(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0010359
(43) 공개일자 2014년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 1/08 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7001396
(22) 출원일자(국제) 2011년07월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년01월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/062491
(87) 국제공개번호 WO 2012/010650
국제공개일자 2012년01월26일
(30) 우선권주장
10 2010 031 831.0 2010년07월20일 독일(DE)

(71) 출원인
시노라 게엠베하
독일, 에겐스테인-레오폴드사펜, 76344, 헤르만-본-헬름홀츠-플라츠 1
(72) 발명자
예르신 하르트무트
독일, 신징 93161, 바이어발드스트라세 3
제르비니크 라팔
독일, 오베르트라우블링 93083, 아우어스트라쎄. 5
몬코비우스 우베
오스트리아, 린즈 아-4020, 베들레헴스트라세 1
(74) 대리인
문경진, 김학수

전체 청구항 수 : 총 16 항

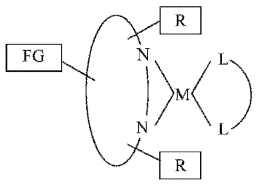
(54) 발명의 명칭 **광전자 디바이스를 위한 구리 (I) 복합물**

(57) 요 약

본 발명은 화학식 A에 따른 구성을 갖고 광을 방출하기 위한 중성 단핵 구리(I) 복합물에 관한 것으로, M은 Cu(I)를 나타내고, L∩L은 단일의 음으로 대전된 쌍니형(bidentate) 리간드를 나타내고, N∩N은 (R 및 FG로 치환된) 디이민 리간드, 특히 치환된 2,2'-비피리딘-유도체(bpy) 또는 치환된 1,10-펜안트롤린-유도체(plen)를 나타내고, R은 여기된 상태에서의 복합물의 평탄화를 방지하기 위한 적어도 하나의 입체 요구 치환기를 나타내고,

* FG=기능기이고, 유기 용매에서의 용해도를 증가시키기 위한 적어도 하나의 제 2 치환기를 나타낸다. 치환기는 또한 전자 운반 또는 대안적으로 정공 운반을 위해 사용될 수 있고, 상기 기능기는 직접 또는 적합한 블리지에 의해 디이민 리간드에 결합되고; 구리(I) 복합물은 최저 여기된 싱글릿 상태(S_1)와 그 아래에 놓이는 트리플릿 상태(T_1) 사이의 2500cm^{-1}미만의 $\triangle E(S_1-T_1)$-값과; 최대 20μs의 방출 수명과; 40%보다 큰 방출 양자 수율과; 유기 용매, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 디클로로메탄, 클로로폼, 디클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 알코올, 아세토니트릴 또는 물과 같은 극성 또는 유기 히드로카본에서 적어도 1 g/L의 용해도를 갖는다.

대 표 도



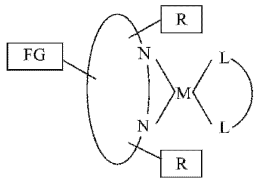
화학식 A

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 A에 따른 구조를 갖는 광의 방출을 위한 중성 단핵(mononuclear) 구리(I) 복합물로서,

화학식 A



화학식 A

* M: Cu(I);

* L∩L: 쌍니형(bidentate) 리간드에 의해 단일의 음으로 대전됨;

* N∩N: R 및 FG로 치환된 디이민 리간드, 특히 치환된 2,2'-비피리딘-유도체(bpy) 또는 1,10-펜안트롤린-유도체(plen);

* R: 여기된 상태에서의 평탄화(planarization)쪽으로 구리(I) 복합물의 기하학적 구조(geometry)의 변화를 방지하기 위한 적어도 하나의 입체 요구 치환기;

* FG=기능기: 전자를 도통시키고 유기 용매에서의 용해도를 증가시키기 위한 적어도 하나의 제 2 치환기, 또는 정공을 도통시키고 유기 용매에서의 용해도를 증가시키기 위한 적어도 하나의 제 2 치환기로서, 기능기는 직접 또는 브리지를 통해 디이민 리간드에 결합되고;

구리(I) 복합물은

- 최저 여기된 싱글릿(S_1)- 상태와 그 아래의 트리플릿(T_1)- 상태 사이의 2500cm^{-1}보다 낮은 $\triangle E(S_1-T_1)$-값과;

- 최대 20μs의 방출 지연 시간과;

- 40%보다 큰 방출 양자 수율과;

- 적어도 1 g/L의 유기 용매에서의 용해도를

갖는, 중성 단핵 구리(I) 복합물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 디이민 리간드(N∩N)는 치환된 2,2'-비피리딘-유도체(bpy) 또는 1,10-펜안트롤린-유도체(phen)이고,

- bpy-리간드는 알킬 [CH_3-$(CH_2)_n$-](n=1-20)(선택적으로 분기된) 또는 아릴(특히 페닐)과 같은 치환기로 3,3'-위치에서 치환되거나,

- phen-리간드는 알킬[CH_3-$(CH_2)_n$-](n=1-20)(선택적으로 분기된) 또는 아릴(특히 페닐)과 같은 치환기로 2,9-위치에서 치환되는, 중성 단핵 구리(I) 복합물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 여기된 상태에서 복합물의 평평화를 방지하기 위한 적어도 하나의 입체 요구 치환기(R)는 알킬기 -$(CH_2)_n$-CH_3(n=0-20)(선택적으로 분기된), 6-20 탄소 원자(예를 들어, -OPh)를 갖는 아릴기, 알콕시 기 -O-$(CH_2)_n$-CH_3 (n=0-20), 아릴록시 기(z.B. -OPh) 및 실란 기(예를 들어, -$SiMe_3$)로 구성된 그룹으로부터 선택되고,

알킬기 및 아릴기는 선택적으로 치환되고(예를 들어 할로겐, 알콕시-또는 실란-기 등으로) 및/또는 선택적으로 어닐레이트형(anellated) 고리계를 형성하도록 용융되는, 중성 단핵 구리(I) 복합물.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 입체 요구 치환기(R)는 유기 용매에서의 구리(I) 복합물의 용해도를 증가시키고 및/또는 정공 또는 전자 전도도를 증가시키는, 중성 단핵 구리(I) 복합물.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 여기된 상태에서 복합물의 평평화를 방지하기 위한 적어도 하나의 입체 요구 치환기(R)는

- 1,10-펜안트롤린-리간드의 위치(2 및/또는 9)에서의 지방성 기이거나,

- 2,2'-비피리딘-리간드의 위치(3 및/또는 3')에서의 지방성 기인, 중성 단핵 구리(I) 복합물.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 구리(I) 복합물은

- 1500cm^{-1}미만, 바람직하게 1000cm^{-1}미만, 특히 바람직하게 500cm^{-1}미만의 $\triangle E(S_1-T_1)$-값과;

- 40%보다 큰, 바람직하게 60%보다 큰, 특히 바람직하게 70%보다 큰 방출 양자 수율과;

- 최대 10μs, 바람직하게 더 작은 6μs, 특히 바람직하게 더 작은 3μs의 방출 수명 시간; 및/또는

- 적어도 10 g/L의 유기 용매에서의 용해도를

갖는, 중성 단핵 구리(I) 복합물.

청구항 7

특히 광전자 디바이스에서의 이미터 층에서, 광의 방출을 위한 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항의 구리(I) 복합물의 사용 방법.

청구항 8

광전자 디바이스 제조 방법으로서,

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 구리(I) 복합물이 사용되는, 광전자 디바이스 제조 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

제조는 습식-화학적으로 수행되고, 상기 방법은

- 제 1 용매에서 용해된 제 1 이미터 복합물을 캐리어 상에 증착하는 단계와,

- 제 2 용매에서 용해된 제 2 이미터 복합물을 캐리어 상에 증착하는 단계를 포함하고;

- 제 1 이미터 복합물은 제 2 용매에서 용해되지 않고,

- 제 2 이미터 복합물은 제 1 용매에서 용해되지 않고,

제 1 이미터 복합물 및/또는 제 2 이미터 복합물은 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항의 Cu(I)-복합물인, 광전자 디바이스 제조 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

- 제 1 용매 또는 제 3 용매에서 용해가능한 제 3 이미터 복합물을 캐리어 상에 증착하는 단계를

포함하고,

제 3 구리(I) 복합물은 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항의 구리(I) 복합물인, 광전자 디바이스 제조 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

광전자 디바이스는 백색광-OLED이고,

- 제 1 이미터 복합물은 적색광 이미터이고,

- 제 2 이미터 복합물은 녹색광 이미터이고,

- 제 3 이미터 복합물은 청색광 이미터인, 광전자 디바이스 제조 방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 구리(I) 복합물을 포함하는 광전자 디바이스.

청구항 13

제 12항에 있어서,

이미터 층에서의 구리(I) 복합물의 단편(fraction)은 이미터 층의 총 중량에 대해, 2 내지 100 중량%, 바람직하게 4 내지 30 중량%인, 광전자 디바이스.

청구항 14

제12항 내지 제 13항에 있어서, 상기 광전자 디바이스는 유기 발광 다이오드(OLED)의 형태이고,

이미터 층은 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 구리(I) 복합물을 포함하고,

이미터 층에서의 구리(I) 복합물의 부분(fraction)은 이미터 층의 총 중량에 대해, 2 내지 100 중량%, 바람직하게 4 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는, 광전자 디바이스.

청구항 15

광전자 디바이스는 유기 발광 다이오드(OLED), 발광 전기 화학 셀(LEEC 또는 LEC), OLED-센서, 특히 외부로부터 자동 차폐를 갖는 가스 및 증기 센서, 광학 온도 센서, 유기 태양 셀(OSC), 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 레이저, 유기 다이오드, 유기 광 다이오드, 및 "하향 변환" 시스템으로 구성된 그룹으로부터 선택되는, 제 7항의 사용 방법, 제 8항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 방법, 제 12항 또는 제 13항의 광전자 디바이스.

청구항 16

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항의 구리(I) 복합물을 선택하는 방법으로서,

최저 여기된 싱글릿 상태(S_1)와 그 아래의 트리플릿 상태(T_1) 사이의 $\triangle E(S_1-T_1)$-값은 2500cm^{-1}미만, 바람직하게 1500cm^{-1}미만 , 특히 바람직하게 1000cm^{-1}미만, 가장 바람직하게 500cm^{-1}미만이고,

- 상기 분자 계산에 의해 또는

- 형광- 및 인광 세기의 온도 의존성의 측정에 의해 또는

- 방출 지연 시간의 온도 의존성의 측정에 의해

- $\triangle E(S_1-T_1)$-값을 결정하는 단계와,

- $\triangle E(S_1-T_1)$-값이 2500cm^{-1}미만, 바람직하게 1500cm^{-1}미만, 더 바람직하게 1000cm^{-1}미만, 가장 바람직하게 500cm^{-1}미만인 유기-분자를 결정하는 단계를

특징으로 하는, 구리(I) 복합물을 선택하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 OLED(유기 발광 다이오드) 및 다른 광전자 디바이스에서 이미터로서 용해가능 구리(I) 복합물(Cu(I)-복합물)의 이용에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 비주얼 디스플레이 및 조명 기술 분야에서 현재 극적인 변화 조짐이 보이고 있다. 0.5㎜ 미만의 두께를 갖는 플랫 디스플레이 또는 조명된 표면을 제조하는 것이 가능할 것이다. 이것은 많은 흥미로운 특성이 주목된다. 예를 들어, 매우 낮은 에너지 소비를 갖는 벽지 형태로 조명된 표면을 달성하는 것이 가능할 것이다. 또한 컬러 비주얼 디스플레이 유닛이 경량의 매우 낮은 전력 소비를 가지고 지금까지 달성할 수 없는 견뢰도(colorfastnes), 밝기 및 시야각 독립성으로 생산가능하다는 것에 특히 관심 있다. 단단한 형태로 또는 유연하게 면적당 수 스퀘어 미터의 마이크로디스플레이 또는 큰 비주얼 디스플레이 유닛으로서, 또는 투과 또는 반사 디스플레이로서 비주얼 디스플레이 유닛을 구성하는 것이 가능할 것이다. 더욱이, 스크린 프린팅 또는 잉크젯 프린팅 또는 진공 승화(vacuum sublimation)와 같은 간단한 비용 절감 생산 프로세스를 이용하는 것이 가능할 것이다. 이것은 종래의 플랫 비주얼 디스플레이 유닛에 비해 매우 저렴한 제조를 가능하게 할 것이다. 이러한 새로운 기술은 OLED, 즉 유기 발광 다이오드의 원리에 기초한다. 더욱이, 특정한 유기 물질(분자)의 이용을 통해, 예를 들어 유기 태양 셀, 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 광 다이오드 등의 분야에서 많은 새로운 광전자 응용이 조짐을 보이고 있다.

[0003] 특히 OLED 부문에 대해, 그러한 디바이스들이 이미 현재 경제적으로 중요한데, 이는 대량 생산이 간단히 예측되기 때문이라는 것이 명백하다. 그러한 OLED는 또한 유연하고 저렴하게 제조될 수 있는 주로 유기 층으로 구성된다. OLED 구성요소는 또한 조명체로서 뿐 아니라 작은 형태로 디스플레이를 위한 픽셀로서 넓은 영역을 갖도록 구성될 수 있다.

[0004] 종래의 기술, 예를 들어, 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이 또는 음극선관(CRT)에 비해, OLED는 수 볼트의 낮은 동작 전압, 수백 ㎚의 얇은 구조, 높은 효율의 자가-조명 픽셀, 높은 콘트라스트 및 양호한 해상도, 및 모든 컬러를 나타낼 가능성과 같은 다수의 장점을 갖는다. 더욱이, OLED에서, 광은 단지 변조되기보다는 전압의 인가시 직접 생성된다.

[0005] OLED의 기능에 대한 검토는 예를 들어, 2008년 독일, 바인하임(Weinheim), 윌리-VCH, "Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials", H. Yersin 및 2004, 241, 1, Top. Curr. Chem. 2004, H. Yersin에서 발견될 수 있다.

[0006] OLED에 관한 첫 번째 리포트(예를 들어, Tang 등의, 1987, Appl. Phys. Lett, 51, 913을 참조) 이래로, 이들 디바이스는 특히 사용된 이미터 물질에 관해 개발되어 왔고, 특히 소위 트리플릿(triplet) 이미터 또는 인광 이미터에 의해 지난 수년 동안 관심을 끌어왔다.

[0007] OLED는 일반적으로 층 구조에서 구현된다. 더 잘 이해하기 위해, 도 1은 OLED의 기본 구조를 도시한다. 투명 인듐 주석 산화물(ITO) 애노드 및 얇은 금속 캐소드로의 외부 전압의 인가로 인해, 애노드는 양의 정공(positive holes)을 주입하고, 캐소드는 음의 전자를 주입한다. 이들 상이하게 대전된 전하 캐리어는 또한 본 명세서에서 도시되지 않은 정공 또는 전자 차단 층으로 구성될 수 있는 중간 층을 통해 방출 층으로 전달된다. 반대로 대전된 전하 캐리어는 본 명세서에서 도핑된 이미터 분자에서 또는 그 근처에서 만나고, 재결합된다. 이미터 분자는 일반적으로 작은 분자 또는 폴리머 매트릭스(예를 들어, 2 내지 10 중량%)로 구성된 매트릭스에 병합되고, 매트릭스 물질은 또한 정공 및 전자 운반을 가능하게 하도록 선택된다. 재결합은 그 여분의 에너지를 각 전기 변색 화합물로 전달하는 여기자(exciton)(=여기된 상태)를 발생시킨다. 이러한 화합물은 이 후 특정한 전자 여기된 상태로 변환될 수 있고, 이것은 다시 광의 방출에 의해 대응하는 접지 상태로의 무 복사(radiationless) 비활성화 프로세스의 상당한 회피를 가지고 매우 실질적으로 변환된다.

[0008] 수 개의 예외로서, 또한 적합한 전구체 여기자로부터 에너지 전달에 의해 형성될 수 있는 전자 여기된 상태는 3개의 서브-상태를 구성하는 싱글릿(singlet) 또는 트리플릿 상태이다. 2개의 상태가 일반적으로 스핀 통계에 기초하여 1:3의 비율로 점유되기 때문에, 그 결과, 형광으로 언급되는 싱글릿 상태로부터의 방출은 생성된 여기자의 25%만의 최대 방출을 초래한다. 이에 대조적으로, 인광으로 언급되는 트리플릿 방출은 모든 여기자를 이용

및 변환하고, 이들 여기자를 광으로서 방출하여{트리플릿 수확(triplet harvesting)}, 이 경우에 내부 양자 수율은 100%의 값에 도달할 수 있어, 에너지에 관해 트리플릿 상태보다 높은 추가로 여기된 싱글릿 상태가 트리플릿 상태로 완전히 완화되고{계간 전이(intersystem crossing: ISC)}, 무 복사 경합 프로세스는 중요하지 않은 상태로 남아있게 된다. 따라서, 종래 기술의 현재 상태에 따라 트리플릿 이미터는 더 효율적인 전자 발광단(electroluminophores)이고, 유기 발광 다이오드에서 높은 광 수율(light yield)을 보장하는데 적합하다.

