20} 알키닐기 또는 C_1 - C_{20} 알콕시기;

[0054] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, $-CD_3$, $-CD_2H$, $-CDH_2$, $-CF_3$, $-CF_2H$, $-CFH_2$, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, C_1 - C_{20} 알킬기, C_2 - C_{20} 알케닐기, C_2 - C_{20} 알키닐기, C_1 - C_{20} 알콕시기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기, 노르보나닐기, 노르보네닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트레닐기, 안트라세닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 피롤릴기, 티오펜릴기, 퓨라닐기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 티아졸릴기, 이소티아졸릴기, 옥사졸릴기, 이속사졸릴기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 이소인돌릴기, 인돌릴기, 인다졸릴기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 퀴녹살리닐기, 퀴나졸리닐기, 시놀리닐기, 카바졸릴기, 페난트롤리닐기, 벤조이미다졸릴기, 벤조퓨라닐기, 벤조티오펜릴기, 이소벤조티아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 이소벤조옥사졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 트리아지닐기, 디벤조퓨라닐기, 디벤조티오펜릴기, 벤조카바졸릴기, 디벤조카바졸릴기, 이미다조피리디닐기, 이미다조피리미디닐기, $-Si(Q_{31})(Q_{32})(Q_{33})$, $-N(Q_{31})(Q_{32})$, $-B(Q_{31})(Q_{32})$, $-C(=O)(Q_{31})$, $-S(=O)_2(Q_{31})$, $-P(=O)(Q_{31})(Q_{32})$, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기, 노르보나닐기, 노르보네닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트레닐기, 안트라세닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 피롤릴기, 티오펜릴기, 퓨라닐기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 티아졸릴기, 이소티아졸릴기, 옥사졸릴기, 이속사졸릴기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 이소인돌릴기, 인돌릴기, 인다졸릴기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 퀴녹살리닐기, 퀴나졸리닐기, 시놀리닐기, 카바졸릴기, 페난트롤리닐기, 벤조이미다졸릴기, 벤조퓨라닐기, 벤조티오펜릴기, 이소벤조티아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 이소벤조옥사졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 트리아지닐기, 디벤조퓨라닐기, 디벤조티오펜릴기, 벤조카바졸릴기, 디벤조카바졸릴기, 이미다조피리디닐기 또는 이미다조피리미디닐기; 또는

[0055] $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$, $-N(Q_1)(Q_2)$, $-B(Q_1)(Q_2)$, $-C(=O)(Q_1)$, $-S(=O)_2(Q_1)$ 또는 $-P(=O)(Q_1)(Q_2)$;일 수 있다.

[0056] 상기 R_1 , R_2 및 Z_1 내지 Z_4 중 2 이상의 그룹은, 선택적으로(optionally) 서로 결합하여, 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 카보시클릭 그룹 또는 적어도 하나의 R_{10a} 로 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 헤테로시클릭 그룹을 형성할 수 있다.

[0057] Z_1 내지 Z_4 는 하기 조건 (1) 및 조건 (2) 중 적어도 하나를 만족할 수 있다:

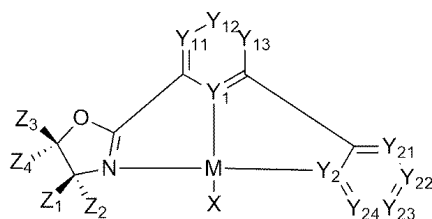
[0058] <조건 (1)>

- [0059] Z_1 및 Z_2 는 서로 상이함
- [0060] <조건 (2)>
- [0061] Z_3 및 Z_4 는 서로 상이함
- [0062] 본 발명의 일 구현예에 따르는 유기금속 화합물은 상기 조건 (1) 및 조건 (2) 중 적어도 하나를 만족함으로써, 유기금속 화합물의 옥사졸린 모이어티는 점키랄성 치환기를 포함하게 되고, 상기 점키랄성을 통하여 분자 쌍임 구조에 비틀림 변위가 유도되며 상기 비틀림 변위에 의하여 나선형 쌍임 구조를 가질 수 있다.
- [0063] 일 구현예에 따르면, Z_1 및 Z_2 가 서로 상이할 수 있다.
- [0064] 일 구현예에 따르면, 상기 Z_1 및 Z_2 중 적어도 하나는,
- [0065] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기(adamantan-1-yl), 노르보나닐기(norbornan-1-yl), 노르보네닐기(norbornen-1-yl), 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 피리디닐기, 피리미디닐기, -Si(Q₃₁)(Q₃₂)(Q₃₃), -N(Q₃₁)(Q₃₂), -B(Q₃₁)(Q₃₂), -C(=O)(Q₃₁), -S(=O)₂(Q₃₁), -P(=O)(Q₃₁)(Q₃₂), 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기 또는 C₁-C₂₀알콕시기일 수 있다.
- [0066] 일 구현예에 따르면, Z_1 은 수소이거나; 또는 Z_2 는 수소일 수 있다.
- [0067] 일 구현예에 따르면, Z_3 및 Z_4 가 서로 상이할 수 있다.
- [0068] d1은 1 내지 10의 정수일 수 있고,
- [0069] d2는 1 내지 10의 정수일 수 있다.
- [0070] X은 할라이드(halide)일 수 있다.
- [0071] 일 구현예에 따르면, X은 -F, -Cl, -Br 또는 -I일 수 있다.
- [0072] 본 명세서 내의 "R_{10a}"는,
- [0073] 중수소(-D), -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 또는 니트로기;
- [0074] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, C₃-C₆₀카보시클릭 그룹, C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, -Si(Q₁₁)(Q₁₂)(Q₁₃), -N(Q₁₁)(Q₁₂), -B(Q₁₁)(Q₁₂), -C(=O)(Q₁₁), -S(=O)₂(Q₁₁), -P(=O)(Q₁₁)(Q₁₂), 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, 또는 C₁-C₆₀알콕시기;
- [0075] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, C₁-C₆₀알콕시기, C₃-C₆₀카보시클릭 그룹, C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, -Si(Q₂₁)(Q₂₂)(Q₂₃), -N(Q₂₁)(Q₂₂), -B(Q₂₁)(Q₂₂), -C(=O)(Q₂₁), -S(=O)₂(Q₂₁), -P(=O)(Q₂₁)(Q₂₂), 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₃-C₆₀카보시클릭 그룹, C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹, C₆-C₆₀아릴옥시기, 또는 C₆-C₆₀아릴티오기; 또는
- [0076] -Si(Q₃₁)(Q₃₂)(Q₃₃), -N(Q₃₁)(Q₃₂), -B(Q₃₁)(Q₃₂), -C(=O)(Q₃₁), -S(=O)₂(Q₃₁), 또는 -P(=O)(Q₃₁)(Q₃₂);이고,
- [0077] 상기 Q₁ 내지 Q₃, Q₁₁ 내지 Q₁₃, Q₂₁ 내지 Q₂₃ 및 Q₃₁ 내지 Q₃₃은 서로 독립적으로, 수소; 중수소; -F; -Cl; -Br; -I; 히드록실기; 시아노기; 니트로기; C₁-C₆₀알킬기; C₂-C₆₀알케닐기; C₂-C₆₀알키닐기; C₁-C₆₀알콕시기; 또는 중수소, -F, 시아노기, C₁-C₆₀알킬기, C₁-C₆₀알콕시기, 페닐기, 비페닐기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C₃-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹;이다.

[0078] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 유기금속 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다:

[0079] <화학식 1-1>

[0080]



[0081] 상기 화학식 1-1 중,

[0082] M, X, Y₁, Y₂ 및 Z₁ 내지 Z₄에 대한 설명은 각각 본 명세서 내의 설명을 참조하고,

[0083] Y₁₁은 N 또는 C(R₁₁)일 수 있고,

[0084] Y₁₂은 N 또는 C(R₁₂)일 수 있고,

[0085] Y₁₃은 N 또는 C(R₁₃)일 수 있고,

[0086] Y₂₁은 N 또는 C(R₂₁)일 수 있고,

[0087] Y₂₂은 N 또는 C(R₂₂)일 수 있고,

[0088] Y₂₃은 N 또는 C(R₂₃)일 수 있고,

[0089] Y₂₄은 N 또는 C(R₂₄)일 수 있고,

[0090] R₁₁ 내지 R₁₃ 및 R₂₁ 내지 R₂₄에 대한 설명은 각각 본 명세서 내의 R₁에 대한 설명을 참조한다.

[0091] 일 구현예에 따르면, 상기 유기금속 화합물은 원편광 발광(Circularly polarized luminescence, CPL)을 방출할 수 있다.

[0092] 상기 "원편광 발광(Circularly polarized luminescence, CPL)"이란, 발광의 전기장 진동축이 발광 진행 방향을 따라 시계 방향 혹은 반시계 방향으로 회전하는 현상을 가르킨다.

[0093] 다른 측면에 따르면, 상기 유기금속 화합물을 2종 이상 포함하는, 집합체(aggregate)이 제공된다.

[0094] 일 구현예에 따르면, 상기 집합체는 단일 나선형(homohelical) 쌓임 구조를 갖을 수 있다.

[0095] 일 구현예에 따르면, 상기 집합체는 금속-금속-대-리간드 전하-이동(metal-metal-to-ligand charge-transfer, MMLCT) 전이를 발생할 수 있다.

[0096] 상기 "금속-금속-대-리간드 전하-이동(metal-metal-to-ligand charge-transfer, MMLCT) 전이"란 유기금속 화합물이 면대면 쌓임을 형성하면서, 중심의 전이금속, 예를 들어 Pt의 5d_{z²} 오비탈이 교란되어 분자간 σ* 특성을 가진 HOMO가 생성하는 반면, LUMO는 단일 분자의 리간드의 π* 특성으로 유지되며 발생하는 전하 이동을 의미한다.

[0097] 본 발명의 일 측면에 따르는 집합체의 금속-금속-대-리간드 전하-이동 전이는 단일 나선형 쌓임 구조를 포함함으로써 전하 이동의 회전성을 유도하여 원편광을 발생시킬 수 있다..

[0098] 다른 측면에 따르면, 제1전극;

[0099] 상기 제1전극에 대향된 제2전극;

[0100] 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 배치되고, 발광층을 포함한, 중간층; 및

[0101] 상기 유기금속 화합물을 1종 이상 포함한, 발광 소자가 제공된다.

[0102] 일 구현예에 따르면, 상기 제1전극이 애노드이고,

- [0103] 상기 제2전극이 캐소드이고,
- [0104] 상기 중간층에 상기 유기금속 화합물이 포함되어 있고,
- [0105] 상기 중간층은 상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 수송 영역 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 배치된 전자 수송 영역을 더 포함하고,
- [0106] 상기 정공 수송 영역은, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광 보조층, 전자 저지층 또는 이의 임의의 조합을 포함하고,
- [0107] 상기 전자 수송 영역은, 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0108] 일 구현예에 따르면, 상기 발광층에 상기 유기금속 화합물이 포함될 수 있다.
- [0109] 일 구현예에 따르면, 상기 발광층은 상기 유기금속 화합물로 이루어질 수 (consisted of) 있다.
- [0110] 일 구현예에 따르면, 상기 발광층이 최대 발광 파장 범위가 500nm 내지 900nm 범위의 광을 방출할 수 있다.
- [0111] 일 구현예에 따르면, 상기 발광층이 MMLCT 광을 방출할 수 있다.

