



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월28일

(11) 등록번호 10-1548382

(24) 등록일자 2015년08월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-0089432
(22) 출원일자 2008년09월10일
심사청구일자 2013년04월18일
(65) 공개번호 10-2009-0028437
(43) 공개일자 2009년03월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-00239652 2007년09월14일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문현
WO2004108857 A1
WO2005042550 A1
EP1683804 A

- (73) 특허권자
유디씨 아일랜드 리미티드
아일랜드 더블린 4 볼스브릿지 더 스윕스테이크스
알렉산드라 하우스
(72) 발명자
무라카미 다케시
일본 가나가와Ken 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577 후지필름 가부시키가이샤 나이
기노시타 이쿠오
일본 가나가와Ken 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577 후지필름 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 5 항

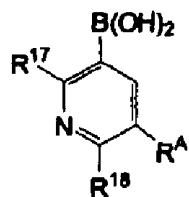
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자

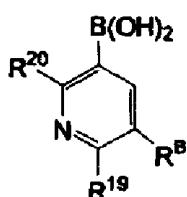
(57) 요 약

하기 화학식 1로 나타내어지는 백금 착물의 제조 방법은, 하기 화학식 B-2로 나타내어지는 화합물을 및 하기 화학식 B-2'로 나타내어지는 화합물을 하기 화학식 A-0으로 나타내어지는 화합물과 반응시켜, 하기 화학식 C-0으로 나타내어지는 화합물을 수득하고; 하기 화학식 C-0으로 나타내어지는 화합물을 백금 염과 반응시키는 것을 포함한다:

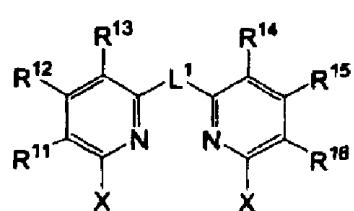
화학식 B-2



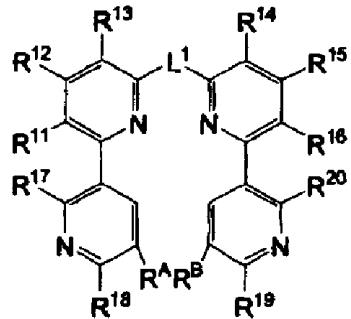
화학식 B-2'



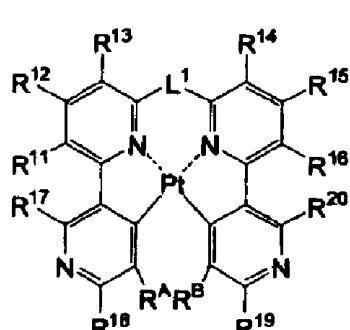
화학식 A-0



화학식 C-0



화학식 1



(72) 발명자

야기 가즈나리

일본 가나가와肯 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577 후지필름 가부시키가이샤 나이

다카다 사키

일본 가나가와肯 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577 후지필름 가부시키가이샤 나이

다케다 아키라

일본 가나가와Ken 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577 후지필름 가부시키가이샤 나이

소토야마 와타루

일본 가나가와Ken 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577 후지필름 가부시키가이샤 나이

다키자와 히로오

일본 가나가와Ken 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577 후지필름 가부시키가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00329145 2007년12월20일 일본(JP)

JP-P-2008-00194095 2008년07월28일 일본(JP)

특허청구의 범위

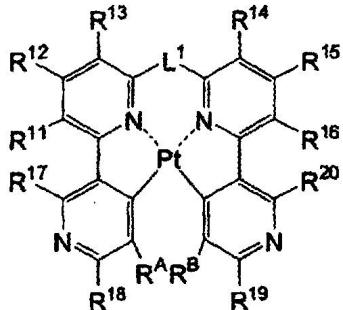
청구항 1

하기를 포함하는, 하기 화학식 1로 나타내어지는 백금 착물의 제조 방법:

하기 화학식 B-2로 나타내어지는 화합물 및 하기 화학식 B-2'로 나타내어지는 화합물을 하기 화학식 A-0으로 나타내어지는 화합물과 반응시켜, 하기 화학식 C-0으로 나타내어지는 화합물을 수득함; 및

하기 화학식 C-0으로 나타내어지는 화합물을 백금 염과 반응시킴:

[화학식 1]



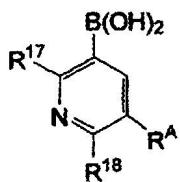
[식 중,

각각의 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R^A 및 R^B는 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,

각각의 R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ 및 R²⁰은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R¹⁷ 및 R¹⁸ 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고, R¹⁹ 및 R²⁰ 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고,

L¹은 -C(R²¹)(R²²)-를 나타내고, R²¹ 및 R²²는 모두 C₁₋₃₀ 알킬로부터 각각 독립적으로 선택되는 알킬기이거나; 모두 C₆₋₃₀ 아릴로부터 각각 독립적으로 선택되는 아릴기이거나; 모두 C₁₋₃₀ 헤테로아릴로부터 각각 독립적으로 선택되는 헤�테로아릴기이거나; 또는 R²¹ 및 R²²은 서로 조합되어 시클로헥산 고리 또는 시클로펜탄 고리를 형성하고, 상기 전자 끌게 치환기는 0 초과의 Hammett σ_m 상수 및 0 초과의 Hammett σ_p 상수 중 하나 이상을 갖는 치환기를 나타냄],

[화학식 B-2]



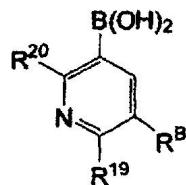
[식 중,

각각의 R¹⁷ 및 R¹⁸은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R¹⁷ 및 R¹⁸ 중 하나 이상은 전자 끌게 치환기를 나타내고,

R^A는 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,

상기 전자 끌게 치환기는 0 초과의 Hammett σ_m 상수 및 0 초과의 Hammett σ_p 상수 중 하나 이상을 갖는 치환기를 나타냄],

[화학식 B-2']



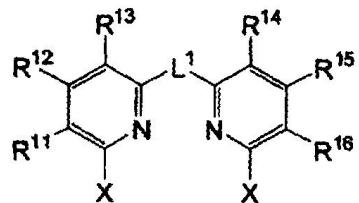
[식 중,

각각의 R¹⁹ 및 R²⁰ 은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R¹⁹ 및 R²⁰ 중 하나 이상은 전자 끌게 치환기를 나타내고,

R^B 는 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,

상기 전자 끌게 치환기는 0 초과의 Hammett σₘ 상수 및 0 초과의 Hammett σₚ 상수 중 하나 이상을 갖는 치환기를 나타냄],

[화학식 A-0]

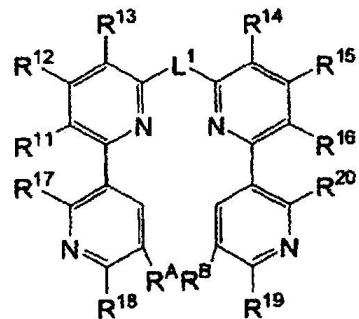


[식 중,

각각의 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 및 R¹⁶ 은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,

L¹은 -C(R²¹)(R²²)-를 나타내고, R²¹ 및 R²² 는 모두 C₁₋₃₀ 알킬로부터 각각 독립적으로 선택되는 알킬기이거나; 모두 C₆₋₃₀ 아릴로부터 각각 독립적으로 선택되는 아릴기이거나; 모두 C₁₋₃₀ 헤테로아릴로부터 각각 독립적으로 선택되는 헤�테로아릴기이거나; 또는 R²¹ 및 R²² 은 서로 조합되어 시클로헥산 고리 또는 시클로펜탄 고리를 형성하고, X 는 할로겐 원자를 나타냄],

[화학식 C-0]



[식 중,

각각의 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R^A 및 R^B 는 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,

각각의 R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ 및 R²⁰ 은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R¹⁷ 및 R¹⁸ 중 하나 이상이 전

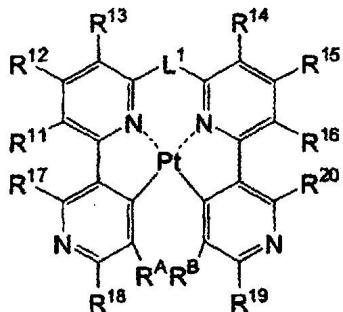
자 끌게 치환기를 나타내고, R^{19} 및 R^{20} 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고,

L^1 은 $-C(R^{21})(R^{22})-$ 를 나타내고, R^{21} 및 R^{22} 는 모두 C_{1-30} 알킬로부터 각각 독립적으로 선택되는 알킬기이거나; 모두 C_{6-30} 아릴로부터 각각 독립적으로 선택되는 아릴기이거나; 모두 C_{1-30} 헤테로아릴로부터 각각 독립적으로 선택되는 헤�테로아릴기이거나; 또는 R^{21} 및 R^{22} 은 서로 조합되어 시클로헥산 고리 또는 시클로펜탄 고리를 형성하고, 상기 전자 끌게 치환기는 0 초과의 Hammett σ_m 상수 및 0 초과의 Hammett σ_p 상수 중 하나 이상을 갖는 치환기를 나타냄].

청구항 2

하기 화학식 1로 나타내어지는 백금 착물:

[화학식 1]



[식 중,

각각의 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^A 및 R^B 는 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,

각각의 R^{17} , R^{18} , R^{19} 및 R^{20} 은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R^{17} 및 R^{18} 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고, R^{19} 및 R^{20} 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고,

L^1 은 $-C(R^{21})(R^{22})-$ 를 나타내고, R^{21} 및 R^{22} 는 모두 C_{1-30} 알킬로부터 각각 독립적으로 선택되는 알킬기이거나; 모두 C_{6-30} 아릴로부터 각각 독립적으로 선택되는 아릴기이거나; 모두 C_{1-30} 헤테로아릴로부터 각각 독립적으로 선택되는 헤�테로아릴기이거나; 또는 R^{21} 및 R^{22} 은 서로 조합되어 시클로헥산 고리 또는 시클로펜탄 고리를 형성하고, 상기 전자 끌게 치환기는 0 초과의 Hammett σ_m 상수 및 Hammett σ_p 상수 중 하나 이상을 갖는 치환기를 나타냄].

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 따른 방법에 의해 수득되는 백금 착물.

청구항 5

하기를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자:

한 쌍의 전극; 및

상기 한 쌍의 전극 사이의 유기층, 이는 제 2 항에 따른 백금 착물을 함유함.

청구항 6

하기를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자:

한 쌍의 전극; 및

상기 한 쌍의 전극 사이의 유기층, 이는 제 2 항에 따른 백금착물을 함유하는 발광층을 포함하고 있음.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 재료로서 유용한 백금 착물 화합물 및 상기 백금 착물 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자(이하, "EL 소자"라고도 칭함)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 전계 발광 소자는 저전압 구동으로 고휘도 방출을 제공하므로, 최근 그에 관한 연구 및 개발이 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로, 유기 EL 소자는 발광층을 포함하고 있는 유기층 및 한 쌍의 전극(이 사이에 상기 유기층이 끼워짐)을 갖는다. 캐소드로부터 주입된 전자와 애노드로부터 주입된 정공이 발광층에서 재결합되고, 이에 따라 형성되는 여기 에너지가 광 방출에 이용된다.

[0003] 인광 재료를 이용함으로써 그러한 소자의 효율을 상승시키고자 하는 시도도 이루어지고 있다. 인광 재료로서 이리듐 착물 및 백금 착물이 알려져 있다(JP-A-2005-220136).

[0004] 네자리 배위자를 갖는 백금 착물을 이용하면 발광 효율 및 내구성이 개선된 유기 EL 소자가 얻어진다 것이 보고되어 있다(국제 특허 공보 04-108857). 이러한 백금 착물 중, 피리딜피리딘 골격을 갖는 착물이 페닐피리딘 골격을 갖는 착물에 비해 발광 파장의 단파화가 가능하고, 이에 따라 밝은 청색 내지 청색 발광 재료로서 유망하다. 그러나, 착물화 부산물의 생성을 제어하기가 어렵기 때문에, 이들의 실용적 제조 방법의 확립이 필요하다.

[0005] 또한, 피리딜피리딘 골격을 갖는 청색 발광 재료 및 이를 이용한 유기 EL 소자가 보고되어 있지만(JP-A-2007-19462), 특히 고휘도 소자로서의 이용에 있어서, 고효율 및 내구성을 모두 만족시키는 소자의 개발에는 이르지 못했다. 유기 EL 소자를 조명 기기에 적용할 것을 고려하는 경우, 고휘도 소자가 필요하다. 따라서, 이를 그려한 고휘도 소자에 이용하는 경우, 내구성이 뛰어난 청색 발광 재료의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 착물화 단계에서 수율을 향상시키는 것이 가능한 특정 구조를 갖는 피리딜피리딘 백금 착물의 제조 방법; 그 제조 방법에 의해 제조되는 백금 착물; 특정 구조를 갖는 피리딜피리딘 백금 착물; 및 고휘도 소자로서 이용시 내구성이 뛰어난 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

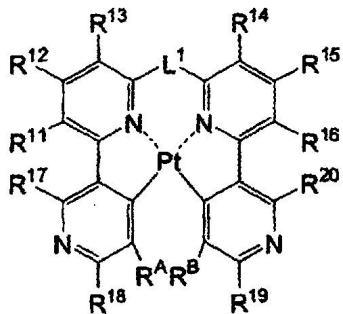
[0007] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 연구한 결과, 피리딜피리딘 리간드와 백금(II) 염의 착물화 단계에 있어서, 수율이 나쁜 원인이 백금에 대한 피리딘 고리 질소 원자의 배위에 기인한 것이라고 생각했다. 그 결과, 피리딘 고리의 질소 원자에 대해 α -위치에 전자 끌개 치환기를 도입함으로써, 백금에 대한 질소 원자의 배위를 제어함으로써(질소 원자 상의 전자 밀도 및 입체 반발을 저하시키는 효과), 피리딜피리딘 착물을 고수율로 합성할 수 있다는 것을 알아내었다. 또한, 생성된 피리딜피리딘 착물이, 유기 EL 소자를 고휘도로 사용할 때, 공지된 청색-발광 재료보다 내구성을 향상시킨다는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 하기의 수단에 의해 달성되었다.

[0008] (1) 하기를 포함하는, 하기 화학식 1로 나타내어지는 백금 착물의 제조 방법:

[0009] 하기 화학식 B-2로 나타내어지는 화합물 및 하기 화학식 B-2'로 나타내어지는 화합물을 하기 화학식 A-0으로 나타내어지는 화합물과 반응시켜, 하기 화학식 C-0으로 나타내어지는 화합물을 수득함; 및

[0010] 하기 화학식 C-0 으로 나타내어지는 화합물을 백금 염과 반응시킴:

[화학식 1]



[0012]

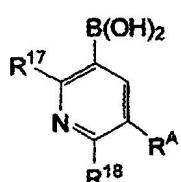
[식 중,

[0014] 각각의 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^A 및 R^B 는 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,

[0015] 각각의 R^{17} , R^{18} , R^{19} 및 R^{20} 은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R^{17} 및 R^{18} 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고, R^{19} 및 R^{20} 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고,

[0016] L^1 은 단일 결합 또는 2가 연결기를 나타냄],

[화학식 B-2]



[0018]

[식 중,

[0020] 각각의 R^{17} 및 R^{18} 은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R^{17} 및 R^{18} 중 하나 이상은 전자 끌게 치환기를 나타내고,

[0021] R^A 는 수소 원자 또는 치환기를 나타냄],

[화학식 B-2']



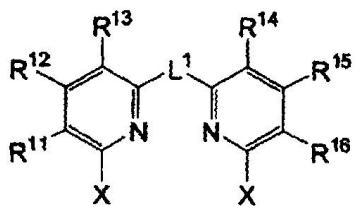
[0023]

[식 중,

[0025] 각각의 R^{19} 및 R^{20} 은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R^{19} 및 R^{20} 중 하나 이상은 전자 끌게 치환기를 나타내고,

[0026] R^B 는 수소 원자 또는 치환기를 나타냄],

[0027] [화학식 A-0]



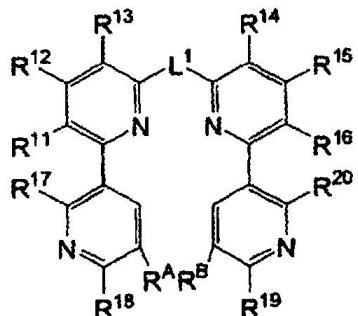
[0028]

[0029] [식 중,

[0030] 각각의 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 및 R¹⁶은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,[0031] L¹은 단일 결합 또는 2가 연결기를 나타내고,

[0032] X는 할로겐 원자를 나타냄],

[0033] [화학식 C-0]



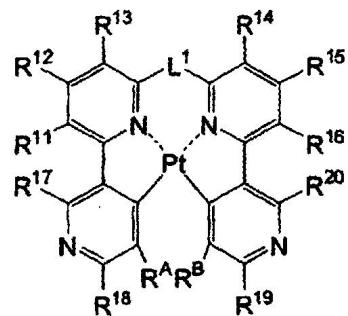
[0034]

[0035] [식 중,

[0036] 각각의 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R^A 및 R^B는 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,[0037] 각각의 R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ 및 R²⁰은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R¹⁷ 및 R¹⁸ 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고, R¹⁹ 및 R²⁰ 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고,[0038] L¹은 단일 결합 또는 2가 연결기를 나타냄].

[0039] (2) 하기 화학식 1로 나타내어지는 백금 촉물:

[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] [식 중,

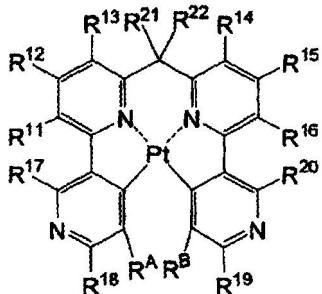
[0043] 각각의 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R^A 및 R^B는 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고,

[0044] 각각의 R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ 및 R²⁰은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, 단, R¹⁷ 및 R¹⁸ 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고, R¹⁹ 및 R²⁰ 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고,

[0045] L¹은 단일 결합 또는 2가 연결기를 나타냄].

[0046] (3) 상기 (2)에 있어서, 화학식 1 이 하기 화학식 2로 나타내어지는 백금 착물:

[화학식 2]



[0048]

[식 중,

[0050] 각각의 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R^A 및 R^B는 화학식 1에서 정의된 바와 동일한 의미를 갖고,

[0051] 각각의 R²¹ 및 R²²는 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타냄].

[0052] (4) 상기 (1)에 기술된 방법에 의해 수득되는 백금 착물.

[0053] (5) 하기를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자:

[0054] 한 쌍의 전극; 및

[0055] 상기 한 쌍의 전극 사이의 하나 이상의 유기층, 이는 상기 (2), (3) 및 (4)에 기술된 백금 착물 1종 이상을 함유함.

[0056] (6) 하기를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자:

[0057] 한 쌍의 전극; 및

[0058] 상기 한 쌍의 전극 사이의 하나 이상의 유기층, 이는 상기 (2), (3) 및 (4)에 기술된 백금 착물 1종 이상을 함유하는 발광층을 포함하고 있음.

효과

[0059] 본 발명에 따르면, 화학식 1 및 2로 나타내어지는 각각의 백금 착물을 고수율로 제조할 수 있다. 또한, 이를 백금 착물을 유기층에 혼입시킴으로써, 고휘도 소자에 사용시 뛰어난 내구성을 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0060] 본 명세서에서는, 치환기군 B가 다음과 같이 정의된다.

(치환기군 B)

[0062] 치환기군 B는 알킬기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₀ 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸 및 시클로헥실), 알케닐기 (바람직하게는 C₂₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₂₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₂₋₁₀ 알케닐기, 예컨대 비닐, 알릴, 2-부테닐 및 3-펜테닐), 알키닐기 (바람직하게는 C₂₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₂₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₂₋₁₀ 알키닐기 예컨대 프로파르길 및 3-펜티닐), 아릴기 (바람직하게는 C₆₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₆₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₆₋₁₂

아릴기 예컨대 폐닐, p-메틸페닐, 나프틸 및 안트라닐), 아미노기 (바람직하게는 C₀₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₀₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₀₋₁₀ 아미노기 예컨대 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디벤질아미노, 디페닐아미노 및 디톨릴아미노), 알콕시기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₀ 알콕시기 예컨대 메톡시, 에톡시, 부톡시 및 2-에틸헥실옥시), 아릴옥시기 (바람직하게는 C₆₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₆₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₆₋₁₂ 아릴옥시기 예컨대 폐닐옥시, 1-나프틸옥시 및 2-나프틸옥시), 헤테로시클릭 옥시기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₂ 헤테로시클릭 옥시기 예컨대 피리딜옥시, 피라질옥시, 피리미딜옥시 및 퀴놀릴옥시),

[0063]

아실기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₂ 아실기, 예컨대 아세틸, 벤조일, 포르밀 및 피발로일), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 C₂₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₂₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₂₋₁₂ 알콕시카르보닐기 예컨대 메톡시카르보닐 및 에톡시카르보닐), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 C₇₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₇₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₇₋₁₂ 아릴옥시카르보닐기 예컨대 폐닐옥시카르보닐), 아실옥시기 (바람직하게는 C₂₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₂₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₂₋₁₀ 아실옥시기 예컨대 아세톡시 및 벤조일옥시), 아실아미노기 (바람직하게는 C₂₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₂₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₂₋₁₀ 아실아미노기 예컨대 아세틸아미노 및 벤조일아미노), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 C₂₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₂₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₂₋₁₂ 알콕시카르보닐아미노기 예컨대 메톡시카르보닐아미노), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 C₇₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₇₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₇₋₁₂ 아릴옥시카르보닐아미노기 예컨대 폐닐옥시카르보닐아미노), 술포닐아미노기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₂ 술포닐아미노기 예컨대 메탄술포닐아미노 및 벤zen술포닐아미노), 술파모일기 (바람직하게는 C₀₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₀₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₀₋₁₂ 술파모일기 예컨대 술파모일, 메틸술파모일, 디메틸술파모일 및 폐닐술파모일), 카르바모일기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₂ 카르바모일기 예컨대 카르바모일, 메틸카르바모일, 디에틸카르바모일 및 폐닐카르바모일), 알킬티오기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₂ 알킬티오기 예컨대 메틸티오 및 에틸티오), 아릴티오기 (바람직하게는 C₆₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₆₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₆₋₁₂ 아릴티오기 예컨대 폐닐티오), 헤테로시클릭 티오기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₂ 헤�테로시클릭 티오기 예컨대 피리딜티오, 2-벤즈이미다졸릴티오, 2-벤즈옥사졸릴티오 및 2-벤즈티아졸릴티오), 술포닐기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₂ 술포닐기 예컨대 메실 및 토실),

[0064]

술피닐기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₂ 술피닐기 예컨대 메탄술피닐 및 벤젠술피닐), 우레이도기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₂ 우레이도기 예컨대 우레이도, 메틸우레이도 및 폐닐우레이도), 인산 아미드기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₂₀, 특히 바람직하게는 C₁₋₁₂ 인산 아미드기 예컨대 디에틸인산 아미드 및 폐닐인산 아미드), 히드록시기, 메르캅토기, 할로겐 원자 (예컨대 불소, 염소, 브롬 및 요오드), 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술파노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로시클릭 (헤테로아릴)기 (바람직하게는 C₁₋₃₀, 더욱 바람직하게는 C₁₋₁₂ 헤�테로시클릭기이고, 헤�테로 원자로서 예를 들어, 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자를 가지며, 구체예로는 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 티에닐, 피페리딜, 모르폴리노, 벤족사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴, 카르바졸릴 및 아제피닐을 포함함), 실릴기 (바람직하게는 C₃₋₄₀, 더욱 바람직하게는 C₃₋₃₀, 특히 바람직하게는 C₃₋₂₄ 실릴기 예컨대 트리메틸실릴 및 트리페닐실릴) 및 실릴옥시기 (바람직하게는 C₃₋₄₀, 더욱 바람직하게는 C₃₋₃₀, 특히 바람직하게는 C₃₋₂₄ 실릴기 예컨대 트리메틸실릴옥시 및 트리페닐실릴옥시)를 포함한다. 이들 치환기는 추가로 치환될 수 있다.