[0009] 사용된 트리플릿 수확에 적합한 트리플릿 이미터는 일반적으로, 금속이 전이 금속의 제 3 기간으로부터 선택되는 전이 금속 복합물이다. 이것은 주로 이리듐, 백금 또는 금과 같은 매우 고가의 귀금속을 수반한다. (또한 H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241, 1과, M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Phys. Rev. B 1999, 60, 14422를 참조). 이에 대한 주요 이유는 귀금속 중심 이온의 높은 스핀-오비트-결합(SOC)때문이다{SOC 상수 Ir(III): $\approx$ 4000cm^{-1}; Pt(II): $\approx$ 4500cm^{-1}; Au(I): $\approx$5100cm^{-1}; Ref.: S. L. Murov, J. Carmicheal, G. L. Hug, 광화학 핸드북, 2판, Marcel Dekker, 뉴욕 1993, p. 338 ff). 이러한 양자 기계 특성으로 인해, 광 전이를 위해 엄격히 금지된 SOC를 갖지 않는 트리플릿-싱글릿 전이가 허용되고, OLED 응용에 충분히 작은 수 ㎲의 방출 지연 시간이 달성된다.

[0010] 경제적으로, 고가의 귀금속을 덜 비싼 금속으로 대체하는 것이 유리하다. 더욱이, 지금까지 알려진 다수의 OLED 이미터 물질은 생태학적으로 문제가 있어서, 구리 (I) 복합물과 같은 덜 유독한 물질의 이용이 바람직하다. 동시에, 그러한 복합물은 전술한 중심 이온과 같이 훨씬 더 적은 SOC 값을 갖는다{SOC 상수 Cu(I): $\approx$850cm^{-1}; Ref.: S. L. Murov, J. Carmicheal, G. L. Hug, 광화학 핸드북, 2판, Marcel Dekker, 뉴욕 1993, p. 338 ff). 그러므로, Cu(I)-복합물의 매우 중요한 트리플릿-싱글릿-전이는 비교적 강하게 금지되고, 수 100 ㎲ 내지 1 ms의 범위에 있는 방출 수명은 너무 길다. 이것은 증가하는 전류 밀도 및 대부분 또는 모든 이미터 분자의 결과적인 점유를 갖는 포화 결과를 초래한다. 따라서, 추가 전하 캐리어 스트림은 여기된 상태 및 방출 상태의 점유를 더 이상 완전히 초래할 수 없다. 그 결과 원하지 않는 옴 손실이 발생된다. 결과로서, 상승하는 전류 밀도{"롤-오프(roll-off)" 작용이라 불림}를 갖는 OLED 디바이스의 효율에서 현저한 감소가 나타난다. 트리플릿-트리플릿 소멸 및 자기-소광(self-quenching)의 효과는 유사하게 바람직하지 않다(예를 들어, 2008 Weinheim, Wiley-VCH, "Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials", H. Yersin, 및 S. R. Forrest 등의 Phys. Rev. B 2008, 77, 235215를 참조). 예를 들어, 특히 예를 들어 1000 cd/m^{2}보다 큰 높은 휘도가 요구되는 OLED 조명에 대해 긴 방출 수명을 갖는 이미터의 이용의 경우에 단점이 발견된다(예를 들어, J. Kido 등의 Jap. J. Appl. Phys. 2007, 46, L10.). 더욱이 전자 여기된 상태에서의 분자들은 기본 상태보다 종종 더 화학적 반응이 있어서, 불필요한 화학적 반응의 가능성이 방출 수명의 길이에 따라 증가하게 된다. 그러한 불필요한 화학적 반응의 출현은 디바이스의 수명에 악영향을 준다.

[0011] 더욱이, Cu(I)-복합물은 여기(전자-정공 재결합을 통해 또는 광 여기를 통해) 이후에 강한 기하학적 변화를 겪고, 이것은 방출 양자 수율의 감소를 초래한다. 또한, 방출 칼라는 시프트되고 이로 인해 불필요한 적색을 향하게 된다.

[0012] 더욱이, 알려진 많은 구리-복합물은 기술적 이용에 필요한 용매에서 용해되지 않는다. 이것은 그러한 복합물의 이용이 왜 선호되지 않는지의 다른 이유이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 전술한 단점을 나타내지 않는 구리(I) 복합물에 기초한 새로운 물질을 제공하는 것이다.

[0014] 놀랍게도, 본 발명의 목적은 본 명세서에 기재된 Cu(I) 화합물에 의해 충족된다. 즉, 본 발명은 다음 특성을 갖는 새로운 Cu(I) 화합물의 생성 및 제공에 관한 것이다:

[0015] - 수 ㎲의 비교적 짧은 방출 지연 시간,

[0016] - 40%보다 큰 높은 방출 양자 수율,

[0017] - 불필요한 기하학적 변화를 더 크게 방지,

[0018] - 기술 요건을 충족하는 상이한 용매에서의 용해도.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명의 유기 용매는

[0020] - 알칸, 또한 분기된 알칸을 포함하는, 펜탄, 헥산, 헵탄과 같은 할로겐화 알칸,

[0021] - 디클로로메탄, 클로로폼, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 카본 테트라클로라이드, 페르클로로에틸렌

[0022] - 또한 할로겐화된 방향족 히드로카본: 벤젠, 톨루올, 클로로벤젠 1,2-디클로로벤젠

[0023] - 에테르: 테트라히드로푸란, 디에틸에테르

[0024] - 케톤: 아세톤, 메틸 에틸 케톤

[0025] - 그 외: 아세토니트릴, 니트로메탄, 디메틸 설폭시드, 디메틸 포름아미드, 메탄올, 에탄올 및 에틸 아세테이트.

[0026] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 구리(I)-복합물은 다음 용매 중 적어도 하나에서 잘 용해된다: 예를 들어 디클로로메탄, 클로로폼, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 페르클로로에틸렌, 톨루올, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 니트로메탄, 디메틸설폭시드, 디메틸포름아미드, 메탄올, 및 에탄올과 같은, 극성 히드로카본.

[0027] **싱글릿 수확**

[0028] 가장 짧은 가능한 방출 지연 시간, 또한 높은 방출 양자 수율을 갖는 이미터 분자를 개발하기 위해 여기된 트리플릿 상태(T_1)로부터 싱글릿 상태(S_0)로 금지된 전이 금제를 완화시키는 것이 특히 중요하다. 그러한 이미터를 이용하는 OLED는 효율의 현저히 감소된 롤-오프 작용을 보여주고, 광전자 디바이스의 더 긴 동작 수명을 제공한다.

[0029] 전술한 목적은 이미터 분자를 이용함으로써 본 발명에 의해 충족되는데, 이러한 이미터 분자는 특정한 전자 구조 또는 싱글릿-트리플릿-에너지 차이를 갖고, 본 발명에 따라, Cu(I)-복합물에 대해 처음으로 본 명세서에 기재된 싱글릿-수확 효과를 보여준다. 도 2a에서, 전이 금속 복합물에 대한 에너지 레벨의 도면은 작거나 매우 작은 효과{예를 들어, 전이 금속의 제 1 기간의 금속 복합물, 또는 리간드-중심의(ligand-centered) 트리플릿 상태를 갖는 금속 복합물}인 스핀 오비트 결합을 가지고 도시된다. 이들 분자의 광-물리적 전자 발광 특성이 이러한 도면을 참조하여 설명된다. 예를 들어 광전자 디바이스에서 발생하는 정공-전자 재결합은 통계 평균으로, 싱글릿 상태(I 싱글릿 경로)의 25% 점유, 및 아래의 $\triangle E(S_1-T_1)$에 놓이는 트리플릿 상태(3 트리플릿 경로)의 3개의 하위-상태의 75% 점유를 초래한다. S_1 상태로의 여기는 전이 금속 복합물에서 10^{-12}보다 일반적으로 더 빠른 계간 교차(ISC) 프로세스로 인해 T_1 상태로 완화된다. 트리플릿 상태의 방사 방출 지연 시간은 전이 금속의 제 1 기간의 이들 전이 금속에 대해 매우 길다(예를 들어, 100μs 내지 1000μs보다 더 길다).

[0030] 본 발명에 따라, 전술한 종래 기술의 단점은 2500cm^{-1}보다 작은, 최저 여기된 싱글릿 상태(S_1)와 이보다 낮은 트리플릿 상태(T_1) 사이의 에너지 차이{$\triangle E(S_1-T_1)$}를 갖는 Cu(I)-복합물을 선택함으로써 회피될 수 있다. 이것은 도 2b에 도시된 Cu(I)-복합물에 대한 에너지 레벨 도면에 의해 도시된다. 이러한 에너지 차이는 볼츠만 분배에 따라, 또는 열 에너지(k_BT)에 따라 T_1 상태로부터 S_1 상태의 열 재생산을 가능하게 할 정도로 충분히 작다. 이 프로세스는 수학식 1에 따라 진행된다:

수학식 1

[0031] $$Int(S_1 \rightarrow S_0) / Int(T_1 \rightarrow S_o) = k(S_1) / k(T_1) \exp(-\Delta E/K_BT)$$

[0032] 이 수학식 1에서, $Int(S_1 \rightarrow S_0)/Int(T_1 \rightarrow S_0)$는 S_1 상태 및 T_1 상태로부터의 방출의 세기 비율이다. K_B는 볼츠만 상수이고, T는 절대 온도이다. $k(S_1)/k(T_1)$은 전자 접지 상태(S_0)로의 각 변환 프로세스의 등급 비율이다.

Cu(I)-복합물에 대해, 이러한 비율은 10^2 내지 10^4 사이이다. 본 발명에 따라, 약 10^3 내지 10^4의 등급 비율을 갖는 분자가 바람직하다. △E는 도 2b에 따라 에너지 차이{△E(S_1-T_1)}를 나타낸다.

[0033] 본 명세서에 설명된 열 재생산의 프로세스는 거주된 트리플릿으로부터 싱글릿 상태(S_1)를 통해 방출 채널을 개방한다. S_1로부터 S_0 상태로의 전이가 크게 허용되기 때문에, 트리플릿 여기 에너지는 싱글릿 상태를 통해 광 방출로서 사실상 완전히 얻어진다. 에너지 차이(△E)가 더 작아질수록, 이러한 효과는 더 많이 나타난다. 최저 여기된 싱글릿 상태와 싱글릿 상태 아래의 트리플릿 상태 사이의 △E = △E(S_1-T_1) 값을 갖는 Cu(I)-복합물에 대한 선호도가 주어지고, 이러한 값은 1500cm^{-1} 미만, 바람직하게 1000cm^{-1} 미만, 더 바람직하게 500cm^{-1} 미만이다.

[0034] 이러한 결과는 수치 예에 의해 예시될 것이다. k_BT=210cm^{-1} 및 10^8의 등급 비율을 갖는 실온 응용(T = 300K)에 대해, △E = 800cm^{-1}의 전형적인 에너지 차이가 주어지면, 대략 20의 수학식 1에 따른 트리플릿 방출에 대한 싱글릿의 세기 비율이 얻어진다. 이것은, 싱글릿 방출 프로세스가 이들 예시적인 값을 갖는 분자에 대한 극단적인 정도로 지배적이라는 것을 의미한다.

[0035] 이러한 예시적인 분자의 방출 수명이 또한 결과로서 변경된다. 열 재생산은 평균 수명(τ_{av})에 기인한다. 이것은 수학식 2에 의해 설명될 수 있다.

수학식 2

[0036] $$\tau_{av} \approx \tau(S_1) \cdot \exp(\Delta E/k_B T)$$

[0037] 이 수학식 2에서, $\tau(S_1)$는 재생산 없는 형광 수명이고, τ_{av}는 2개의 상태(T_1 및 S_1)에 의해 재생산 채널의 개방시 결정되는 방출 수명이다(도 2b를 참조). 다른 파라미터는 위에서 정의되었다.

[0038] 수학식 2는 다시 수학적 예에 의해 예시될 것이다. △E = 800cm^{-1}의 가정된 에너지 차이 및 50ns의 형광 상태(S_1)의 지연 시간에 대해, $t_{av} \approx$ 2ns의 방출 지연 시간(2개 상태의, 즉 T_1 상태로부터 열적으로 재생산된 S_1 상태의)이 얻어진다. 이러한 지연 시간은 매우 양호한 Ir(III) 또는 Pt(II) 트리플릿 이미터의 지연 시간보다 더 짧다.

[0039] 요약하면, Cu(I)-복합물에 대한 이러한 싱글릿 수확 프로세스를 이용하여, 이에 따라 이상적인 경우에, 사실상 모든 여기자, 즉 최대 100%를 캡처하고, 싱글릿 방출을 통해 이들 여기자를 광으로 변환하는 것이 가능하다. 더욱이, 일반적으로 수백 ㎲ 내지 1ms인, Cu(I)-복합물의 순수한 트리플릿 이미터에 대한 값 아래로 방출 지연 시간을 감소시키는 것이 가능하다. 그러므로, 각 복합물의 본 발명에 따른 이용은 특히 광전자 디바이스에 적합하다.

[0040] 전술한 특성, 특히 작은 싱글릿-트리플릿 에너지 차이{△E(S_1-T_1)}를 갖는 본 발명에 따른 Cu(I)-복합물은 바람직하게 아래에 주어진 일반적인 화학식 A로 설명된다. 이들 Cu(I)-복합물의 광학 특성을 관리하는 전자 전이는 리간드 전하 운반 특징에 대한 두드러진 금속을 보여준다. 이러한 전이 유형은 당업자에게 알려진 양자-기계 교환 적분의 비교적 작은 값과 상관된다. 이것은 원하는 작은 에너지 차이{△E(S_1-T_1)}를 초래한다.

[0041] 본 발명은, 최저 여기된 싱글릿 상태(S_1)와 상기 싱글릿 상태 아래의 트리플릿 상태(T_1) 사이의 △E(S_1-T_1) 값이 2500cm^{-1} 미만, 바람직하게 1500cm^{-1} 미만, 특히 바람직하게 1000cm^{-1} 미만, 가장 바람직하게 500cm^{-1} 미만인 구리(I) 복합물을 선택하기 위한 방법의 다른 양상에 관한 것이다.

[0042] △E(S_1-T_1) 값의 결정은 종래 기술에 알려진 컴퓨터 프로그램을 이용하여(예를 들어 CC2 계산을 참조하여 TDDFT 계산을 실행하는 Turbomole 프로그램을 이용하여) 양자-기계 계산에 의해 수행될 수 있거나, 아래에 설명되는 바와 같이, 실험적으로 결정될 수 있다.

[0043] 더 특히 화학식 A에 의해 설명된 복합물의 에너지 차이{△E(S_1-T_1)}는 2의 인자와 곱해진 교환 적분을 통해 양자

-기계 수단에 의해 근사치로서 설명될 수 있다. 2의 인자의 값은 금속의 d-오비탈 및 리간드의 π*-오비탈 참여하에 소위 전하-운반-특성에 직접적으로 좌우된다. 이는, 상이한 분자 오비탈 사이의 전자 전이가 전하 운반(CT) 프로세스를 나타낸다는 것을 의미한다. 전술한 분자 오비탈의 중첩이 더 작아질수록, 전자 전하 운반 특성이 더 많이 나타난다. 이것은 이 후 교환 적분에서의 감소, 이에 따라 에너지 차이{△E(S_1-T_1)}에서의 감소와 연관된다. 이들 광물리(양자-기계) 특성으로 인해, 2500cm^{-1} 미만 또는 1500cm^{-1} 미만 또는 1000cm^{-1} 미만 또는 500cm^{-1} 미만의 △E(S_1-T_1)를 갖는 본 발명의 에너지 차이를 달성하는 것이 가능하다.