[실시예]

[물질]

- [0114] 상업적으로 이용 가능한 화학 물질을 구입하여 추가 정제없이 사용하였다.
- [0115] 2-(트리부틸스타닐)피리딘(85%), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (99%), N-브로모숙신이미드(99%), (S)-(+)-2-아미노-1-프로판올 (98%), 백금(II)염화물 (~99.9%), 벤조니트릴 (~99%), 2-에톡시에탄올 (~99%), 디클로로메탄 (~99.8%) 및 톨루엔 (~99.8%)은 Sigma Aldrich에서 구입했다. 3-브로모 벤즈알데히드 (>98%), D-발리놀 (> 98%), L-발리놀 (> 97%), 2-아미노에탄올 (> 99%) 및 (1S, 2R)-(-)-1-아미노-2-인다놀 (> 98%)은 Tokyo Chemical Industry에서 구입했다.
- [0116] ^1H 및 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼은 Bruker, Avance III 300 또는 500 NMR 분광계를 사용하여 수집하였다. 화학적 이동은 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 로 참조했다. 고분해능 질량 스펙트럼(HR MS, positive mode, FAB)은 JEOL, JMS-700 질량 분석기를 사용하여 얻었다. C, H 및 N 분석은 Thermo Fisher Scientific, Flash2000 원소 분석기에서 수행되었다.

[합성예]

[합성예 1: 3-(2-피리디닐) 벤즈알데히드의 합성]

- [0119] 3-브로모 벤즈알데히드 (18.0g, 97.3mmol), 2-(트리부틸스타닐)피리딘 (42.9g, 117mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (11.2g, 9.73mmol)을 무수 톨루엔 (800mL)에 용해시켰다. 자석 교반 막대가 장착된 1000 mL 둥근 바닥 플라스크에서. 생성된 혼합물을 Ar 분위기 하에서 43시간 동안 110 °C에서 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 용액을 감압 농축하였다. 용리액으로 EtOAc : 헥산 = 1 : 3 (부피비)에서 용리액의 극성을 증가시켜 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 90% 수율로 노란색 액체를 얻었다. [R_f = 0.17 (EtOAc:헥산 = 1:3(부피비))/ ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 7.30 (ddd, J = 6.6, 4.8, 2.1 Hz, 1H), 7.66 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.79(7.87 (m, 2H), 7.93 (dt, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 8.33 (ddd, J = 7.8, 2.0, 1.5 Hz, 1H), 8.54 (td, J = 1.8, 0.6 Hz, 1H), 8.71 (dt, J = 4.8, 1.5 Hz, 1H), 10.11 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 120.94, 123.37, 128.64, 129.97, 130.14, 133.05, 137.51, 140.82, 150.37, 156.19, 192.68. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)에 대한 계산치: 184.0757; 실측치: 184.0759]

[합성예 2: 화합물 b((S)-iPrOppyH)의 합성]

- [0121] 상기 3-(2-피리디닐) 벤즈알데히드 (4.60 g, 25.1mmol) 및 L-발리놀 (2.85 g, 27.6mmol)을 250mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 반응 혼합물을 분자체(4 Å)의 존재 하에 디클로로메탄(120mL)에서 19 시간 동안 실온에서 교반하였다. N-브로모숙신이미드 (2.14g, 25.1mmol)를 용액에 넣은 후 용액을 추가로 3 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 셀라이트를 통해 여과하고, 여과액을 탄산나트륨(120 mL) 및 물(130mL)로 포화된 수용액으로 세척하였다. 유기층을 수집하고 무수 MgSO_4 로 건조하고 진공에서 농축하였다. 용리액으로 EtOAc:헥산 = 1:2 (부

피비)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 연한 노란색 오일을 26%의 수율로 얻었다. [R_f = 0.23 (EtOAc : 헥산 = 1 : 2(부피비)) / ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.94 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 1.04 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 1.84 (septet, J = 6.6 Hz, 1H), 4.04(4.18 (m, 2H), 4.45 (td, J = 8.0, 1.2 Hz, 1H), 7.27 (ddd, J = 6.7, 4.8, 1.8 Hz, 1H), 7.52 (td, J = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.75(7.84 (m, 2H), 7.97 (dt, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 8.15 (ddd, J = 7.8, 1.8, 1.2 Hz, 1H), 8.57 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 8.69 (ddd, J = 4.8, 1.7, 1.2 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 18.61, 19.23, 33.56, 70.93, 73.40, 120.90, 123.01, 127.03, 129.02, 129.24, 129.84, 137.31, 140.03, 150.27, 156.80, 163.33. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$ 에 대한 계산치 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 267.1492; 실측치: 267.1496]

[0122] **합성예 3: 화합물 a((R)-iPrOppyH)의 합성**

[0123] L-발리놀 대신 D-발리놀을 사용한 것을 제외하고는 화합물 b의 합성과 동일한 방법으로 (R)-iPrOppyH를 제조하였다. 연황색 오일이 34%의 수율로 얻어졌다. [R_f = 0.23 (EtOAc: 헥산 = 1:2, (부피비)) / ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.94 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 1.04 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 1.84 (septet, J = 6.6 Hz, 1H), 4.05(4.18 (m, 2H), 4.45 (td, J = 8.0, 1.2 Hz, 1H), 7.27 (ddd, J = 6.7, 4.8, 1.8 Hz, 1H), 7.52 (td, J = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.75(7.85 (m, 2H), 7.97 (dt, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 8.15 (ddd, J = 7.8, 1.8, 1.2 Hz, 1H), 8.571 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 8.69 (ddd, J = 4.8, 1.7, 1.2 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 18.60, 19.24, 33.55, 70.92, 73.39, 120.91, 123.02, 127.04, 129.03, 129.25, 129.87, 137.32, 140.04, 150.28, 156.81, 163.36. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 266.1419; 실측치: 266.1417]

[0124] **합성예 4: 화합물 c((MeOppyH)의 합성**

[0125] L-발리놀 대신에 (S)-(+)-2-아미노-1-프로판올을 사용한 것을 제외하고는 화합물 b의 합성과 동일한 방법에 따라 제조하였다. 용리액으로 EtOAc : 헥산 = 4 : 1 (부피비)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제를 수행하였다. 갈색 액체는 38 % 수율로 얻었다. [R_f = 0.34 (EtOAc:헥산 = 4:1(부피비))/ ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 1.34 (d, J = 3.3 Hz, 3H), 3.97 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 4.32 - 4.44 (m, 1H), 6.04 (dd, J = 9.3, 7.8 Hz, 1H), 7.26 (ddd, J = 6.9, 4.8, 1.8 Hz, 1H), 7.52 (td, J = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.75(7.84 (m, 2H), 7.96 (dt, J = 7.7, 1.5 Hz, 1H), 8.16 (ddd, J = 7.8, 1.8, 1.2 Hz, 1H), 8.57 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 8.68 (ddd, J = 4.8, 4.7, 0.9 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 21.75, 62.71, 74.71, 120.90, 123.02, 127.02, 128.98, 129.28, 129.92, 137.32, 140.04, 150.27, 156.75, 163.42. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 238.1106; 실측치: 238.1106]

[0126] **합성예 5: 화합물 d(IdOppyH)의 합성**

[0127] L-발리놀 대신에 (1S,2R)-(-)-1-아미노-2-인단올을 사용한 것을 제외하고는 화합물 b의 합성과 동일한 방법으로 제조하였다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제는 용리액으로 EtOAc : 헥산 = 1 : 1 (부피비)를 사용하여 수행하였다. 백색 분말이 38 % 수율로 얻어졌다. [R_f = 0.23 (EtOAc:hexane = 1:1, v/v). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 3.38 (dd, J = 18.0, 1.2 Hz, 1H), 3.54 (dd, J = 18.0, 6.6 Hz, 1H), 5.52 (ddd, J = 7.8, 6.8, 1.8 Hz, 1H), 5.76 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.24(7.31 (m, 4H), 7.47(7.56 (m, 2H), 7.74 - 7.82 (m, 2H), 7.95 (dt, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 8.03 (ddd, J = 7.8, 1.8, 1.2 Hz, 1H), 8.55 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 8.68 (dt, J = 4.8, 1.2 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 40.37, 77.68, 83.91, 120.87, 123.02, 125.87, 125.99, 127.09, 127.82, 128.91, 129.09, 129.24, 129.97, 137.31, 139.98, 140.56, 142.76, 150.25, 156.71, 164.02. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 312.1263; 실측치: 312.1261. Anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$: C, 80.75; H, 5.16; N, 8.97. Found: C, 80.62; H, 5.19; N, 8.93]

[0128] **합성예 6: 화합물 e(OppyH)의 합성**

[0129] L-발리놀 대신 2-아미노에탄올을 사용한 것을 제외하고는 화합물 b의 합성과 동일한 방법에 따라 OppyH를 제조하였다. 용리액으로 EtOAc : 헥산 = 4 : 1 (부피비)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제를 수행하였다. 끈적 끈적한 황색 액체를 22 % 수율로 얻었다. [R_f = 0.31 (EtOAc:hexane = 4:1, 부피비)]. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 4.05 (t, J = 9.0 Hz, 2H), 4.45 (t, J = 9.0 Hz, 2H), 7.27 (ddd, J = 6.6, 4.8, 1.8 Hz, 1H), 7.53 (td, J = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.75(7.84 (m, 2H), 7.98 (dt, J = 7.7, 6.3, 1.5 Hz, 1H), 8.17 (ddd, J = 7.8, 1.8, 1.2 Hz, 1H), 8.57 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 8.69 (ddd, J = 4.7, 1.5, 1.2 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 55.54, 68.28, 120.91, 123.04, 126.97, 128.96, 129.29, 129.96, 137.34, 140.04, 150.25, 156.74, 164.62. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 224.0950; 실측치: 224.0947]

[0130] **합성예 7: 화합물 B((S)-[Pt (iPrOppy) Cl])의 합성**

[0131] PtCl_2 (1.50g, 5.63mmol)를 100mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 10mL 무수 벤조니트릴을 Ar 분위기 하에서 유리 주사기를 통해 플라스크에 전달 하였다. 반응 혼합물을 160 °C에서 10 분 동안 가열하고 온도를 140 °C로 낮추었다. 1.50g의 상기 화합물 b, (S)-iPrOppyH (5.63mmol)를 함유하는 벤조 니트릴 25mL와 2-에톡시 에탄올 20mL의 혼합물을 반응 혼합물에 천천히 첨가한 다음, 용액을 추가로 4.5 시간 동안 140 °C에서 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, EtOAc에 부었다. 회석된 용액을 물로 완전히 세척하였다(400 mL*5 회). 유기층을 수집하고 무수 MgSO_4 로 건조하고 진공에서 농축하였다. 농축액을 헥산에 부어 황색 침전물이 생기고, 이를 여과하고 헥산으로 세척 하였다. 필터 케이크는 CH_2Cl_2 에 용해시켜 회수했다. 용리액의 극성을 CH_2Cl_2 에서 CH_2Cl_2 : CH_3OH = 99: 1 (부피비)로 증가시켜 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 56% 수율로 주황색 분말을 얻었다. [R_f = 0.23 (CH_2Cl_2 : CH_3OH = 49:1, 부피비)]. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.81 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 0.97 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 2.82 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.34 (septet, J = 3.3 Hz, 1H), 4.73 - 4.82 (m, 2H), 7.24 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.31(7.39 (m, 2H), 7.59 (dd, J = 7.8, 0.9 Hz, 1H), 7.74 (ddd, J = 8.1, 1.4, 0.6 Hz, 1H), 8.01 (td, J = 7.7, 1.5 Hz, 1H), 9.34 (ddd with ^{195}Pt satellites, J = 5.8, 1.5, 0.9 Hz, $J_{\text{Pt-H}}$ = 42.9 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 14.14, 18.89, 29.45, 67.57, 72.05, 120.11, 122.95, 123.97, 126.26, 127.99, 139.36, 141.96, 151.38, 161.74, 166.07, 180.42. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OPt}$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 495.0677; 실측치: 495.0677. Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OPt}$: C, 41.18; H, 3.46; N, 5.65. Found: C, 41.36; H, 3.49; N, 5.54]