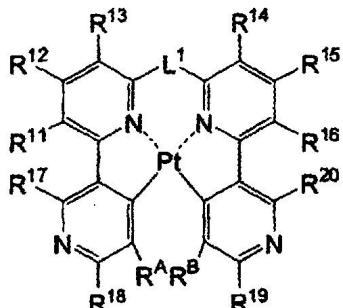
화학식 1로 나타내어지며, 네자리 배위자를 갖는 백금 착물을 이하 기술할 것이다.

[0065]

화학식 1 및 2의 설명에 있어서의 수소 원자는 동소체 (중수소 원자)를 포함하며, 치환기를 구성하는 원자 또

한 그 동소체를 포함하고 있다.

[0067]



[0068]

[0069] 화학식 1에서, 각각의 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 각각의 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 치환기군 B에 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다. R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 가능한 경우 함께 커플링되어 고리를 형성할 수 있다.

[0070]

각각의 R^{11} 및 R^{16} 은 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 알킬티오기, 술포닐기, 히드록시기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기 또는 헤테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 할로겐 원자, 시아노기 또는 헤�테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, t-부틸기, 트리플루오로메틸기, 폐닐기, 불소 원자, 시아노기 또는 피리딜기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 메틸기 또는 불소 원자, 특히 바람직하게는 수소 원자를 나타낸다.

[0071]

각각의 R^{13} 및 R^{14} 는 바람직하게는 R^{11} 및 R^{16} 의 바람직한 범위와 동일한 의미를 갖는다.

[0072]

각각의 R^{12} 및 R^{15} 는 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 할로겐 원자, 시아노기 또는 헤�테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로겐 원자 또는 헤�테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아미노기, 알콕시기, 할로겐 원자 또는 헤�테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, t-부틸기, 디알킬아미노기, 디페닐아미노기, 메톡시기, 폐녹시기, 불소 원자, 이미다졸릴기, 피롤릴기 또는 카르바졸릴기, 특히 바람직하게는 수소 원자, 메틸기 불소 원자, 메톡시기 또는 폐녹시기, 가장 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0073]

각각의 R^{17} , R^{18} , R^{19} 및 R^{20} 은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 각각의 R^{17} , R^{18} , R^{19} 및 R^{20} 으로 나타내어지는 치환기는 치환기군 B에서와 동일한 의미를 가지나, 단, R^{17} 및 R^{18} 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타내고, R^{19} 및 R^{20} 중 하나 이상이 전자 끌게 치환기를 나타낸다.

[0074]

바람직한 양태는 각각의 R^{17} 및 R^{20} 이 전자 끌게 치환기를 나타내는 양태, 각각의 R^{18} 및 R^{19} 가 전자 끌게 치환기를 나타내는 양태, 각각의 R^{17} , R^{18} , R^{19} 및 R^{20} 이 전자 끌게 치환기를 나타내는 양태를 포함한다. 더욱 바람직한 양태는 R^{17} , R^{18} , R^{19} 및 R^{20} 이 전자 끌게 치환기를 나타내는 양태를 포함한다. 이를 복수의 치환기는 동일 또는 상이할 수 있다.

[0075]

본원에서 사용되는 용어 "전자 끌게 치환기"는 0 초과의 Hammett σ_m 상수 또는 Hammett σ_p 상수를 갖는 치환기를 의미한다. 본 명세서에서는, 0 초과의 Hammett σ_m 상수 및 0 초과의 Hammett σ_p 상수 중 하나 이상을 갖는 치환기가 전자 끌는 기로서 정의된다. Hammett σ 상수의 정의 및 값은 문헌 (예를 들어, Chem. Rev., 91, 165-195(1991))에 보고되어 있다.

[0076]

각각의 R^{17} , R^{18} , R^{19} 및 R^{20} 의 예는 수소 원자, 할로겐 원자, 불소-치환된 폐닐기, 불소-치환된 알콕시기, 폐플루오로알킬기, 시아노기, 니트로기, 아릴옥시기, 알킬기, 아릴기, 실릴기, 트리알킬실릴기 및 트리아릴실릴기를 포함한다.

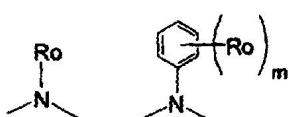
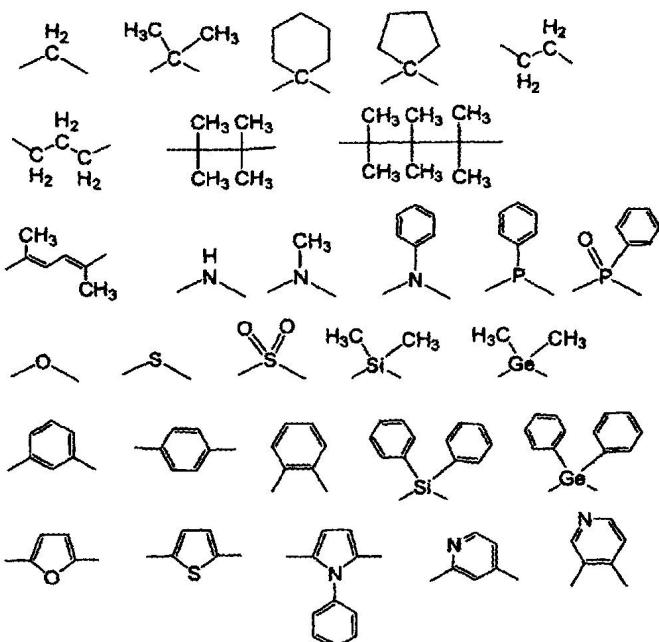
[0077] 각각의 R^{17} , R^{18} , R^{19} 및 R^{20} 은 바람직하게는 수소 원자, 할로겐 원자, 불소-치환된 페닐기, 불소-치환된 알콕시기, 퍼플루오로알킬기, 시아노기, 니트로기 또는 아릴옥시기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 불소 원자, 불소-치환된 페닐기, 트리플루오로메톡시기, 트리플루오로메틸기, 시아노기 또는 페녹시기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 불소 원자, 퍼플루오로페닐기, 트리플루오로메틸기, 시아노기, 또는 전자 끌게 치환기로 치환된 페녹시기, 특히 바람직하게는 수소 원자, 불소 원자, 또는 전자 끌게 치환기로 치환된 페녹시기, 가장 바람직하게는 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다.

[0078] 전자 끌게 치환기로 치환된 페녹시기는 바람직하게는, 전자 끌게 치환기로서, 불소 원자, 트리플루오로메틸기 또는 시아노기로 치환된 페녹시기, 더욱 바람직하게는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 페녹시기이다. 전자 끌게 치환기의 수는 바람직하게는 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1 내지 3, 가장 바람직하게는 1 또는 2이다.

[0079] 각각의 R^A 및 R^B 는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^A 및 R^B 는 서로 연결될 수 있다.

[0080] 각각의 R^A 및 R^B 는 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 암모니아기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 알킬티오기, 술포닐기, 헤드록시기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기 또는 헤테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 할로겐 원자, 또는 시아노기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 아릴기, 할로겐 원자, 또는 시아노기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 시아노기, 특히 바람직하게는 수소 원자, 트리플루오로메틸기, 불소 원자, 또는 시아노기, 가장 바람직하게는 수소 원자를 나타낸다.

[0081] L^1 은 단일 결합 또는 2가 연결기를 나타낸다. 2가 연결기는 특별히 한정되지는 않지만, 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 규소 원자로 이루어지는 연결기가 바람직하다. 하기는 2가 연결기의 특정 예인데, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.



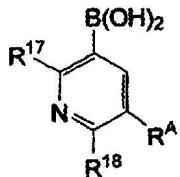
[0082] 상기 화학식에서, R_o 는 치환기군 B로부터 선택되는 치환기, 바람직하게는 알킬기, 더욱 바람직하게는 C_{1-6} 알킬기를 나타내고; m 은 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 4, 더욱 바람직하게는 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0084] L^1 은 바람직하게는 디알킬메틸렌기, 디아릴메틸렌기 또는 디헵테로아릴메틸렌기, 더욱 바람직하게는 디메틸메틸렌기, 메틸페닐메틸렌기 또는 디페닐메틸렌기, 더욱 바람직하게는 디메틸메틸렌기를 나타낸다.

[0085] 이들 연결기는 수소 원자로 치환될 수 있다. 이 경우 치환기의 예는 치환기군 B 의 치환기에 해당된다. 연결기가 둘 이상의 치환기를 갖는 경우, 치환기가 서로 커플링되어 고리를 형성할 수 있다.

[0086] 화학식 B-2 및 B-2' 가 이하 설명될 것이다.

[0087] [화학식 B-2]



[0088],

[0089] [화학식 B-2']

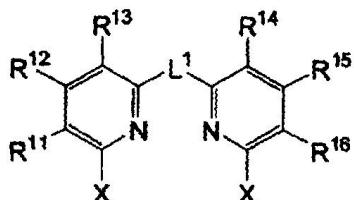


[0090]

[0091] 화학식 B-2 및 B-2' 에서 R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R^A 및 R^B 는 화학식 1 에 정의된 바와 동일한 의미를 가지며, 이들의 바람직한 범위는 또한 화학식 1 에서의 그것과 동일하다.

[0092] 화학식 A-0 이 이하 설명될 것이다.

[0093] [화학식 A-0]

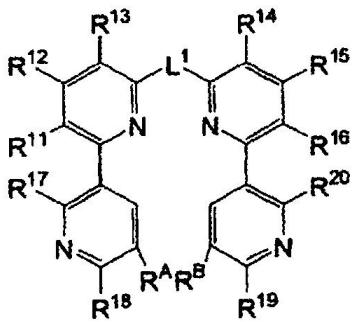


[0094]

[0095] 화학식 A-0 에서 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ 및 L¹ 은 화학식 1 에 정의된 바와 동일한 의미를 가지며, 이들의 바람직한 범위는 또한 화학식 1 에서의 그것과 동일하다. X 는 수소 원자를 나타낸다. 할로겐 원자는 바람직하게는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자, 더욱 바람직하게는 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자, 더욱 바람직하게는 염소 원자 또는 브롬 원자이다.

[0096] 화학식 C-0 이 이하 설명될 것이다.

[0097] [화학식 C-0]



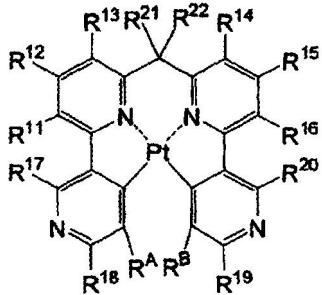
[0098]

[0099] 화학식 C-0에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^A , R^B 및 L^1 은 화학식 1에 정의된 바와 동일한 의미를 가지며, 이들의 바람직한 범위는 또한 화학식 1에서의 그것과 동일하다.

[0100] 화학식 1로 나타내어지는 백금 착물은 바람직하게는 화학식 2로 나타내어지는 착물이다.

[0101]

[화학식 2]



[0102]

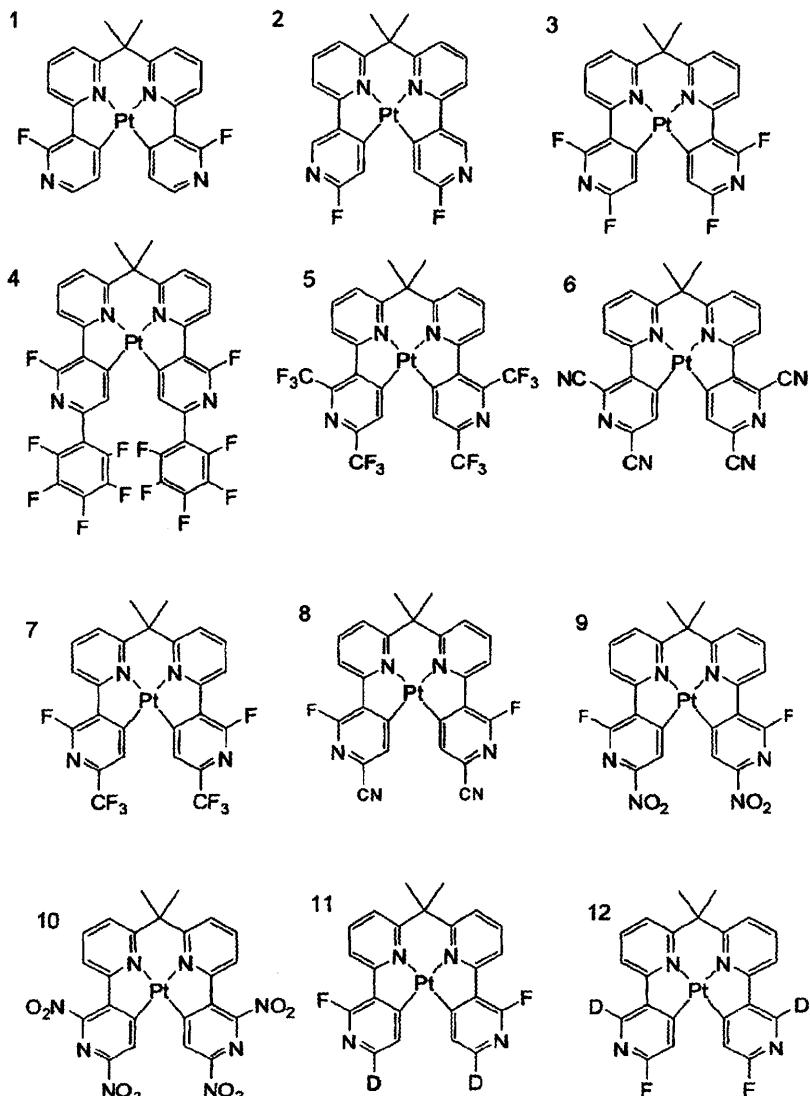
[0103] 화학식 2에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^A 및 R^B 는 화학식 1에서 정의된 바와 동일한 의미를 갖고, 이들의 바람직한 범위는 또한 화학식 1에서의 그것과 동일하다. 각각의 R^{21} 및 R^{22} 는 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 각각의 R^{21} 및 R^{22} 로 나타내어지는 치환기는 치환기군 B에서와 동일한 의미를 갖는다. 대안적으로는, R^{21} 및 R^{22} 가 서로 조합되어, 시클릭 구조, 예컨대 시클로헥산 고리 또는 시클로펜tan 고리를 형성할 수 있다.

[0104] 각각의 R^{21} 및 R^{22} 는 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 할로겐 원자 또는 헤테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 페닐기, 불소 원자 또는 피리딜기, 더욱 바람직하게는 메틸기, 페닐기 또는 불소 원자, 가장 바람직하게는 메틸기 또는 페닐기이다.

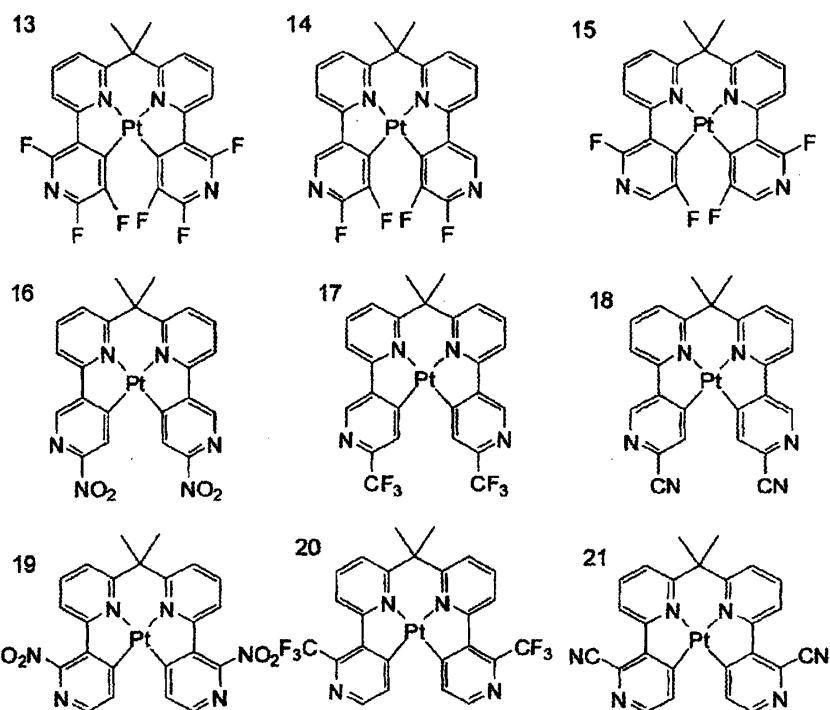
[0105] 화학식 1 또는 2로 나타내어지는 백금 착물은, 잔기가 중합체 사슬에 연결된 저분자량 화합물, 올리고머 화합물, 고분자량 화합물 (질량 평균 분자 중량이 바람직하게는 1000 내지 5000000, 더욱 바람직하게는 5000 내지 2000000, 더욱 바람직하게는 10000 내지 1000000 임), 또는 본 발명의 백금 착물의 구조를 주 사슬 내에 갖는 고분자량 화합물 (질량 평균 분자 중량이 바람직하게는 1000 내지 5000000, 더욱 바람직하게는 5000 내지 2000000, 더욱 바람직하게는 10000 내지 1000000 임) 일 수 있다. 이것이 고분자량 화합물인 경우, 이는 동종중합체, 또는 다른 중합체와의 공중합체일 수 있다. 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다. 공중합체는 그 중합체 내에 빛광 관능기를 갖는 화합물 및/또는 전하 수송 기능을 갖는 화합물을 가질 수 있다.

[0106]

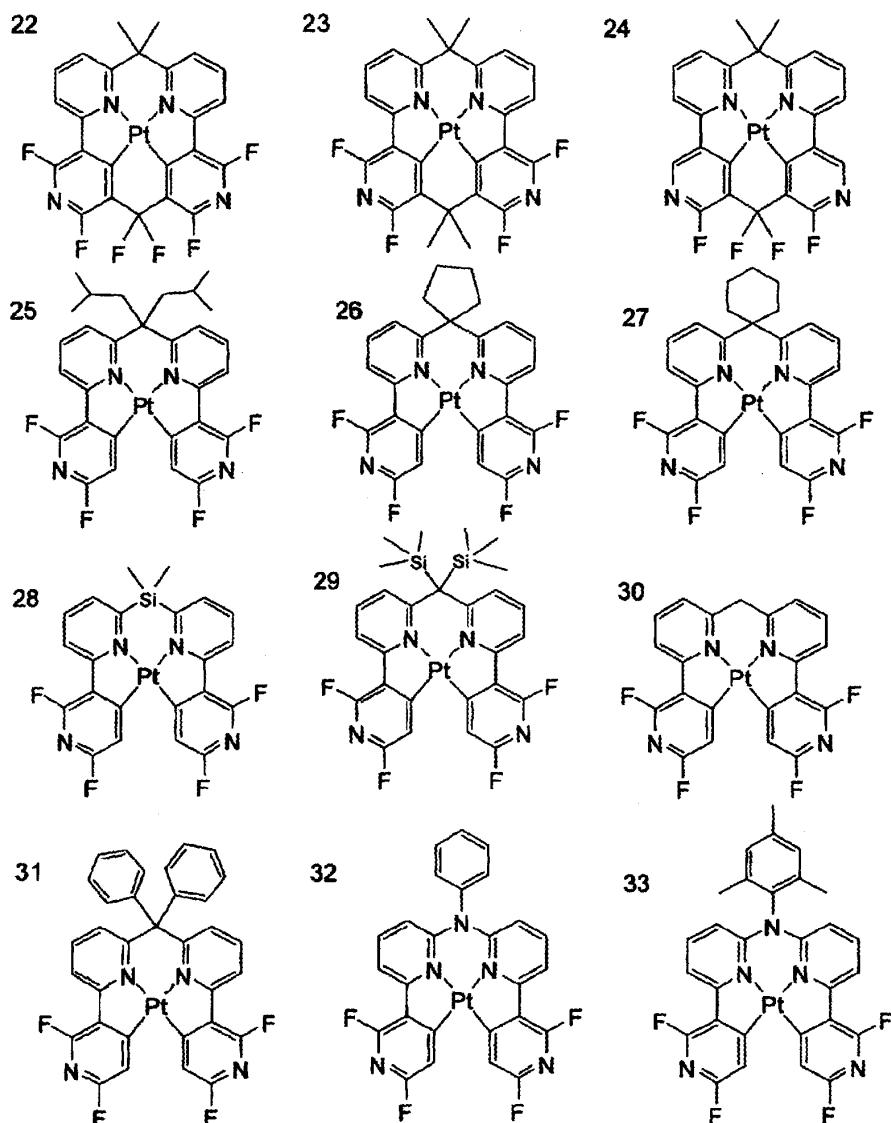
하기는 화학식 1 로 나타내어지는 본 발명의 착물의 특정예인데, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.