[0044] △E(S_1-T_1) 값은 다음과 같이 실험적으로 결정될 수 있다:

[0045] 주어진 Cu(I)-복합물에 대해, 에너지 분리{△E(S_1-T_1) = △E}는 전술한 수학식 1을 이용하여 간단한 방식으로 결정될 수 있다. 재배열은 다음을 제공한다:

수학식 3

[0046] $$\ln\{\mathrm{Int}(S_1\rightarrow S_0)/\mathrm{Int}(T_1\rightarrow S_0)\}=\ln\{k(S_1)/k(T_1)\}-(\Delta E/k_B)(1/T)$$

[0047] 세기{Int(S_1->S_0) 및 Int(T_1->T_0)}의 측정에 대해, 임의의 상업용 분광계를 이용하는 것이 가능하다. 절대 온도(T)의 역수에 대해 상이한 온도에서 측정된 (로그) 세기 비율{ln{Int(S_1->S_0)/Int(T_1->T_0)}의 그래프 플롯은 일반적으로 직선을 제공한다. 측정은 실온(300K)으로부터 77K 또는 4.2K까지의 온도 범위 내에서 수행되고, 그 온도는 저온 유지 장치(cryostat)에 의해 확립된다. 세기는, 분광계가 제공된 프로그램에 의해 결정될 수 있는 각각 적분된 형광 및 인광을 나타내는 (정정된) 스펙트럼{Int(T_1->T_0) 및 Int(S_1->S_0)}으로부터 결정된다. 각 전이(밴드 세기)는 쉽게 식별될 수 있는데, 이는 트리플릿 밴드가 싱글릿 밴드보다 더 낮은 에너지에 있고 하강하는 온도를 갖는 세기를 얻기 때문이다. 측정은 무산소 희석액(대략 10^{-2} mol L^{-1}) 또는 대응하는 분자의 얇은 막 상에 또는 대응하는 분자로 도핑된 막 상에서 수행된다. 사용된 샘플이 용액이면, 2-메틸-테트라히드로푸란, 부티로니트릴, 톨루올, 에탄올 또는 알리패틱 히드로카본과 같은 저온에서 유리를 형성하는 용매 또는 용매 혼합물을 이용하는 것이 제안된다. 사용된 샘플이 막이면, Cu(I)-복합물(이미터 분자), 예를 들어 PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트)보다 더 큰 싱글릿 및 트리플릿 에너지를 갖는 매트릭스의 이용이 적합하다. 이러한 막은 용액으로부터 도포될 수 있다.

[0048] 직선의 경사는 -△E/k_B이다. k_B = 1.380 ·10^{-23} JK^{-1} = 0.695 cm^{-1} K^{-1}을 통해, 에너지 분리를 직접 결정하는 것이 가능하다.

[0049] △E(S_1-T_1) 값의 간단한 근사 추정치는 저온(예를 들어, 저온 유지 장치를 이용하여 77K 또는 4.2K)에서 형광 및 인광 스펙트럼을 리코딩함으로써 또한 이루어질 수 있다. △E(S_1-T_1) 값은 형광 및 인광 밴드의 고에너지 경사 플랭크 사이의 에너지 차이에 거의 대응한다.

[0050] △E(S_1-T_1) 값을 결정하는 다른 방법은 상업적으로 이용가능한 기기를 이용하여 방출 지연 시간(τ_{av})을 측정하는 것을 통해 이루어진다. 여기서, 방출 지연 시간은 4.2K 또는 예를 들어 20K 및 300K 사이의 범위에 대해 저온 유지 장치를 이용하여 측정된다. 수학식 4 및 트리플릿 상태{$\tau(T_1)$}에 대해 저온에서 측정된 방출 지연 시간을 이용하여, 측정된 값의 변화는 수학식 4에 따라 수행되어, △E(S_1-T_1)- 값을 산출한다. {주의: $\tau(T_1)$-값은, 측정된 값이 플로팅될 때 보여질 수 있는 평평한 부분(plateau)에 의해 종종 표시된다. 그러한 평평한 부분이 보여지는 경우, 4.2K으로의 냉각은 일반적으로 필요하지 않다. 일례는 도 8에 주어진다.}

수학식 4

$$\tau_{av} = \frac{1+\exp\left(-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}\right)}{\frac{1}{\tau(T_1)}+\frac{1}{\tau(S_1)}\exp\left(-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{k_B T}\right)}$$

[0051]

[0052] 유기 분자의 CT 특성이 더 많이 나타날수록, 용매 극성의 함수로서 전자 전이 에너지 변화가 더 많아진다. 그러므로, 방출 에너지의 강한 극성 의존성은 작은 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값의 표시를 제공한다.

[0053] **분자 구조의 안정화**

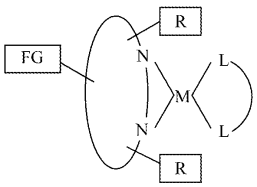
[0054] 4중 좌표형 Cu(I)-복합물은 전자 접지 상태에서 금속 원자의 거의 4면 좌표를 보여준다.

[0055] 두드러진 금속-리간드 전하 운반 특성을 갖는 전자 여기된 상태로 전이할 때, 금속 원자는 공식적으로 Cu(II)로 산화되고, 2차-평면 좌표쪽으로의 기하학적 구성의 관련 변화가 발생되는데, 이것은 복합물의 "평탄화"라 불릴 수 있다. 이러한 프로세스는 소멸 발광을 위한 매우 효율적인 메커니즘을 제공한다.

[0056] 본 발명의 구리(I) 복합물에서, 이러한 소멸 메커니즘은 Cu 원자에서 기하학적 구성의 변화의 방해에 의해 디이민 리간드 N∩N에서(특히 1,10-펜안트롤린의 위치 2 및 9에서, 또는 2,2'-비피리딘의 위치 3 및 3'에서) 입체적 요구 치환기의 존재에 의해 방지되거나 크게 감소된다. 동시에, 그러한 치환기는 Cu 중심(용매, 오염물, 쉽게 좌표형 매트릭스 물질)과의 뉴클레오필릭(nucleophilic) 반응을 방지하는데 도움을 준다. 이미 메틸기가 결과적인 Cu 복합물의 단단해짐을 초래한다. 그러므로 입체적 요구 치환기는 메틸, 알킬기 $-(CH_2)_n-CH_3$(n= 0-20)(또한 분기된), 6-20 탄소 원자(예를 들어 -Ph)를 갖는 아릴기, 알콕시 기 $-O-(CH_2)_n-CH_3$(n=0-20), 아릴록시 기(예를 들어, -OPh) 또는 실란기(예를 들어, $-SiMe_3$)을 제외한다. 알킬 및 아릴기는 또한 치환될 수 있거나(예를 들어, 할로겐, 알콕시 또는 실란 기 등으로), 또한 어닐레이트형(annelated) 고리계를 초래한다(예 2를 참조).

[0057] **화학 리드**

[0058] 이미터 A는 다음 특성을 포함한다:



화학식 A

[0059]

[0060] - M은 Cu(I)이다.

[0061] - L∩L은 단일 음으로 대전된, 쌍니형(bidentate) 리간드이다.

[0062] - 리간드(L∩L)는 치환된 디이민 리간드, 특히 치환된 2,2'-비피리딘 유도체(bpy) 또는 1,10-펜아트롤린 유도체(phen)이다.

[0063] - R은 여기된 상태에서 복합물의 평탄화쪽으로 기하학적 구성의 변화를 방지하는 3,3'-위치(bpy) 또는 2,9-위치(phen)에서의 입체 요구 치환기이다. 입체 요구 치환기는 특히 알킬기 $-(CH_2)_n-CH_3$(n= 0-20)(또한 분기된), 6-20 탄소 원자(예를 들어 -Ph)를 갖는 아릴기, 알콕시 기 $-O-(CH_2)_n-CH_3$(n=0-20), 아릴록시 기(예를 들어, -OPh) 또는 실란기(예를 들어, $-SiMe_3$)이다. 알킬 및 아릴기는 또한 치환될 수 있거나(예를 들어, 할로겐, 알콕시 또는 실란 기 등을 갖는), 또한 어닐레이트형 고리계를 초래한다. 2개의 기(R)가 화학식 A에서 보여지더라도, 본 발명의 복합물은 또한 본 발명의 일실시예에서 하나의 기(R)만을 포함할 수 있다.

[0064] - FG= 기능기는 복합물의 추가 기능을 제공하는 추가 치환기이다. 기능기(FG)는 직접 또는 적절한 브리지를 통

해 디이민 치환기에 부착된다(아래를 참조).

[0065] - 기능기는 전자 전도체의 특성을 갖는 기일 수 있다.

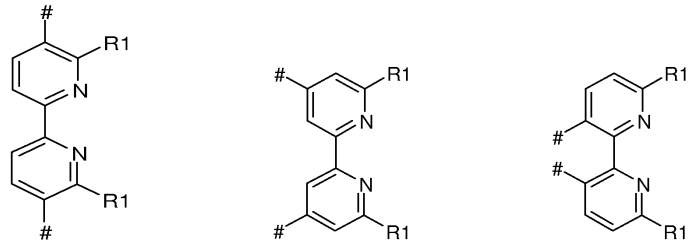
[0066] - 기능기는 정공 전도체의 특성을 포함하는 기일 수 있다.

[0067] - 기능기는 복합물의 용해도에 영향을 미치는 기일 수 있다.

[0068] **디이민 리간드**

[0069] 디이민 리간드는 바람직하게 2,2'-비피리딘 또는 치환된 1,10-펜안트롤린 리간드이다. 상이한 치환된 bpy 및 phen 리간드의 합성은 과학 논문에 반복적으로 설명되었고(G. Chelucci, R. P. Thummel, Chem. Rev. 2002, 102, 3129; C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, Chem. Rev. 2000, 100, 3553; M. Schmittel, H. Ammon, Eur. J. Inorg. Chem. 1998, 785. M. Heller, U. S. Schubert J. Org. Chem. 2002, 67, 8269.) 당업자에게 알려져 있다.

[0070] **치환된 2,2'-비피리딘 리간드**

[0071] 

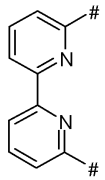
[0072] 치환기 R1은 분기되거나 할로겐으로 치환될 수 있는 알킬기 [CH_3-$(CH_2)_n$-](n=1-20), 또는 알킬기, 할로겐(F, Cl, Br, I), 실란(-SiR'$_3$), 또는 에테르 기 -OR'(R'는 R1으로 정의됨)로 치환될 수 있는 아릴기(특히 페닐)이다.

[0073] 표시된 위치, "#"에서, 디이민 리간드는 기능기(FG)로 치환된다. 아래에 설명되는 기능기의 부착은 또한 "#"으로 표시된 위치에서 발생한다(아래를 참조). 기능기와 디이민 리간드 사이의 결합은 한 편으로, 위치 "#"에서 발생할 수 있다. 이러한 방식으로, 직접 C_{FG}-C_{NN} 결합이 형성되고, C_{NN}는 "#"로 표시된 디이민 리간드의 C-원자를 나타내고, C_{FG}는 기능기의 C-원자를 나타낸다. "#"로 표시된 원자가 질소 원자일 때, N_{FG}-C_{NN} 결합이 초래되고, 여기서 N_{FG}은 "#"로 표시된 질소 원자를 나타낸다. 다른 한 편으로, 기능기는 브리지를 통해 디이민 리간드에 결합될 수 있고, 여기서 예를 들어, 에테르, 티오에테르, 에스테르, 아미드, 메틸렌, 실란, 에틸렌, 에틴 브리지가 가능하다. 이에 기초하여, 다음은 브리지에 대한 예이다: C_{FG}-O-C_{NN}, C_{FG}-S-C_{NN}, -C_{FG}-C(O)-O-C_{nn}, C_{FG}-C(O)-NH-C_{NN}, C_{FG}-CH_2-C_{NN}, C_{FG}-SiR'$_2$-C_{NN}, C_{FG}-CH=CH-C_{nn}, C_{FG}-C≡C-C_{NN}, N_{FG}-CH_2-C_{NN}.

[0074] 직접 또는 브리지를 통해 기능기를 디이민 리간드에 결합하는 방법은 당업자에게 알려져 있다{Suzuki-, Still-, Heck-, Sonogashira-, Kumuda-, Ullmann-, Buchwald-Hartwig-coupling 및 그 변형; sp^3 탄소 또는 방향족 화합물 등에서 (티오)에테르이피케이션, 에스테르이피케이션, 뉴클레오필릭 및 일렉트로필릭 치환기}. 논문에 설명된 리간드{4,4'-비스(5-(헥실티오)-2,2'-비티엔-5'-일)-2,2'-비피리딘)}는 스틸 결합을 통해 bpy 리간드로의 전자 전도 치환기의 결합에 대한 예를 도시한다{C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Gratzel, C.-G. Wu, S.M.Zakeeruddin, M. Gratzel, ACS Nano 2009, 3,3103).

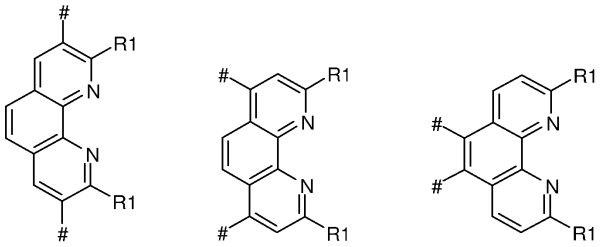
[0075] 치환된 bpy를 합성하는 추가 가능성은 미리 기(R) 및 기능기로 치환된 2개의 치환된 피리딘의 결합이다. 그러므로, 그로부터 초래되는 bpy 리간드는 또한 대칭적인 방식으로 치환될 수 있다. 그 방법 및 관련 논문은 G.Chelucci에 의한 리뷰 논문에서 요약된다(G.Chelucci, R.P. Thummel, Chem. Rev. 2002, 102, 3129).

[0076] 특정 실시예에서, 기(R1)는 또한 전자를 도통시키고, 정공을 도통시키거나 용해도를 증가시키는 치환기일 수 있다. 이것은 다음의 디이민 리간드를 초래한다:



[0077]

[0078] **치환된 1,10-펜아트롤린 리간드**



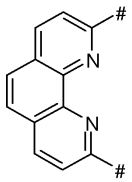
[0079]

[0080] 치환기 R1은 분기되거나 할로겐(F, Cl, Br, I)으로 치환될 수 있는 알킬기 [CH_3-(CH_2)$_n$-](n=1-20), 또는 알킬기, 할로겐(F, Cl, Br, I), 실란(-SiR'$_3$), 또는 에테르 기 -OR'(R'는 R1으로 정의됨)로 치환될 수 있는 아릴기(특히 페닐)이다.

[0081] 펜안트롤린 리간드로의 기능기의 결합을 위해, bpy-리간드를 참조하여 이미 설명한 그러한 방법이 사용될 수 있다:

[0082] "#"로 표시된 위치에서, 디이민 리간드는 아래에 추가로 정의되는 기능기로 치환된다. 여기서, 기능기(FG)는 C_{FG}-C_{NN} 또는 N_{FG}-C_{NN} 결합을 통해(여기서 C_{FG}= 기능기의 C-원자, N_{FG}= 기능기의 N-원자, C_{NN}= 디이민 리간드의 C-원자), 또는 브리지를 통해, 예를 들어 C_{FG}-O-C_{NN}, C_{FG}-S-C_{NN}, -C_{FG}-C(O)-O-C_{nn}, C_{FG}-C(O)-NH-C_{NN}, C_{FG}-CH_2-C_{NN}, C_{FG}-SiR'$_2$-C_{NN}, C_{FG}-CH=CH-C_{nn}, C_{FG}-C≡C-C_{NN}, N_{FG}-CH_2-C_{NN}를 통해 디이민 리간드에 결합된다. 직접 또는 브리지를 통해 디이민 리간드로의 기능기를 결합하는 방법은 당업자에게 알려져 있다. 예 1 내지 9는 치환된 phen 리간드를 합성할 가능성을 예시한다.