[0132] **합성예 8: 화합물 A((R)-[Pt (iPrOppy)Cl])의 합성**

[0133] (R)-[Pt (iPrOppy) Cl]은 (S)-대신에 (R)-iPrOppyH를 사용한 것을 제외하고는 화합물 B의 합성과 동일한 방법에 따라 제조하였다. 주황색 분말이 47% 수율로 얻어졌다. [R_f = 0.23 (CH_2Cl_2 : CH_3OH = 49:1, 부피비)]. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.81 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 0.97 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 2.82 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 4.34 (septet, J = 3.3 Hz, 1H), 4.73 - 4.82 (m, 2H), 7.24 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.31-7.39 (m, 2H), 7.59 (dd, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 7.75 (ddd, J = 8.0, 1.5, 0.6 Hz, 1H), 8.01 (td, J = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 9.34 (ddd with ^{195}Pt satellites, J = 5.7, 1.4, 0.6 Hz, $J_{\text{Pt-H}}$ = 42.3 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 14.14, 18.89, 29.45, 67.57, 72.05, 120.11, 122.95, 123.97, 126.26, 127.99, 139.36, 141.95, 151.38, 161.74, 166.06, 180.42. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OPt}$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 495.0677; 실측치: 495.0672. Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OPt}$: C, 41.18; H, 3.46; N, 5.65. Found: C, 41.42; H, 3.69; N, 5.68]

[0134] **합성예 9: 화합물 C([Pt (MeOppy)Cl])의 합성**

[0135] [Pt (MeOppy)Cl]은 (S) -iPrOppyH 대신 MeOppyH를 사용한 것을 제외하고는 화합물 B의 합성과 동일한 방법으로

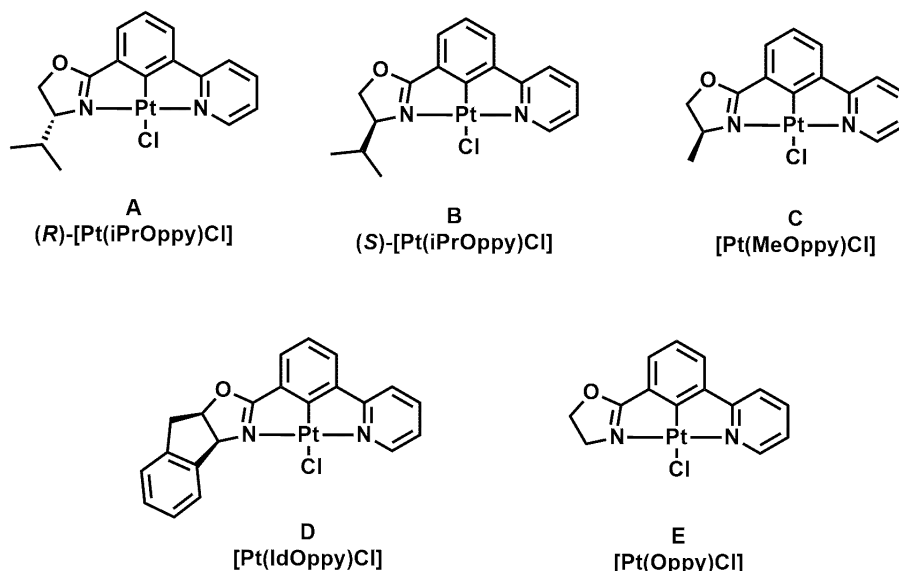
제조하였다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피는 용리액의 극성을 CH_2Cl_2 에서 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 99 : 1$ (부피비)로 증가시켜 수행하였다. 노란색 분말이 68 % 수율로 얻어졌다. [$R_f = 0.26$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 49:1$, 부피비)]. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 1.55 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H), 4.37 - 4.54 (m, 2H), 5.00 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.23 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.30 - 7.38 (m, 2H), 7.57 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.74 (dd, $J = 7.4$, 0.9 Hz, 1H), 8.01 (td, $J = 7.7$, 1.5 Hz, 1H), 9.32 (ddd with ^{195}Pt satellites, $J = 5.7$, 0.9 Hz, $J_{\text{Pt-H}} = 42.8$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 21.16, 59.06, 78.54, 120.11, 122.91, 123.98, 126.19, 128.31, 139.33, 141.91, 151.34, 161.78, 166.06, 180.39. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{OPt}$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 467.0364; 실측치: 467.0368. Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{OPt}$: C, 38.51; H, 2.80; N, 5.99. Found: C, 38.29; H, 2.79; N, 5.78]

[0136] **합성예 10: 화합물 D([Pt(IdOppy)Cl])의 합성**

[0137] [Pt(IdOppy)Cl]은 (S)-iPrOppyH 대신 IdOppyH를 사용한 것을 제외하고는 화합물 B의 합성과 동일한 방법으로 제조되었다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피는 용리액의 극성을 CH_2Cl_2 에서 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 99 : 1$ (부피비)로 증가시켜 수행하였다. 82% 수율로 노란색 분말을 얻었다. [$R_f = 0.11$ (CH_2Cl_2)]. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 3.52 - 3.68 (m, 2H), 5.76 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 5.96 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H), 7.19 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.30 - 7.37 (m, 5H), 7.54 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.01 (td, $J = 7.8$, 1.8 Hz, 1H), 8.42 (m, 1H), 9.37 (d with ^{195}Pt satellites, $J = 5.1$ Hz, $J_{\text{Pt-H}} = 43.8$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 38.12, 54.88, 71.15, 89.64, 120.61, 122.69, 124.23, 125.16, 125.75, 126.63, 127.12, 127.29, 128.98, 139.64, 139.91, 141.08, 150.31, 160.51, 164.64, 179.49. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OPt}$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 541.0521; 실측치: 541.0521]

[0138] **합성예 11: 화합물 E([Pt(Oppy)Cl])의 합성**

[0139] [Pt(Oppy)Cl]은 (S)-iPrOppyH 대신 OppyH를 사용한 것을 제외하고는 화합물 B의 합성과 동일한 방법으로 제조하였다. 오렌지색 분말이 65% 수율로 얻어졌다. [$R_f = 0.09$ (CH_2Cl_2)]. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 4.10 (t, $J = 9.6$ Hz, 2H), 4.94 (t, $J = 9.6$ Hz, 2H), 7.24 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.31 - 7.40 (m, 2H), 7.59 (dd, $J = 7.8$, 0.9 Hz, 1H), 7.75 (dt, $J = 8.1$, 1.5 Hz, 1H), 8.01 (td, $J = 7.8$, 1.5 Hz, 1H), 9.28 (ddd with ^{195}Pt satellites, $J = 5.8$, 1.5, 0.6 Hz, $J_{\text{Pt-H}} = 42.2$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 14.43, 30.24, 72.61, 120.19, 123.02, 124.12, 126.28, 128.10, 130.17, 139.45, 151.75. HR MS (FAB, m -NBA): $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{OPt}$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 453.0208; 실측치: 453.0208]



[평가예 1: 유기금속 화합물의 광학적 평가]

(평가 방법)

UV-vis 흡수 스펙트럼

UV-vis 흡수 스펙트럼은 298K에서 Agilent, Cary 300 분광 광도계를 사용하여 수집되었다. 달리 명시되지 않는 한, 용액은 측정 전에 THF에서 10 μM 농도에서 준비되었다. 용액을 석영 셀에 전달하고(Hellma, 빔 경로 길이 = 1.0cm), 분말 샘플의 UV-vis 확산 반사 스펙트럼은 Perkin Elmer, LAMBDA 950 UV-Vis-NIR 흡수 분광 광도계 (298K)를 사용하여 기록되었다. 확산 반사 결과는 제조업체의 소프트웨어를 사용하여 Kubelka-Munk 함수 (F(R))로 직접 변환되었다. $(F(R) = k/s = (1-R)^2/2R$ (k, 흡수 계수; s, 산란 계수; R, 반사율))

ECD 스펙트럼

ECD 스펙트럼은 N_2 대기 하에서 298K에서 Jasco, J-1500 분광 편광계에서 수집되었다. 달리 명시되지 않는 한, 용액은 측정 전에 THF에서 50 μM 농도로 준비되었다. 석영 플레이트에서 샘플의 진공 증발을 통해 필름을 준비했다. ECD 측정은 각 샘플에 대해 3회 반복되었다. (측정 조건: 스캔 속도, 200 nm min^{-1} 감지 범위, 280 - 750nm)

광발광 스펙트럼

광발광 스펙트럼은 Photon Technology International, 298 K에서 Quanta Master 400 스캐닝 분광형광계를 사용하여 얻었다. 용액 샘플은 THF에서 10 μM (빔 경로 길이= 1.0cm) 농도로 준비하고, 이를 Ar 버블링하여 탈기 처리하였다. 집합체 (분말)은 석영 플레이트에 고정되었다. 상기 플레이트를 샘플 스테이지 (Photon Technology International)에 배치하고, 여기 빔의 입사각을 샘플의 법선에 대해 30° 로 유지했다. 여기 파장은 화합물 A 및 B ((R)-/(S)-[Pt(iPrOppy) Cl])의 경우 390nm, 화합물 C([Pt(MeOppy)Cl])의 경우 389nm, 화합물 D([Pt(IdOppy)Cl])의 경우 391nm, 화합물 E([Pt(Oppy)Cl])의 경우 390nm였고, 스펙트럼은 450 내지 750 nm 방출 범위에서 기록되었다.

광발광 수명의 결정

용액 샘플은 50 μM 화합물 A 내지 E의 탈기 THF 용액을 사용하여 측정되었고, 집합체 샘플은 2.5cm * 2.5cm 석영 플레이트에 고정되었다. 광발광 지연 트레이스(Photoluminescence decay traces)는 377nm에서 나노초 펄스 레이저 여기 (펄스 지속 시간 = 2.5ns) 후 PicoQuant, FluTime 200 기기를 사용하여 시간 상관 단일 광자 계수 (TCSPC) 기술을 기반으로 측정되었다. 과도 광자 신호는 다음 검출 파장(용액/집합체)에서 수집되었다. 화합물 A 및 B((R)-/(S)-[Pt(iPrOppy) Cl]), 490 / 611nm; 화합물 C([Pt(MeOppy)Cl]), 489 / 601nm; 화합물 D([Pt(IdOppy)Cl]), 504/534 nm; 화합물 E([Pt(Oppy)Cl]), 502/600 nm; 누적된 광자 수가 104개에 도달하면 각 광자 획득이 종료되었다. 광발광 붕괴 흔적은 OriginLab, OriginPro 2018 소프트웨어에 내장된 모노 및 이중 지수 붕괴 모델을 사용하여 분석되었다. biphasic decay의 경우 평균 광발광 수명 (τ_{obs}) 값은 관계식 $\tau_{\text{obs}} = \sum$

$A_i \tau_i^2 / \sum A_i \tau_i$ ($i = 1-2$)로 계산되었다. 여기서 A_i 및 τ_i 는 지수 인자와 시간 상수이다.

[0151] 상대 광발광 양자 수율(PLQY)의 결정

[0152] 상대 광발광 양자 수율 (PLQY)은 방정식 $PLQY = PLQY_{ref} \cdot (I/I_{ref}) \cdot (A_{ref}/A) \cdot (n/n_{ref})^2$ 를 사용하여 각 용액에 대해 결정되었다. 여기서 A , I 및 n 은 각각 여기 과정에서 흡광도, 적분된 광발광 강도 및 용매의 굴절률을 의미한다. 각각 9,10-디페닐안트라센 ($PLQY_{ref} = 1.00$, 톨루엔에서 $10 \mu M$; $\lambda_{ex} = 366nm$)을 기준 물질로 사용했다. 광발광 스펙트럼은 298K에서 450 내지 800nm 방출 범위에서 수집되었고, 스펙트럼은 OriginLab, OriginPro 2018 소프트웨어를 사용하여 적분되었다.