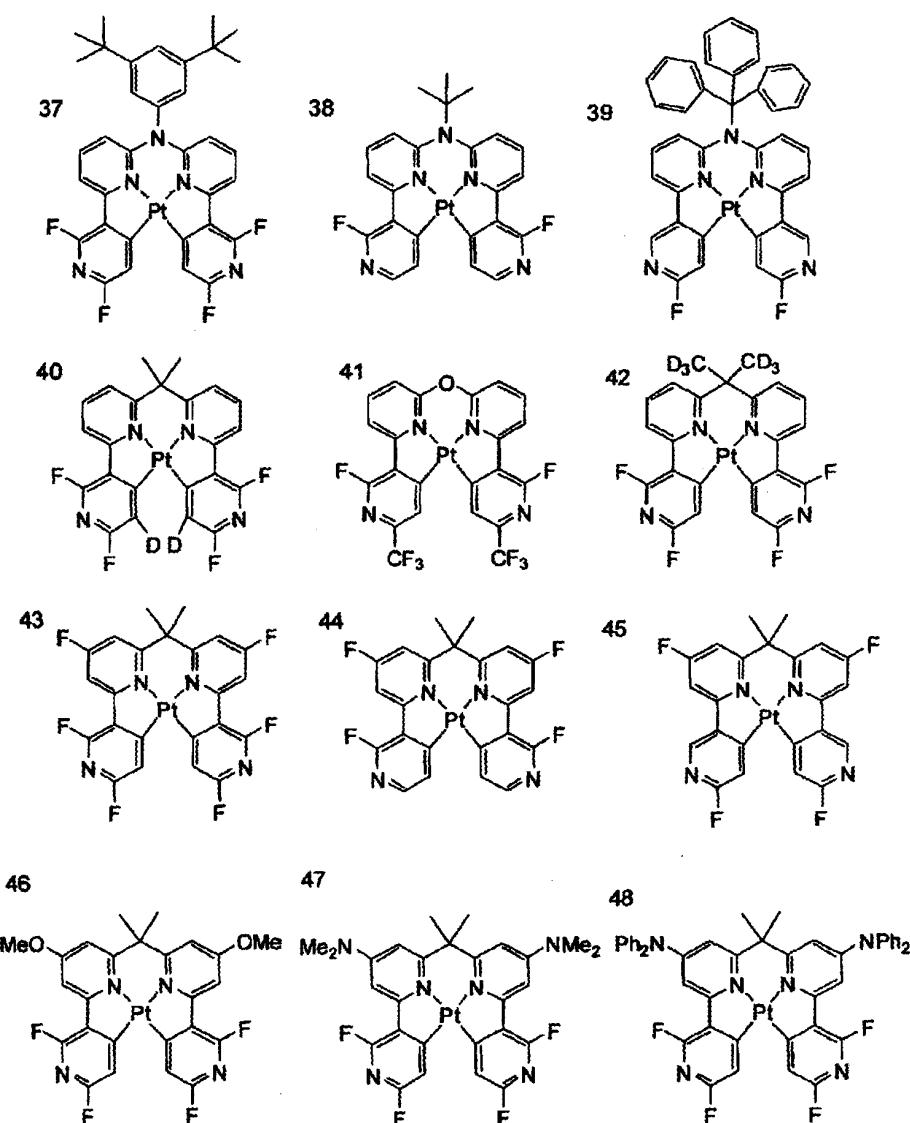
[0107]



[0108]

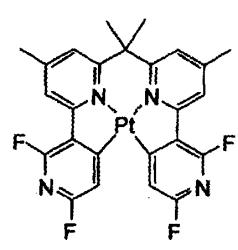


[0109]

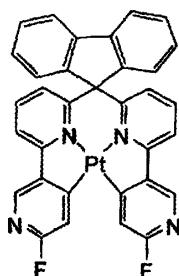


[0110]

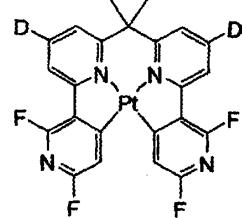
49



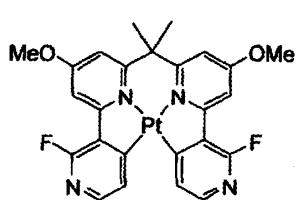
50



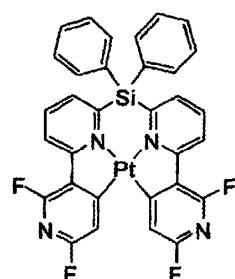
51



52

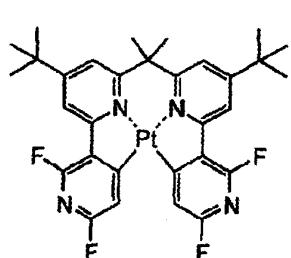


53

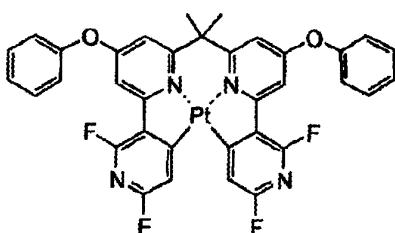


[0111]

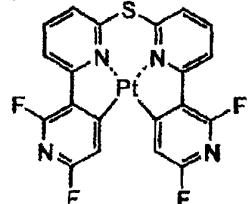
54



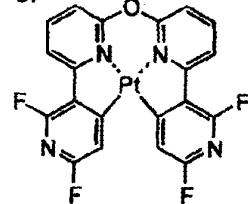
55



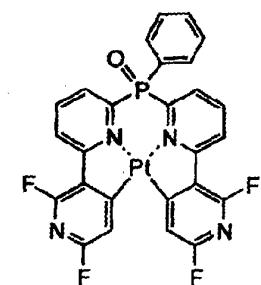
56



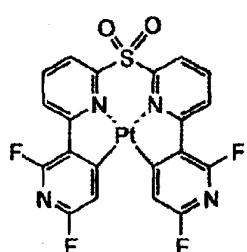
57



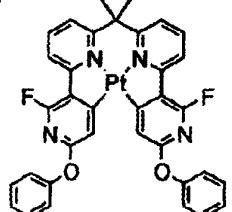
58



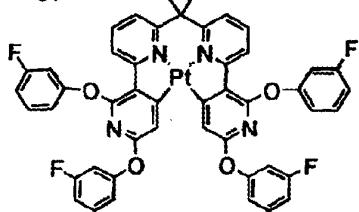
59



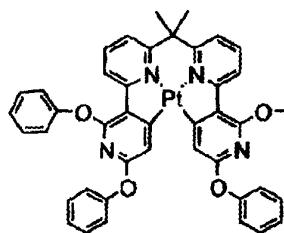
60



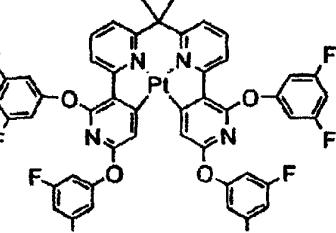
61

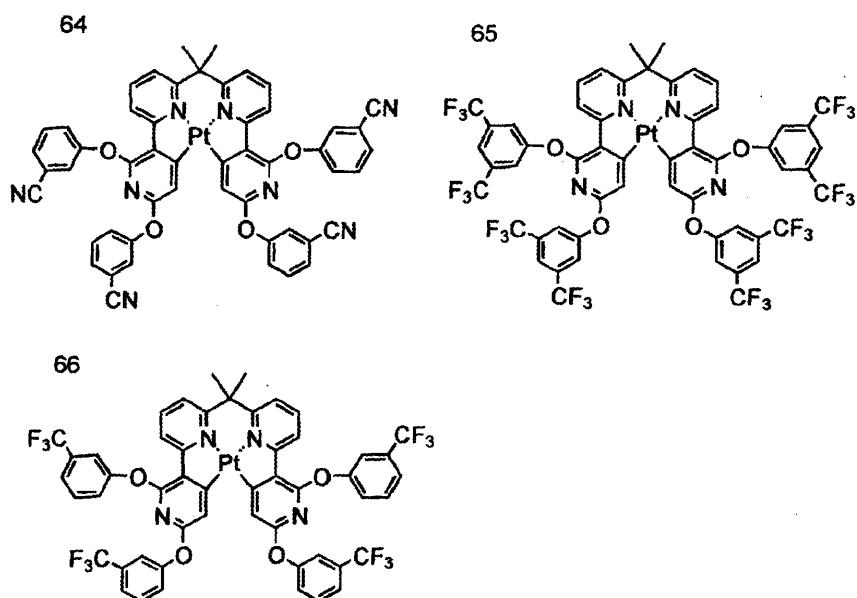


62

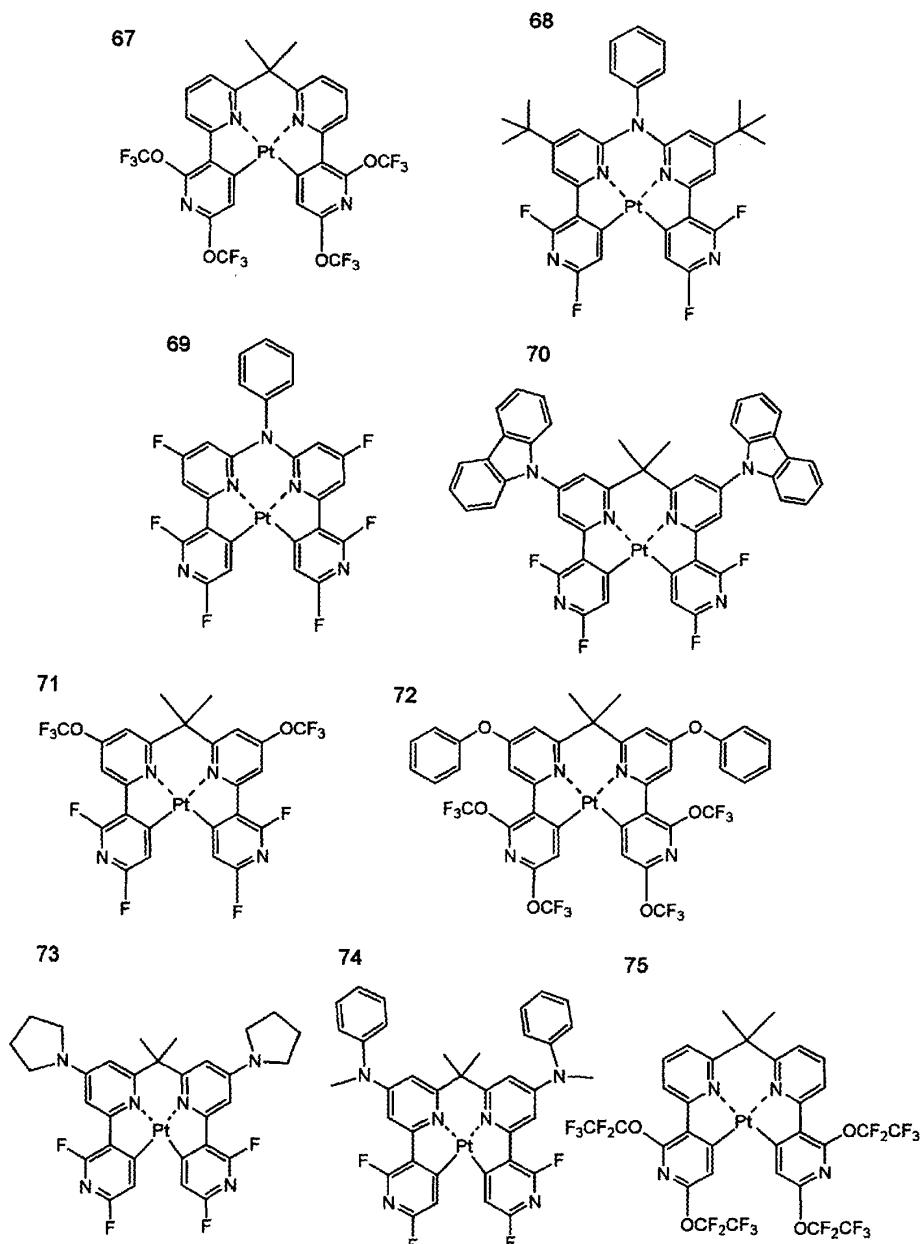


63

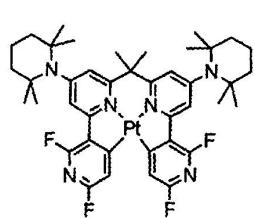




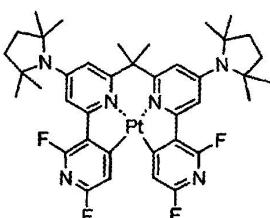
[0113]



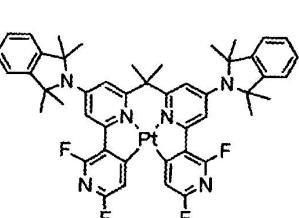
76



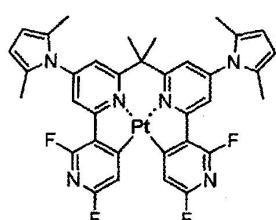
77



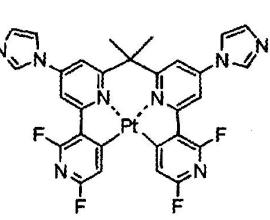
78



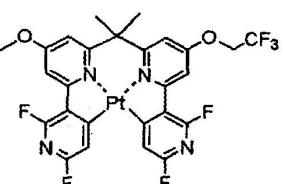
79



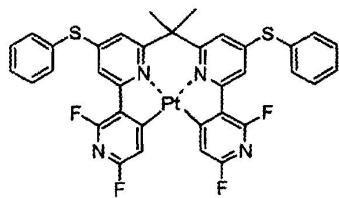
80



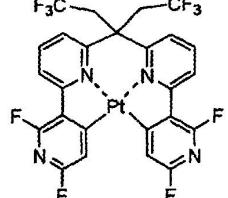
81



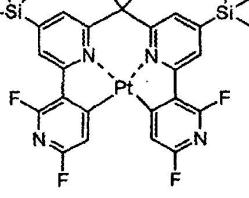
82



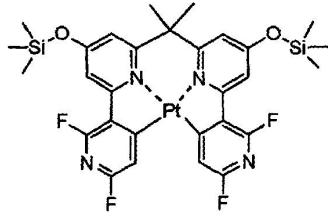
83



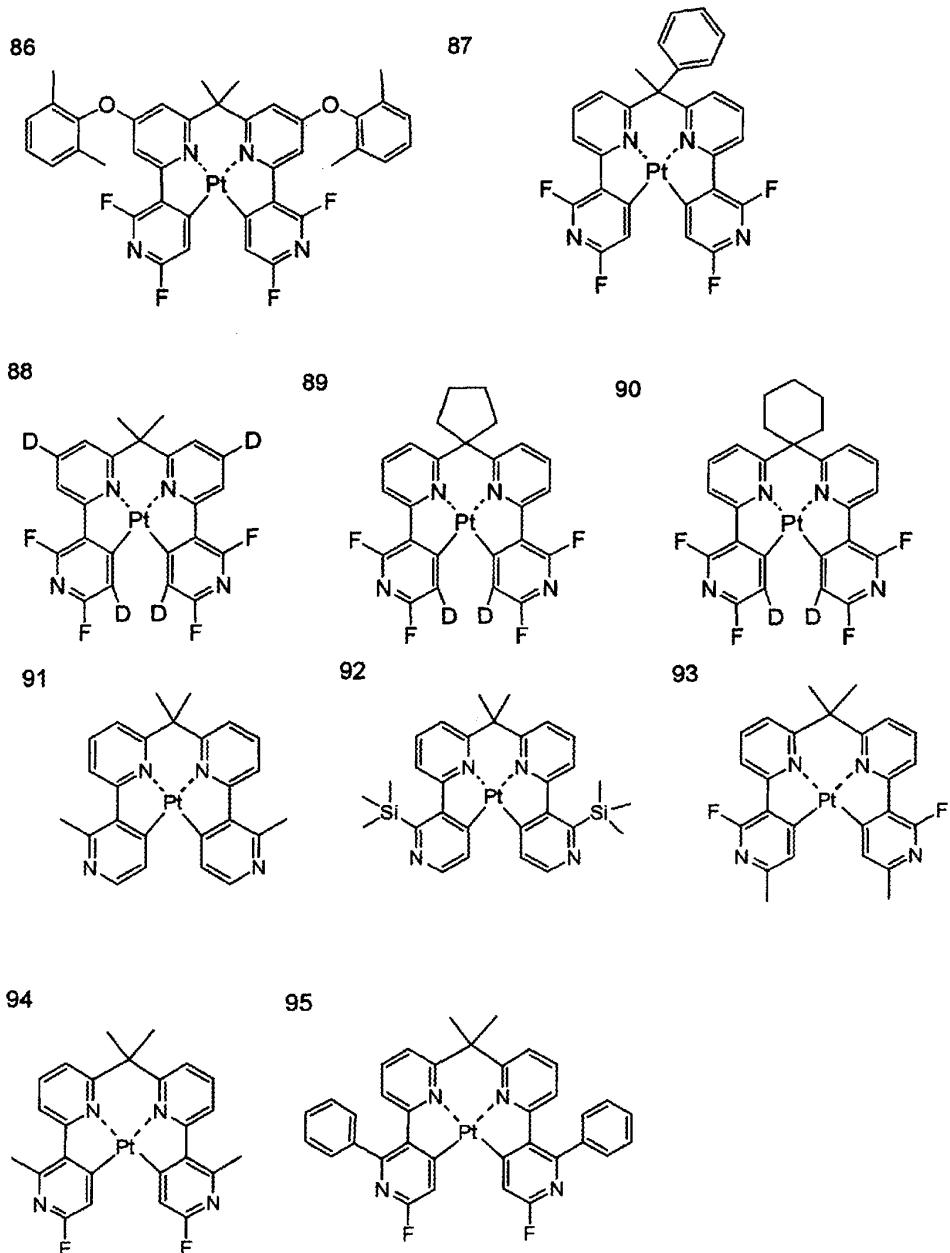
84



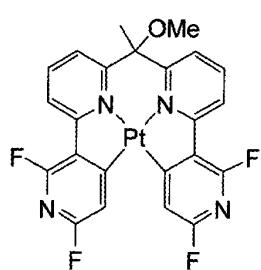
85



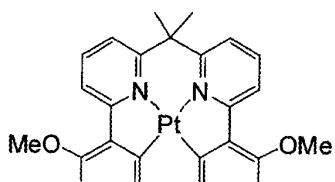
[0115]



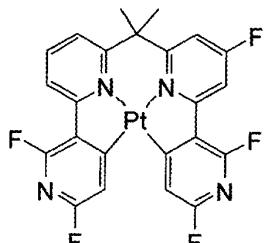
96



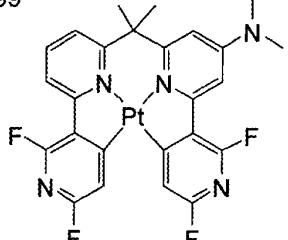
97



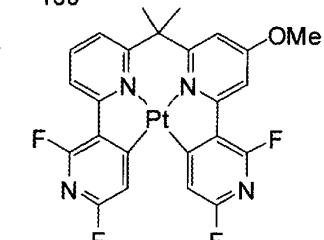
98



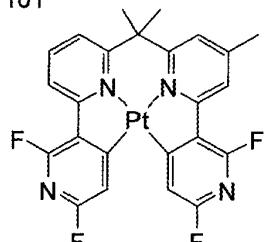
99



100



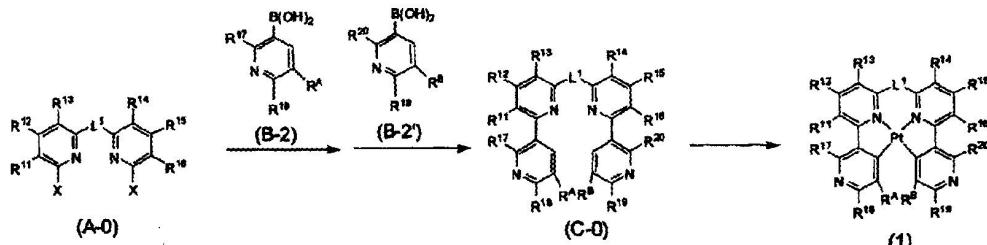
101



[0117]

본 발명의 제조 방법을 이하 설명할 것이다.

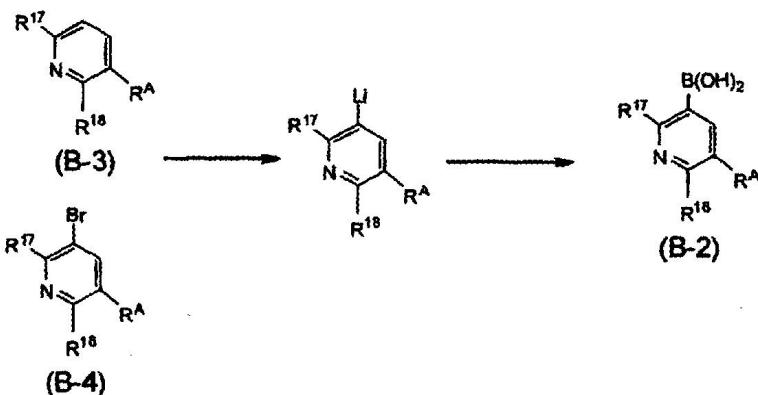
화학식 1로 나타내어지는 백금 착물의 제조 방법은, 피리딘 고리의 특정 위치 (피리딘의 질소 원자에 대해 a-위치)에 치환기를 갖는 화학식 B-2 및 B-2'로 나타내어지는 각각의 화합물을 화학식 A-0으로 나타내어지는 화합물과 반응시켜, 하기 화학식 C-0으로 나타내어지는 화합물을 수득하고; 하기 화학식 C-0으로 나타내어지는 화합물을 백금 염과 반응시키는 것을 포함한다.



[0120]

상기 반응식에서, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R^A, R^B 및 L¹은 화학식 1에서와 동일한 의미를 갖는다. X는 할로겐 원자를 나타낸다.

피리딘 고리의 특정 위치 (피리딘의 질소 원자에 대해 a-위치)에 치환기를 갖는 화합물 B-2를 리티오네이트화 생성물을 통해 화합물 B-3 또는 B-4로부터 합성할 수 있다 (Org. Lett., 6, 277(2004)에 기재). 화합물 B-2'는 유사한 방식에 의해 합성할 수 있다.



[0123]

[0124] 상기 반응식에서, R^{17} , R^{18} 및 R^A 는 화학식 1에 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다.

[0125] 하기 화학식 C-0으로 나타내어지는 화합물은, 팔라듐 촉매, 리간드 (필요한 경우) 및 염기의 존재 하에서 용매 중에서 화학식 B-2로 나타내어지는 화합물 및 화학식 B-2'로 나타내어지는 화합물을 화학식 A-0으로 나타내어지는 화합물과 반응시켜 합성할 수 있다.

[0126] 화학식 B-2로 나타내어지는 화합물 및 화학식 B-2'로 나타내어지는 화합물의 각각은 화학식 A-0으로 나타내어지는 화합물의 1몰당 1.0내지 10mol, 바람직하게는 1.0내지 6mol, 더욱 바람직하게는 1.0내지 3mol의 양으로 사용한다.