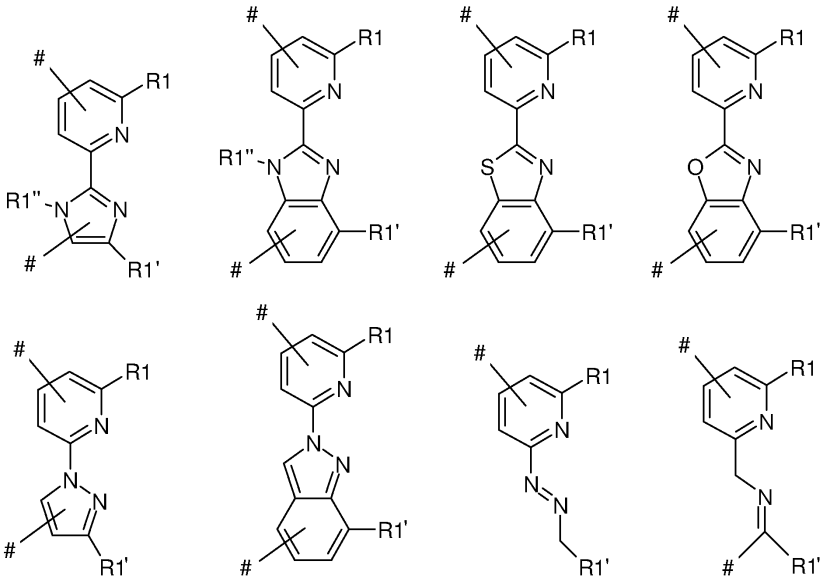
[0083] 본 발명의 일실시예에서, 나머지 R1은 전자 전도, 정공 전도, 또는 용해도-증가 치환기이다. 이것은 다음의 디이민 리간드를 초래한다:



[0084]

[0085] **다른 디이민 리간드**

[0086] 디이민 리간드는 또한 다음의 분자로부터 선택될 수 있다:

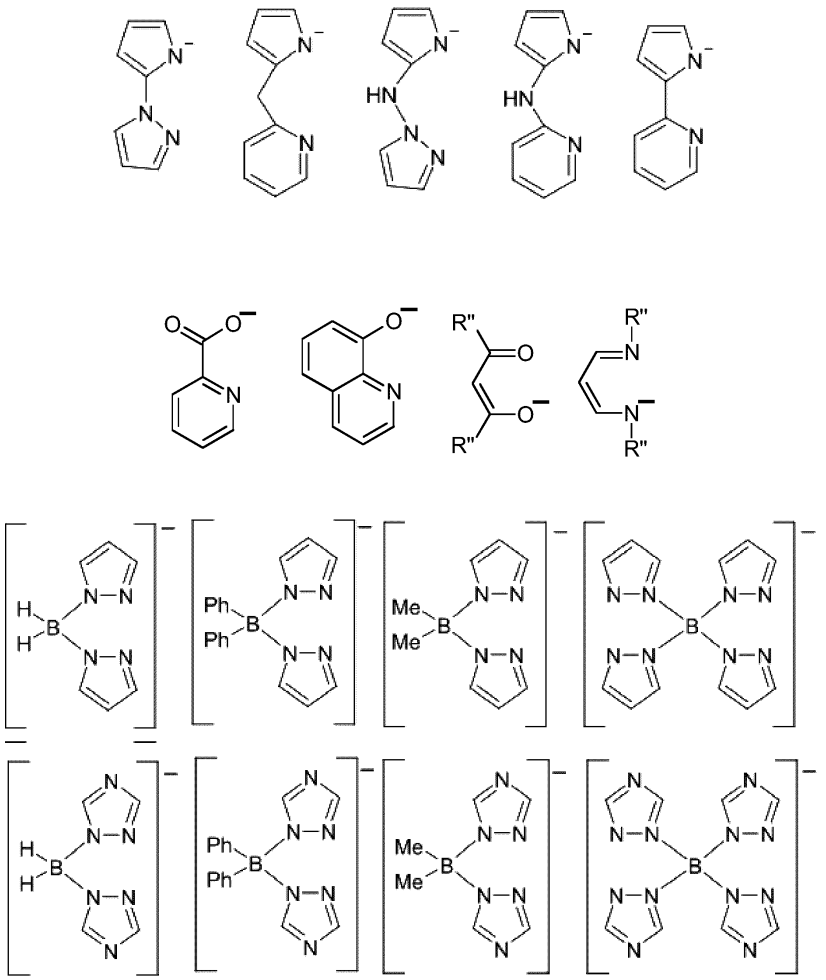


[0087]

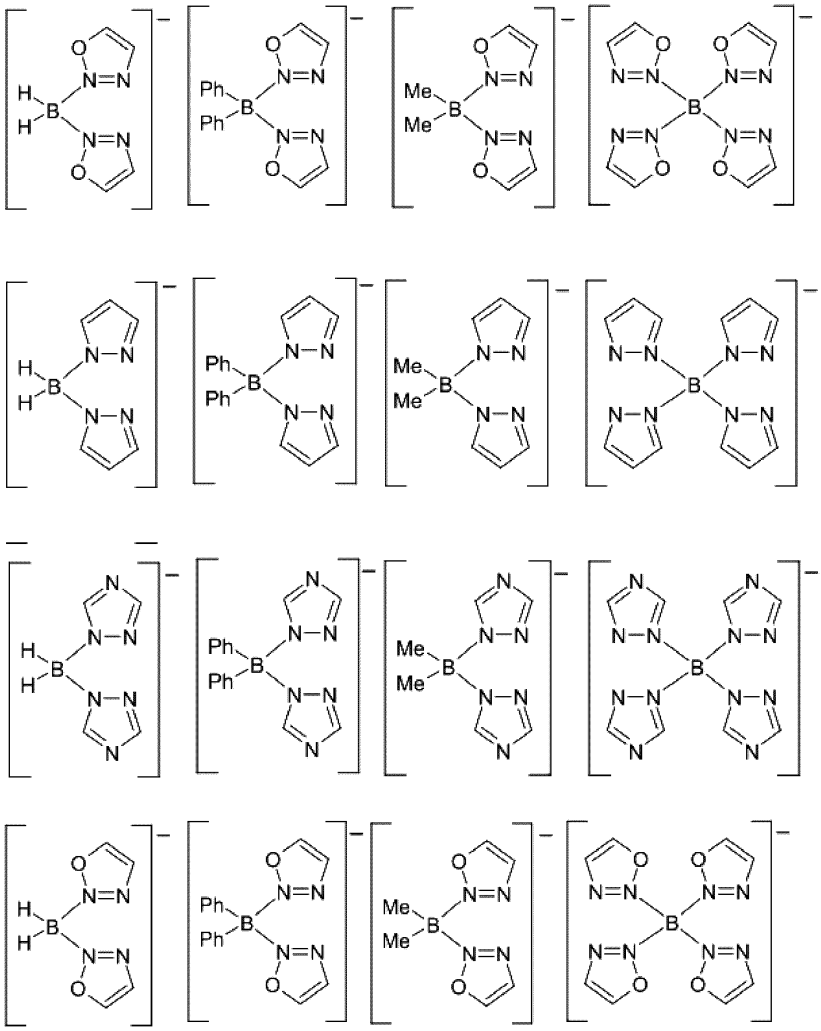
[0088] 치환기(R1, R1' 및 R")는 분기되거나 할로겐(F, Cl, Br, I)으로 치환될 수 있는 알킬기 [CH_3-(CH_2)$_n$-](n=1-20), 또는 알킬기, 할로겐(F, Cl, Br, I), 실란(-SiR'_3), 또는 에테르 기 -OR'(R'는 R1, R1' 또는 R1"과 같이 정의됨)로 치환될 수 있는 아릴기(특히 페닐)이다. 치환기 #는 위에서 정의된다(bpy 및 phen 리간드).

[0089] **L∩L 리간드의 정의**

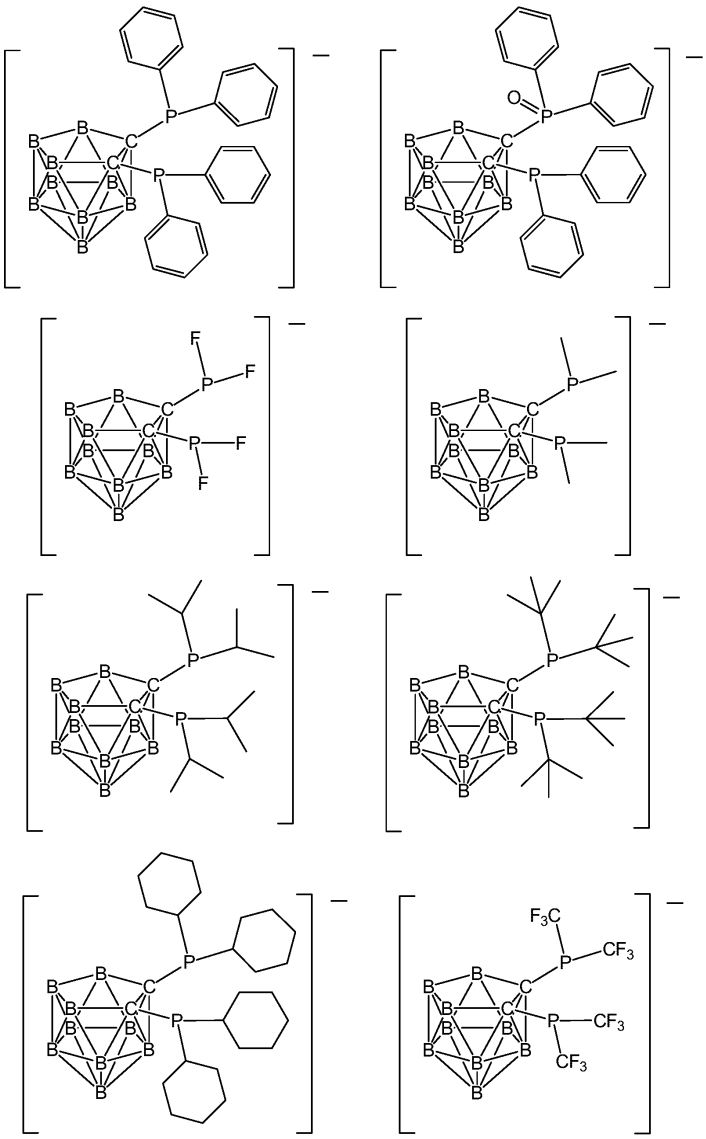
[0090] 단일의 음으로 대전된 리간드(L∩L)는 다음의 분자들 중 하나일 수 있다:



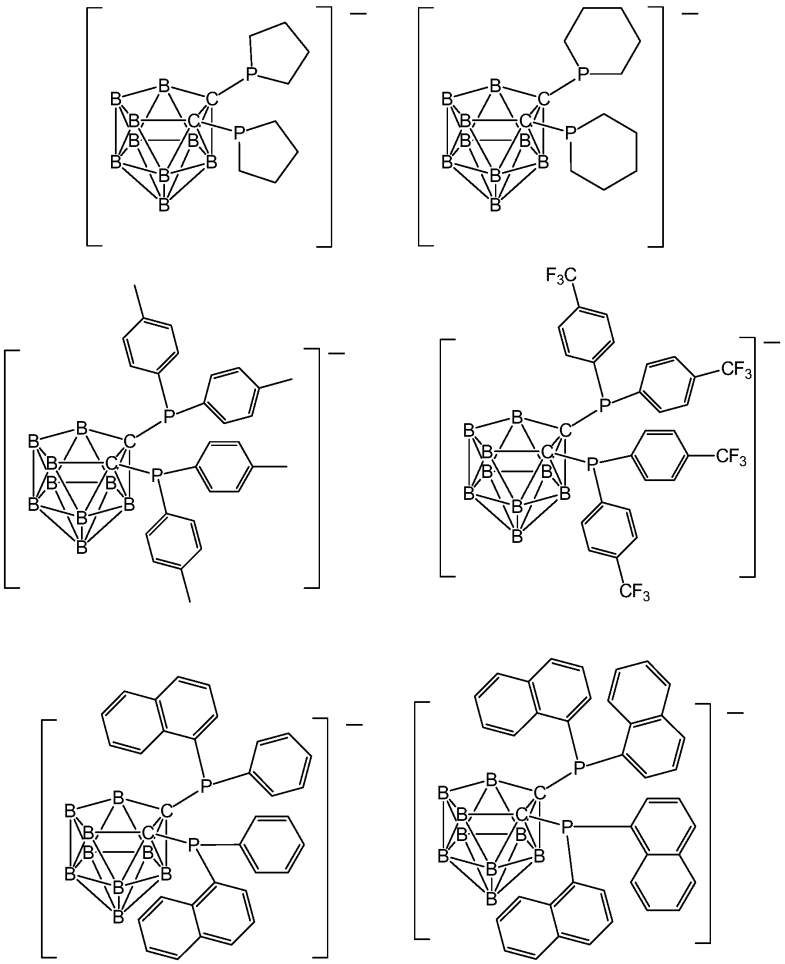
[0091]



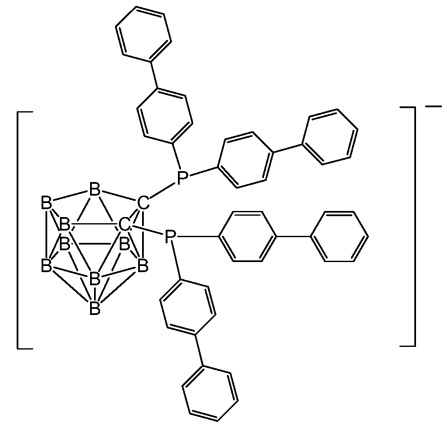
[0092]

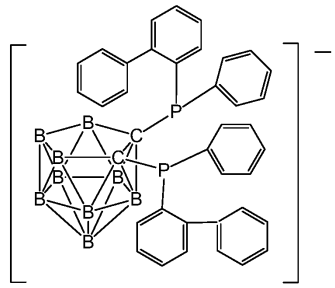


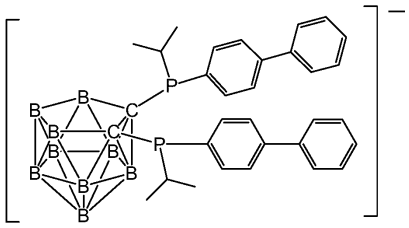
[0093]

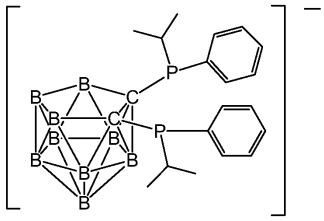


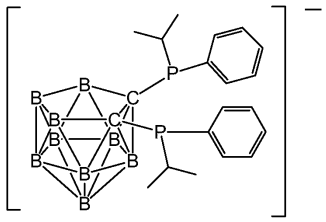
[0094]

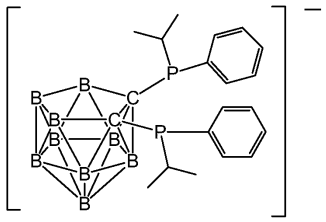


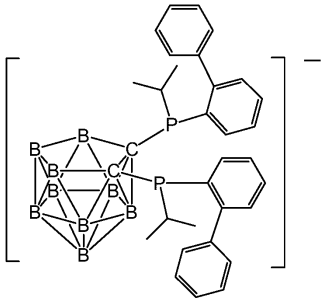


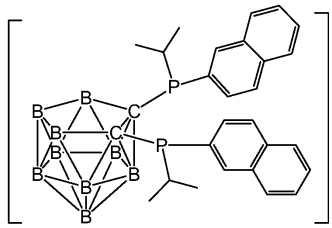




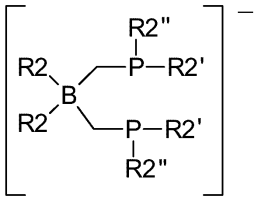




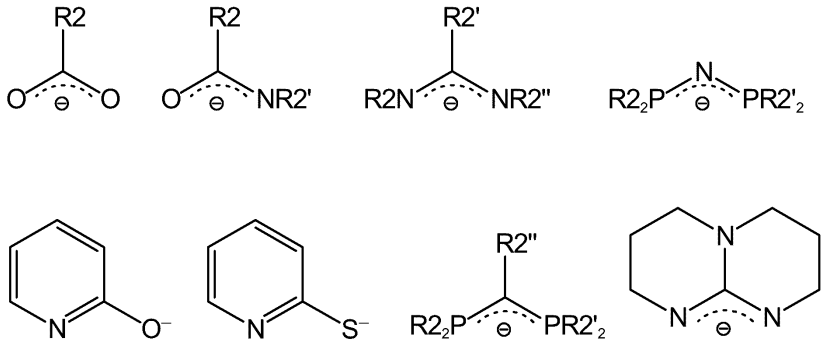




[0095]



$$pop = [P_2O_5H_2]^{2-}$$



[0096]

[0097] 치환기(R1, R1' 및 R")는 분기되거나 할로겐(F, Cl, Br, I)으로 치환될 수 있는 알킬기 [CH_3-(CH_2)$_n$-](n=1-20), 또는 알킬기, 할로겐(F, Cl, Br, I), 실란(-SiR"'$_3$), 또는 에테르 할로겐 -OR'"(R'"는 R1, R1' 또는 R1"과 같이 정의됨)로 치환될 수 있는 아릴기(특히 페닐)이다.