[0153] 절대 광발광 양자 수율의 결정

[0154] 고체 샘플의 광발광 양자 수율은 절대적으로 결정되었다. 각 여기 빔의 광자 플럭스 ($I_{ex}(0)$)는 화합물 A 및 B($(R)-(S)-[Pt(iPrOppy)Cl]$), 396 nm; 화합물 C($[Pt(MeOppy)Cl]$), 396 nm; 화합물 D($[Pt(IdOppy)Cl]$), 398 nm; 화합물 E($[Pt(Oppy)Cl]$), 401 nm에서 샘플이 없는 상태에서 정량화되었다. 각 샘플을 적분 구(Photon Technology International)에 배치하고 여기 빔을 샘플 중앙에 집중했다. 여기 광자 의 플럭스($I_{ex}(s)$)는 샘플의 존재하에 정량화되었다. 마지막으로 샘플에서 방출되는 광 발광의 광자 플럭스(I_{em})는 다음 조건에서 측정되었다: (통합 시간, 0.1 초; 스텝 크기, 0.0625 nm; 방출 범위, 520-750 nm) $I_{ex}(0) - I_{ex}(s)$ 에 대한 I_{em} 의 비율은 PLQY에 해당한다. 즉, $PLQY = I_{em}/(I_{ex}(0)-I_{ex}(s))$ 에 해당한다. 이 측정은 각각의 샘플에 대해 3 번 반복되었다.

[0155] 원편광 발광(CPL) 측정

[0156] OLIS, CPL Solo 분광기를 사용하여 CPL 신호를 빠르게 조사했다. THF에서의 $10 \mu M$ 용액(빔 경로 길이 = 1.0cm)과 석영 플레이트에 고정된 집합체(분말)이 측정에 사용되었다. 석영플레이트를 고체 시료대(OLIS)에 놓고 여기 빔의 입사각 (380nm)을 시료의 수직선에 대해 35° 로 유지했다. 신뢰할 수 있는 결과를 얻기 위해 CPL 측정을 용액에 대해 20회, 집합체에 대해 5회 반복했다. DMSO에 희석된 5.5mM europium tris[3-(trifluoromethylhydroxymethylene)-(+)-camphorate] ($[Eu(facam)_3]$)의 CPL 비대칭 스펙트럼을 재현하여 분광계로 CPL 측정을 검증했다. (표준 측정 조건: 스캔 속도, 20 nm min^{-1} ; 검출 범위, 용액의 경우 450-720nm, 집합체의 경우 450-800nm)

[0157] (평가 결과)

[0158] 도 1은 본원의 일 측면에 따른 유기금속 화합물의 나선형 쌓임 구조를 도시한 도로서, m 은 자기 전이 쌍극자 모멘트, μ 은 전자 전이 쌍극자 모멘트를 의미하고, θ 은 상기 쌍극자 모멘트 사이의 예각을 나타낸다. 양자 수율 및 광발광 비대칭 인자 사이의 트레이드 오프 한계를 벗어나기 위한 본원의 일 측면에 따른 유기금속 화합물의 분자적 해결방법을 나타낸다.

[0159] 도 2는 용액 A, 용액 B, 용액 a, 용액 b, 집합체 A 및 집합체 B에 대한 UV-vis 흡광도 및 ECD 스펙트럼을 도시한 도이다. UV-vis에서 용액 A 및 용액 B는 388nm의 피크 파장(몰 흡광도 $\epsilon = 8.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 및 430 내지 550nm의 shoulders를 가진 강한 흡수 대역을 포함한다. 338 nm 흡수 밴드는 자유 리간드의 스펙트럼인 용액 a 및 용액 b의 흡수 밴드에 비하여 장파장 쪽으로 이동되고, 이는 배위 리간드의 음이온 전하(<320 nm) 때문으로, 그들의 진동 구조는 리간드-국한된 $\pi-\pi^*$ 전이 특성을 가지고 있다. 430 내지 500 nm shoulder 밴드는 MLCT (metal-to-ligand charge-transfer) 및 LLCT (ligand-to-ligand charge-transfer) 전이에 기인한다. 화합물 A 및 화합물 B가 응집하면, 현저하게 적색 변이된 밴드가 관찰된다. UV-vis 흡광도에서 Kubelka-Munk 함수 ($F(R) = (1-R)^2/R$; R 은 반사율)에 표시된 것처럼 피크 파장이 488nm인 강력한 흡수 대역을 포함한다. 장파장 이동된 밴드는 집합체 상태에서의 낮은 에너지 종의 형성을 보여준다.

[0160] 또한, 도 2의 아래쪽 도는 용액 A, 용액 B, 용액 a, 용액 b, 집합체 A 및 집합체 B에 대한 ECD 스펙트럼을 도시한 도로서, 용액 A 및 용액 B의 ECD 스펙트럼은 서로 거울상 관계를 가지며, 양 및 음의 ECD 밴드는 화합물 A 및 화합물 B에서 각각 보여진다. ECD 밴드의 스펙트럼 위치는 $\pi-\pi^*$ 전이 영역(예를 들어, < 430nm)과

일치하고, 이는 $\pi-\pi^*$ 전이가 카이로제닉(chirogenic)함을 보여준다. 또한, 화합물 A 및 B의 응집체의 ECD 스펙트럼은 신호의 반전을 제외하고 흡광도 스펙트럼과 유사함을 알 수 있다.

[0161] 도 3은 용액 A, 용액 B, 집합체 A 및 집합체 B에 대한 흡광도 및 CPL 스펙트럼을 도시한 도이다. 용액 A 및 B의 광 발광 스펙트럼은 489nm에서 피크 파장을 가진 약한 방출 대역을 포함하고, 광 발광 스펙트럼은 1500cm^{-1} 의 진행으로 뚜렷한 진동 구조를 나타내며, 이는 방출이 $\text{N}^+\text{C}^-\text{N}$ 리간드의 $\pi-\pi^*$ 전이 상태에서 유래됨을 보여준다. PLQY는 9,10-디페닐안트라센 표준에 비해 화합물 A 및 B에 대하여 각각 0.0097 및 0.0073으로 결정되었다. 흡수 스펙트럼과 유사하게, 집합체의 광 발광 스펙트럼에서 상당한 장파장으로서 이동이 발견된다. 611 nm를 중심으로 하는 방출 대역은 조직이 없으며 이는 상당한 전하 전달 특성을 가지고 있음을 나타낸다. 광발광 수명(τ_{obs})은 두 거울상 이성질체 모두에 대해 $1.9\mu\text{s}$ 이다. 적분구를 사용하여 절대적으로 결정된 PLQY는 화합물 A 및 화합물 B에 대해 각각 0.19 및 0.15만큼 높다. 이러한 PLQY 값은 용액에 대한 값보다 두 배 더 높다. 용액에 대한 CPL 스펙트럼은 철저한 탈기 후에도 거의 식별할 수 없으나, 집합체에 대한 CPL 스펙트럼은 상당한 신호를 생성한다. g_{PL} 값은 610nm 에서 집합체 B의 경우, 8.4×10^{-4} 이고, 집합체 A의 경우 -7.8×10^{-4} 을 가진다. 이는 각각 용액 B의 2.5×10^{-4} , 용액 A의 -1.8×10^{-4} 보다 높으며, 이는 PLQY 및 $|g_{\text{PL}}|$ 가 동시 증가한 분자적 해결 방법의 효과를 보여준다.

[0162] 도 4는 화합물 A 내지 E의 용액 및 집합체 상태의 광발광 비대칭 인자 g_{PL} 및 양자 수율 PLQY를 도시한 도이다. g_{PL} 은 각각 발광 피크 파장에서 측정되었다. 상기 도 4를 통하여, 응집체의 $|g_{\text{PL}}|$ 값은 입체 중심 주변의 입체 장애가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. (화합물 E: $<10^{-4}$; 화합물 C: 5.2×10^{-4} ; 화합물 A 및 B: 7.8×10^{-4}) 화합물 D는 이러한 경향에서 벗어나게 되는데, 이는 입체 장애가 큰 인덴 유닛으로 인하여 응집이 감소함에 따른 것이다.

[0163] 또한, 절대 PLQY 값은 광발광 비대칭 인자 g_{PL} 과 유사한 추세를 가진다. 집합체의 경우 PLQY는 화합물 E(<0.0001) < 화합물 C (0.050) < 화합물 A 및 B (0.19 및 0.15) 순서로 증가하여, 화합물 D (0.030)의 경우를 제외하고, 입체 장애가 증가하면 PLQY가 더 커진다. 응집 유도 PLQY의 향상은 엑시톤-진동 커플링의 억제에 기인할 수 있다. 화합물 E는 입체 치환기를 포함하지 않고, 다중 여기자 소멸을 촉진하는 짧은 분자간 거리로 인해 가장 작은 PLQY 값을 나타낸다. 상기 결과는 PLQY와 $|g_{\text{PL}}|$ 간의 트레이드 오프가 본원의 유기금속 화합물에는 적용되지 않음을 보여준다.

[0164] 도 5a는 화합물 B의 용액 및 집합체 상태의 흡광도 및 광발광 여기(photoluminescence excitation, PLE) 스펙트럼을 도시한 도이다. 흡광도는 실선으로 나타내었고, 광발광 스펙트럼은 점선으로 나타내었다. (λ_{abs} 는 489nm(용액) 및 611nm(집합체)) 그림 5a를 통하여 응집체 B의 PLE 스펙트럼이 용액 B의 PLE 스펙트럼과 크게 다르다는 것을 알 수 있다. 본원의 유기 금속 화합물이 PLQY와 $|g_{\text{PL}}|$ 간의 트레이드 오프 한계를 벗어난 이유로, 본원의 유기 금속 화합물이 i) 엑시머 또는 ii) MMLCT 전이를 촉진하는 올리고머 쌍임 구조를 형성한 것에 의할 수 있는데, 전자는 단량체와 같은 광발광 여기(PLE) 스펙트럼을 생성하는 반면, 후자는 단량체의 PLE 스펙트럼과 구별된다. 따라서, 도 5a의 결과를 통하여, 엑시머 형성은 본원 유기금속 화합물의 강한 CPL 발광 원인이 되지 않음을 알 수 있다.

[0165] 도 5b는 377nm에서의 피코초 펄스 레이저 여기 이후에 화합물 B의 611nm에서의 광발광 지연을 나타낸 것으로, 빨간색 원은 화합물 B의 집합체에 대한 결과이고, 검정색 원은 장치 반응 함수(instrumental response function, IRF)에 대한 결과를 나타낸 것으로, 장치가 측정 가능한 최소 감응 시간을 보여준다. 삽입된 그래프는 초기 영역 ($<30\text{ns}$)에 대한 확대된 도를 보여준다. 화합물 B의 상승 프로파일과 IRF 신호 사이의 일치하는 지연된 상승 성분이 없음을 보여준다.

[0166] 하기 표 1은 용액 및 집합체 상태의 화합물 A 내지 E에 대한 평가 결과를 정리한 표이다. 하기 표 1 중 λ_{abs} 는 흡광 피크의 파장을 의미하고, λ_{em} 은 발광 피크의 파장을 의미하고, τ_{obs} 은 광발광 수명을 의미하고, 377nm에서 피코 초 펄스 레이저 광 여기 후에 모니터링된 광 발광 감쇠 트레이스의 비선형 최소 제곱 맞춤에 의해 결정된 값이며, 검출 파장을 상술한 바에 따르고, PLQY는 용액 상태는 9,10-diphenylanthracence 표준 (PLQY = 1.00, toluene)을 사용하여 상대적으로 결정된 광발광 양자 수율이고, 집합

체 상태는 적분 구를 사용하여 필름에 대해 절대적으로 결정된 광발광 양자 수율을 나타낸 것이고, g_{abs} 은 Kuhn 비대칭 인자를 의미하고, g_{PL} 은 λ_{em} 에서의 광발광 비대칭 인자를 의미하고, N.D는 10^{-4} 미만으로 검출되지 않은 값을 의미한다.