[0127] 반응은 통상 상압에서 수행하지만, 필요에 따라 가압 또는 감압 하에서 수행할 수도 있다. 반응은 공기 중에서 수행할 수 있지만, 바람직하게는 비활성 분위기, 예컨대 질소 또는 아르곤에서 수행하여 팔라듐 촉매의 탈활성화를 방지한다.

[0128] 상기 반응에서 사용할 수 있는 용매는 특별히 한정되지 않지만, 예로서 물, 방향족 탄화수소 예컨대 벤젠, 툴루엔 및 자일렌, 할로겐화 탄화수소 예컨대 디클로로에탄 및 클로로포름, 에테르 예컨대 테트라하이드로푸란, 1,2-디메톡시에탄, 1,4-디옥산 및 디에틸 에테르, 알코올 예컨대 메탄올, 에탄올 및 이소프로필 알코올 및 에스테르 예컨대 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트가 포함된다. 이중, 물, 방향족 탄화수소 및 에테르가 바람직하다. 이들 용매는 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다.

[0129] 용매는 교반이 가능한 양으로 사용하며, 그 양은 화합물 A-0의 중량을 기준으로 통상 1내지 200중량배, 바람직하게는 2내지 100중량배이다.

[0130] 상기 반응을 위하여는, 2가 팔라듐 염 또는 0-가 팔라듐 염이 팔라듐 촉매로서 이용된다. 2가 팔라듐 염의 예는 팔라듐 아세테이트 및 디클로로비스트리페닐포스핀 팔라듐을 포함하고, 0-가 팔라듐 염의 예는 테트라카이드리페닐포스핀 팔라듐 및 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐을 포함한다.

[0131] 팔라듐 염은 화합물 A-0의 1몰당 통상 0.0001내지 0.5mol, 바람직하게는 0.001내지 0.2mol, 더욱 바람직하게는 0.005내지 0.1mol의 양으로 사용된다.

[0132] 상기 반응은 필요에 따라 리간드를 첨가하여 수행할 수 있다. 리간드의 예는 포스핀 리간드 및 카르벤 리간드를 포함한다. 이중, 포스핀 리간드가 바람직하다.

[0133] 리간드는 반응에 사용되는 팔라듐 촉매의 1몰당 통상 0.5내지 20mol, 바람직하게는 1내지 10mol, 더욱 바람직하게는 1내지 5mol의 양으로 사용된다.

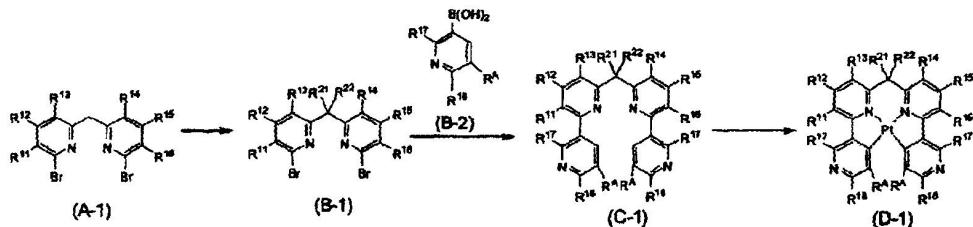
[0134] 반응에 사용되는 염기는 특별히 한정되지는 않지만, 특정 예로서 알칼리금속 히드록사이드 예컨대 리튬 히드록사이드, 나트륨 히드록사이드 및 칼륨 히드록사이드; 알칼리 토금속 히드록사이드 예컨대 칼슘 히드록사이드 및 바륨 히드록사이드, 알칼리금속 바이카르보네이트 예컨대 나트륨 바이카르보네이트 및 칼륨 바이카르보네이트; 알칼리 토금속 바이카르보네이트 예컨대 칼슘 바이카르보네이트 및 바륨 바이카르보네이트, 알칼리금속 카르보네이트 예컨대 나트륨 카르보네이트 및 칼슘 카르보네이트, 알칼리 토금속 카르보네이트 예컨대 칼슘 카르보네이트 및 바륨 카르보네이트 및 포스페이트 예컨대 나트륨 포스페이트 및 칼륨 포스페이트가 포함된다. 이중, 알칼리금속 바이카르보네이트, 알칼리금속 카르보네이트 및 포스페이트가 바람직하다.

- [0135] 염기는 화합물 A-0 의 1 몰 당 통상 0.1 내지 50 mol, 바람직하게는 1 내지 20 mol, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 mol 의 양으로 사용된다.
- [0136] 상기 반응의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 통상 0 °C 내지 용매의 비등점이다. 생성물의 분해가 일어나지 않는 경우에는, 반응을 용매의 비등점 근처 온도에서 수행하여 반응률을 향상시킨다.
- [0137] 화학식 1로 나타내어지는 백금 착물은, 용매의 존재 하에서 하기 화학식 C-0 으로 나타내어지는 화합물 (이하, "리간드" 라 칭함) 을 백금 염과 반응시킴으로써 수득할 수 있다.
- [0138] 본 발명의 제조 방법에서, 백금 염 및 리간드 사이의 착물을 형성하기 위해 반응시 사용되는 백금 염의 예로는 2가 백금을 포함하는 것으로서 백금 클로라이드, 백금 브로마이드, 백금 요오다이드, 백금 아세틸아세토네이트, 비스(벤조니트릴)디클로로백금, 비스(아세토니트릴)디클로로백금, 디클로로(1,5-시클로옥타디엔)백금, 디브로모비스(트리페닐포스핀)백금, 디클로로(1,10-페난트롤린)백금, 디클로로비스(트리페닐포스핀)백금, 디암민디클로로백금, 디암민디요오도백금, 칼륨 테트라브로모플라티네이트, 칼륨 테트라클로로플라티네이트 및 나트륨 테트라클로로플라티네이트를 포함한다. 이들 백금 염 중, 백금 클로라이드, 비스(벤조니트릴)디클로로백금(II) 및 비스(아세토니트릴)디클로로백금(II) 이 특히 바람직하다.
- [0139] 이들 금속 화합물은 결정수, 결정 용매 또는 배위 용매를 포함할 수 있다. 금속의 원자는 특별히 한정되지 않지만, 금속은 바람직하게는 2가 또는 0-가, 더욱 바람직하게는 2가이다.
- [0140] 본 발명의 제조 방법에서, 백금 염 및 리간드 사이의 착물 형성 반응에 사용되는 백금 염의 양은 그 백금 염이, 상응하는 착물을 형성하는 백금 원자를 1 개 함유하는 경우, 리간드의 1 몰 당 통상 0.1 내지 10 mol, 바람직하게는 0.5 내지 5 mol, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 mol 이다. 백금 염이, 상응하는 착물을 형성하는 백금 원자를 n 개 함유하는 경우, 그 양은 1/n mol 일 수 있다.
- [0141] 본 제조 방법에서 백금 염 및 리간드 사이의 착물화 반응시 사용되는 용매의 예는 아미드 예컨대 N,N-디메틸포름아미드, 포름아미드 및 N,N-디메틸아세트아미드, 니트릴 예컨대 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴 및 벤조니트릴, 할로겐화 탄화수소 예컨대 디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 클로로포름, 탄소 테트라클로라이드, 클로로벤젠 및 o-디클로로벤젠, 지방족 탄화수소 예컨대 웬탄, 헥산, 옥탄 및 데칸, 방향족 탄화수소 예컨대 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌, 에테르 예컨대 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 부틸 에테르, tert-부틸 메틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란 및 1,4-디옥산, 케톤 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤, 알코올 화합물 예컨대 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, tert-부틸 알코올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 에틸렌 글리콜 및 글리세린, 카르복실산 예컨대 아세트산 및 프로피온산 및 물을 포함한다. 이들 용매 중, 니트릴 예컨대 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴 및 벤조니트릴 및 방향족 탄화수소 예컨대 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌이 이들 중 특히 바람직하다. 이러한 용매는 단독으로 또는 이의 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0142] 본 발명의 제조 방법에서, 백금 염 및 리간드 사이의 착물 형성 반응시 사용되는 용매의 양은 반응을 충분히 진행할 수 있는 양이면 특별히 한정되지 않는다. 반응에 사용되는 리간드의 부피에 대해 통상 1 내지 200 부피배, 바람직하게는 5 내지 100 부피배이다.
- [0143] 본 발명의 제조 방법에서, 산성 물질 예컨대 할로겐화 수소가 백금 염 및 리간드 사이의 착물 형성 반응 도중 형성되는 경우, 반응을 염기성 물질의 존재 하에서 수행할 수 있다. 염기성 물질의 예는 3차 아민 예컨대 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민 및 피리딘, 금속 알콕사이드 예컨대 나트륨 메톡사이드 및 나트륨 에톡사이드 및 무기 염기 예컨대 나트륨 히드록사이드, 칼륨 히드록사이드, 칼륨 카르보네이트 및 나트륨 바이카르보네이트를 포함한다. 대안적으로는, 착물화시에 생성된 산성 물질, 예컨대 수소 할로겐화물을 반응 용액으로 부터 제거하거나 또는 반응 용액에 비활성 가스, 예컨대 질소 또는 아르곤을 불어넣어 반응 용액 내에서 그 함량을 감소시킬 수 있다.
- [0144] 본 발명의 제조 방법에서, 백금 염 및 리간드 사이의 착물 형성 반응은 바람직하게는 비활성 기체 분위기 하에서 수행된다. 비활성 기체의 예는 질소 및 아르곤을 포함한다.
- [0145] 본 발명의 반응에서 백금 염 및 리간드 사이의 착물 형성 반응에서의 반응 온도, 반응 시간 및 반응 압력의 각각은 원료 재료 또는 용매에 따라 다르다. 반응 온도 통상 20 내지 300 °C, 바람직하게는 50 내지 250 °C, 더욱 바람직하게는 80 내지 220 °C 이고; 반응 시간은 통상 30 분 내지 24 시간, 바람직하게는 1 내지 12 시간, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 시간이고; 반응 압력은 통상 상압인데, 필요에 따라 가압 또는 감압 하일 수

있다.

- [0146] 본 발명의 제조 방법에서, 백금 염 및 리간드 사이의 착물 형성 반응시 사용되는 가열 수단은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 오일 배스에서의 가열, 맨틀 히터 내 가열이나, 또는 마이크로파 조사에 의한 가열을 이용할 수 있다.

- [0147] 본 발명의 착물인 하기 화학식 D-1로 나타내어지는 화합물의 제조 방법을 이하 상세히 기술할 것이다.



- [0148]

- [0149] 식 중, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{21} , R^{22} 및 R^A 는 화학식 2 에서 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다.

- [0150]

본 발명의 착물은 문헌 [Journal of Organic Chemistry, 53, 786 (1988), G.R. Newkome 등] 의 789 쪽, 좌측 칼럼 53 행 내지 우측 칼럼 7 행에 기록된 방법, 또는 동일 문헌의 790 쪽, 좌측 칼럼 18 행 내지 38 행 및 우측 칼럼 19 행 내지 30 행에 기록된 방법 및 이들 방법의 조합에 의해 수득될 수 있다. 화합물 A-1 을 출발 물질로 사용했다. 화합물 A-1 의 N,N-디메틸포름아미드 용액에 1 내지 1.2 당량의 염기, 예컨대 리튬 디이소프로필아미드, 칼륨 t-부톡사이드 또는 나트륨 히드라이드를 0 °C 내지 실온에서 첨가했다. 생성된 혼합물을 0 °C 내지 실온에서 약 30 분 동안 반응시킨다. 반응 혼합물에 1.5 내지 4 당량의 알킬 할라이드 $R^1 X^{21}$ (R^{21} 은 화학식 2 에 앞서 정의한 바와 같은 동일한 의미를 갖고, X 는 할로겐 원자를 나타냄) 을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 약 30 분 동안 반응시켜, 해당하는 모노알킬화를 수행한다. 유사한 조건 하에서, 1 내지 1.2 당량의 염기를 과량의 알킬 할라이드 $R^2 X^{22}$ (R^{22} 는 화학식 2 에 앞서 정의한 바와 같은 동일한 의미를 갖고, X 는 할로겐 원자를 나타냄) 와 반응시켜서, 디알킬-치환된 화합물 B-1 를 70 내지 99 % 의 수율로 수득할 수 있다. 알킬 할라이드로서 1,4-디브로모부탄 등을 사용하여 시클로펜탄 고리를 갖는 화합물 B-1 을 합성할 수 있고, 또한 알킬 할라이드로서 1,5-디브로모펜тан 등을 사용하여 시클로헥산 고리를 갖는 화합물 B-1 을 합성할 수 있다.

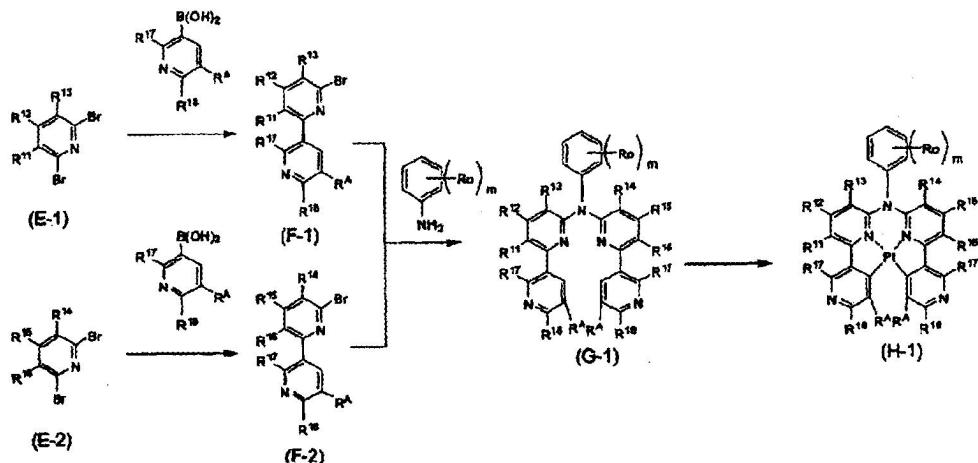
- [0151]

화합물 B-1로부터 화합물 C-1 을 수득하는 단계로서, 문헌 [Synth. Commun., 11, 513(1981)] 에 기술된 방법을 이용하여 목적 화합물을 합성할 수 있다.

- [0152]

본 발명의 화합물 D-1은 하기 방식에 의해 화합물 C-1로부터 수득할 수 있다. 화합물 C-1, 및 1 내지 1.5 당량의 백금 클로라이드를 벤조니트릴 중에 용해시키고, 생성된 용액을 130 °C 내지 환류 온도 (벤조니트릴의 비등점: 191 °C)로 가열하고, 반응 혼합물을 30 분 내지 4 시간 동안 교반하여 합성할 수 있다. 화합물 D-1을 클로로포름 또는 에틸 아세테이트로부터의 재결정, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 또는 승화에 의해 정제 할 수 있다.

[0153] 본 발명의 백금 착물 중, 하기 화학식 H-1로 나타내어지는 착물이 하기 제조 방법에 의해 합성될 수 있다.



[0154]

[0155] 상기 반응식에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^A 는 화학식 2에서 정의된 바와 동일한 의미를 갖고; Ro 는 치환기군 B로부터 선택된 치환기를 나타내고, m 은 0 내지 5의 정수를 나타낸다.

[0156]

화합물 E-1로부터 화합물 F-1을 수득하는 단계 또는 화합물 E-2로부터 화합물 F-2를 수득하는 단계로서, 문헌 [Synth. Commun., 11, 513(1981)]에 기술된 방법을 이용하여 목적 화합물을 합성할 수 있다.

[0157]

화합물 F-1 또는 화합물 F-2로부터 화합물 G-1을 수득하는 단계로서, 문헌 [Angew. Chem. Int. Ed., 42, 2051-2053(2003)]에 기술된 방법을 이용하여 목적 화합물을 합성할 수 있다.

[0158]

화합물 G-1, 및 1 내지 1.5 당량의 백금 클로라이드를 벤조니트릴 중에 용해시키고, 생성된 용액을 130 °C 내지 환류 온도 (벤조니트릴의 비등점: 191 °C)로 가열하고, 반응 혼합물을 30 분 내지 4 시간 동안 교반함으로써 화합물 G-1로부터 본 발명의 화합물 H-1을 합성할 수 있다. 화합물 H-1을 클로로포름 또는 에틸 아세테이트로부터의 재결정, 실리카 젤 컬럼 크로마토그래피 또는 승화에 의해 정제할 수 있다.

[0159]

상기 제조 방법에서, 정의된 치환기가 특정 합성 조건 하에서 변화되거나 또는 그 방법을 구현하는 데 있어서 부적절한 경우, 예를 들어, 보호 또는 탈보호 관능기를 이용하여 목적 화합물을 용이하게 제조하는 것이 가능하다 (예를 들어, Protective Groups in Organic Synthesis, T. W. Greene, John Wiley & Sons Inc., 1981 참조). 필요한 경우, 치환기의 도입과 같은 반응 단계의 순서를 적절히 변경하는 것이 또한 가능하다.

[0160]

다음으로, 본 발명의 소자에 대해 상세히 설명한다.

[0161]

본 발명의 소자는 한 쌍의 전극, 및 그 한 쌍의 전극 사이에 하나 이상의 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 본 발명의 백금 착물 중 하나 이상이 상기 하나 이상의 유기층에 포함된다. 소자가 하나의 유기층을 갖는 경우, 이는 유기층으로서 발광층을 갖는다. 전극, 즉 애노드 및 캐소드 중 하나 이상은 소자의 성질을 고려할 때, 바람직하게는 투명 또는 반투명하다.

[0162]

본 발명의 소자는, 이의 하나 이상의 유기층이 특정 구조의 네자리 배위자를 갖는 착물을 함유하는 것을 특징으로 한다. 유기층은 특별히 한정되지 않지만, 상기 소자는 발광층에 더하여 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 차단층, 전자 차단층, 여기자 차단층 및 보호층을 가질 수 있다. 이를 층들의 각각은 다른 추가적 기능을 동시에 가질 수 있다.

[0163]

본 발명에서의 유기층의 층 구조로서는, 애노드측으로부터 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층의 순서로 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 소자는 정공 수송층 및 발광층 사이에, 또는 발광층 및 전자 수송층 사이에 전자 차단층 등을 가질 수 있다. 소자는 애노드 및 정공 수송층 사이에 정공 주입층을 가질 수 있다. 이와 유사하게, 캐소드 및 전자 수송층 사이에 전자 주입층을 가질 수 있다. 각각의 층은 복수의 하위층으로 나뉠 수 있다.

[0164]

소자가 둘 이상의 유기층을 갖는 경우, 본 발명의 착물이 상기 층 중 임의의 층에 포함될 수 있다. 본 발명의 착물은 바람직하게는 발광층에 포함되고, 더욱 바람직하게는 발광 재료 또는 호스트 재료로서 발광층에 포함되고, 더욱 바람직하게는 발광 재료로서 발광층에 포함되고, 특히 바람직하게는 하나 이상의 호스트 재료와 함

께 발광층에 포함된다.

[0165] 본 발명의 착물이 발광층 이외의 층 (예를 들어, 전자 수송층)에 도입되는 경우, 바람직하게는 10 내지 100 질량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 100 질량%의 양으로 포함된다.

[0166] 다음으로, 본 발명의 소자를 구성하는 개별 요소에 대해 상세히 설명할 것이다.

[0167] <기판>

[0168] 본 발명에 사용되는 기판은 바람직하게는 유기층으로부터 방출되는 광을 산란 또는 감쇄시키지 않는 기판이다.

특정 예는 무기 재료 예컨대 이트륨-안정화 지르코니아 (YSZ) 및 유리; 유기 재료 예컨대 폴리에스테르, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리아릴레이트, 폴리이미드, 폴리시클로올레핀, 노르보르넨 수지, 폴리(클로로트리플루오로에틸렌)을 포함한다.

[0169] 예를 들어, 유리를 기판으로서 사용하는 경우, 유리로부터의 이온 방출을 최소화시키기 위해 알칼리-비함유 유리를 사용하는 것이 바람직하다. 소다 석회 유리를 사용하는 경우, 예를 들어, 실리카로 코팅된 차단벽이 바람직하다. 유기 재료로 만들어진 기판이 내열성, 치수 안정성, 내용매성, 전기 절연성, 및 가공성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0170] 기판의 형상, 구조, 크기 등은 특별히 한정되지 않으며, 발광 소자의 의도하고 있는 용도 또는 목적에 따라 적절히 선택될 수 있다. 일반적으로, 기판은 바람직하게는 플레이트 형상을 가지며, 단일층 구조 또는 다중층 구조를 가질 수 있다. 이는 단일 부재 또는 둘 이상의 부재로 만들어질 수 있다.

[0171] 기판은 무색 투명하거나, 또는 유색 투명할 수 있지만, 무색 투명한 기판이 유기 발광층으로부터 방출되는 광을 산란 또는 감쇄시키지 않기 때문에 바람직하다.

[0172] 기판은 이의 정면 또는 후면 상에 수분 침투 방지층 (또는 기체 차단벽 층)을 가질 수 있다.

[0173] 수분 침투 방지층 (또는 기체 차단벽 층) 용 재료는 무기 물질, 예컨대 규소 니트라이드 및 규소 옥사이드가 적절하다. 수분 침투 방지층 (기체 차단벽 층)은, 예를 들어, RF 스퍼터링에 의해 형성될 수 있다.

[0174] 열가소성 기판을 사용하는 경우, 필요한 경우, 기판이 하드 코트층 또는 언더 코트층을 추가로 가질 수 있다.

[0175] <애노드>

[0176] 애노드는 유기층에 정공을 공급하는 전극으로서의 기능을 갖는 한 통상 형상, 구조, 크기 등에 제한을 갖지 않는다. 애노드의 재료는 발광 소자의 의도하고 있는 용도 또는 목적에 따라, 공지된 전극 재료로부터 적절히 선택될 수 있다. 상기된 바와 같이, 애노드는 통상 투명 애노드로서 형성된다.

[0177] 애노드 재료의 예는 금속, 합금, 금속 옥사이드, 전기 전도성 화합물, 및 이의 혼합물을 포함한다. 애노드 재료의 특정 예는 전도성 금속 옥사이드, 예컨대 안티몬 및 불소로 도핑된 주석 옥사이드 (예를 들어, ATO 또는 FTO), 주석 옥사이드, 아연 옥사이드, 인듐 옥사이드, 인듐 주석 옥사이드 (ITO), 및 인듐 아연 옥사이드 (IZO), 금속, 예컨대 금, 은, 크롬 및 니켈, 이들 금속 및 전도성 금속 옥사이드로 이루어진 혼합물 또는 복합체 적층물; 무기 전도성 물질, 예컨대 구리 요오다이드 및 구리 술파이드, 유기 전도성 재료, 예컨대 폴리아닐린, 폴리티오펜, 및 폴리피롤; 및 이들 재료 및 ITO의 적층물을 포함한다. 이들 재료 중, 생산성, 고 전도성 및 투명성 등의 관점에서 전기 전도성 금속 옥사이드가 바람직하고, 특히 ITO가 바람직하다.