[0098] **기능기(FG)의 정의:**

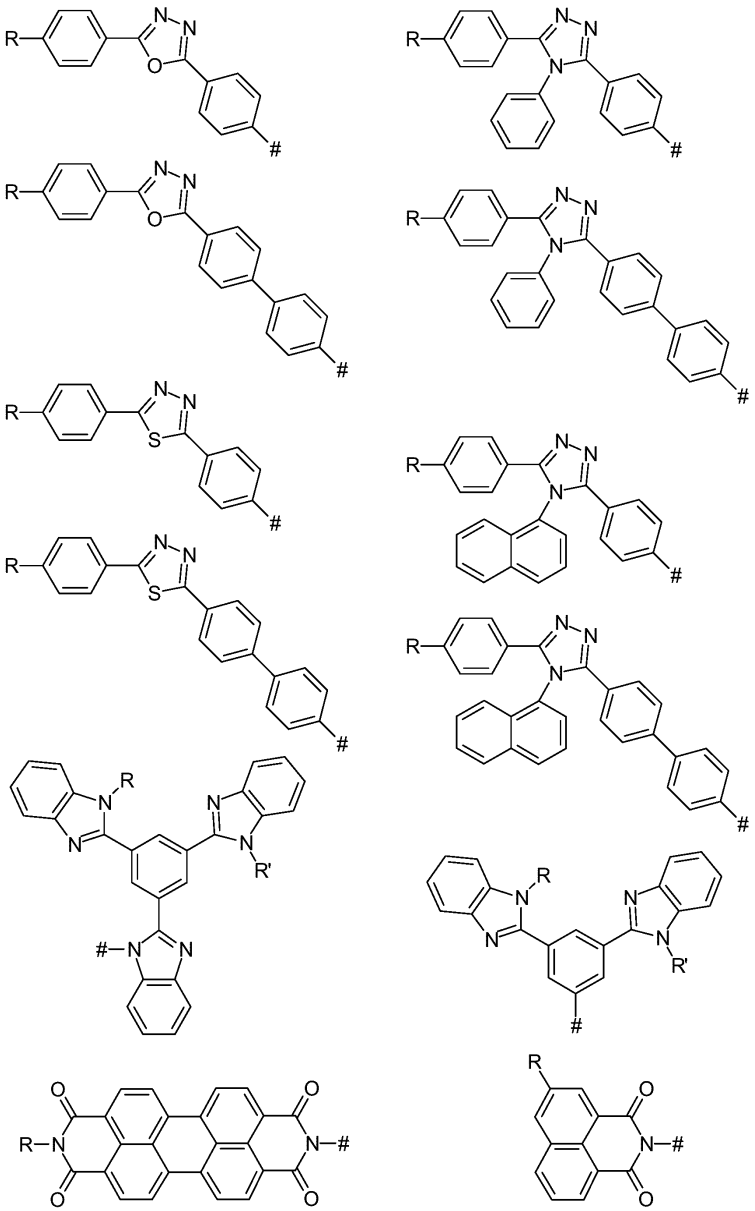
[0099] 기능기(FG)는 N∩N 리간드에 한번 또는 여러 번 부착될 수 있다. 동일하거나 상이한 기능기가 사용될 수 있다. 기능기는 대칭적인 방식 또는 비대칭적인 방식으로 존재할 수 있다. 합성 경로로 인해, 동일한 기능기의 이중-치환이 통상적으로 바람직하다.

[0100] **전자 전도체**

[0101] 전자 전도체 물질이 전적으로 방향족 화합물이기 때문에, 치환은 종래의 결합 반응을 이용하여 가능하다. 결합 반응으로서, Suzuki-, Still-, Heck-, Sonogashira-, Kumuda-, Ullmann-, Buchwald-Hartwig-coupling 뿐 아니라 그 변형이 사용될 수 있다.

[0102] 할로겐화물(Cl, Br, I), 특히 Br로 치환된 phen 또는 bpy 유도체는 적합한 잔여 기(leaving group)를 운반하는 대응하는 전자 전도 물질과 반응한다. 대응하는 아릴보로닉 산 및 에스테르를 이용하는 Suzuki-결합 뿐 아니라 아릴-N-결합을 생성하는 Buchwald-Hartwig-결합이 바람직하다. 기능기에 따라, 추가로, 공통 부착 반응이 또한 예를 들어, 기능기(FG)와 디이민 리간드 사이의 브리지를 통해 사용될 수 있다. -OH 기의 존재시, 에스테르이피케이션 및 에테르이피케이션이 -NH_2 기 이민 및 아미드 구성, -COOH 기 에스테르이피케이션을 통해 사용될 수 있다. 디이민의 치환 패턴은 이에 따라 적응될 수 있다(위에서 "디이민 리간드"를 참조). 기능기를 부착하는 방법은 당업자에게 알려져 있다.

[0103] 전자 운반 치환기로서, 다음의 기가 예를 들어 사용될 수 있다(결합의 부착 위치는 #로 표시된다).



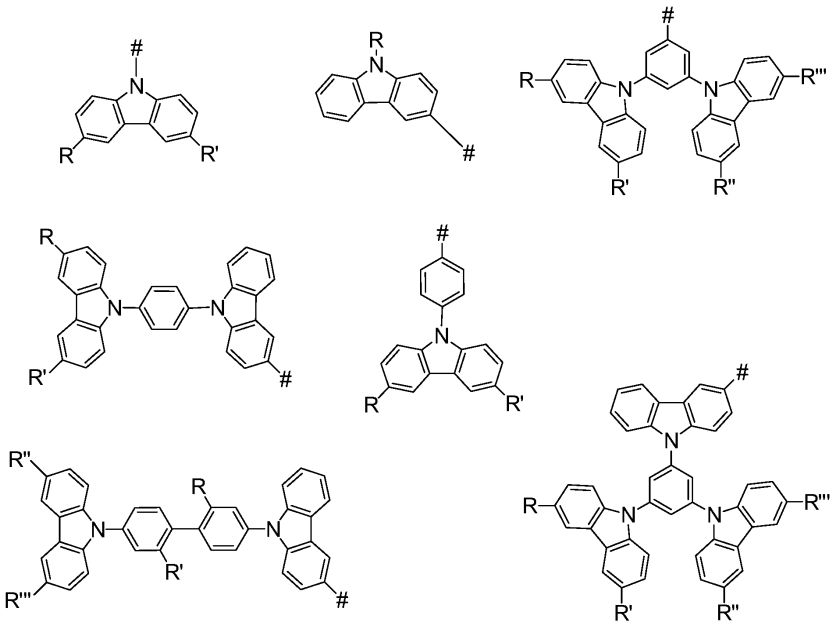
[0104]

[0105] 치환기(R1 및 R1')는 분기되거나 할로겐(F, Cl, Br, I)으로 치환될 수 있는 알킬기 [CH_3-(CH_2)$_n$-](n=1-20), 또는 알킬기, 할로겐(F, Cl, Br, I), 실란(-SiR''$_3$), 또는 에테르 기 -OR'"(R'"는 R과 같이 정의됨)로 치환될 수 있는 아릴기(특히 페닐)이다.

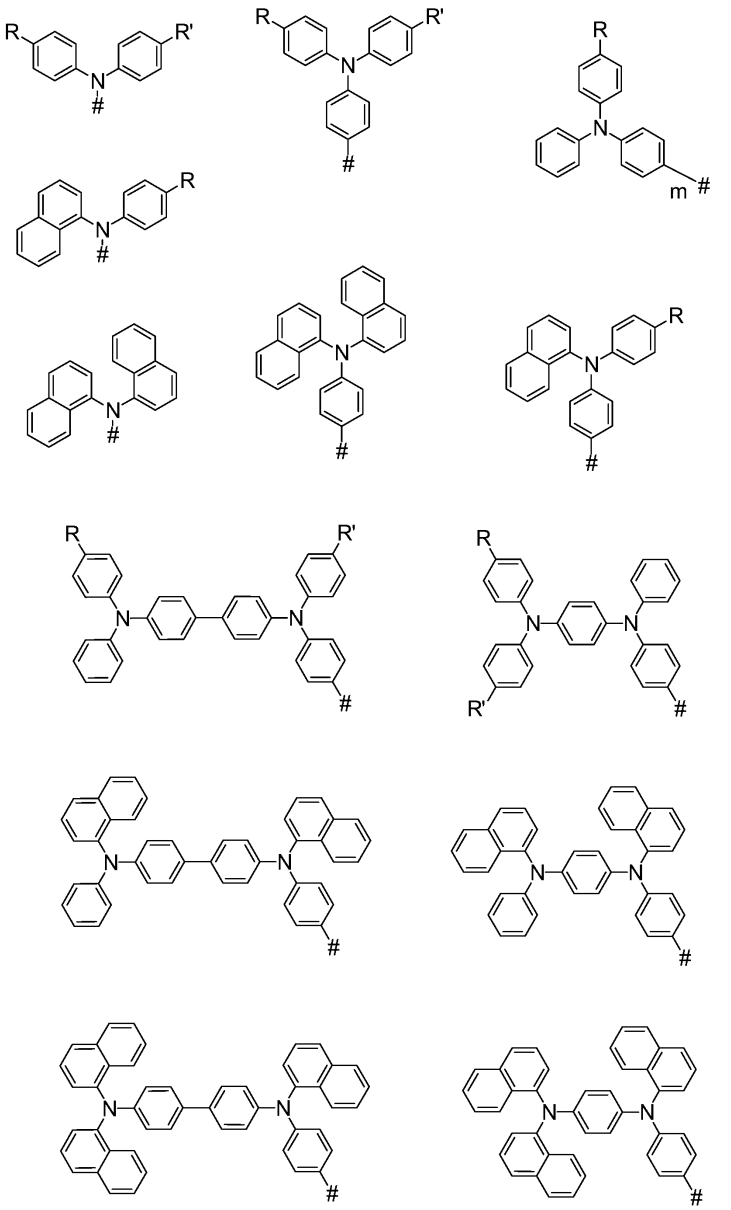
[0106] **정공 전도체**

[0107] 정공 전도체에 대해, 일반적으로 전자 전도체와 유사하게 적용된다. 디이민 리간드로의 정공 전도체의 부착은 가장 편리하게 팔라듐-촉매화 결합 반응을 통해 실현될 수 있다: 또한 브리지를 통해 추가 부착이 또한 가능하다.

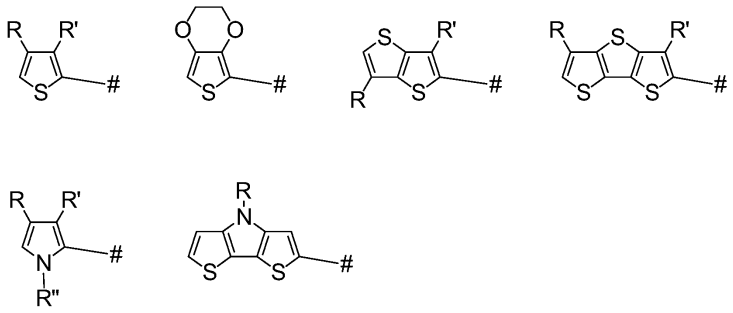
[0108] 정공 운반 치환기로서, 다음 기가 예를 들어 사용될 수 있다(부착은 #로 표시된 위치에서 실현된다):



[0109]



[0110]



[0111]

[0112] 치환기(R1, R1" 및 R"')는 분기되거나 할로겐(F, Cl, Br, I)으로 치환될 수 있는 알킬기 [CH_3-(CH_2)$_n$-](n=1-20), 또는 알킬기, 할로겐(F, Cl, Br, I), 실란(-Si(R"")$_3$), 또는 에테르 기 -OR""(R""는 R과 같이 정의됨)로 치환될 수 있는 아릴기(특히 페닐)이다.

[0113] **용해도**

[0114] 습식-화학 프로세스를 이용하여 광전자 디바이스를 제조할 때, 특히 용해도를 조절하는 것이 유리하다. 이를 통해, 미리 증착된 층의 완전한 또는 부분적인 용해가 회피될 수 있다. 특수한 치환기를 도입함으로써, 용해도 특

성이 크게 영향받을 수 있다. 이를 통해, 순간적인 제조 단계의 요소 뿐 아니라 아래의 층(들)의 요소를 용해하는 직교 용매(orthogonal solvent)를 이용하는 것이 가능하다.

[0115] **무극성 매질에서의 용해도**

[0116] 무극성 기능기(FG)는 무극성 용매에서 용해도를 증가시키고, 용해도 극성 용매를 감소시킨다. 무극성 기는 예를 들어 알킬기 [CH_3-(CH_2)$_n$-](n=1-20)이고, 또한 할로겐으로 분기되거나 치환될 수 있는 알킬기이다. 특히: 부분적으로 또는 퍼플루오리네이트(perfluorinated)된 알킬기 뿐 아니라 퍼플루오리네이트된 올리고- 및 폴리에테르, 예를 들어 [-(CF_2)$_2$-O]$_n$- 및 (-CF_2-O)$_n$- (n=2-500)이다. 추가 무극성 기는 에테르 -OR, 티오에테르 -SR, 상이하게 치환된 실란 R_3Si- (R= 알킬 또는 아릴), 실록산 R_3Si-O-, 올리고실록산 R'(-R_2si-O)$_n$- (R'=R, n=2-20), 폴리실록산 R'(-R_2si-O)$_n$- (n>20); 올리고/폴리포스파젠 R'(-R_2P=N-)$_n$- (n=1-200)이다.

[0117] **극성 매질에서의 용해도**

[0118] 극성 기능기는 다음과 같은 극성 매질에서의 용해도를 증가시킨다:

[0119] * 알코올 기: -OH

[0120] * 티오알코올 -SH

[0121] * 카르복실 산, 포스포닉 산, 설포닉 산 기 뿐 아니라 그 염 및 에스테르(R=H, 알킬, 아릴, 할로겐; 양이온: 알칼리 금속, 암모늄 염):

[0122] -COOH, -P(O)(OH)$_2$, -P(S)(OH)$_2$, -S(O)(OH)$_2$, -COOR, -P(O)(OR)$_2$, -P(S)(OR)$_2$, -S(O)(OR)$_2$, -CONHR, -P(O)(NR_2)$_2$, -P(S)(NR_2)$_2$, -S(O)(NR_2)$_2$

[0123] * 설폭시드: -S(O)R, -S(O)$_2$R

[0124] * 카르보닐 기: -C(O)R

[0125] * 아민: -NH_2, -NR_2, -N(CH_2CH_2OH)$_2$,

[0126] * 히드록실아민=NOR

[0127] * 올리고에스테르, -O(CH_2O-)$_n$, -O(CH_2CH_2O-)$_n$ (n=2-200)

[0128] * 양으로 대전된 치환기: 예를 들어 암모늄 염 -$N^+R_3X^-$, 포스포늄 염 -$P^+R_3X^-$

[0129] * 음으로 대전된 치환기: 예를 들어 붕산염 -(BR_3)$^-$, 알루미네이트 -(AlR_3)$^-$ (음이온은 알칼리 금속 또는 암모늄 이온일 수 있다).

[0130] 자유롭게 이동가능한 이온의 존재를 피하기 위해, 양으로 및 음으로 대전된 치환기는 기능기(FG)에서 단일화될 수 있다.

[0131] 따라서, 본 발명은 광전자 디바이스를 제조하기 위한, 특히 습식-화학 제조를 위한 방법의 추가 양상을 언급하며, 상기 방법은

[0132] 제 1 용매에서 용해된 제 1 이미터 복합물을 캐리어 상에 증착하고, 제 2 용매에서 용해된 제 2 이미터 복합물을 캐리어 상에 증착하는 단계를 포함하고;

[0133] 제 1 이미터 복합물은 제 2 용매에서 용해되지 않고, 제 2 이미터 복합물은 제 1 용매에서 용해되지 않고, 제 1 이미터 복합물 및/또는 제 2 이미터 복합물은 본 발명의 Cu(I)-복합물이다.

[0134] 상기 방법은

[0135] 제 1 용매 또는 제 3 용매에서 용해된 제 3 이미터 복합물을 캐리어 상에 증착하는 단계를 더 포함하고,

[0136] 제 3 복합물은 본 발명의 Cu(I)-복합물이다.

[0137] 바람직한 실시예에서, 광전자 디바이스는 백색광 OLED이고, 제 1 이미터 복합물은 적색광 이미터이고, 제 2 이

미터 복합물은 녹색광 이미터이고, 제 3 이미터 복합물은 청색광 이미터이다.