표 1

	용액/집합체					
	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$ ($\epsilon(10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$)	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$\tau_{\text{obs}}(\mu\text{s})$	PLQY	$g_{\text{abs}}(10^{-4})$	$g_{\text{PL}}(10^{-4})$
화합물 A	388 (9.0) / 488	489 / 611	0.16 / 1.89	0.0073 / 0.19	-4.8 / 9.9	-1.8 / -7.8
화합물 B	388 (8.4) / 488	489 / 611	0.17 / 1.87	0.0097 / 0.15	5.8 / -7.4	2.5 / 8.4
화합물 C	388 (8.6) / 487	489 / 601	0.27 / 1.14	0.0082 / 0.050	3.7 / -2.9	4.3 / 5.2
화합물 D	390 (7.9) / 483	504 / 534	0.010 / 0.34	0.0093 / 0.030	14 / 2.4	11 / 4.8
화합물 E	387 (5.2) / 488	501 / 602	0.13 / 0.89	0.0054 / < 0.0001	N.D.	N.D.

[유기금속 화합물의 구조적 평가]

(평가 방법)

단일 결정 X-선 결정학

X-선 결정학적으로 이용 가능한 결정은 150mm 화합물 B의 아세토니트릴 용액에서 얻었다. 실온에서 나일론 루프 (Hampton Research Co.)를 사용하여 용액에서 단일 결정을 선택하고, N_2 저온 스트림의 고니오미터헤드에 장착했다. 단일 결정의 데이터는 모노 크로메이터와 Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 입사 빔이 장착된 Bruker SMART APEX II CCD 회절계를 사용하여 수집되었다. 전하 결합 장치 데이터는 Bruker-SAINTE 소프트웨어 패키지를 사용하여 통합 및 확장되었고, 구조는 SHELXTL V 6.12로 해결되고 개선되었다. 계산된 위치에 수소 원자를 배치했다. 비수소 원자는 이방성 열매개 변수로 정제되었다.

분말 X-선 결정학

완전히 건조된 화합물 B 0.1g을 샘플 홀더에 포장했다. (S)-[Pt(iPrOppy)Cl] 분말에 대한 데이터 수집은 Bruker, D8 ADVANCE에서 Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)가 장착된 DVINCI 회절계를 사용하여 수행하였다. (측정 조건: 검출기, LYNXEYE XE; 발전기, 40kV, 40mA; 단계, 0.02; 스캔 속도 0.5 초 단계 $^{-1}$; 2θ 범위, 5-90°)

시뮬레이션된 ECD 스펙트럼

본원 유기금속 화합물의 카이로프티컬 활성화에 대한 이론적 이해를 높이기 위해, 화합물 B 단일 결정의 이량체에 대한 양자화학 계산이 하기와 같은 계산 법에 의하여 수행되었고, 그 결과를 도 6d에 도시하였다.

(계산 방법)

화합물 B의 결정 기하학에 대해 단일 포인트 계산이 Pt 원자에 대한 "double- ξ " 품질 LANL2DZ 기저 세트 및 다른 원자에 대해 설정된 6-311 + G(d, p) 기저를 적용한 Becke의 3개 매개변수 교환 상관 함수 (B3LYP) 수준에서 수행되었다. Pt 원자의 내부 코어 전자를 대체하기 위해 의사 전위(LANL2DZ)를 적용하여 외부 코어 [(5s) 2 (5p) 6] 전자와 (5d) 8 원자가 전자를 남겼다. 이 계산에는 30개의 상태가 고려되었다.

(평가 결과)

도 6a는 화합물 B의 X-선 결정 구조에 대한 50% 확률의 ORTEP 도를 보여준다. 상기 X-선 구조 측정을 위한 결정은 화합물 B의 150mm CH_3CN 용액에서 성장되었으며, 상기 도 6a를 통하여 화합물 B는 Pt 중심 주위에 4 개의 결합 각도의 합이 359.94° 인 뒤틀린 평면 정사각형 구조를 택하는 것을 확인할 수 있다. Pt-Cl의 결합 거리는 2.42 Å로 음이온성 페닐 고리에 의한 강한 트랜스 영향으로 인해 다른 결합보다 길다.

도 6b는 분자적 쌓임 구조를 보여주고, 평면 간 거리는 3.41Å이고, Pt $\cdots$ Pt 거리는 3.48Å이다. 도 6b를 통하여

화합물 B 이량체의 나선형 분자 쌍임을 확인할 수 있고, 한 쌍의 Pt-Pt 거리는 3.48Å로 측정되고, 이 거리는 Pt의 반데르-발스 반지름(3.5Å)의 합보다 짧고, 이는 MMLCT 전이와 일치한다. 2개의 화합물 B 분자는 3.41Å의 평면 간 거리로 존재한다.

[0181] 또한, 도 6c는 나선형 이량체를 위에서 바라본 모습이고, 표시된 각도는 2개의 Pt-C 결합, 파란색으로 표시된 상위 분자의 결합 및 빨간색으로 표시된 하위 분자의 결합 사이의 이면각을 의미한다. 두개의 Pt-Cl 결합을 사용하여 정량화한 결과, 비틀림 각도는 53°로 측정된다.

[0182] 상기 도 6b 및 도 6c를 통하여, 본원의 유기 금속 화합물 중 하나인 화합물 B는 나선형 쌍임 구조를 가질 수 있음을 알 수 있고, 상기 구조는 i) 키랄성 이소프로필 모이어티에 의하여 생성된 나선형 토크 및 ii) $\pi \cdots \pi$ 및 금속 친화성 상호 작용으로 인한 분자간 인력이라는 두 가지 요소에 의하여 형성될 수 있다.

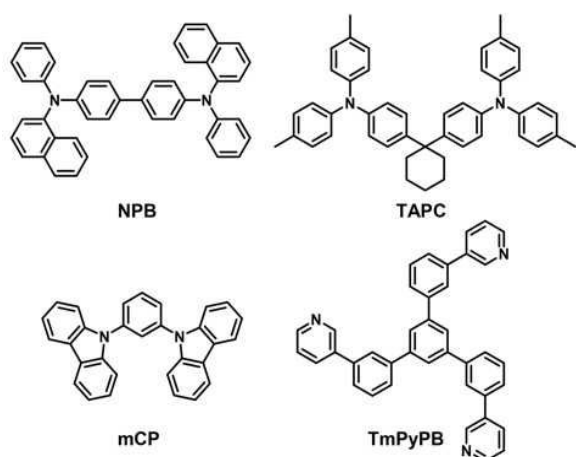
[0183] 도 6d는 화합물 B의 단일 분자(파란색) 및 단일 결정의 나선형 이량체(검정색)에 대한 시뮬레이션된 ECD 스펙트럼을 도시한다. 상기 도 6d 중 나선형 이량체에 대한 스펙트럼은 430 내지 500 nm 영역에서 강한 밴드를 포함하며, 이는 집합체 B의 PLE 스펙트럼의 밴드와 일치하고, 이는 단일 분자에 대한 ECD 스펙트럼에서는 찾을 수 없는 밴드에 해당한다. 따라서, 도 6d를 통하여, 본원 유기 금속 화합물은 나선형 이량체를 가짐으로써, 카이로프틱활성을 가진 MMLCT 전이가 발생함을 알 수 있다.

[0184] 도 6e는 화합물 B의 용액, 단일 결정 및 집합체에 대한 광발광 스펙트럼을 도시한 도로서, 위의 사진은 각각 용액, 단일 결정 및 파우더(집합체) 상태의 화합물 B의 365nm에서의 광발광 방출을 보여준다. 단일 결정의 PLQY는 광 여기 빔의 초점을 맞추기 어렵기 때문에 결정할 수 없었지만, 단일 결정과 집합체의 광발광 스펙트럼간의 완벽한 일치하는 집합체 내 나선형 이합체가 존재한다는 직접적인 증거를 제공한다.

[0185] 실시예

[0186] 실시예 1-1: 화합물 A 단일층(neat) 발광 소자

[0187] 사전 패터닝된 ITO 코팅된 유리 기판을 초음파 배스에서 세제, 탈이온수, 아세톤 및 이소프로필 알코올로 순차적으로 세척한 다음, 유기층 증착 전에 UV 오존 처리를 수행하였다. 모든 유기 증착은 기판 위에 진공 ($\sim 10^{-7}$ Torr)에서 열 증발에 의해 수행되었다. 상기 ITO 코팅된 유리 기판 상에 NPB를 증착하여 40nm 두께의 정공 수송층을 형성하고, 상기 정공 수송층 상에 TAPC를 증착하여 10nm 두께의 전자 차단층을 형성하고, 상기 전자 차단층 상에 화합물 A를 증착하여 20nm 두께의 발광층을 형성하고, 상기 발광층 상에 TmPyPB를 증착하여 50nm 두께의 전자 수송층을 형성하고, 상기 전자 수송층 상부에 LiF/Al 전극을 증착함으로써, 발광 소자를 제작하였다. 이때, 화합물 A의 증착 속도는 $0.1-0.2 \text{ \AA s}^{-1}$ 범위에서 정밀하게 제어되었고, 다른 재료의 증착 속도는 LiF ($0.1 \text{ \AA s}^{-1}$)를 제외하고 $1 \text{ \AA s}^{-1}$ 로 고정되었다.



[0188]

[0189] 실시예 1-2: 화합물 A 5wt% 도핑 발광 소자

[0190] 발광층 형성시 화합물 A 대신 화합물 A 및 mCP를 95:5의 중량비로 공증착한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 발광 소자를 제작하였다.

[0191] **실시예 2-1: 화합물 B 단일층 발광 소자**

[0192] 발광층 형성시 화합물 A 대신 화합물 B를 증착한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 발광 소자를 제작하였다.

[0193] **실시예 2-2: 화합물 A 단일층 발광 소자**

[0194] 발광층 형성시 화합물 A 대신 화합물 B 및 mCP를 95:5의 중량비로 공증착한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 발광 소자를 제작하였다.

[0195] **[평가예 3: 발광 소자 평가]**

[0196] (평가 방법)

[0197] 전계 발광 스펙트럼

[0198] 발광 소자의 전계 발광 스펙트럼은 전하 결합 장치 (iDUS 401, Andor)가 있는 분광계 (SR303i, Shamrock)를 사용하여 $J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ 에서 얻었다.

[0199] g_{EL} 및 ΔI 측정

[0200] 발광 소자의 g_{EL} 스펙트럼은 47kHz의 변조 주파수를 가진 광탄성 변조기(PEM-100, Hinds Instruments)와 선형 편광기(LPVISE100-A, Thorlabs)로 구성된 홈-메이드 설정을 사용하여 기록되었으며, 축은 45° 로 정렬되었다. 샘플에서 방출된 후 PEM에 의해 변조된 빛은 분광계(SR303i, Shamrock)를 통과한 후 광전자 증배관(PMT, R9182-01, Hamamatsu)으로 검출되었다. PMT의 전류는 증폭되어 프리 앰프(C11184, Hamamatsu)를 사용하여 전압 신호로 변환되었다. 전압 신호의 dc 성분(I)은 디지털 멀티미터(34410A, Agilent)로 측정된 반면, 47kHz에서 진동하는 ac 성분의 피크 대 피크 값(ΔI)은 잠금 증폭기를 사용하여 얻었다(SR830, 스탠포드 연구 시스템). 47kHz AC 신호와 PEM의 기준 신호 간의 위상차 $\Delta \theta$ 도 기록되었다. N_2 분위기에서 패키징된 발광 소자는 g_{EL} 측정을 위해 $J = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ 에서 정전류 소스 (2400, Keithley)에 의해 구동되었다. 분광계의 최대 해상도의 절반(half maximum resolution)에서 전체 폭은 13nm로 설정되었다.