[0178] 애노드는 습식 공정, 예컨대 인쇄 및 코팅, 물리적 공정, 예컨대 진공 증착, 스퍼터링 및 이온 도금법, 및 화학적 공정, 예컨대 CVD 및 플라즈마 CVD로부터, 애노드를 구성하는 재료에 대한 안정성을 고려하여 적절히 선택한 방법에 의해 기판 상에 형성할 수 있다. ITO를 애노드 재료로서 선택한 경우, 애노드를 DC 스퍼터링, RF 스퍼터링, 진공 증착 또는 이온 도금법에 의해 형성할 수 있다.

[0179] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 애노드는 발광 소자의 의도하고 있는 용도 또는 목적에 따라 적절히 선택되는 임의의 위치에 특별한 제한 없이 형성될 수 있다. 그러나, 기판 상에 형성되는 것이 바람직하다.

이러한 경우, 애노드는 기판의 일면의 일부 또는 그 전부에 형성될 수 있다.

[0180] 애노드 형성시, 패터닝은 포토리소그래피에 의한 화학적 에칭 또는 레이저 노광을 이용한 물리적 에칭에 의해 형성할 수 있다. 또한, 애노드를 적층 마스크를 통한 진공 증착 또는 스퍼터링, 리프트 오프법 또는 인쇄법에 의해 형성할 수 있다.

[0181] 애노드의 두께는 애노드를 구성하는 재료를 고려하여 필요에 따라 선택할 수 있고, 일괄적으로 규정할 수 없지만, 통상 두께가 대략 10 nm 내지 50 μm, 바람직하게는 50 nm 내지 20 μm 이다.

[0182] 애노드의 저항은 바람직하게는 $10^3 \Omega/\text{sq}$ 이하, 바람직하게는 $10^2 \Omega/\text{sq}$ 이하이다. 애노드가 투명한 한, 무색 투명해도 되고, 유색 투명해도 된다. 투명 애노드 층으로부터 발광을 얻기 위해서, 애노드의 투과율이 바람직하게는 60 % 이상, 더욱 바람직하게는 70 % 이상이다.

[0183] 투명 애노드에 관한 상세한 설명이 문헌 [Development of Transparent Conductive Films, Yutaka Sawada 감수, CMC 발행 (1999)]에 제공되며, 이는 본 발명에 적용될 수 있다. 내열성이 낮은 플라스틱 기재를 사용하는 경우, 150 °C 이하의 저온에서 ITO 또는 IZO 를 이용하여 투명 애노드를 형성하는 것이 바람직하다.

<캐소드>

[0185] 캐소드는 유기층에 전자를 충전시키는 전극으로서의 기능을 갖는 한 통상 형상, 구조, 크기 등에 제한을 갖지 않는다. 그 재료는 발광 소자의 의도하고 있는 용도 또는 목적에 따라, 공지된 전극 재료로부터 적절히 선택될 수 있다.

[0186] 캐소드를 만드는 재료는 예를 들어, 금속, 합금, 금속 옥사이드, 전기 전도성 화합물, 및 이의 혼합물이다. 특정 예는 알칼리금속 (예를 들어, Li, Na, K 및 Cs), 알칼리토금속 (예를 들어, Mg 및 Ca), 금, 은, 납, 알루미늄, 나트륨-칼륨 합금, 리튬-알루미늄 합금, 마그네슘-은 합금, 및 희토금속, 예컨대 인듐 및 이테르븀이다. 이들 재료는 단독으로 사용될 수 있다. 그러나, 안정성 및 전자 주입성의 둘 모두를 만족시키기 위해서는 이를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0187] 이중, 캐소드를 구성하는 재료로서, 알칼리금속 및 알칼리토금속이 전자 주입성 면에서 바람직하고, 주로 알루미늄으로 이루어진 재료가 우수한 저장 안정성으로 인해 바람직하다.

[0188] "주로 알루미늄으로 이루어진 재료"란 표현은 알루미늄 단독 물질, 및 알루미늄과 0.01 내지 10 질량%의 알칼리금속 또는 알칼리토금속과의 합금 또는 혼합물 (예컨대 알루미늄-리튬 합금 및 알루미늄-마그네슘 합금)을 의미한다.

[0189] 캐소드 재료에 관한 더욱 상세한 정보는 JP-A-2-15595 및 JP-A-5-121172에서 기술되어 있고, 여기 기술된 재료를 본 발명에 또한 사용할 수 있다.

[0190] 캐소드는 특별한 제한이 없이 임의의 공지된 방법에 의해 형성할 수 있다. 습식 공정, 예컨대 인쇄 및 코팅, 물리적 공정, 예컨대 진공 증착, 스퍼터링 및 이온 도금법, 및 화학적 공정, 예컨대 CVD 및 플라즈마 CVD로부터, 캐소드를 만드는 상기 재료에 대한 적합성을 고려하여 적절히 선택한 방법에 의해 형성할 수 있다. 금속을 캐소드 재료로서 선택하는 경우, 하나 이상의 금속을 동시에 또는 순차적으로 스퍼터링하여 캐소드를 형성할 수 있다.

[0191] 캐소드 형성시 패터닝은 포토리소그래피에 의한 화학적 에칭 및 레이저 노광을 이용한 물리적 에칭에 의해 수행될 수 있다. 또한, 캐소드를 적층 마스크를 통한 진공 증착 또는 스퍼터링, 또는 리프트 오프법 또는 인쇄법에 의해 형성할 수 있다.

[0192] 본 발명에서, 캐소드의 형성 위치는 특별히 한정되지 않고, 유기층의 전면에 또는 그 일부에 형성될 수 있다.

[0193] 예를 들어, 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드로 만들어지고 두께가 0.1 nm 내지 5 nm인 유전층이 캐소드와 유기층 사이에 삽입될 수 있다. 유전층은 또한 일종의 전자 주입층으로서 간주될 수 있다. 이는, 예를 들어, 진공 증착, 스퍼터링 또는 이온 도금법에 의해 형성될 수 있다.

[0194] 캐소드의 두께는 캐소드를 구성하는 재료를 고려하여 필요에 따라 선택할 수 있고, 일괄적으로 규정할 수 없다. 두께는 통상 대략 10 nm 내지 5 μm, 바람직하게는 50 nm 내지 1 μm 이다.

[0195] 캐소드는 투명 또는 불투명할 수 있다. 투명한 캐소드는 캐소드 재료를 박막 (두께: 1 내지 10 nm)으로 형성한 후, 그 상부에 투명 전도성 재료, 예컨대 ITO 또는 IZO 를 적층함으로써 형성할 수 있다.

<유기층>

[0197] 다음으로, 본 발명의 유기층을 설명할 것이다. 본 발명의 소자는 발광층을 포함하는 적어도 하나의 유기층을 갖는다. 유기 발광층 이외의 유기층의 예는, 앞서 기술된 바와 같은 정공 수송층, 전자 수송층, 정공 차

단층, 전자 차단층, 정공 주입층 및 전자 주입층을 포함한다.

[0198] **-유기층의 형성-**

본 발명의 유기 전계 발광 소자의 하나 이상의 유기층을 구성하는 각각의 층은 임의의 건조 필름 형성 공정, 예컨대 진공 증착 또는 스퍼터링, 전사 및 인쇄법에 의해 적절히 형성될 수 있다.

[0200] **-발광층-**

발광층은, 전압 인가 시, 애노드, 정공 주입층 또는 정공 수송층으로부터 정공을 받고, 캐소드, 전자 주입층 또는 전자 수송층으로부터 전자를 받아서, 정공과 전자를 재결합시켜, 광을 방출시키는 기능을 갖는 층이다.

본 발명에서의 발광층은 발광 재료 단독으로 만들어질 수 있다. 대안적으로는, 호스트 재료 및 발광 재료의 혼합층으로 만들어질 수 있다. 발광층으로서는, 본 발명의 착물을 발광 재료 및 호스트 재료로서 이용하는 것이 바람직하다.

발광층은 단일층 또는 둘 이상의 층의 조합일 수 있다. 후자의 경우, 이들 층은 상이한 색의 광을 방출할 수 있다.

발광층의 적절한 두께는 특별히 제한되지 않지만 일반적으로 1 nm 내지 500 nm, 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 10 nm 내지 100 nm 이다.

[0205] <발광 재료>

발광 재료는 형광 재료 또는 인광 재료일 수 있다. 오직 1 종의 발광 재료가 사용되거나, 또는 2 종 이상의 발광 재료가 사용될 수 있다.

본 발명에 사용되는 발광층은 색 순도를 향상시키고, 발광 파장 범위를 확장시키려는 목적을 위해 2 종 이상의 발광 재료를 포함할 수 있다.

[0208] (형광 재료)

본 발명에서 사용가능한 형광 재료의 예는 벤족사졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 스티릴 벤젠 유도체, 폴리페닐 유도체, 디페닐부타디엔 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 나프탈이미드 유도체, 쿠마린 유도체, 방향족 용합 화합물, 폐리는 유도체, 옥사디아졸 유도체, 옥사진 유도체, 알다진 유도체, 피랄리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스(스티릴)안트라센 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 피클로페리딘 유도체, 티아디아졸로페리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 스티릴아민 유도체, 디케토페롤로페롤 유도체, 방향족 디메틸리딘 화합물, 8-퀴놀리놀 유도체 및 파이로메텐 유도체의 착물로 대표되는 다양한 착물, 중합체 화합물, 예컨대 폴리티오펜, 폴리페닐렌 및 폴리페닐렌 비닐렌 유도체 및 유기 실란 유도체를 포함한다.

[0210] (인광 재료)

본 발명에서 사용가능한 인광 재료의 예는 특허 문헌, 예컨대 U.S. 특허 No. 6,303,238B1 및 6,097,147, WO 00/57676, 00/70655, 01/08230, 01/39234A2, 01/41512A1, 02/02714A2, 02/15645A1, 02/44189A1 및 05/19373A2, 및 JP-A-2001-247859, JP-A-2002-302671, JP-A-2002-117978, JP-A-2003-133074, JP-A-2002-235076, JP-A-2003-123982, JP-A-2002-170684, EP1211257, JP-A-2002-226495, JP-A-2002-234894, JP-A-2001-247859, JP-A-2001-298470, JP-A-2002-173674, JP-A-2002-203678, JP-A-2002-203679, JP-A-2004-357791, JP-A-2006-256999, JP-A-2007-19462, JP-A-2007-84635 및 JP-A-2007-96259에 기술된 인광 화합물을 포함한다.

이중, 발광성 도판트의 더욱 바람직한 예는 Ir 착물, Pt 착물, Cu 착물, Re 착물, W 착물, Rh 착물, Ru 착물, Pd 착물, Os 착물, Eu 착물, Tb 착물, Gd 착물, Dy 착물 및 Ce 착물을 포함하고, 이중, Ir 착물, Pt 착물 및 Re 착물이 특히 바람직하다. 이중, 각각 금속-탄소 결합, 금속-질소 결합, 금속-산소 결합 및 금속-황 결합 중 하나 이상의 배위 양태를 갖는 Ir 착물, Pt 착물 및 Re 착물이 바람직하다. 더욱이, 발광 효율, 구동 내구성, 색도등의 관점에서, 세자리 또는 다좌 배위자 리간드를 각각 갖는 Ir 착물, Pt 착물 및 Re 착물이 특히 바람직하다.

본 발명에서 사용가능한 인광 재료 (조합으로 사용되는 인광 재료 및/또는 본 착물)의 양은 발광층의 총 질량에 대해 바람직하게는 0.1 질량% 내지 60 질량%, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 내지 50 질량%, 더욱 바람직하게는 0.3 질량% 내지 40 질량%, 특히 바람직하게는 0.5 질량% 내지 30 질량% 이다.

본 착물이 기타 인광 재료와 조합으로 사용되는 경우, 전체 인광 재료 내에서 본 착물의 비율은 바람직하게는

0.1 내지 60 질량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 50 질량%, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 40 질량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 35 질량% 이다.

[0214] <호스트 재료>

호스트 재료는 바람직하게는 전하 수송 재료이다. 호스트 재료는 오직 1 종의 재료 또는 2 종 이상의 재료로 만들어질 수 있다. 예를 들어, 호스트 재료는 전자-수송성 호스트 재료 및 정공-수성성 호스트 재료를 혼합물 형태로 함유하고 있을 수 있다. 또한, 전하 수송성 및 발광성 둘 다가 없는 재료가 발광층에 포함될 수 있다.

용어 "호스트 재료"란, 발광층 내에 전하를 주입하고 수송하는 기능을 주로 갖고, 그 자체로는 실질적으로 광을 방출하지 않는 화합물을 나타낸다. 본원에서 사용되는 표현 "실질적으로 광을 방출하지 않는" 이란, 실질적으로 광을 방출하지 않는 화합물로부터의 발광 량이 소자 전체로부터의 총 발광량을 기준으로 바람직하게는 5 % 이하, 더욱 바람직하게는 3 % 이하, 더욱 바람직하게는 1 % 이하인 것을 의미한다.

발광층 내 함유되는 호스트 재료의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 호스트 재료가 발광층 내 주요 성분 (최대 량으로 포함되는 성분) 인 것이 바람직하고, 더욱 상세하게는 호스트 재료 함량이 바람직하게는 50 내지 99.9 질량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 99.8 질량%, 더욱 바람직하게는 80 내지 99.7 질량%, 가장 바람직하게는 90 내지 99.5 질량% 이다.

호스트 재료의 유리 전이 온도는 바람직하게는 100 °C 내지 500 °C, 더욱 바람직하게는 110 °C 내지 300 °C, 더욱 바람직하게는 120 °C 내지 250 °C 이다.

본 발명에서 발광층에 필름 상태로 존재하는 호스트 재료의 형광 파장은 바람직하게는 400 nm 내지 650 nm, 더욱 바람직하게는 420 nm 내지 600 nm, 더욱 바람직하게는 440 nm 내지 550 nm 의 범위이다.

본 발명에 적절히 사용되는 호스트 재료의 예는 JP-A-2002-100476, 문단 [0113] 내지 [0161]에 개시된 화합물 및 JP-A-2004-214179, 문단 [0087] 내지 [0098]에 개시된 화합물을 포함하는데, 이들 화합물에 의해 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 따른 발광층 내 포함되는 호스트 재료의 예는 카르바졸 골격을 갖는 재료, 디아릴아민 골격을 갖는 것들, 피리딘 골격을 갖는 것들, 피라진 골격을 갖는 것들, 트리아진 골격을 갖는 것들 및 아릴실란 골격을 갖는 것들을 포함하고, 정공 주입층, 전자 주입층 및 전자 수송층에 대한 재료의 예로서 후술될 재료를 포함한다. 이러한 재료 중, 3차 아민 골격, 카르바졸 골격 또는 인돌 골격을 갖는 재료가 비교적 바람직하다. 특히, 카르바졸 골격을 갖는 재료가 바람직하다.

[0222] -정공 주입층, 정공 수송층-

정공 주입층 또는 정공 수송층은 애노드 또는 애노드 측으로부터 정공을 받아 캐소드 측으로 수송하는 기능을 갖는다. 정공 주입층 또는 정공 수송층은 바람직하게는 카르바졸 유도체, 아자카르바졸 유도체, 인돌 유도체, 아자인돌 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알кан 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노-치환 칠콘 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 3차 아민 화합물, 스티릴 아민 화합물, 방향족 디메틸리덴 화합물, 포르피린 화합물, 유기실란 유도체, 탄소, 또는 페닐아졸 또는 페닐아진을 리간드로서 갖는 Ir 착물로 대표되는 여러 금속 착물을 포함하는 층이다.

본 발명의 유기 EL 소자의 정공 주입층 또는 정공 수송층은 전자 수용성 도판트를 함유할 수 있다. 정공 주입층 또는 정공 수송층에 도입되는 전자 수용성 도판트로서, 전자를 수용하고 유기 화합물을 산화시킬 수 있는 것이라면, 임의의 무기 화합물 및 유기 화합물이 가능하다.

무기 화합물의 특정 예는 금속 할라이드 예컨대 철 클로라이드, 알루미늄 클로라이드, 갈륨 클로라이드, 인듐 클로라이드 및 안티몬 웬타클로라이드 및 금속 옥사이드 예컨대 바나듐 웬타옥사이드 및 몰리브덴 트리옥사이드를 포함한다.

유기 화합물로서, 치환기로서, 니트로기, 할로겐 원자, 시아노기 또는 트리플루오로메틸기를 갖는 화합물; 쿼논 화합물, 산 무수물 화합물 및 폴리렌이 바람직하다.

또한, JP-A-6-212153, JP-A-11-111463, JP-A-11-251067, JP-A-2000-196140, JP-A-2000-286054, JP-A-2000-315580, JP-A-2001-102175, JP-A-2001-160493, JP-A-2002-252085, JP-A-2002-56985, JP-A-2003-157981, JP-A-

2003-217862, JP-A-2003-229278, JP-A-2004-342614, JP-A-2005-72012, JP-A-2005-166637 및 JP-A-2005-209643에 기술된 것들이 바람직하다.

[0228] 이중, 특히 바람직하게는 헥사시아노부타디엔, 헥사시아노벤젠, 테트라시아노에틸렌, 테트라시아노퀴노디메탄, 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄, p-플루오라닐, p-클로라닐, p-브로마닐, p-벤조퀴논, 2,6-디클로로벤조퀴논, 2,5-디클로로벤조퀴논, 1,2,4,5-테트라시아노벤젠, 1,4-디시아노테트라플루오로벤젠, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논, p-디니트로벤젠, m-디니트로벤젠, o-디니트로벤젠, 1,4-나프토퀴논, 2,3-디클로로나프토퀴논, 1,3-디니트로나프탈렌, 1,5-디니트로나프탈렌, 9,10-안트라퀴논, 1,3,6,8-테트라니트로카르바졸, 2,4,7-트리니트로-9-플루오레논, 2,3,5,6-테트라시아노페리딘 및 풀러렌 C₆₀이다. 이중, 헥사시아노부타디엔, 헥사시아노벤젠, 테트라시아노에틸렌, 테트라시아노퀴노디메탄, 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄, p-플루오라닐, p-클로라닐, p-브로마닐, 2,6-디클로로벤조퀴논, 2,5-디클로로벤조퀴논, 2,3-디클로로나프토퀴논, 1,2,4,5-테트라시아노벤zen, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논 및 2,3,5,6-테트라시아노페리딘이 바람직하고, 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄이 특히 바람직하다.

[0229] 이러한 전자-수용성 도판트는 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다. 전자-수용성 도판트의 양은 재료의 종류에 따라 상이하지만, 그 양은 각각 정공 수송층의 재료에 대해 바람직하게는 0.01 내지 50 질량%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 20 질량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 10 질량%이다.

[0230] 정공 주입층 및 정공 수송층 각각의 두께는 구동 전압을 감소시키기 위해 바람직하게는 500 nm 이하이다.

[0231] 정공 수송층의 두께는 바람직하게는 1 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 10 nm 내지 100 nm이다. 정공 주입층의 두께는 바람직하게는 0.1 nm 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 1 내지 100 nm이다.

[0232] 수송 주입층 및 정공 수송층은 각각 상기 재료 중 하나 이상으로 이루어지는 단일층, 또는 동일한 조성 또는 상이한 조성을 갖는 복수의 층으로 이루어지는 다중층일 수 있다.

-전자 주입층, 전자 수송층-

[0234] 전자 주입층 및 전자 수송층은 캐소드 또는 캐소드 측으로부터 전자를 받아 이들을 애노드 측으로 수송하는 기능을 갖는 층이다.

[0235] 상세히 말하자면, 전자 주입층 및 전자 수송층은 바람직하게는 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 플루오레논 유도체, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란 디옥사이드 유도체, 카르보디이미드 유도체, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 디스티릴피라진 유도체, 방향족 시클릭 테트라카르복실산 무수물, 예컨대 나프탈렌 및 폐릴렌, 8-퀴놀리놀 유도체의 착물, 메탈로프탈로시아닌, 및 리간드로서 벤족사졸 또는 벤조티아졸을 갖는 착물로 대표되는 다양한 착물, 및 유기실란 유도체를 포함하는 층이다.

[0236] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 주입층 또는 전자 수송층은 전자 공여성 도판트를 함유할 수 있다. 전자 주입층 또는 전자 수송층에 도입되는 전자 공여성 도판트는 전자 공여성을 가지며 이에 따라 유기 화합물을 환원시킬 수 있는 임의의 재료일 수 있다. 알칼리금속 예컨대 Li, 알칼리 토금속 예컨대 Mg, 희토금속을 포함하는 전이 금속 및 환원성 유기 화합물이 바람직하다. 금속으로서, 일 함수가 4.2 eV 이하인 것들이 특히 바람직하다. 이의 특정 예는 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Cs, La, Sm, Gd 및 Yb를 포함한다. 환원성 유기 화합물은, 예를 들어, 질소-함유 화합물, 흥-함유 화합물 및 인-함유 화합물이다.

[0237] 또한, JP-A-6-212153, JP-A-2000-196140, JP-A-2003-68468, JP-A-2003-229278 및 JP-A-2004-342614에 기술된 화합물이 사용될 수 있다.

[0238] 이러한 전자 공여성 도판트는 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다. 전자 공여성 도판트의 양은 재료의 종류에 따라 가변적인데, 전자 수송층의 재료에 대해 바람직하게는 0.1 내지 99 질량%, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 80 질량%, 특히 바람직하게는 2.0 내지 70 질량%이다.

[0239] 전자 주입층 및 전자 수송층 각각의 두께는 구동 전압을 감소시키기 위해 바람직하게는 500 nm 이하이다.

[0240] 전자 수송층의 두께는 바람직하게는 1 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 10 nm 내지 100 nm이다. 전자 주입층의 두께는 바람직하게는 0.1 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 50 nm이다.

[0241] 전자 주입층 및 전자 수송층은 각각 앞서 기술된 재료 중 하나 이상으로 만들어진 단일층 구조, 또는 동일한 조성 또는 상이한 조성의 복수층으로 이루어지는 다중층 구조일 수 있다.

[0242] -정공 차단층-

[0243] 정공 차단층은, 애노드 층으로부터 발광층으로 수송된 정공이 캐소드 층을 향하여 통과하는 것을 방지하는 기능을 갖는 층이다. 본 발명에서는, 정공 차단층이 캐소드층에서 발광층에 인접한 유기층으로서 형성될 수 있다.