발명의 효과

[0138] 본 발명은 Cu(I)-복합물에 대한 이러한 싱글릿 수확 프로세스를 이용하여, 이에 따라 이상적인 경우에, 사실상 모든 여기자, 즉 최대 100%를 캡처하고, 싱글릿 방출을 통해 이들 여기자를 광으로 변환하는 효과를 갖습니다.

도면의 간단한 설명

[0139] 도 1은 축적대로 도시되지 않은 OLED의 기본 구조를 도시한 도면.

도 2는, a 작거나 작은 효과인 스핀 오비트 결합을 가진 전이 금속 복합물(예를 들어, 전이 금속의 제 1 기간의 금속 복합물), 및 b 본 발명에 따라 선택된 Cu(I)-복합물에 대한 전자 발광 작용을 도시한 도면으로서, a에서 $\tau(T_1)$의 값은 일례인, 도면.

도 3은 Cu(dmphen)(*nido*-CB(PPh_2)$_2$) 분자의 ORTEP을 도시한 도면.

도 4는 실온에서 고체 샘플로 측정된 Cu(dmphen)(*nido*-CB(PPh_2)$_2$)의 광 발광 스펙트럼을 도시한 도면.

도 5는 실온에서 고체 샘플로 측정된 Cu(dmphen)(*nido*-CB(PPh_2)$_2$)의 광 발광 스펙트럼을 도시한 도면.

도 6은 Cu(dbphen)(*nido*-CB(PPh_2)$_2$) 분자의 ORTEP을 도시한 도면.

도 7은 실온에서 고체 샘플로 측정된 Cu(dbphen)(*nido*-CB(PPh_2)$_2$)의 광 발광 스펙트럼을 도시한 도면.

도 8은 532nm에서의 여기시 그리고 590nm에서의 검출시 고체 샘플로 측정된 Cu(dbphen)(*nido*-CB(PPh_2)$_2$)의 방출 지연 시간의 온도 의존성을 도시한 도면으로서, S_1 및 T_1 상태의 에너지 차이{$\triangle E(S_1-T_1)$} 및 방출 지연 시간이 수학식 4에 기초하여 계산되는, 도면.

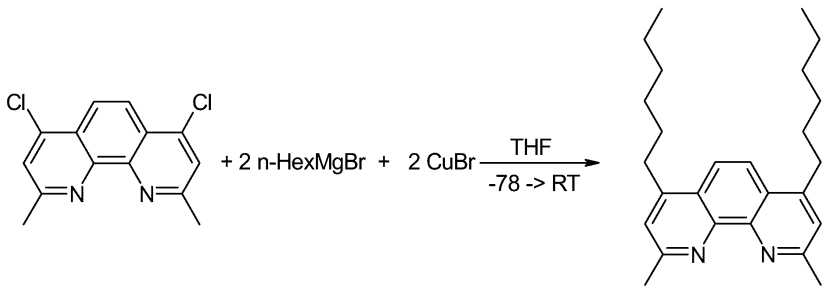
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0140] **예 1**

[0141] **무극성 용매에서의 용해도를 증가시키는 1,10-펜안트롤린 리간드**

[0142] 2,9-디메틸-4,7-디(n-부틸)-1,10-펜안트롤린, **Phen2**

[0143] 4,7-디클로로-2,9-디메틸-1,10-펜안트롤린, **Phen1**,은 논문(M. Schmittel, H. Ammon *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 785.)에 따라 합성된다. n-부틸 기와의 치환에 대해, n-HexMgBr 및 CuBr의 몰 동량(equimolar amount)이 첨가된다. **Phen2**의 정제는 실리카 겔에 걸쳐 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용하여 이루어진다.



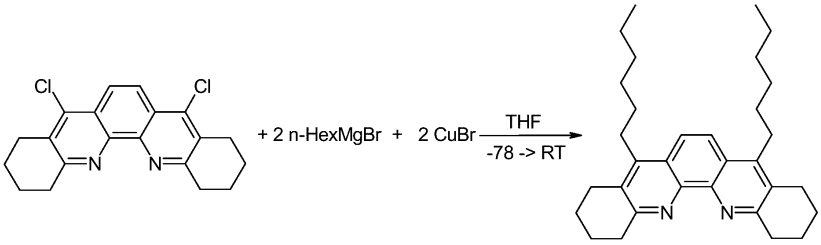
Phen1 **Phen2**

[0144]

[0145] **예 2**

[0146] 5,8-디(n-부틸)-1,2,3,4,9,10,11,12-옥타히드로디벤조[b,j]-[1,10]펜안트롤린, **Phen4**

[0147] 펜안트롤린-디클로라이드 **Phen3**은 (M. Schmittel, H. Ammon *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 785.)에 따라 합성된다. **Phen4**의 합성은 **Phen2**와 유사하게 수행된다.



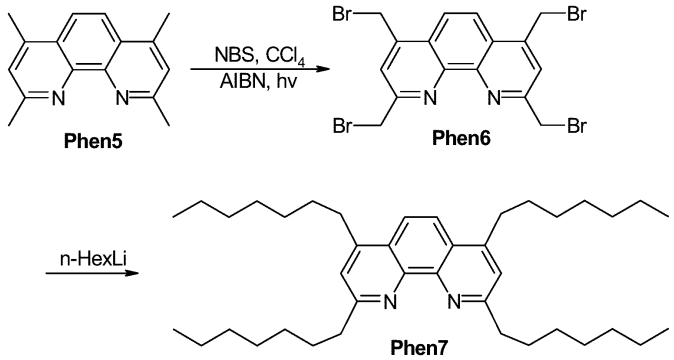
Phen3 **Phen4**

[0148]

[0149] **예 3**

[0150] 2,4,7,9-테트라(n-헵틸)-1,10-펜안트롤린, **Phen7**

[0151] 2,4,7,9-테트라-메틸-1,10-펜안트롤린, **Phen5**는 (G. Butt, R.D. Topsom, *J. Heterocyclic Chem.* 1981, 18, 641)에 따라 합성된다. 2,4,7,9-테트라브로모메틸렌-1,10-펜안트롤린, Phen6은 NBS를 이용하여 곁사슬 브롬화(side chain bromation)를 통해 합성되고, 컬럼 크로마토그래피(SiO_2)에 의해 유리(isolated)된다. n-HexLi와의 반응은 **Phen7**을 초래한다.



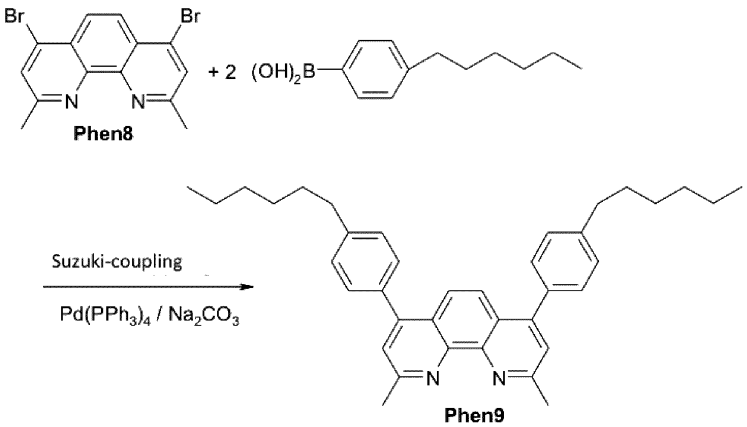
Phen5 **Phen6** **Phen7**

[0152]

[0153] **예 4**

[0154] 2,9-디메틸-4,7-디-(p-헥실페닐)-1,10-펜안트롤린, **Phen9**

[0155] 4,7-디브로모-2,9-디메틸-1,10-펜안트롤린, Phen8,(M. Schmittel, H. Ammon *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 785) 및 p-헥실페닐보로닉 산(상업적으로 이용가능한)에서 시작하여, 리간드 **Phen9**는 Suzuki-결합에 의해 합성된다.



Phen8 **Phen9**

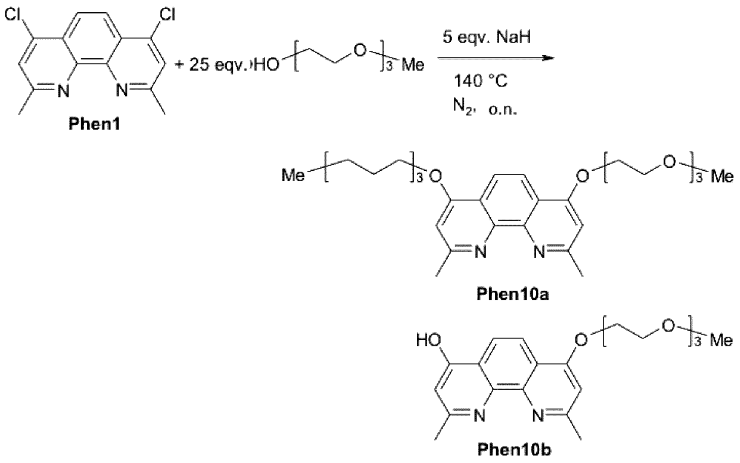
[0156]

[0157] **극성 용매, 특히 물에서의 용해도를 증가시키는 1,10-펜안트롤린 리간드**

[0158] **예 5**

[0159] 4,7-비스(메톡시-트리에틸엥글리콜)-2,9-디메틸-[1,10]펜안트롤린-4-올, **Phen10a**

[0160] 디에테르 Phen10a 및 모노에테르 Phen10b는 논문(B. Koning, J. W. de Boer, A. Meetsma, R.M. Kellogg, *ARKIVOC* **2004,** 189)과 유사하게 합성된다. 유리는 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 수행된다.

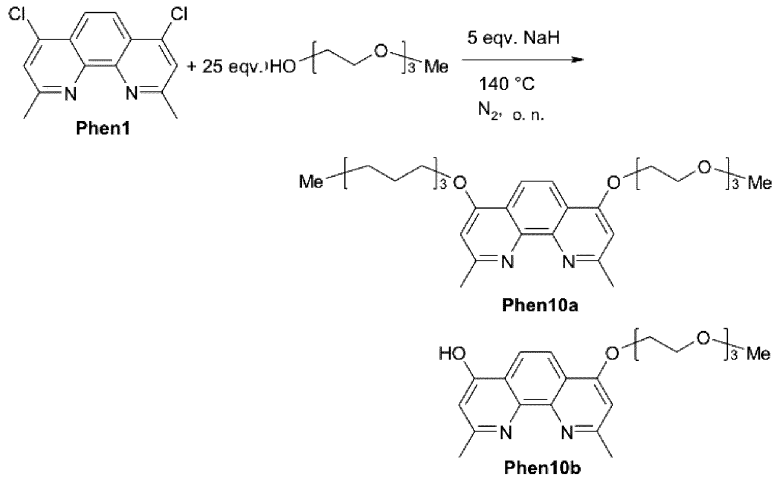


[0161]

[0162] **예 6**

[0163] 4,7-비스(메톡시-폴리에틸렝글리콜)-2,9-디메틸-[1,10]펜안트롤린, **Phen11a**

[0164] 리간드 **Phen11a/b**의 합성은 **Phen10a/b**와 유사하게 이루어진다. n ≈ 8과 등가인 평균 몰 질량(M_n=350g/mol)(CAS Nr.9004-74-4)을 갖는 메톡시-폴리에틸렌글리콜이 사용된다.



[0165]

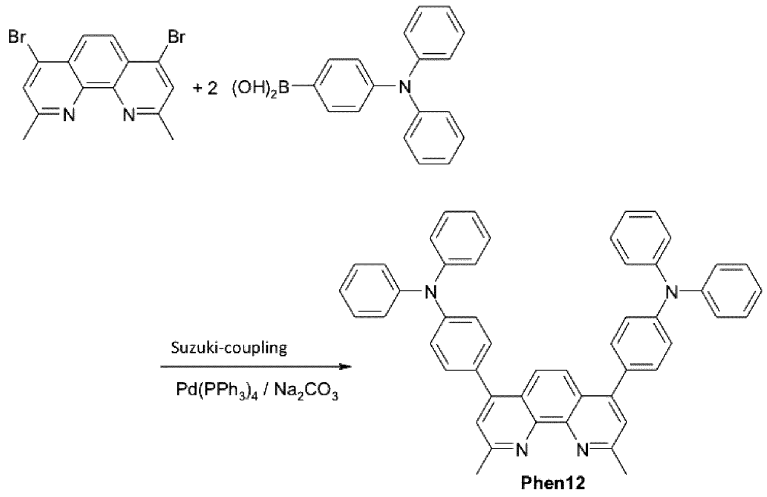
[0166] n ≈ 8

[0167] **정공 전도체 기로 기능화되는 1,10-펜안트롤린 리간드**

[0168] **예 7**

[0169] 4,7-비스[(디페닐아미노)페닐보로닉 산]-2,9-디메틸-[1,10]펜안트롤린, **Phen12**

[0170] 상업적으로 이용가능한 4-(디페닐아미노)페닐보로닉 산(Aldrich)은 **Phen8** 내지 **Phen12**와 결합된다.



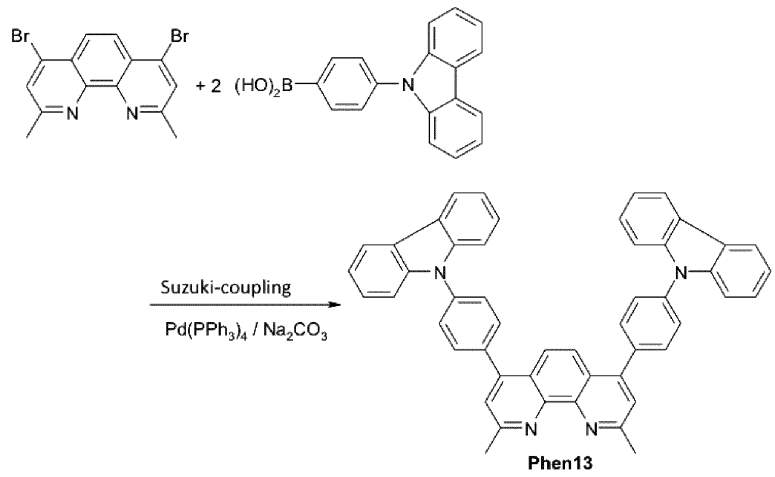
Phen12

[0171]

[0172] **예 8**

[0173] 4,7-비스[4-(9H-카르보졸-9-일)페닐보로닉 산]-2,9-디메틸-[1,10]펜안트롤린, **Phen13**

[0174] 상업적으로 이용가능한 4-(9H-카르보졸-9-일)페닐보로닉 산은 **Phen8** 내지 **Phen13**과 결합된다.



Phen13

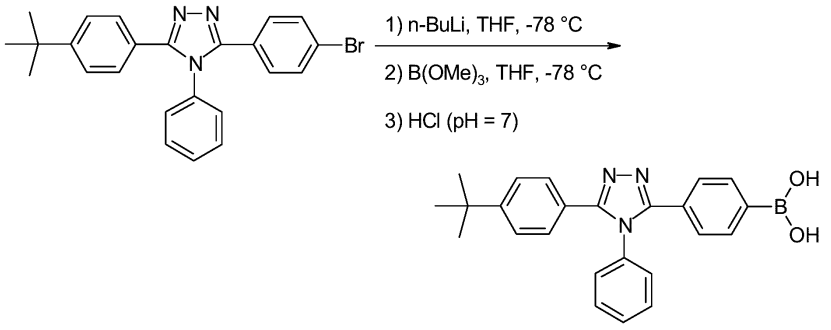
[0175]

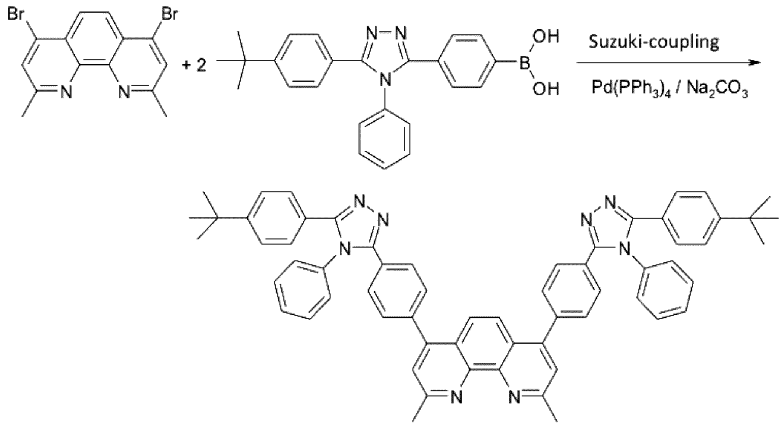
[0176] **전자 전도 기로 기능화되는 1,10-펜안트롤린 리간드**

[0177] **예 9**

[0178] 4,7-비스(1,2,4-트리아졸)-2,9-디메틸-[1,10]펜안트롤린, **Phen14**

[0179] 브롬화된 1,2,4-트리아졸은 (X.J. Feng, P.L. Wu, H.L. Tam, K.F.Li, M.S. Wong, K.W. Cheah, *Cem. - Eur. J.* **2009**, *15*,11681)에 따라 합성된다. n-BuLi 및 $B(OMe)_3$와의 반응을 통해, 이에 후속하여 희석된 HCl과의 합성을 통해, 보로닉 산이 합성된다. 보로닉 산은 리간드 **Phen14**에 대한 예 7과 유사하게 반응된다.