[0201] (평가 결과)

[0202] 도 7a는 본원의 일 측면에 따르는 발광 소자의 개략적인 에너지-레벨 다이어그램 및 구조를 도시한 도이고, 도 7b 내지 도 7e는 화합물 A 및 B를 포함하는 발광 소자(실시예 1-1, 1-2, 2-1 및 2-2)에 대한 특성을 도시한 도로서, 도 7b는 발광 소자의 전계 발광 스펙트럼을 도시한 도이다. 상기 도 7b를 통하여, 화합물 A 및 화합물 B를 채용한 발광 소자의 전계 발광 스펙트럼은 거의 동일함을 확인할 수 있다. 또한, 5wt%로 각각 화합물 A 및 화합물 B를 도핑한 발광층을 포함하는 발광 소자인 실시예 1-2 및 실시예 2-2은 용액 A 및 용액 B와 광방출 스펙트럼이 유사하고, 보다 뚜렷한 진동 특성을 보이며, 화합물 A 및 화합물 B로 이루어진 단일층을 포함하는 발광 소자인 실시예 1-1 및 실시예 2-1은 단일 결정 또는 집합체의 광방출 스펙트럼과 유사하여 더 긴 파장 영역에서 피크가 발생함을 알 수 있다.

[0203] 도 7c는 발광 소자의 외부 양자 효율- 전압 특성을 도시한 도이다. 실시예 1-1 및 1-2의 최대 외부 양자 효율(EQE)은 각각 9.7 % 및 5.8 %로서, 단일층으로 포함되는 경우, 도핑된 경우보다 높은 외부 양자 효율을 가지며, 이는 화합물 A 및 화합물 B의 집합체가 용액 상태일때보다 높은 PLQY를 갖는다는 점과 일치한다.

[0204] 본원의 일 측면에 따르는 발광 소자의 원편광 방출 특성은 CPL 분광 시스템을 통하여 측정되었고, 그 결과는 도 7d에 도시하였다. 도 7d는 발광 소자의 10회 측정에 따른 ΔI 및 g_{EL} 의 평균을 나타낸 도이다. ΔI 은 원편광 발광 방출의 크기에 비례하는 전류 증폭기의 출력이다. 도 7d의 실시예 1-1 및 실시예 2-1 및 실시예 1-2 및 실시예 2-2은 모두 거울상 이미지를 명확하게 나타낸다. 실시예 1-2 및 실시예 2-2에서는 단량체의 방출이 있는 λ_{em} 이 490 nm인 지점에서 $|g_{EL}|$ 은 무시할 수 있으나, λ_{em} 이 490nm에서 증가함에 따라 증가함을 확인할 수 있고, 이는 MMLCT 방출의 증가에 따른 결과이다. 또한, 실시예 1-1 및 2-1에서의 MMLCT 방출 피크($\lambda_{em} = 650\text{nm}$)에서의 $|g_{EL}|(1.2 \times 10^{-4})$ 은 실시예 1-2 및 2-2에서의 값(3×10^{-5})보다 크다는 것을 확인할 수 있다.

[0205] 도 8은 화합물 A 내지 D을 포함하는 발광 소자의 외부 양자 효율(EQE) 및 광발광 비대칭 인자(g_{EL})을 도시한 도

이다. 화합물 A, B 및 D는 단일층으로 포함된 경우, 도핑된 경우에 비하여 외부 양자 효율이 더 높음을 확인할 수 있고, 화합물 A, B 및 C는 단일층으로 포함된 경우, 도핑된 경우에 비하여 g_{EL} 값이 더 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, g_{EL} 값의 변화는 g_{PL} 값의 변화와 일치하는 경향을 보임을 확인할 수 있다.

[0206]

결론적으로, 전술한 실시예에 따르면, 본원의 유기금속 화합물은 원편광 화합물의 양자 효율 및 광발광 비대칭 인자 간의 트레이드 오프 한계를 벗어난 화합물을 제공한다. 본원의 유기금속 화합물은 점키랄성 치환기를 포함함으로써, 분자 쌓임 구조에 비틀림 변위를 유도하고, 상기 비틀림 변위에 의하여 생성된 나선형 쌓임 구조는 MMLCT 전이를 통하여 높은 양자 효율 및 광발광 비대칭 인자를 동시에 갖게 된다. 따라서, 상기 유기금속 화합물을 포함하는 발광 소자는 외부 양자 효율이 9.7%인 강한 MMLCT 발광 및 높은 광발광 비대칭 인자 값을 가짐을 확인할 수 있다.

[0207]

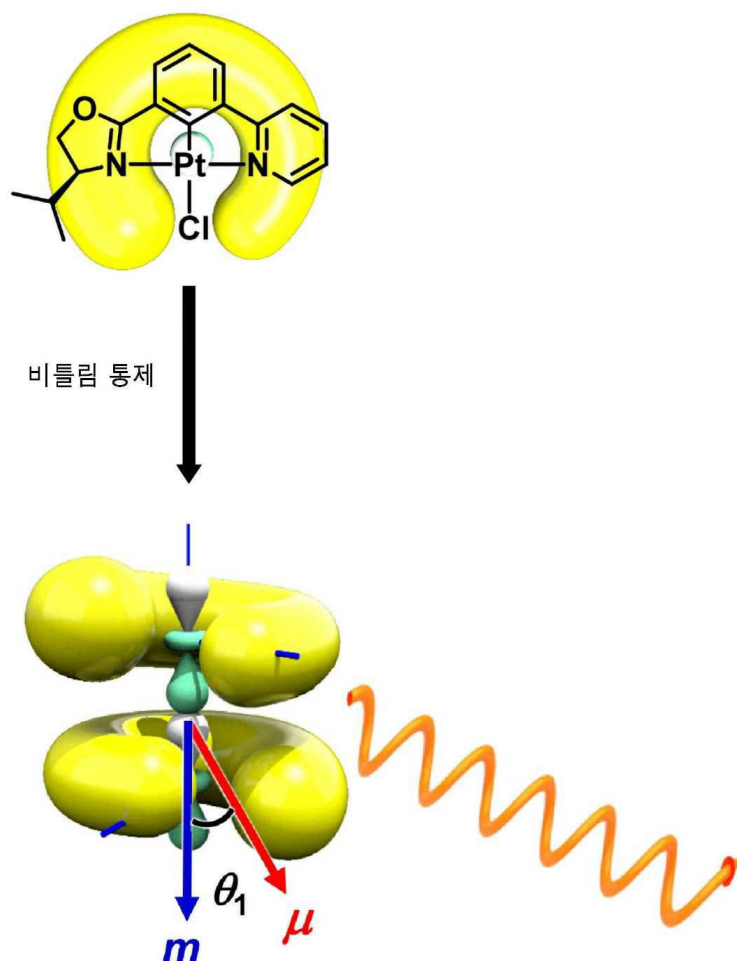
그러므로, 상기 유기금속 화합물은 양자 효율 및 광발광 비대칭 인자가 개선된 발광 재료로서, 산업 응용 분야에 즉시 사용 가능한 고효율 에너지 장치에 사용될 수 있음을 보여준다.

[0208]

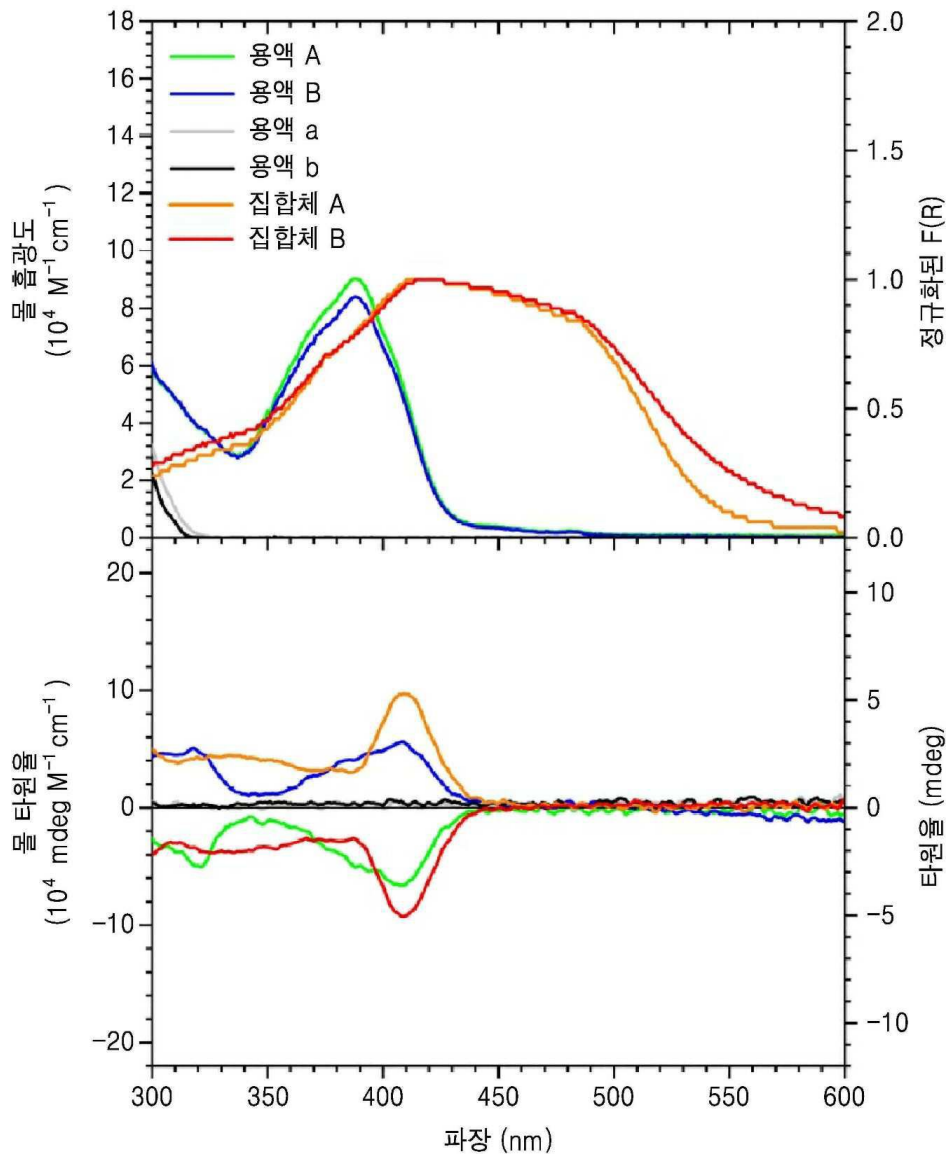
이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