[0244] 정공 차단층을 구성하는 유기 화합물의 예는 알루미늄 착물 예컨대 알루미늄 (III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이토)4-페닐페놀레이트 (BA1q 로 약칭), 트리아졸 유도체 및 페난트롤린 유도체 예컨대 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (BCP 로 약칭) 을 포함한다. 정공 차단층의 두께는 바람직하게는 1 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 5 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 10 내지 100 nm 이다.

[0245] 정공 차단층은 앞서 기술된 재료 중 하나 이상으로 만들어진 단일층 구조, 또는 동일한 조성 또는 상이한 조성의 복수층으로 이루어지는 다중층 구조일 수 있다.

[0246] <보호층>

[0247] 본 발명에서는, 유기 EL 소자 전체가 보호층에 의해 보호될 수 있다.

[0248] 보호층에는, 소자의 열화를 가속화시키는 물질, 예컨대 수분 및 산소가 소자에 침입하는 것을 방지하는 기능을 갖는 임의의 재료가 혼입될 수 있다.

[0249] 상기 재료의 구체예는 금속, 예컨대 In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti 및 Ni; 금속 옥사이드, 예컨대 MgO, SiO, SiO₂, Al₂O₃, GeO, NiO, CAO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃ 및 TiO₂; 금속 니트라이드, 예컨대 SiN_x 및 SiN_xO_y; 금속 플루오라이드, 예컨대 MgF₂, LiF, AlF₃ 및 CaF₂; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리디클로로디플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌/디클로로디플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 하나 이상의 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 수득한 공중합체, 공중합체 주쇄에 고리 구조를 갖는 불소-함유 공중합체, 1 % 이상의 흡습율을 갖는 수분-흡수성 물질, 및 1 % 이하의 흡습율을 갖는 방습 물질을 포함한다.

[0250] 보호층의 형성 방법은 비제한적이다. 형성에 적용가능한 방법의 예는 진공 증착법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE (분자 범 에피택시)법, 클러스터 이온빔-법, 이온 도금법, 플라즈마 중합법 (고주파 여기 이온 도금법), 플라즈마 CVD 법, 레이저 CVD 법, 열적 CVD 법, 기체 공급 CVD 법, 코팅법, 인쇄법 및 전사법을 포함한다.

[0251] <실링 용기>

[0252] 본 발명의 소자는 그 전체를 실링 용기를 이용하여 실링할 수 있다.

[0253] 실링 용기 및 소자 사이의 공간을 수분 흡수제 또는 비활성 액체로 충전시킬 수 있다. 수분 흡수제는 비제한적이다. 그 예는 바륨 옥사이드, 나트륨 옥사이드, 칼륨 옥사이드, 칼슘 옥사이드, 나트륨 술페이트, 칼슘 술페이트, 마그네슘 술페이트, 인 펜타옥사이드, 칼슘 클로라이드, 마그네슘 클로라이드, 구리 클로라이드, 세슘 플루오라이드, 닉오븀 플루오라이드, 칼슘 브로마이드, 바나듐 브로마이드, 분자체, 제올라이트 및 마그네슘 옥사이드를 포함한다. 비활성 액체는 특별히 한정되지 않으며, 그 예는 파라핀, 액체 파라핀, 불소-기재 용매 예컨대 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로아민 및 퍼플루오로에테르, 염소-기재 용매, 실리콘 오일을 포함한다.

[0254] <구동>

[0255] 본 발명의 소자는 애노드 및 캐소드 사이에 직류 (필요한 경우, 교류 성분을 포함할 수 있음) 전압 (통상 2 내지 15 V) 또는 직류 전류를 인가함으로써 광을 방출시킬 수 있다.

[0256] 본 발명의 소자의 구동법의 예는 문헌 [JP-A-2-148687, JP-A-6-301355, JP-A-5-29080, JP-A-7-134558, JP-A-8-234685, JP-A-8-241047, 일본 특허 2784615 및 U.S. 특허 5,828,429 및 6,0233,308] 에 기술된 방법을 포함한다.

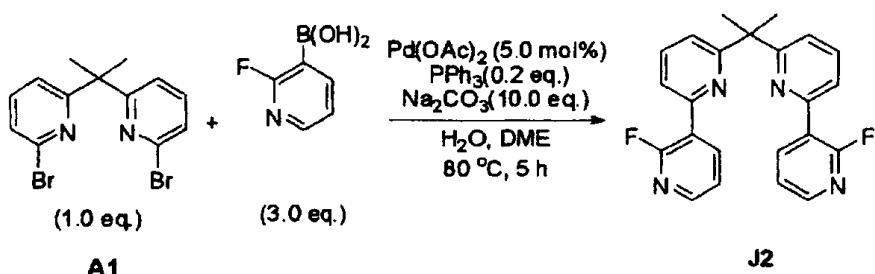
[0257] <전하 발생층>

[0258] 본 발명의 유기 EL 소자는 발광 효율을 향상시키기 위해 둘 이상의 발광층 사이에 전하 발생층을 가질 수 있다.

- [0259] 전하 발생층은 전압 인가시 전하 (정공 및 전자) 를 발생시키는 기능을 갖고, 동시에 발생한 전하를 전하 발생층의 인접 층에 주입하는 기능을 갖는다.
- [0260] 전하 발생층의 형성 재료는 앞서 언급한 기능을 갖는 임의의 재료일 수 있다. 전하 발생층은 단독 화합물 또는 복수의 화합물로 만들 수 있다.
- [0261] 상세하게는, 재료는 도핑된 유기층과 같이 전도성 또는 반전도성을 가질 수 있다. 이는 또한 절연 재료일 수 있다. 예로는 JP-A-11-329748, JP-A-2003-272860 및 JP-A-2004-39617 에 기술된 재료가 포함된다.
- [0262] 더욱 상세하게는, 투명 전도성 재료 예컨대 ITO 및 IZO (인듐 아연 옥사이드), 폴리렌 예컨대 C₆₀, 전도성 유기 재료 예컨대 올리고티오펜, 전도성 유기 재료 예컨대 메탈로프탈로시아닌, 금속-비함유 프탈로시아닌, 메탈로포르피린 및 금속-비함유 포르피린, 금속 재료 예컨대 Ca, Ag, Al, Mg:Ag 합금, Al:Li 합금 및 Mg:Li 합금, 정공 전도성 재료 및 전자 전도성 재료, 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0263] 정공 전도성 재료의 예는 정공 수송 유기 재료 예컨대 2-TNATA 또는 NPD 에 전자 친화성 산화제 예컨대 F4-TCNQ, TCNQ 또는 FeCl₃ 을 도핑시켜 수득한 재료, P-형 전도성 중합체 및 P-형 반도체를 포함한다. 전자 전도성 재료의 예는 전자 수송 유기 재료에 일 함수가 4.0 eV 미만인 금속 또는 금속 화합물을 도핑시켜 수득한 재료, N-형 전도성 중합체 및 N-형 반도체를 포함한다. N-형 반도체의 예는 N-형 Si, N-형 CdS 및 N-형 ZnS 를 포함한다. P-형 반도체의 예는 P-형 Si, P-형 CdTe 및 P-형 CuO 를 포함한다.
- [0264] 또한, 절연 재료 예컨대 V₂O₅ 가 전하 발생층용으로 사용될 수 있다.
- [0265] 전하 발생층은 단일층 또는 복수층의 적층일 수 있다. 후자의 예는, 투명 전도성 재료, 전도성 재료 예컨대 금속 재료, 및 정공 전도성 재료 또는 전자 전도성 재료를 잇따라서 적층시킨 구조를 갖는 층, 및 정공 전도성 재료 및 전자 전도성 재료를 잇따라서 적층시킨 구조를 갖는 층을 포함한다.
- [0266] 통상 광투과율이 50% 이상이 되도록 전하 발생층의 두께 또는 재료를 선택하는 것이 바람직하다. 두께는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 0.5 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 1 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 3 내지 50 nm, 특히 바람직하게는 5 내지 30 nm 이다.
- [0267] 전하 발생층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않고, 상기 유기 화합물층의 형성 방법을 적용할 수 있다.
- [0268] 전하 발생층은 둘 이상의 광 발생층 사이에 삽입된다. 전하 발생층은, 인접하는 층에 전하를 주입하는 기능을 갖는 재료를 이의 애노드측 및 캐소드측 상에 함유할 수 있다. 애노드측에 인접한 층에 대한 전자 주입 성을 향상시키기 위해, 전자 주입 화합물 예컨대 BaO, SrO, Li₂O, LiCl, LiF, MgF₂, MgO 또는 CaF₂ 를 전하 발생층의 애노드측상에 적층시킬 수 있다.
- [0269] 대안적으로는, 전하 발생층의 재료를 JP-A-2003-45676 및 U.S. 특허 No. 6,337,492, 6,107,734 및 6,872,472 의 상세한 설명을 근거로 선택할 수 있다.
- [0270] 본 발명의 소자는 디스플레이 소자, 디스플레이, 백라이트, 전자사진, 조명 광원, 기록 광원, 노광 광원, 판독 광원, 표지, 간판, 인테리어 부속품, 광 통신 시스템 등에 적절히 사용가능하다.
- [0271] [실시예]
- [0272] [실시예 1]

[0273]

<예시 화합물 1 의 합성>



[0274]

[0275]

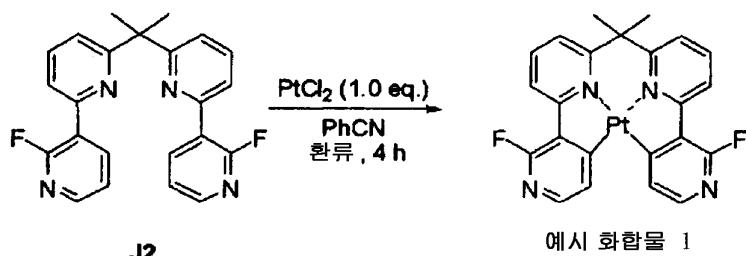
[0276]

화합물 J2 의 합성

화합물 A1 (3.56 g, 10.0 mmol), 2-플루오로페리딜-3-붕산 (4.23 g, 30.0 mmol), 팔라듐 아세테이트 (0.11 g, 0.5 mmol), 트리페닐포스핀 (0.52 g, 2.0 mmol), 나트륨 카르보네이트 (10.6 g, 0.1 mol), 1,2-디메톡시에탄 (100 mL) 및 물 (100 mL)로 이루어지는 혼합물을 5시간 동안 80 °C에서 질소 분위기에서 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과한 후, 클로로포름으로 추출했다. 유기층들을 배합하고, 건조시키고, 농축시켰다. 이와 같이 수득한 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 이후, 에탄올로부터 재결정화시켜, 1.90 g의 화합물 J2를 백색 결정의 형태로 수득했다. 수율은 49 %였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.93(s, 6H), 7.21(d, J=9.0Hz, 2H), 7.30(m, 2H), 7.69(t, J=9Hz, 2H), 7.78(d, J=6.0Hz, 2H), 8.23(m, 2H), 8.64(m, 2H).

[0277]



[0278]

[0279]

예시 화합물 1 의 합성

502801

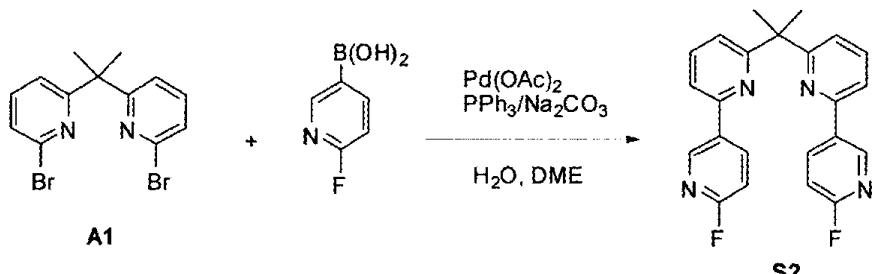
벤조니트릴 (50 mL) 중에서, 백금 클로라이드 (2.2 g, 5.0 mmol) 및 화합물 J2 (2.2g, 5.0 mmol) 을 4 시간 동안 가열 및 화를 주거 하에서 적수 분위기에서 교반했다. 이후 용매를 밤을 환경으로부터 축출 제거했다.

이와 같이 수득한 잔류물물은 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 재결정화시켜, 2.6 g 의 예시 화합물 1 을 활생 분말의 형태로 수득했다. 수용: 76%

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.11(s, 6H), 7.57(d, J=8.4Hz, 2H), 7.93(t, J=8.1Hz, 2H), 8.00(dd, J=5.1, 3.0Hz, 2H), 8.06(dd, J=5.7, 5.1Hz, 2H), 8.20(d, J=8.4Hz, 2H).

[실시예 2]

[0284] 화합물 S2 의 합성



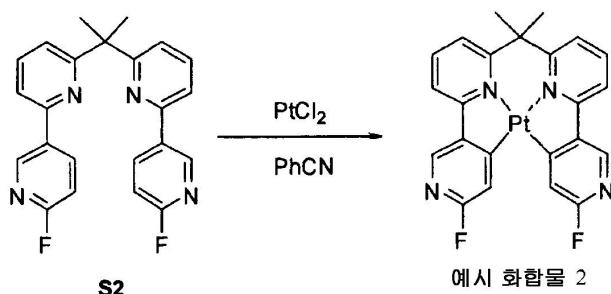
[0285]

[0286]

화합물 A1 (0.83 g, 2.3 mmol), 6-플루오로피리딜-3-붕산 (1.0 g, 7.0 mmol), 팔라듐 아세테이트 (26 mg, 0.12 mmol), 트리페닐포스핀 (121 mg, 0.46 mmol), 나이트륨 카르보네이트 (2.4 g, 23 mmol), 1,2-디메톡시에탄 (25.0 mL) 및 물 (25.0 mL)로 이루어지는 혼합물을 1.5 시간 동안 85 °C에서 질소 분위기에서 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 셀라이트를 통해 여과한 후, 에틸 아세테이트로 추출했다. 유기층을 수거하고, 건조시킨 후, 농축시켰다. 이와 같이 수득한 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 이로써 0.7 g의 화합물 S2를 백색 고체의 형태로 수득했다. 수율은 85%였다.

[0287]

예시 화합물 2 의 합성



[0288]

[0289]

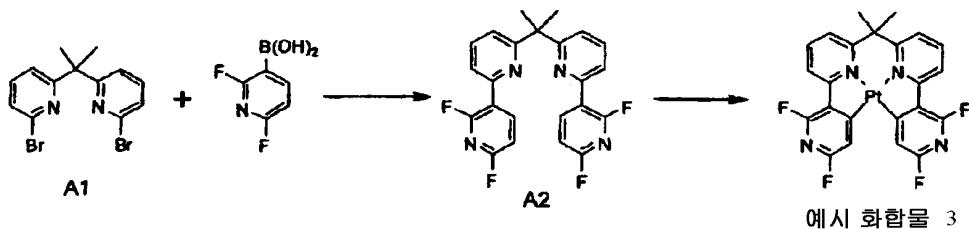
질소 분위기에서, 백금 클로라이드 (137 mg, 0.52 mmol) 및 화합물 S2 (200 mg, 0.52 mmol)을 벤조니트릴 (5 mL) 중에서 6.5 시간 동안 가열 및 환류 조건 하에서 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 메탄올 첨가에 의해 침전된 고체를 여과해 내어, 메탄올로 세정했다. 이와 같이 하여, 예시 화합물 2를 황색 고체의 형태로 수득했다.

[0290]

[실시예 3]

[0291]

<예시 화합물 3 의 합성>



[0292]

[0293]

화합물 A2 의 합성

[0294]

질소 분위기에서, 3 목 플라스크에 화합물 A1 (2.0 g, 5.62 mmol), 2,6-디플루오로피리딜-3-붕산 (2.14 g, 11.24 mmol), 팔라듐 아세테이트 (63 mg, 0.281 mmol), 트리페닐포스핀 (294 mg, 1.12 mmol), 나이트륨 카르보네이트 (5.96 g, 56.2 mmol), 1,2-디메톡시에탄 (40 mL) 및 물 (40 mL)을 충전했다. 생성된 혼합물을 환류 하에 6 시간 30 분 동안 교반하면서 가열했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출했다. 이와 같이 수득한 유기층을 황산 나트륨 상에서 건조시키고, 여과한 후, 농축시켰다. 수득된 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (클로로포름)에 의해 정제하여, 1.81 g (수율: 76%)의 화합물 A2를

백색 결정의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ: 1.95(s, 6H), 7.00(ddd, J=0.9, 3.0, 8.1Hz, 2H),

7.30(dd, J=2.4, 6.6Hz, 2H), 7.74-7.80(m, 4H), 8.72(dt, J=8.1, 9.6Hz, 2H)

[0295]

예시 화합물 3 의 합성

질소 분위기에서, 100 mL 가지형 플라스크에 화합물 A2 (1.5 g, 3.53 mmol), 백금 클로라이드 (0.94 g, 3.53 mmol) 및 벤조니트릴 (50 mL) 를 충전했다. 생성된 혼합물을 180 °C 에서 6 시간 동안 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 150 mL 의 메탄올을 반응 혼합물에 첨가했다. 이렇게 하여 침전된 고체를 여과에 의해 수거하고, 감압 하에 건조시켜, 1.75 g (수율: 80%) 의 예시 화합물 3 을 황색 결정의 형태로 수득했다. 461 nm 의 $\lambda_{\text{최대}}$ 를 가졌다 (디클로로메탄 용액).

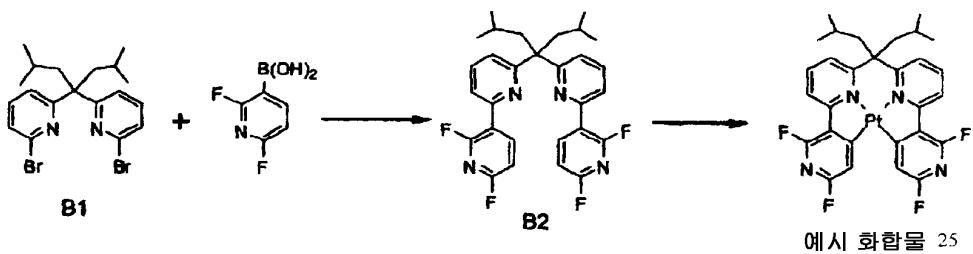
¹H-NMR (CD₂Cl₂) 300 MHz, δ: 1.94(s, 6H), 7.34(tt, J=1.8, J(Pt-H)=56.4Hz, 2H),

7.48(dd, J=0.9, 7.8Hz, 2H), 7.84(t, J=8.1Hz, 2H), 7.96(d, J=8.4Hz)

[0298]

[실시예 4]

<예시 화합물 25 의 합성>



[0301]

화합물 B2 의 합성

화합물 B1 (2.2 g, 5.0 mmol), 2,6-디플루오로페리딜-3-붕산 (2.4 g, 15.0 mmol), 팔라듐 아세테이트 (56.1 mg, 0.25 mmol), 트리페닐포스핀 (262.0 mg, 1.0 mmol), 나트륨 카르보네이트 (5.3 g, 50.0 mmol), 1,2-디메톡시에탄 (50 mL) 및 물 (50 mL) 로 이루어지는 혼합물을 5 시간 동안 80 °C 에서 질소 분위기에서 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과한 후, 클로로포름으로 추출했다. 유기층들을 배합하고, 건조시키고, 농축시켰다. 이와 같이 수득한 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 2.61 g 의 화합물 B2 를 황색 오일의 형태로 수득했다. 이의 수율은 화학양론을 따랐다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 0.61(d, J=6.6Hz, 12H), 1.63(quint, J=6.0Hz, 2H),

2.45(d, J=5.4Hz, 4H), 6.96(d, J=9.0Hz, 2H), 7.78(dd, J=7.5, 0.3Hz, 2H), 7.64(t,

J=7.8Hz, 2H), 7.69(t, J=7.5Hz, 2H), 8.69(dd, J=8.7, 8.4Hz, 2H)

[0304]

예시 화합물 25 의 합성

백금 클로라이드 (2.2 g, 5.0 mmol) 및 화합물 B2 (2.2 g, 5.0 mmol) 을 4 시간 동안 벤조니트릴 (50 mL) 중에서 가열 및 환류 조건 하에서 질소 분위기에서 교반했다. 용매를 반응 혼합물로부터 증류 제거했다. 이와 같이 수득한 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 재결정화시켜, 2.6 g 의 예시 화합물 25 를 황색 분말의 형태로 수득했다. 수율: 76%

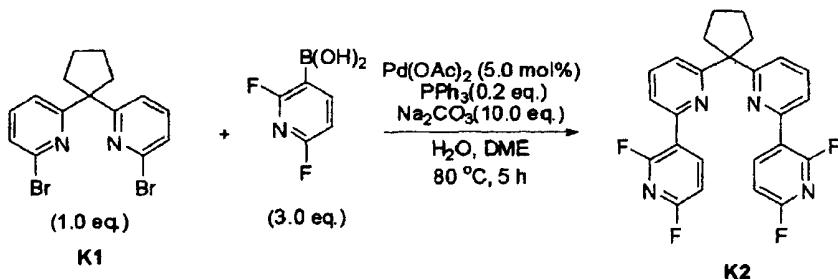
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 0.51(d, J=6.6Hz, 12H), 1.17 (quint, J=6.3Hz, 2H), 2.44(d, J=6.4Hz, 4H), 7.58(s, 2H), 7.78(d, J=8.7Hz, 2H), 8.06(t, J=8.1Hz, 2H), 8.22(d, J=8.1Hz, 2H).

[0307]

[0308]

<예시> 화합물 26 의 합성>

화합물 K2 의 합성



[0311]

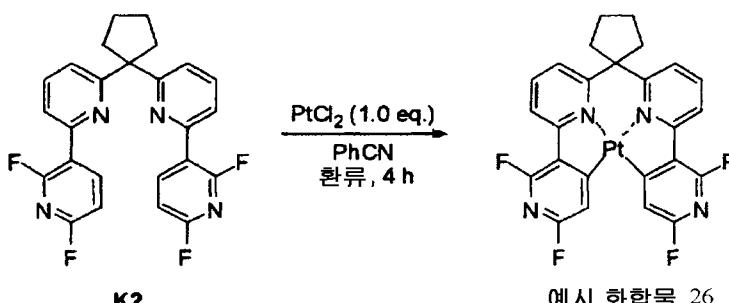
[0312]

화합물 K1 (2.3 g, 6.0 mmol), 2,6-디플루오로피리딜-3-붕산 (2.86 g, 18.0 mmol), 팔라듐 아세테이트 (0.07 g, 0.3 mmol), 트리페닐포스핀 (0.32 g, 1.2 mmol), 나트륨 카르보네이트 (6.38 g, 60.0 mol), 1,2-디메톡시에탄 (60 mL) 및 물 (60 mL)로 이루어지는 혼합물을 5 시간 동안 80 °C에서 질소 분위기에서 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과한 후, 클로로포름으로 추출했다. 유기층들을 배합하고, 건조시키고, 농축시켰다. 이와 같이 수득한 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 2.10 g의 화합물 K2를 백색 결정의 형태로 수득했다. 수율은 77%였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.78(m, 4H), 2.67(m, 2H), 6.99(d, J=9.0Hz, 2H), 7.24(d, J=6.0Hz, 2H), 7.66(t, J=6.0Hz, 2H), 7.69(d, J=6.0Hz, 2H), 6.78(dd, J=9.8, 9.8, 2H).