Phen14

[0180]

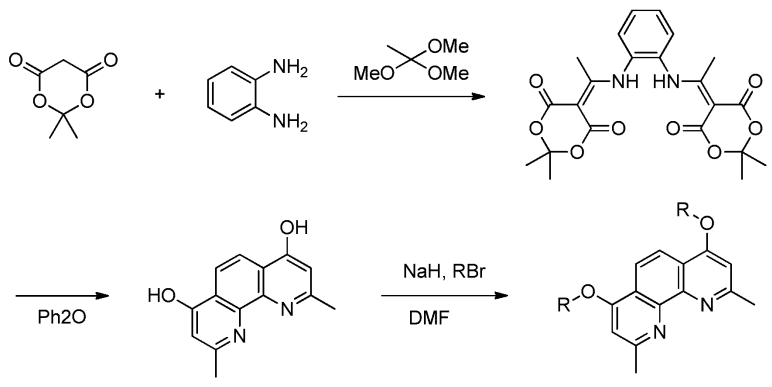
[0181] **유기 용매에서의 용해도를 증가시키는 1,10-펜안트롤린 리간드**

[0182] **예 10:**

[0183] 4,7-비스(헥시록시)-2,9-디메틸-1,10-펜안트롤린, **Phen16**

[0184] 4,7-비스(2-에틸헥실)옥시)-2,9-디메틸-1,10-펜안트롤린, **Phen17**

[0185] 각각의 2,9-디메틸-1,10-펜안트롤린-4,7-디올 Phen15는 (A.F.Larsen, T.Ulven, *Org. Lett.* **2011, 13,** 3546)에 따라 합성된다. NaH와의 탈양성자화(deprotonation) 및 각각의 알킬 브로미드와의 반응에 의해(H.Frisell, B. Akermark, *Organometallics* **1995,** *14,* 561), 알킬화 리간드 **Phen16** 및 **Phen17**이 초래된다.



Phen15

R = Hexyl **Phen16**
2-Ethylhexyl **Phen17**

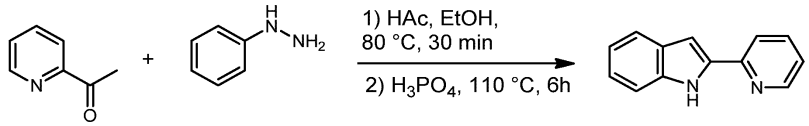
[0186]

[0187] **단일의 음으로 대전된 L∩L 리간드의 합성**

[0188] **예 11:**

[0189] 2-(2-피리디닐)-1H-인돌, **(N∩N1)**

[0190] 1-(2-피리디닐)에타논은 페닐히드라진과 피셔 인돌 합성(Fischer indole synthesis)으로 논문(R.P. Thummel, V.Hegde, *J.Org.Chem.* **1989**, 54*(7)*, 1720)에 따라 2-(2-피리디닐)-1H-인돌과 반응되었다.

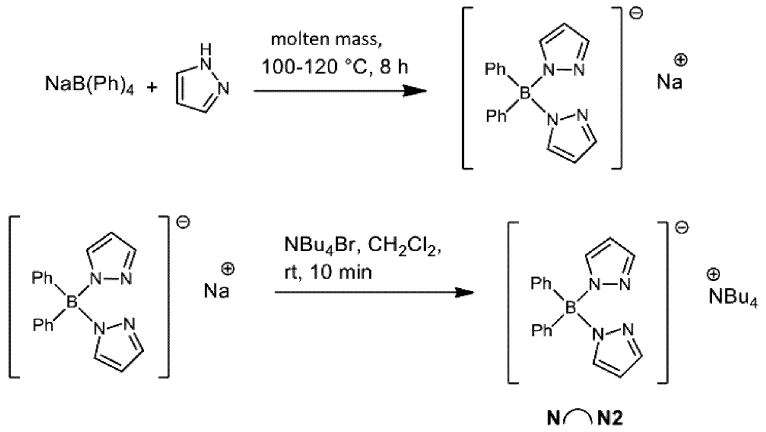


[0191]

[0192] **예 12:**

[0193] 비스(1-피라졸일)보레이트, **(N∩N2)**

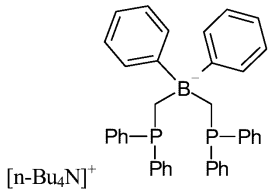
[0194] 피라졸은 논문(S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 6288)에 따라 용융된 질량에서의 NaB(Ph)4을 가지고 디페닐디(1H-1-페라졸일)보레이트의 대응하는 나트륨 염과 반응되었고, 이러한 나트륨 염은 추가 염 치환으로 용해가능한 테트라부틸 암모늄-디페닐디(1H-1-피라졸일)보레이트로 변환되었다.



[0195]

[0196] **Cu(I)-복합물의 합성:**

[0197] 전술한 Phen 리간드를 이용하여, 대응하는 중성 Cu(**Phen**)(P∩P) 복합물은 다음의 단일의 음으로 대전된 비스포스페인과 합성된다:



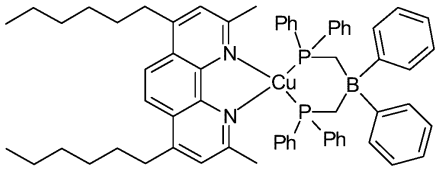
[0198]

[0199] [n-Bu_4N](P∩P)는 (J.C. Peters, J.C. Thomas, *Inorg. Synth.* 2004, *34*, 11)에 따라 합성된다.

[0200] 질소 대기 하에, [n-Bu_4N](P∩P) 및 [$Cu(CH_3CN)_4$]PF_6의 몰 동량은 아세토니트릴 안으로 섞인다. 2시간 이후에, 대응하는 Phen 리간드가 첨가된다. 생성물은 침전되고, 필터링된다. 물, 콜드 아세토니트릴 및 디에틸 에테르로 세척한 후에, 생성물은 진공 하에 건조된다.

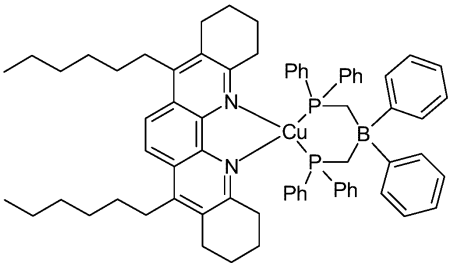
[0201] 이러한 방식으로, 다음의 복합물이 합성된다:

[0202] 예 13: Cu(Phen2)(P∩P)



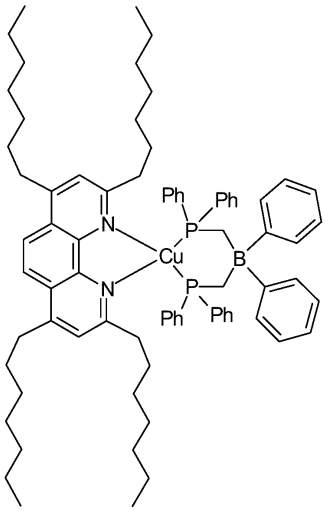
[0203]

[0204] 예 14: Cu(Phen4)(P∩P)



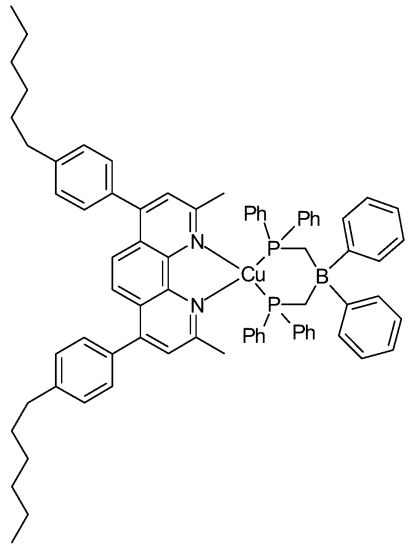
[0205]

[0206] 예 15: Cu(Phen7)(P∩P)



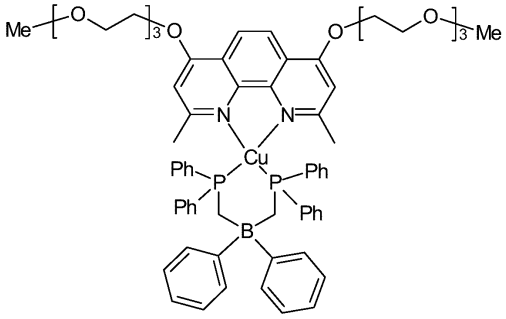
[0207]

[0208] 예 16: Cu(Phen9)(P∩P)



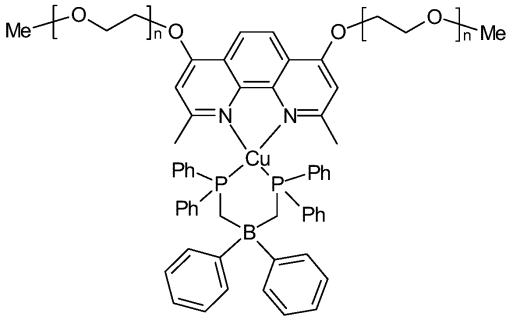
[0209]

[0210] 예 17: Cu(Phen10a)(P∩P)



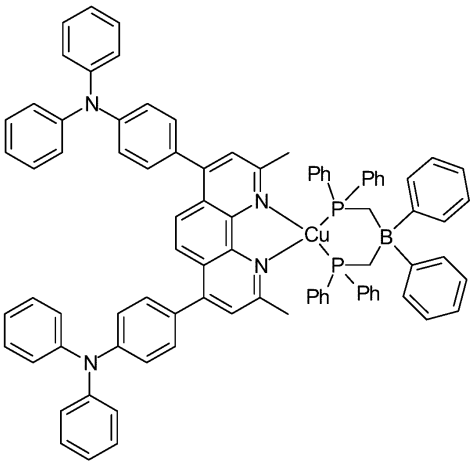
[0211]

[0212] 예 18: Cu(Phen11a)(P∩P)



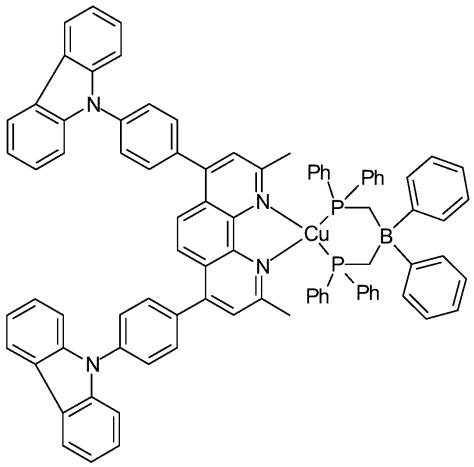
[0213] n ≈ 8.

[0214] 예 19: Cu(Phen12)(P∩P)



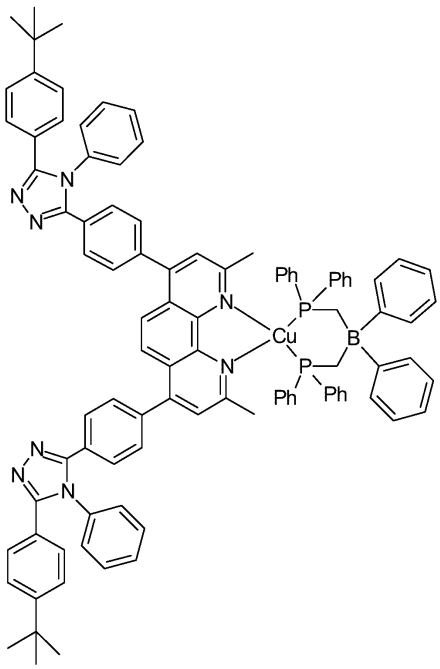
[0215]

[0216] 예 20: Cu(Phen13)(P∩P)



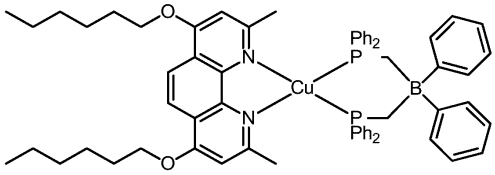
[0217]

[0218] 예 21: Cu(Phen14)(P∩P)



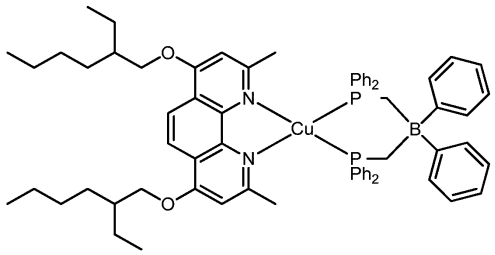
[0219]

[0220] 예 22: Cu(Phen16)(P∩P)



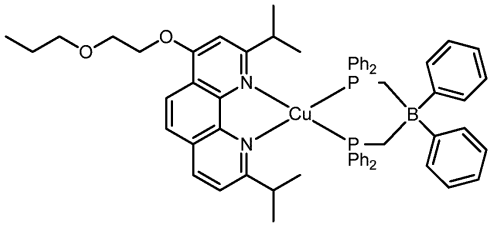
[0221]

[0222] 예 23: Cu(Phen17)(P∩P)



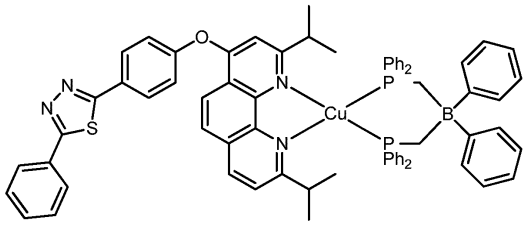
[0223]

[0224] 예 24



[0225]

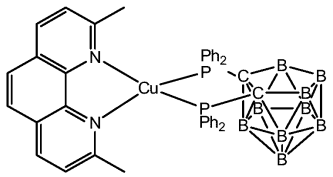
[0226] 예 25



[0227]

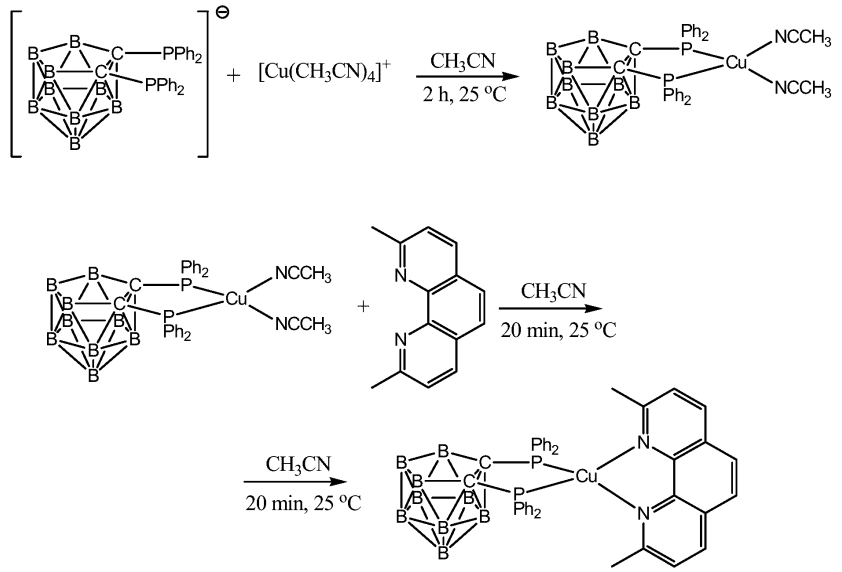
[0228] 예 26

[0229] Cu(dmphen)(*nido*-CB(PPh$_2$)$_2$) (CB=C$_2$B$_9$H$_{10}$)



[0230]

[0231] 합성 경로:



[0232]

[0233] 50ml 아세토니트릴에서 330mg(0.44 mmol) 테트라프로필암모늄 7,8-비스-(디페닐포스피노)-7,8-디카르바-니도-언디카르보레이트(NPr_4^+ *nido*-$CB(PPh_2)_2^-$, (Zakharkin, L.I.; 칼리닌, V.N. *Tetrahedron Lett.* 1965, 7,407.에 따라 합성된) 및 163mg(0.44 mmol) $Cu(CH_3CN)_4^+PF_6^-$의 용액은 25℃에서 2시간 동안 질소 하에 섞어졌다. 후속하여, 91mg(0.44 mmol) 네오쿠프로인(dmphen)이 첨가되었다. 생성물 Cu(dmphen)(*nido*-$CB(PPh_2)_2$)는 노란색 분말로서 침전되고, 필터링된다. 원료는 물, 콜드 아세토니트릴, 및 디에틸에테르로 세척되고, 진공 하에 건조된다.