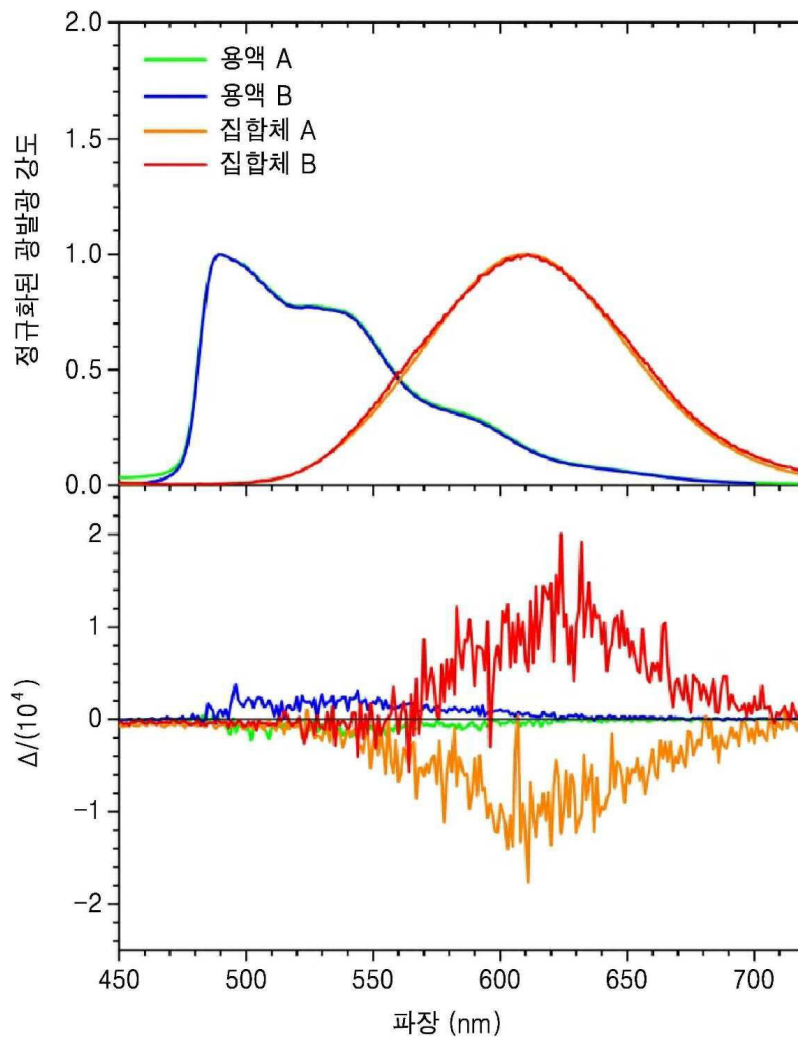
도면1



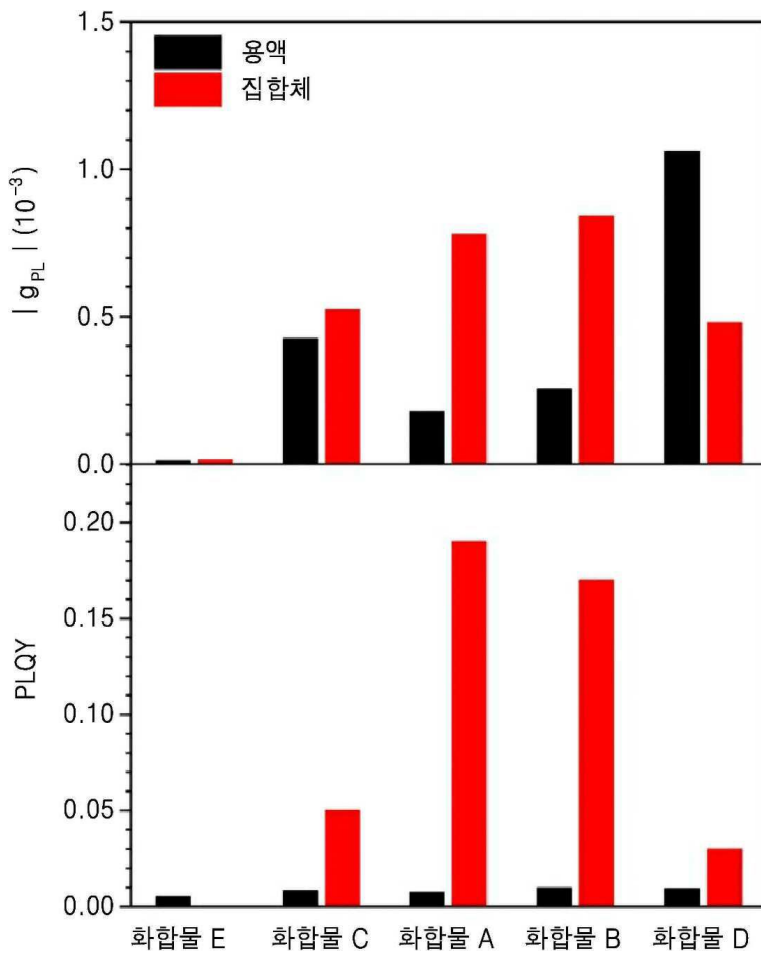
도면2



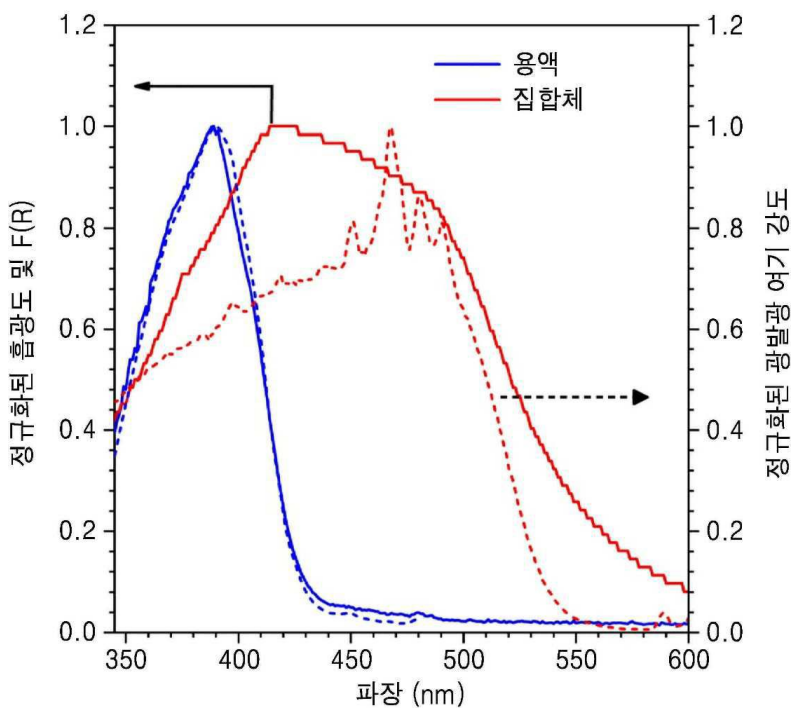
도면3



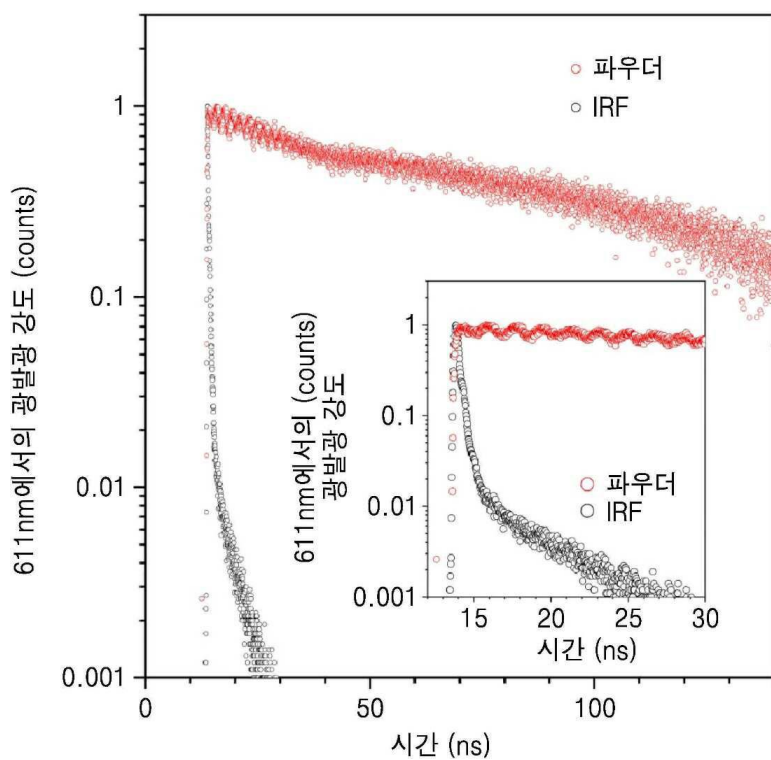
도면4



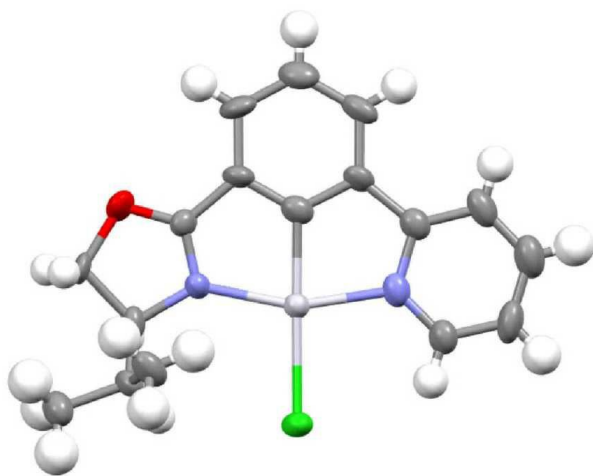
도면5a



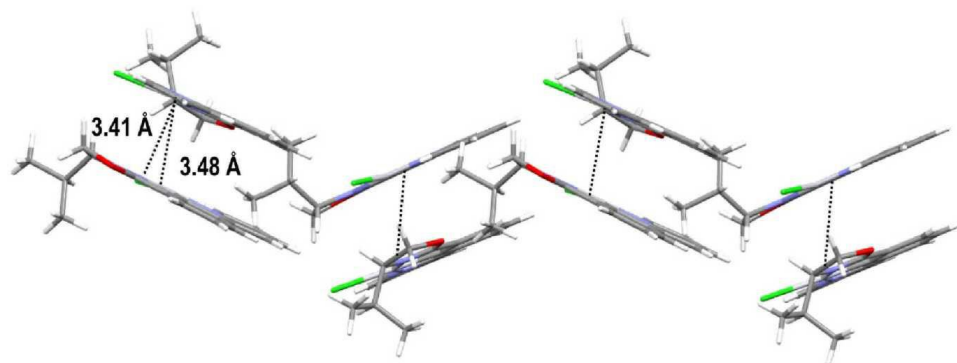
도면5b



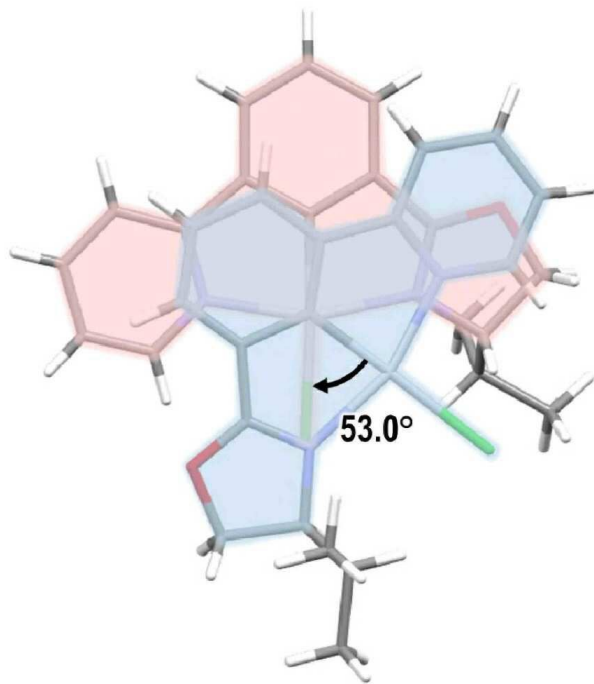
도면6a