[0313]

예시 화합물 26 의 합성



[0315]

[0316]

백금 클로라이드 (1.90 g, 4.2 mmol, 1.0 당량) 및 화합물 K2 (1.12 g, 4.2 mmol, 1.0 당량)을 6 시간 동안 벤조니트릴 (80 mL) 중에서 가열 및 환류 조건 하에서 질소 분위기에서 교반했다. 용매를 반응 혼합물로부터 증류 제거했다. 잔류물을 재결정화에 의해 정제하여, 2.05 g의 예시 화합물 26을 황색 결정의 형태로 수득했다. 수율: 75%.

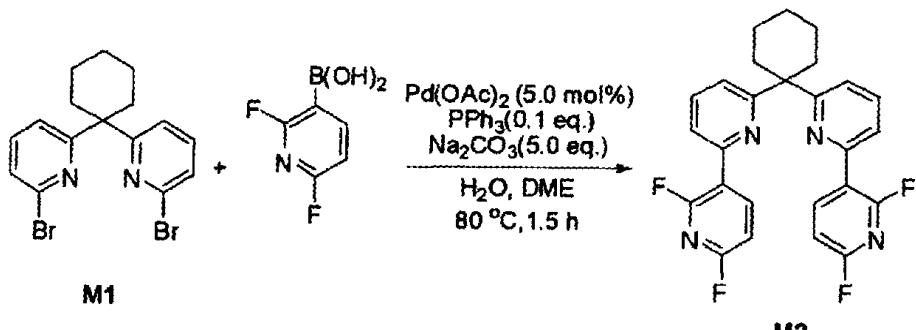
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.77(m, 4H), 2.76(m, 4H), 7.49(m, 4H), 7.92(t, J=8.7Hz, 2H), 8.08(d, J=9.5Hz, 2H)

[0317]

[실시예 6]

<예시 화합물 27 의 합성>

화합물 M2 의 합성



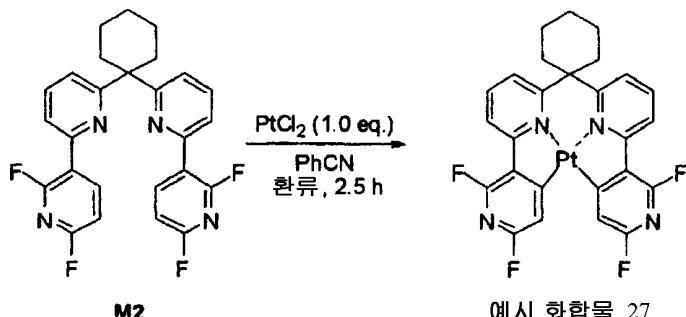
[0321]

화합물 M1 (3.4 g, 8.6 mmol), 2,6-디플루오로페리딜-3-붕산 (4.2 g, 26.4 mmol), 팔라듐 아세테이트 (96.2 mg, 0.43 mmol), 트리페닐포스핀 (445.5 mg, 1.7 mmol), 나트륨 카르보네이트 (9.2 g, 86 mol, 5.0 당량), 1,2-디메톡시에탄 (80.0 mL) 및 물 (80.0 mL)로 이루어지는 혼합물을 1.5 시간 동안 80 °C에서 질소 분위기에서 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과한 후, 클로로포름으로 추출했다. 유기층들을 배합하고, 건조시키고, 농축시켰다. 이와 같이 수득한 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 3.4 g (수율: 84%)의 화합물 M2를 백색 고체의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.61-1.52(m, 6H), 2.62-2.58(m, 4H), 6.97(dd, J=8.1, 2.7Hz, 2H), 7.30-7.26(m, 2H), 7.69-7.67(m, 4H), 8.76(q, J=9.3Hz, 2H).

[0323]

예시 화합물 27 의 합성



[0325]

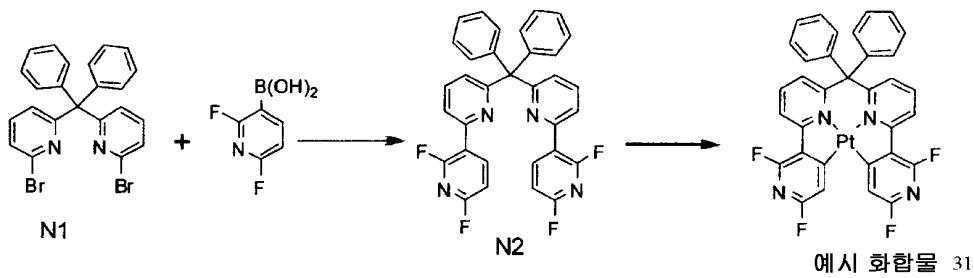
백금 클로라이드 (2.66 g, 10.0 mmol) 및 화합물 M2 (3.4 g, 7.3 mmol) 을 벤조니트릴 (70 mL) 중에서 2.5 시간 동안 가열 및 환류 조건 하에서 질소 분위기에서 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 이렇게 하여 침전된 고체를 여과하고, 메탄올로 세정하여, 3.2 g 의 예시 화합물 27 을 황색 분말의 형태로 수득 했다. 수율: 75%.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ: 1.22(br, 2H), 1.47(br, 2H), 1.92(br, 2H), 2.61(br, 2H), 2.99(br, 2H), 7.48(m, J(Pt-H)=60.0Hz, 2H), 7.56-7.53(m, 2H), 7.95(t, J=9.0Hz, 2H), 8.08(d, J=9.0Hz, 2H).

[0327]

[실시예 7]

<예시 화합물 31 의 합성>



[0330]

화합물 N2 의 합성

질소 분위기에서, 3 목 플라스크에 화합물 N1 (3.0 g, 6.24 mmol), 2,6-디플루오로파리딜-3-봉산 (2.38 g, 15 mmol), 팔라듐 아세테이트 (70 mg, 0.31 mmol), 트리페닐포스핀 (327 mg, 1.24 mmol), 나트륨 카르보네이트 (6.61 g, 62.4 mmol), 1,2-디메톡시에탄 (50 mL) 및 물 (50 mL) 을 충전했다. 생성된 혼합물을 환류 하에 6 시간 동안 교반하면서 가열했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출했다. 이와 같이 수득한 유기층을 황산 나트륨 상에서 건조시키고, 여과한 후, 농축시켰다. 수득된 잔류물을 실리카 젤 컬럼 크로마토그래피 (클로로포름) 에 의해 정제하여, 화합물 N2 를 베이지색 고체의 형태로 수득했다.

예시 화합물 31 의 합성

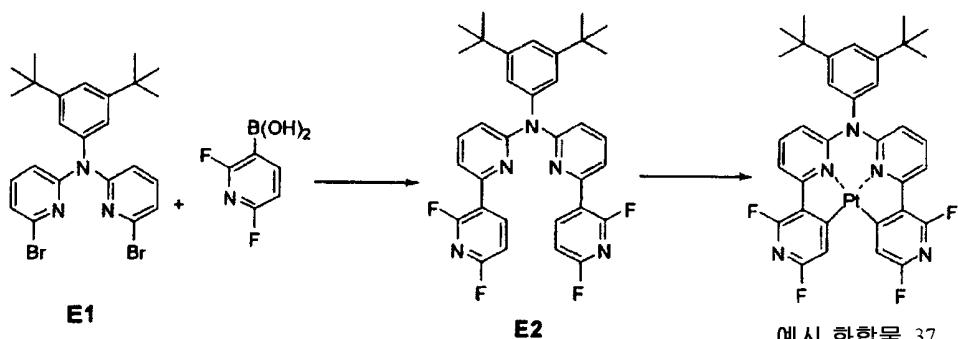
질소 분위기에서, 100-mL 가지형 플라스크에 화합물 N2 (1 g, 1.82 mmol), 백금 클로라이드 (484 mg, 1.82 mmol) 및 벤조니트릴 (30 mL) 을 충전하고, 생성된 혼합물을 180 °C 에서 6 시간 동안 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 50 mL 의 에탄올과 혼합하여, 고체를 침전시켰다. 이렇게 침전된 고체를 여과 해 내어, 감압 하에서 건조시킴으로써, 600 mg (수율: 44%) 의 예시 화합물 31 을 황색 결정의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (CD₂Cl₂) 300MHz δ: 6.63-6.70(m, 4H), 7.08-7.19(m, 2H), 7.32-7.42(m, 8H), 7.91(t, J=8.1Hz, 2H), 8.25(d, J=8.4Hz, 2H).

[0335]

[실시예 8]

[0337] <예시 화합물 37 의 합성>



[0338]

[0339] 화합물 E2 의 합성

[0340]

질소 분위기에서, 화합물 E1 (700 mg, 1.35 mmol), 2,6-디플루오로페리딜-3-붕산 (2.1 g, 13.5 mmol), 팔라듐 아세테이트 (30.3 mg, 0.14 mmol), 트리페닐포스핀 (142.0 mg, 0.54 mmol), 칼륨 카르보네이트 (1.9 g, 13.5 mmol), 1,2-디메톡시에탄 (7.0 mL) 및 물 (7.0 mL)의 혼합물을 80 °C에서 8.5시간 동안 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과한 후, 에틸 아세테이트로 추출했다. 이와 같이 수득한 유기층을 수거하고, 건조 후 농축시켰다. 수득된 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 501.1 mg (수율: 63%)의 화합물 E2를 황색 오일성 물질의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ: 1.30(s, 18H), 6.78(dd, J=8.1, 3.0Hz, 2H), 7.12-7.07(m, 4H), 7.38(t, J=1.8Hz, 1H), 7.56(dd, J=7.5, 1.8Hz, 2H), 7.67(t, J=7.8Hz, 2H), 8.35(t, J=8.1Hz, 1H), 8.39(t, J=8.1Hz, 1H).

[0341]

[0342] 예시 화합물 37 의 합성

[0343]

질소 분위기에서, 백금 클로라이드 (300 mg, 0.86 mmol) 및 화합물 E2 (501.1 mg, 0.86 mmol)을 벤조니트릴 (10 mL) 중에서 7시간 동안 가열 및 환류 조건 하에서 교반했다. 용매를 반응 혼합물로부터 증류 제거하고, 생성된 잔류물을 여과해 내고, 메탄올로 세정하고, 이로써 490 mg의 백금 착물을 황색 분말의 형태로 수득했다. 수율은 73%였다.

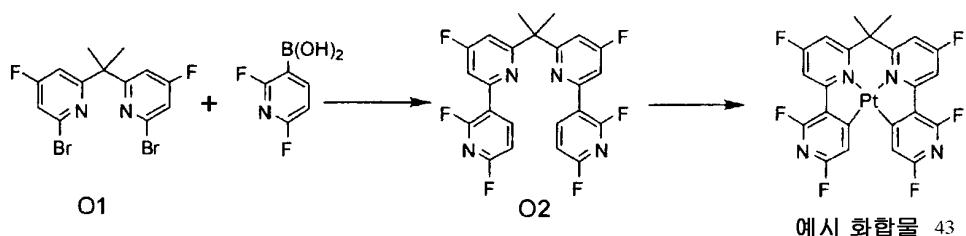
¹H-NMR (300MHz, CD₂Cl₂) δ: 1.31(s, 18H), 6.58(d, J=8.7Hz, 2H), 7.19(d, J=1.8Hz, 2H), 7.43(tt, J=1.5Hz, J(Pt-H)=55.8Hz, 2H), 7.52(m, 1H), 7.76(t, J=8.7Hz, 2H), 7.88(d, J=8.1Hz, 2H).

[0344]

[실시예 9]

[0345]

<예시 화합물 43 의 합성>



[0347]

화합물 O2 의 합성

[0349] 질소 분위기에서, 3 목 플라스크에 화합물 01 (1.25 g, 3.2 mmol), 2,6-디플루오로파리딜-3-붕산 (1.22 g, 7.68 mmol), 팔라듐 아세테이트 (71.7 mg, 0.32 mmol), 트리페닐포스핀 (340 mg, 1.28 mmol), 칼륨 카르보네이트 (5.91 g, 42.2 mmol), 테트라하이드로푸란 (30 mL) 및 물 (30 mL)를 충전했다. 생성된 혼합물을 환류 하에 6 시간 동안 교반하면서 가열했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출했다.

이와 같이 수득한 유기층을 황산 나트륨 상에서 건조시키고, 여과한 후, 농축시켰다. 수득된 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 0.94 g의 화합물 02를 백색 고체의 형태로 수득했다.

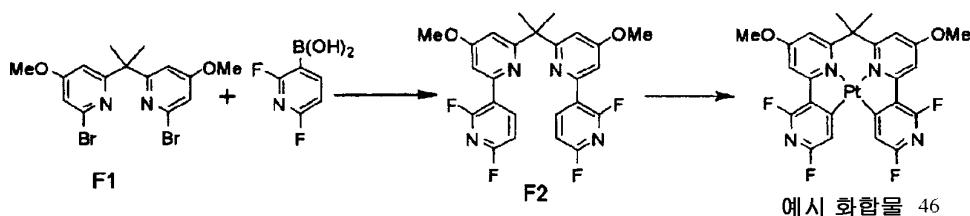
[0350] 예시 화합물 43의 합성

[0351] 질소 분위기에서, 100-mL 가지형 플라스크에 화합물 02 (450 mg, 0.98 mmol), 백금 클로라이드 (260 mg, 0.98 mmol) 및 벤조니트릴 (10 mL)을 충전하고, 생성된 혼합물을 180 °C에서 2시간 동안 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 50 mL의 에탄올과 혼합하여, 고체를 침전시켰다. 이렇게 침전된 고체를 여과해 내어, 감압 하에서 건조시킴으로써, 270 mg의 예시 화합물 43을 황색 결정의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (CD₂Cl₂) 300MHz δ: 2.08(s, 6H), 7.41(dd, J=2.4, 9.3Hz, 2H), 7.51(s, J(H-Pt)=57.6Hz, 2H), 7.89(dt, J=1.8, 9.0Hz, 2H).

[0352] [실시 예 10]

[0353] <예시 화합물 46의 합성>



[0355]

[0356] 화합물 F2의 합성

[0357] 질소 분위기에서, 3 목 플라스크에 화합물 F1 (0.8 g, 2.25 mmol), 2,6-디플루오로파리딜-3-붕산 (858 mg, 5.4 mmol), 팔라듐 아세테이트 (25 mg, 0.11 mmol), 트리페닐포스핀 (118 mg, 0.45 mmol), 나트륨 카르보네이트 (2.38 g, 22.5 mmol), 1,2-디메톡시에탄 (20 mL) 및 물 (20 mL)를 충전했다. 생성된 혼합물을 환류 하에 6 시간 동안 교반하면서 가열했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출했다. 이와 같이 수득한 유기층을 황산 나트륨 상에서 건조시키고, 여과한 후, 농축시켰다. 수득된 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (클로로포름)에 의해 정제하여, 0.86 g (수율: 79%)의 화합물 F2를 베이지색 고체의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz δ: 1.86(s, 6H), 3.84(s, 6H), 6.73(d, J=2.1Hz, 2H), 6.94(dd, J=0.6, 3.0, 8.4Hz, 2H), 7.26-7.29(m, 2H), 8.74(dt, J=8.1, 12.8Hz, 2H).

[0358]

[0359] 예시 화합물 46의 합성

[0360] 질소 분위기에서, 100-mL 가지형 플라스크에 화합물 F2 (700 mg, 1.44 mmol), 백금 클로라이드 (383 mg, 1.44 mmol) 및 벤조니트릴 (35 mL)를 충전하고, 생성된 혼합물을 180 °C에서 2시간 동안 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 50 mL의 메탄올과 혼합하여, 고체를 침전시켰다. 이렇게 침전된 고체를 여과해 내어, 감압 하에서 건조시킴으로써, 457 mg (수율: 48%)의 예시 화합물 46을 황색 결정의 형태로 수득했다.

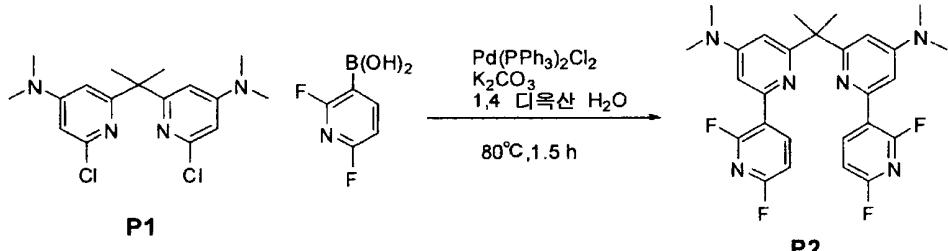
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300MHz) δ: 2.03(s, 6H), 4.05(s, 6H), 7.14(d, J=2.4Hz, 2H), 7.50(brs, J(H-Pt)=57.0Hz, 2H), 7.62(t, J=2.1Hz, 2H).

[0361]

[실시예 11]

<예시 화합물 47 의 합성>

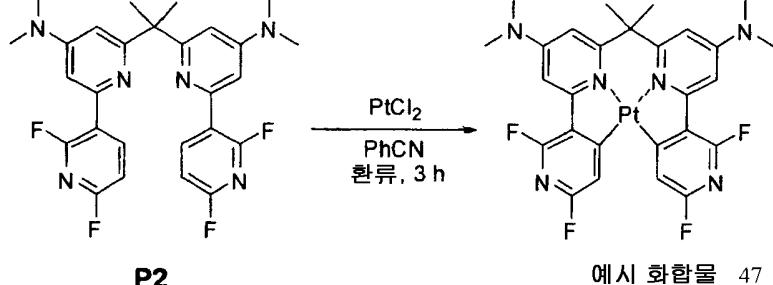
화합물 P2 의 합성



(200 mg, 0.94 mmol), 칼륨 카르보네이트 (2.4 g, 6.0 mmol), 물 (102 mg, 5.7 mmol) 및 디옥산 (30.0 mL)의 혼합물을 환류 하에 4.5 시간 동안 질소 분위기에서 가열했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 물과 혼합한 후, 에틸 아세테이트로 추출했다. 유기층을 수거하고, 건조시키고, 또한 농축시켰다. 생성된 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 730 mg (수율: 50%)의 화합물 P2를 백색 고체의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ: 1.86(s, 6H), 3.01(s, 12H), 6.43(s, 2H), 6.93(dd, J=3.0, 8.4Hz, 2H), 7.02(s, 2H), 8.79(dt, J=8.1, 9.6Hz, 2H).

예시 화학물 47 위 핵성



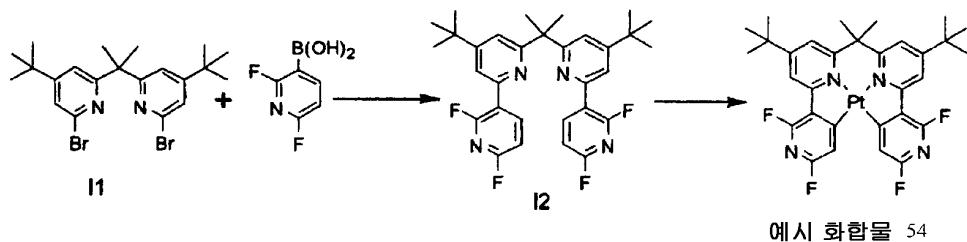
질소 분위기에서, 베금 클로라이드 (193 mg, 0.72 mmol) 및 화합물 P2 (370 mg, 0.72 mmol) 를 벤조니트릴 (7.0 mL) 중에서 3 시간 동안 가열 및 환류 조건 하에서 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 메탄올 첨가에 의해 침전된 고체를 여과해 내어, 메탄올로 세정했다. 이와 같이 하여, 370 mg 의 예시 화합물 47 을 밝은 황색 분말의 형태로 수득했다. 수율은 73% 였다.

¹H-NMR (300MHz, CD₂Cl₂) δ: 2.02(s, 6H), 3.20(s, 12H), 6.75(d, J=2.4Hz, 2H), 7.30(t, J=2.4Hz, 2H), 7.48(t, J(H-H)=2.1Hz, J(Pt-H)=54.6Hz, 2H).

[실시예 12]

[0373]

<예시 화합물 54 의 합성>



[0374]

화합물 12 의 합성

[0376]

질소 분위기에서, 3 목 플라스크에 화합물 I1 (0.95 g, 2.03 mmol), 2,6-디플루오로페리딜-3-붕산 (1.28 g, 8.12 mmol), 팔라듐 아세테이트 (23 mg, 0.11 mmol), 트리페닐포스핀 (106 mg, 0.41 mmol), 칼륨 카르보네이트 (2.80 g, 20.3 mmol), 테트라하이드로푸란 (20 mL) 및 물 (10 mL) 를 충전했다. 생성된 혼합물을 환류 하에 5 시간 동안 교반하면서 가열했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출했다. 이와 같이 수득한 유기층을 황산 나트륨 상에서 건조시키고, 여과한 후, 농축시켰다. 수득된 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (헥산/에틸 아세테이트=20/1) 에 의해 정제하여, 1.04 g (수율: 95%) 의 화합물 I2 를 백색 고체의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ: 1.21(s, 9H), 1.81(s, 6H), 7.00(ddd, J=0.6, 3.0, 8.4Hz, 2H), 7.15(d, J=1.8Hz, 2H), 7.63(t, J=1.8Hz, 2H), 8.59(dt, J=8.1, 9.6Hz, 2H).

[0377]

예시 화합물 54 의 합성

[0379]

질소 분위기에서, 100-mL 가지형 플라스크에 화합물 I2 (830 mg, 1.55 mol), 백금 클로라이드 (411 mg, 1.55 mmol) 및 벤조니트릴 (40 mL) 를 충전했다. 생성된 혼합물을 180 °C 에서 2 시간 동안 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 50 mL 의 메탄올을 반응 혼합물에 첨가했다. 이와 같이 하여 침전된 고체를 여과하고, 감압 하에 건조시켜, 736 mg (수율: 65%) 의 예시 화합물 54 를 황색 결정의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ: 1.44(s, 9H), 2.12(s, 6H), 7.51(tt, J=1.5Hz, J(Pt-H)=56.4Hz, 2H), 7.63(d, J=1.5Hz, 2H), 8.14(t, J=1.5Hz, 2H).