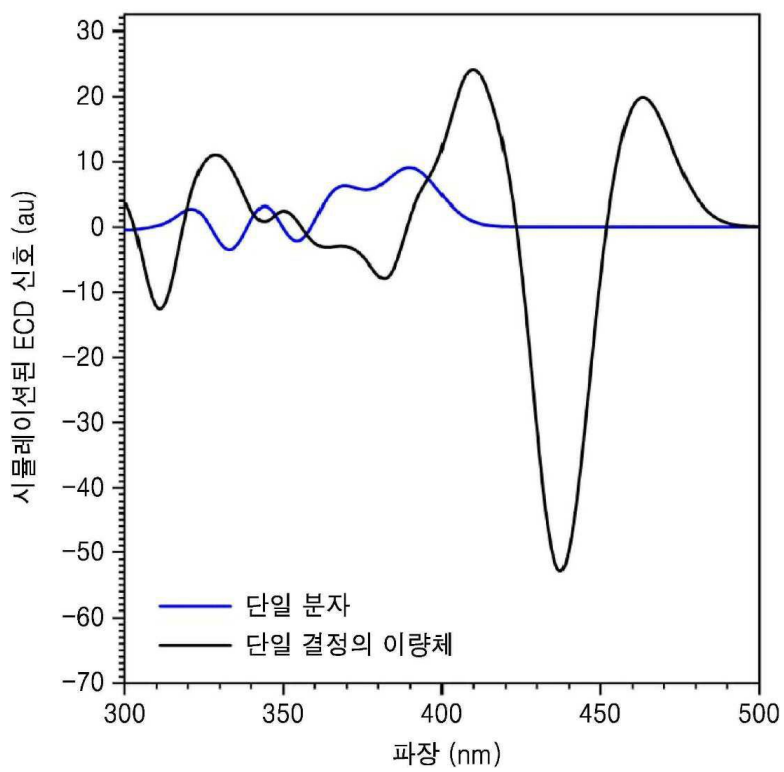
도면6b



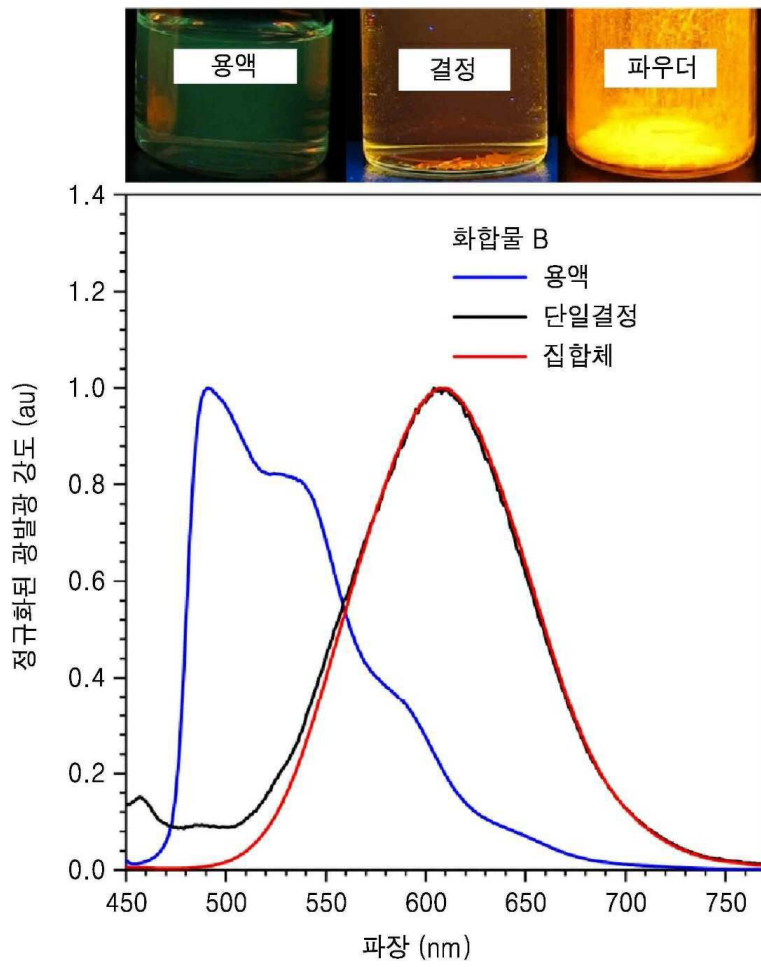
도면6c



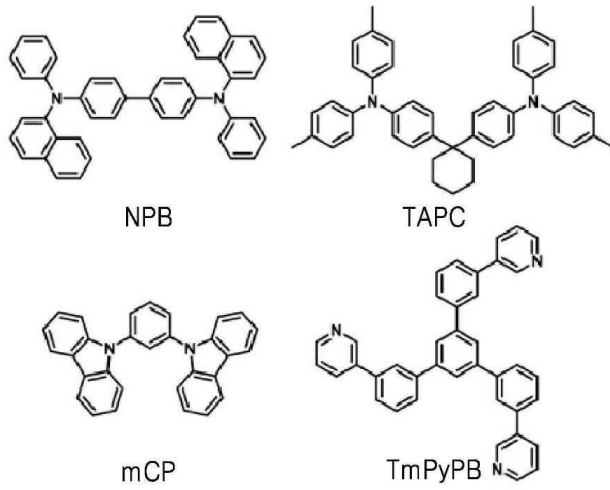
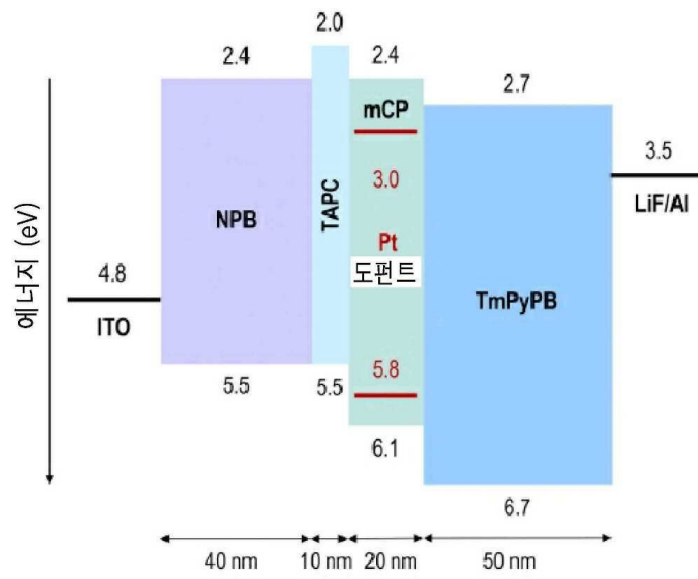
도면6d



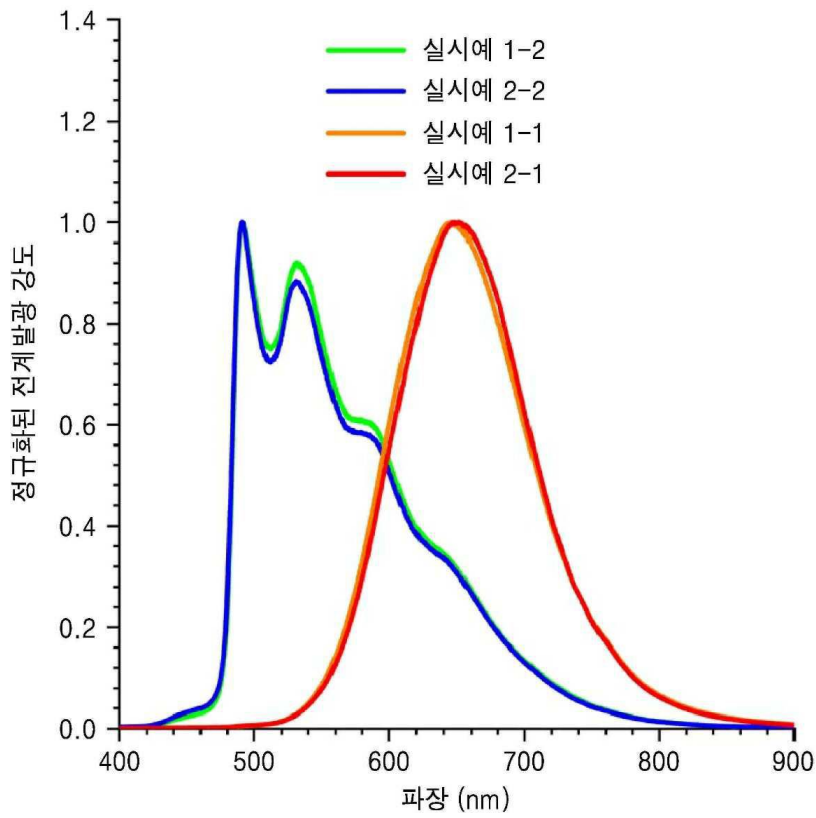
도면6e



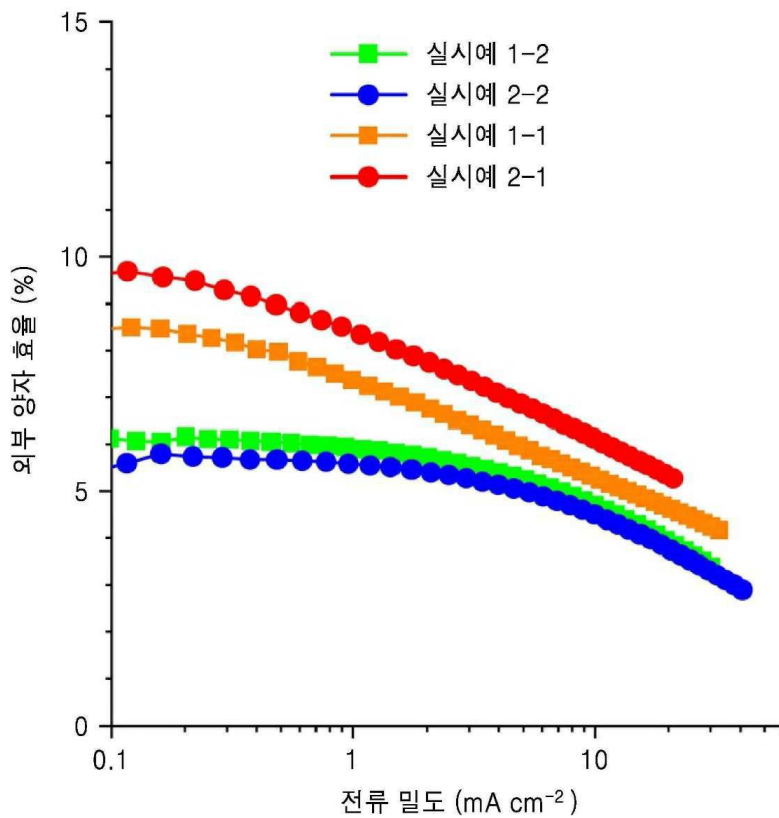
도면7a



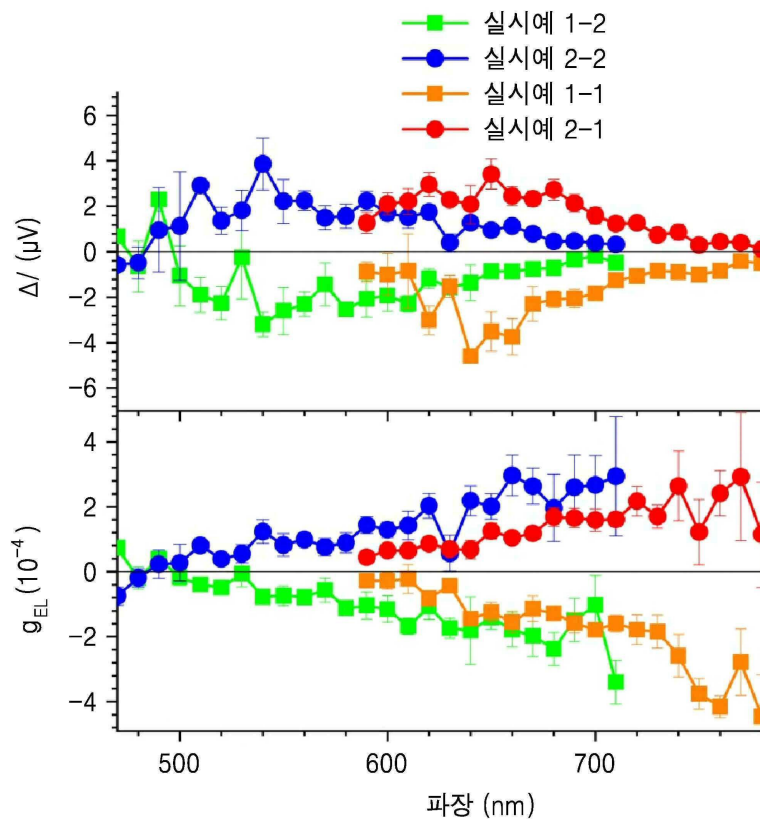
도면7b



도면7c



도면7d



도면8