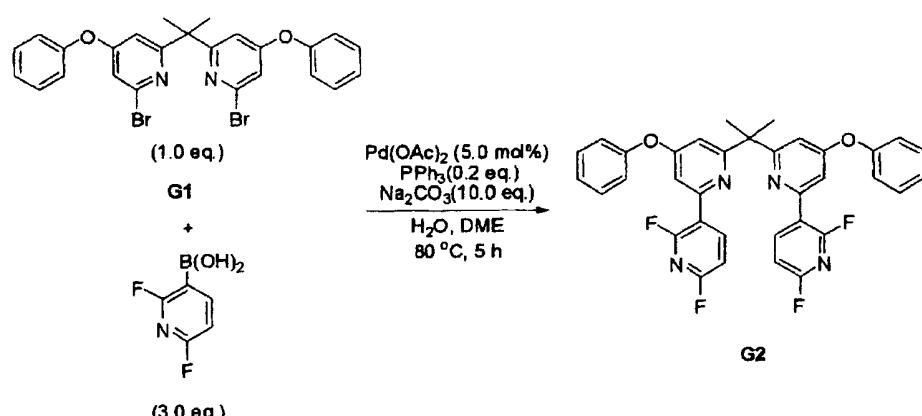
[0380]

[실시 예 13]

<예시 화합물 55 의 합성>

[0383]

화합물 G2 의 합성

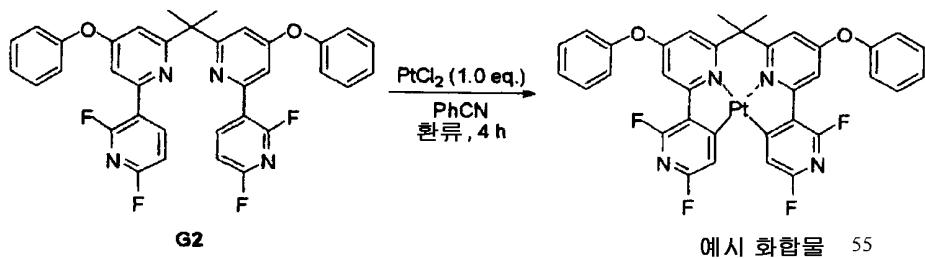


[0384]

화합물 G1 (2.16 g, 4.0 mmol), 2,6-디플루오로페리딜-3-붕산 (1.90 g, 12.0 mmol), 팔라듐 아세테이트 (45 mg, 0.2 mmol), 트리페닐포스핀 (0.21 g, 0.8 mmol), 나트륨 카르보네이트 (4.24 g, 40.0 mmol), 1,2-디메톡시에탄 (40 mL) 및 물 (40 mL)로 이루어지는 혼합물을 80 °C에서 5시간 동안 질소 분위기에서 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과한 후, 클로로포름으로 추출했다. 유기층들을 배합하고, 건조시키고 농축시켰다. 이와 같이 수득한 잔류물을 결합 크로마토그래피에 의해 정제하여, 2.26 g의 화합물 G2를 백색 결정의 형태로 수득했다. 수율: 93%.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.85(s, 6H), 6.85(s, 2H), 6.92(dd, J=5.1, 3.0Hz, 2H), 7.06(d, J=6.3Hz, 4H), 7.23(t, J=7.2Hz, 2H), 7.34-7.44(m, 6H), 8.66(dt, J=9.3, 7.8Hz, 2H).

예시 화합물 55 의 합성

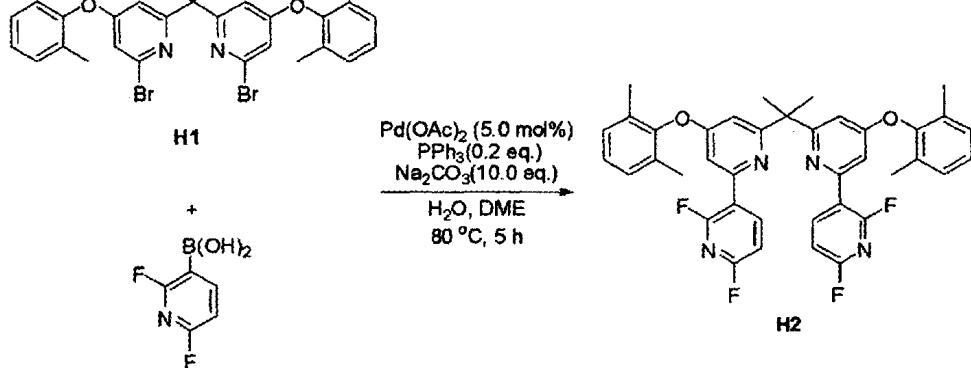


백금 클로라이드 (0.79 g , 3.0 mmol) 및 화합물 G2 (1.82 g , 3.0 mmol , 1.0 당량) 을 4 시간 동안 벤조니트릴 (30 mL) 중에서 가열 및 환류 조건 하에서 질소 분위기에서 교반했다. 용매를 반응 혼합물로부터 증류 제거 했다. 이와 같이 수득한 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 재결정화시켜, 1.8 g 의 예시 화합물 55 를 황색 분말의 형태로 수득했다. 수율: 76% .

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.94(s, 6H), 7.11(t, J=4.8Hz, 4H), 7.16(s, 2H), 7.33(t, J=7.5Hz, 2H), 7.45(d, J=7.2Hz, 4H), 7.50(s, 2H), 7.53(t, J=2.1Hz, 2H).

[실시예 14]

화합물 H₂ 의 합성



화합물 H1 (3.0 g, 5.0 mmol), 2,6-디플루오로페리틸-3-용산 (2.4 g, 15.0 mmol), 팔라듐 아세테이트 (56.1 mg, 0.25 mmol), 트리페닐포스핀 (262.0 mg, 1.0 mmol), 나트륨 카르보네이트 (5.3 g, 50.0 mmol), 1,2-디메톡

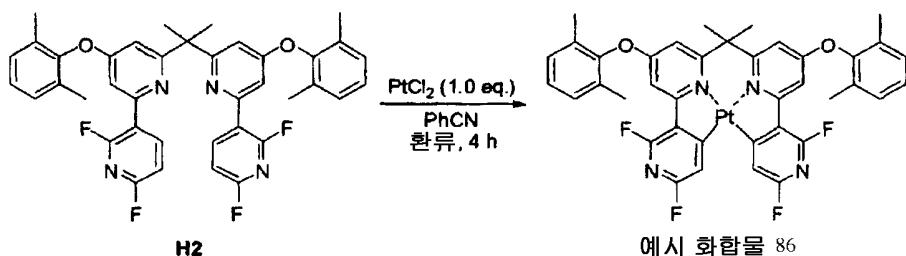
시에탄 (50 mL) 및 물 (50 mL)로 이루어지는 혼합물을 80 °C에서 5시간 동안 질소 분위기에서 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과한 후, 클로로포름으로 추출했다. 유기층들을 배합하고, 건조시키고 농축시켰다. 이와 같이 수득한 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 3.3 g의 화합물 H2를 맨색 결정의 형태로 수득했다. 수율: 98%

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.78(s, 6H), 2.02(s, 12H), 6.53(s, 2H), 6.90(dd, J=5.4, 3.0Hz, 2H), 7.04(s, 4H), 7.09(s, 2H), 8.63(dt, J=9.6, 8.1Hz, 2H).

[0396]

[0397]

예시 화합물 86 의 합성



[0398]

[0399]

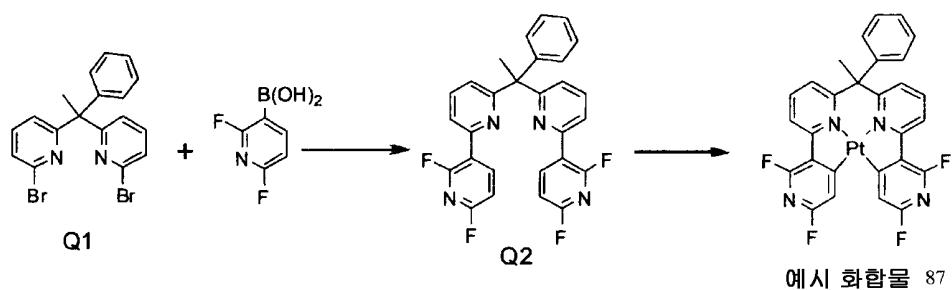
백금 클로라이드 (1.12 g, 4.2 mmol) 및 화합물 H2 (2.80 g, 4.2 mmol, 1.0 당량) 을 4 시간 동안 벤조니트릴 (42 mL) 중에서 가열 및 환류 조건 하에서 질소 분위기에서 교반했다. 용매를 반응 혼합물로부터 증류 제거 했다. 이와 같이 수득한 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 재결정화시켜, 2.4 g 의 예시 화합물 86 을 황색 분말의 형태로 수득했다. 수율: 66%.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ: 1.97(s, 6H), 2.15(s, 12H), 7.06(s, 12H), 7.18(s, 4H), 7.31(s, 2H), 7.54(t, J=28.2Hz, 2H)

[0400]

[실시예 15]

[0402]



[0403]

[0404]

화합물 Q2 의 합성

[0405]

결로 분리하기에, 3-옥시클라우드에 화합물 Q1 (1.77 g , 4.25 mmol), 2,6-디클로로페티알-3-온인 (1.6 g , 10 mmol), 팔라듐 아세테이트 (48 mg , 0.22 mmol), 트리페닐포스핀 (221 mg , 0.846 mmol), 나트륨 카르보네이트 (4.48 g , 42.3 mmol), 1,2-디메톡시에탄 (25 mL) 및 물 (25 mL)를 충전했다. 생성된 혼합물을 환류 하에 6시간 동안 교반하면서 가열했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출했다. 이와 같이 수득한 유기층을 황산 나트륨 상에서 건조시키고, 여과한 후, 농축시켰다. 수득된 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 2.1 g 의 화합물 Q2를 베이지색 고체의 형태로 수득했다.

[0406]

예시 화합물 87 의 합성

[0407]

질소 분위기에서, 100-mL 가지형 플라스크에 화합물 Q2 (2.1 g, 4.31 mmol), 백금 클로라이드 (1.148 g, 4.31 mmol) 및 벤조니트릴 (30 mL) 를 충전하고, 생성된 혼합물을 180 °C 에서 2 시간 동안 교반했다. 실온으로

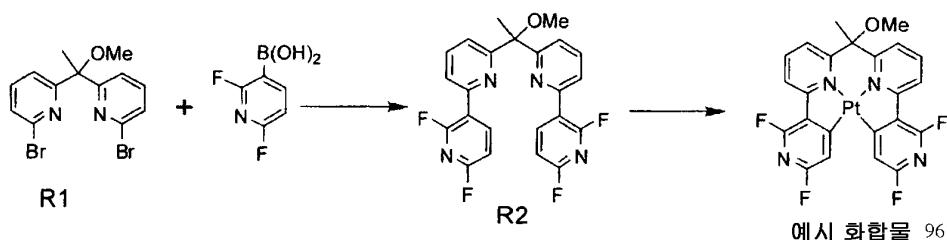
냉각시킨 후, 반응 혼합물을 50 mL 의 메탄올과 혼합하여, 고체를 침전시켰다. 이렇게 침전된 고체를 여과해 내어, 감압 하에서 건조시킴으로써, 1.52 g (수율: 52%) 의 예시 화합물 87 을 황색 결정의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (CD₂Cl₂) 300MHz δ: 2.20(s, 3H), 6.60-6.66(m, 2H), 7.22-7.33(m, 3H), 7.39(t, J=1.8Hz, J(Pt-H)=55.8Hz, 2H), 7.58-7.61(m, 2H), 8.05(t, J=8.1Hz, 2H), 8.20(d, J=8.1Hz, 2H).

[0408]

[실시예 16]

[0410] <예시 화합물 96 의 합성>



[0411]

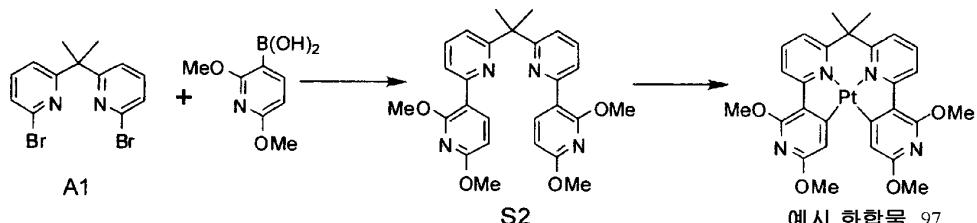
화합물 01 대신 원료 재료로서 화합물 R1 을 사용한 것을 제외하고는 예시 화합물 43 의 합성에서 사용한 바와 동일한 방법에 의해 예시 화합물 96 의 합성을 수행하여, 예시 화합물 96 을 황색 결정의 형태로 수득했다.

¹H-NMR (CD₂Cl₂) 300MHz δ: 2.15(s, 3H), 3.61(s, 3H), 7.51(s, J(Pt-H)=57Hz, 2H), 7.70(dd, J=2.4, 6.3Hz, 2H), 7.94(dt, J=2.4, 6.3Hz, 2H).

[0413]

[실시예 17]

<예시 화합물 97 의 합성>



[0416]

화합물 S2 의 합성

질소 분위기에서, 3 목 플라스크에 화합물 A1 (2.0 g, 5.62 mmol), 2,6-디메톡시페리딜-3-붕산 (2.41 g, 13.5 mmol), 팔라듐 아세테이트 (63 mg, 0.28 mmol), 트리페닐포스핀 (294 mg, 1.12 mmol), 나트륨 카르보네이트 (5.96 g, 56.2 mmol), 1,2-디메톡시에탄 (40 mL) 및 물 (40 mL) 을 충전해다. 생성된 혼합물을 환류 하에 4 시간 동안 교반하면서 가열했다.

실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출했다. 이와 같이 수득한 유기층을 황산 나트륨 상에서 건조시키고, 여과한 후, 농축시켰다. 수득된 잔류물을 실리카 젤 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 2.25 g 의 화합물 S2 를 베이지색 고체의 형태로 수득했다.

[0419] 예시 화합물 97 의 합성

질소 분위기에서, 100-mL 가지형 플라스크에 화합물 S2 (2.05 g, 4.34 mmol), K₂PtCl₄ (1.8 g, 4.34 mmol) 및 아세트산 (50 mL) 를 충전하고, 생성된 혼합물을 100 °C 에서 8 시간 동안 교반했다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물과 혼합하고, 클로로포름으로 추출했다. 수득된 유기층을 황산 나트륨 상에서 건조시키고, 여과하고, 이후 농축시켰다. 이와 같이 수득한 잔류물을 실리카 젤 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제

함으로써, 0.38 g 의 예시 화합물 97 을 황색 결정의 형태로 수득했다.

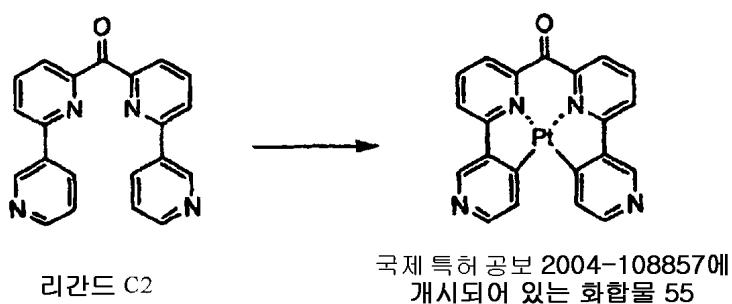
¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz δ: 2.04(s, 3H), 4.00(s, 6H), 4.08(s, 6H), 7.23(s, 2H), 7.31(dd, J=0.8, 8.1Hz, 2H), 7.75(t, J=8.1Hz, 2H), 8.55(dd, J=0.6, 8.1Hz, 2H).

[0421]

[0422]

[0423]

국제 특허 공보 2004-108857에 개시된 화합물 55의 리간드 C2 및 리간드 D2(이의 각각은 백금-탄소 결합을 형성하는 각각의 페리딘 고리의 α -위치에 치환기를 갖지 않음)를 합성했고, 이의 각각을 실시예 1 및 2와 동일한 방법에 의해 착물화반응시켰다. 그러나, 모든 경우, 부산물이 다양으로 형성되었고, 목적 착물의 수율은 1% 이하였다.



[0424]

[0425]

[0426]

세정한 ITO 기판을 진공 증착 장치에 넣고, 그 기판 상에 구리 프탈로시아닌을 10 nm 의 두께로 증착했다. 그 위에 NPD ((N,N'-디-*a*-나프틸-N,N'-디페닐)-벤자딘) 을 40 nm 의 두께로 증착했다. 그 위에 mCP (호스 트 재료) 및 예시 화합물 3 을 85:15 의 비율 (질량비) 로 67 nm 의 두께로 증착하고, 그 위에 BA1q 를 40 nm 의 두께로 증착했다. 그 위에 3 nm 의 두께로 리튬 플루오라이드를 증착하고, 그 위에 60 nm 의 두께로 알 류미늄을 증착했다. 이러한 식으로, EL 소자를 제작했다. Source-Measure Unit Model 2400 (Toyo Corporation 사제) 를 통해 EL 소자에 일정 직류 전압을 인가하여, 발광을 유도했을 때, 방출된 광은 예시 화합 물 3 에서 유래된 청색광이었다. 소자를 360 cd/m^2 (발광 면적: 4 mm^2) 로 구동했을 때 이 소자의 휘도 반감 기가 (휘도가 최초 휘도의 50 % 로 감소하는데 걸리는 시간) 비교예 2 의 소자의 휘도 반감기보다 1.05 배 길었 다. 반면, 소자를 $1,000 \text{ cd/m}^2$ (발광 면적: 4 mm^2) 의 한층 더 고휘도 조건 하에서 구동한했을 때, 이 소자 의 휘도 반감기는 비교예 2 의 소자의 휘도 반감기보다 1.8 배 길었다.

[0427]

[0428]

각각의 발광층 내에 호스트 재료 및 발광 재료로서 표 1에 나타낸 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 18과 동일한 방법으로 EL 소자를 제작했고, 소자를 $360 \text{ cd}/\text{m}^2$ (발광 면적: 4 mm^2) 및 $1,000 \text{ cd}/\text{m}^2$ (발광 면적: 4 mm^2)으로 각각 구동하는 조건 하에서의 각 소자의 휘도 반감기를 측정했다. 얻어진 결과를 표 1에 나타냈다.

[0429]

[표 1]

[0430]

EL 소자	발광층에 사용한 호스트 재료	발광층 내 발광 재료	휘도 반감기 ($360 \text{ cd}/\text{m}^2$ 으로 구동시), 비교예 2 에 대한 상대값으로 표시 (비교예 2 를 1 로 함)	휘도 반감기 ($1000 \text{ cd}/\text{m}^2$ 으로 구동시), 비교예 2 에 대한 상대값으로 표시 (비교예 2 를 1 로 함)
비교예 1	mCP	화합물 2	1	1
실시예 18	mCP	예시 화합물 3	1.05	1.8
실시예 19	mCP	예시 화합물 1	1.05	1.3
실시예 20	mCP	예시 화합물 27	1.1	1.7
실시예 21	mCP	예시 화합물 31	1.2	2.0
실시예 22	mCP	예시 화합물 43	1.05	1.5
실시예 23	mCP	예시 화합물 47	1.1	1.3
실시예 24	mCP	예시 화합물 54	1.05	1.3
실시예 25	mCP	예시 화합물 87	1.15	1.9
실시예 26	호스트 1	예시 화합물 3	1.3	2.2
실시예 27	호스트 1	예시 화합물 87	1.4	2.3

[0431]

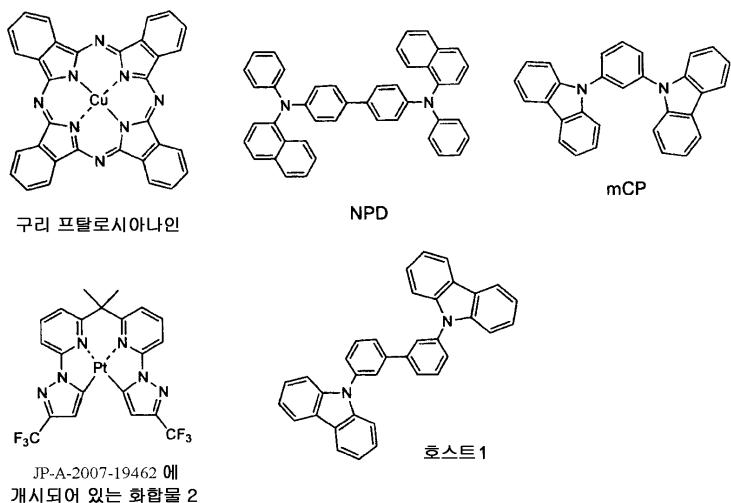
[비]교예 2]

[0432]

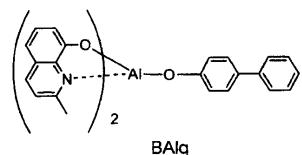
세정한 ITO 기판을 전공 증착 장치에 넣고, 그 기판 상에 구리 프탈로시아닌을 10 nm 의 두께로 증착했다. 그 위에 NPD ((N,N'-디- α -나프틸-N,N'-디페닐)-벤자린) 을 40 nm 의 두께로 증착했다. 그 위에 mCP (호스트 재료) 및 JP-A-2007-19462 에 기재된 화합물 2 를 85:15 의 비율 (질량비) 로 67 nm 의 두께로 증착하고, 그 위에 BA1q 를 40 nm 의 두께로 증착했다. 그 위에 3 nm 의 두께로 리튬 플루오라이드를 증착하고, 그 위에 60 nm 의 두께로 알루미늄을 증착했다. 이러한 식으로, EL 소자를 제작했다. Source-Measure Unit Model 2400 (Toyo Corporation 사제) 를 통해 EL 소자에 일정 직류 전압을 인가하여, 발광을 유도했을 때, 방출된 광은 화합물 2 에서 유래된 청색광이었다. 소자를 $360 \text{ cd}/\text{m}^2$ (발광 면적: 4 mm^2) 로 구동했을 때 이 소자의 휘도 반감기가 100 시간이었던 반면, 소자를 $1,000 \text{ cd}/\text{m}^2$ (발광 면적: 4 mm^2) 의 한층 더 고휘도 조건 하에서 구동했을 때, 35 시간이었다.

[0433]

구리 프탈로시아닌, NPD, JP-A-2007-19462 에 기재된 화합물 2, mCP, 호스트 1 및 BA1q 의 화학 구조는 다음과 같다.



JP-A-2007-19462에
개시되어 있는 화합물 2



[0434]

[0435]

본 발명의 또 다른 백금 착물을 이용하여 수득한 유기 전계 발광 소자 또한 고휘도 소자로서 이용시에도 뛰어난 내구성을 보였다.

[0436]

본 출원에서 그 외국 우선권의 권리가 주장되는 모든 외국 특히 출원의 전체 개시는 본원에 참고로서 삽입된다.