[0234] 수율: 300mg(88%)

[0235] 원소 분석: C-61.23%, H-5.36%, N-3.52%

[0236] 예측된 $C_{40}H_{42}N_2B_9CuP_2$에 대해: C-62.11%, H-5.47%, N-3.62%

[0237] ES-MS: e/z = 773.4(M^+)

[0238] 디클로로메탄/톨루올 혼합물로부터의 결정화는 X-선 구조 분석에 적합한 Cu(dmphen)(*nido*-$CB(PPh_2)_2$) x CH_2Cl_2의 결정을 초래하였다. 도 3에서, Cu(dmphen)(*nido*-$CB(PPh_2)_2$) 분자의 ORTEP 도면이 도시된다. 실온에서 고체 샘플을 이용하여 측정된 발광 특성은 도 3에 도시된다.

표 1

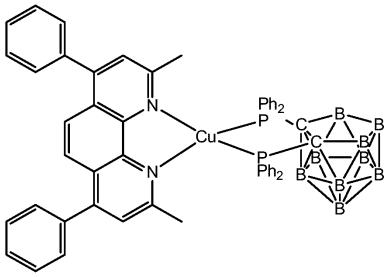
[0239] (질소 보호 대기 하에 측정된) Cu(dmphen)(*nido*-$CB(PPh_2)_2$)에 대한 광 발광 데이터

조건	고체(300K)	PMMA(300K)	PMMA(77K)
방출 최대치	557nm	577nm	597nm
방출 지연 시간(τ)	11㎲	14㎲	600㎲
양자 수율(ϕ_{PL})	55%	40%	

[0240] 40보다 큰 인자만큼 - 40%의 측정된 ϕ_{PL}-값에서- T=77K(600㎲) 내지 300K(14㎲)의 온도에서의 증가를 갖는 방출 지연 시간의 현저한 감소는 더 짧게-남아있는 방출 전자 상태의 열 생산에 대한 증거인데, 즉 싱글릿 수확 결과의 출현에 대한 증거이다.

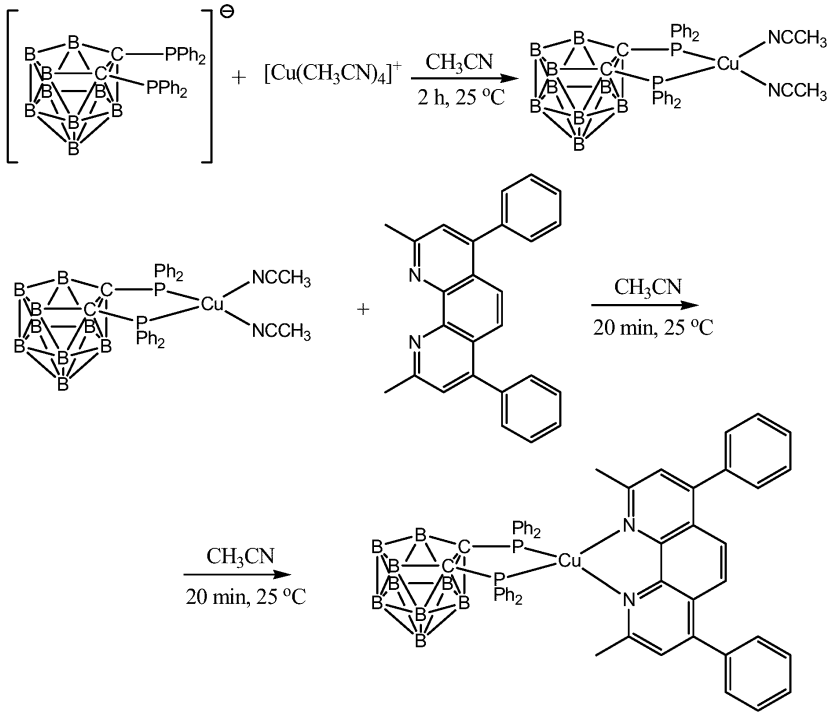
[0241] **예 27:**

[0242] Cu(dmphen)(*nido*-CB(PPh$_2$)$_2$) (CB=C$_2$B$_9$H$_{10}$)



[0243]

[0244] 합성 경로:



[0245]

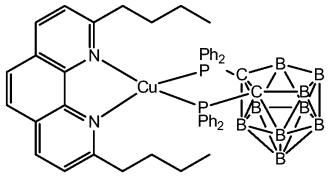
[0246] 50ml 아세토니트릴에서 188mg(0.25 mmol) 테트라프로필암모늄 7,8-비스-(디페닐포스피노)-7,8-디카르바-니도-언디카르보레이트(NPr_4^+*nido*-CB(PPh$_2$)$_2^-$, 및 93mg(0.25 mmol) Cu(CH$_3$CN)$_4^+$PF$_6^-$의 용액은 25℃에서 2시간 동안 질소 하에 섞어졌다. 후속하여, 90mg(0.25 mmol) 바토쿠프로인(dmdpphen)이 첨가되었다. 생성물 Cu(dmdpphen)(*nido*-CB(PPh$_2$)$_2$)는 노란색 분말로서 침전되고, 필터링된다. 원료는 물, 콜드 아세토니트릴, 및 디에틸에테르로 세척되고, 진공 하에 건조된다.

[0247] 수율: 200mg(86%)

[0248] 실온에서 고체 샘플로 측정된 Cu(dmdpphen)(*nido*-CB(PPh$_2$)$_2$)의 발광 특성은 도 5에 도시된다.

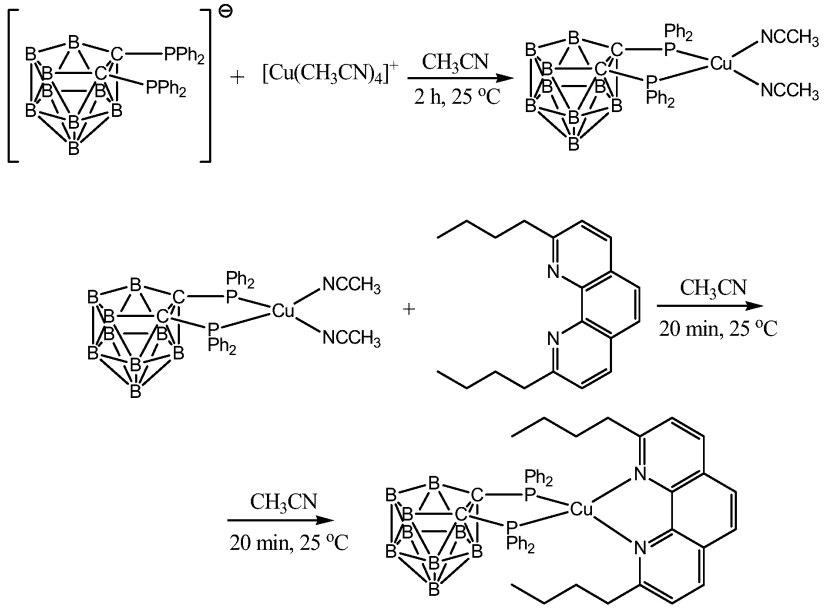
[0249] **예 28:**

[0250] Cu(dbphen)(*nido*-CB(PPh$_2$)$_2$) (CB=C$_2$B$_9$H$_{10}$)



[0251]

[0252] 합성 경로:



[0253]

[0254] 50ml 아세토니트릴에서 150mg(0.2 mmol) 테트라프로필암모늄 7,8-비스-(디페닐포스피노)-7,8-디카르바-니도-언디카르보레이트(NPr$_4^+$ *nido*-CB(PPh$_2$)$_2^-$, 및 74mg(0.2 mmol) Cu(CH$_3$CN)$_4^+$PF$_6^-$의 용액은 25℃에서 2시간 동안 질소 하에 섞어졌다. 후속하여, 58mg(0.2 mmol) 2,9-디-n-부틸펜안트롤린(dbphen)이 첨가되었다. 생성물 Cu(dmphen)(*nido*-CB(PPh$_2$)$_2$)는 노란색 분말로서 침전되고, 필터링된다. 원료는 물, 콜드 아세토니트릴, 및 디에틸에테르로 세척되고, 진공 하에 건조된다.

[0255] 수율: 145mg(85%)

[0256] 원소 분석: C-63.51%, H-6.12%, N-3.14%

[0257] 예측된 C$_{46}$H$_{54}$N$_2$B$_9$CuP$_2$에 대해: C-64.41%, H-6.35%, N-3.27%

[0258] ES-MS: e/z = 858.5(M$^+$)

[0259] Cu(dbphen)(*nido*-CB(PPh$_2$)$_2$)는 디클로로메탄 및 톨루올의 혼합물로부터 결정화된다. 도 6에서, Cu(dbphen)(*nido*-CB(PPh$_2$)$_2$) 분자의 ORTEP 도면이 도시된다.

[0260] 실온에서 고체 샘플로 측정된 Cu(dbphen)(*nido*-CB(PPh$_2$)$_2$)의 광 발광 스펙트럼이 도 7에 도시된다.

표 2

[0261] (질소 보호 대기 하에 측정된) Cu(dbphen)(*nido*-CB(PPh$_2$)$_2$)에 대한 광 발광 데이터

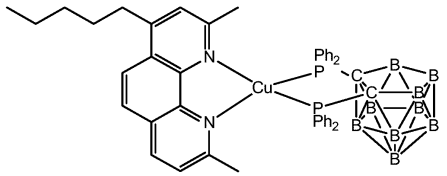
조건	고체(300K)	PMMA(300K)	PMMA(77K)
방출 최대치	575nm	575nm	579nm
방출 지연 시간(τ)	5㎲	11㎲	700㎲

[0262] 60보다 큰 인자만큼 - 측정된 높은 양자 수율에서- T=77K(700㎲) 내지 300K(11㎲)의 온도에서의 증가를 갖는 방출 지연 시간의 현저한 감소는 더 짧게-남아있는 방출 전자 상태의 열 생산에 대한 증거인데, 즉 싱글릿 수확 결과의 출현에 대한 증거이다.

[0263] 도 8은 Cu(dbphen)(*nido*-CB(PPh_2)$_2$) 고체 샘플에 대해 측정된 온도의 함수로서 방출 지연 시간의 의존성을 도시한다. 대략 T=100K 아래에서, ca. 440㎲의 T_1 상태의 방출 지연 시간을 나타내는 평평한 부분을 볼 수 있다. 그려진 곡선은 수학식 4에 따라 핏 함수(fit function)를 나타낸다. $\tau(S_1)$ 및 $\triangle E(S_1-T_1)$에 대한 결과적인 퍼-값(fir-value)은 도 8에 주어진다.

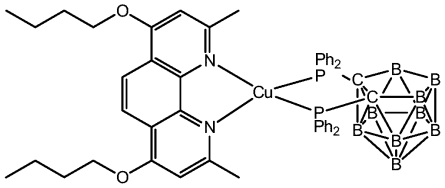
[0264] **추가 예**

[0265] **예 29**



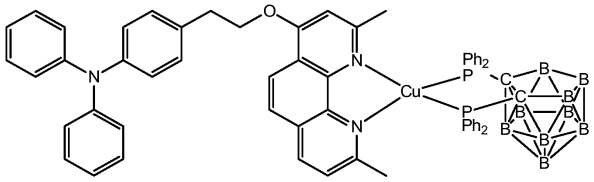
[0266]

[0267] **예 30**



[0268]

[0269] **예 31**



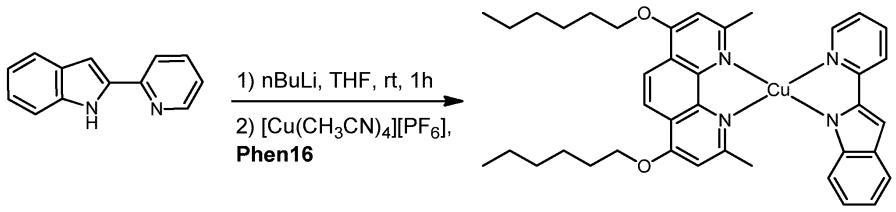
[0270]

[0271] **예 32**

[0272] 전술한 Phen 리간드 및 단일의 음으로 대전된 L∩L 리간드를 이용하여, 대응하는 중성 Cu(**Phen**)(L∩L) 복합물은 합성되었다.

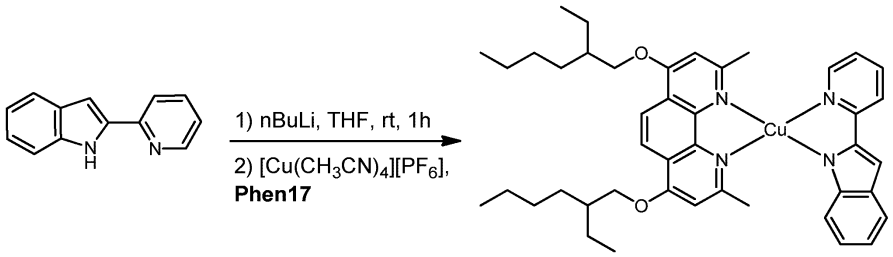
[0273] 질소 보호 대기 하에, 2-(2-피리디닐)인돌, N∩N1은 실온에서 nBuLi로 THF에서 탈양성자화되었고, 1시간 동안 섞였고, [Cu(CH_3CN)$_4$]PF_6의 몰 동량이 첨가되었다. 2시간 이후에, 대응하는 Phen 리간드가 첨가되었다. 생성물은 침전되었고, 필터링되었다. 물, 콜드 아세토니트릴 및 디에틸 에테르로 세척한 후에, 생성물은 진공 하에 건조되었다.

[0274] Cu(Phen16)(N∩N1)



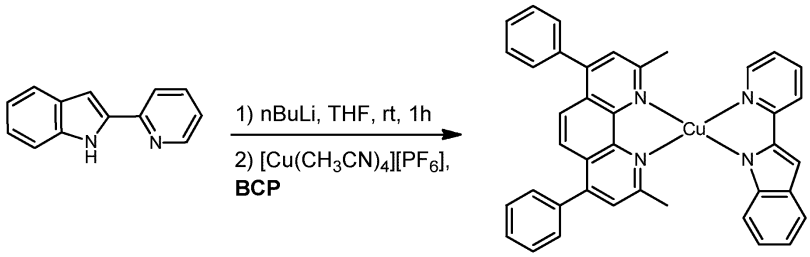
[0275]

[0276] 예 32: Cu(Phen17)(N∩N1)



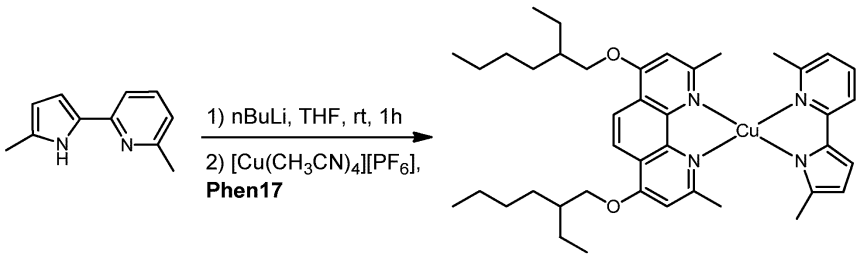
[0277]

[0278] 예 33: Cu(BCP)(N∩N1)



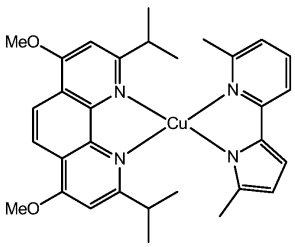
[0279]

[0280] 예 34: Cu(Phen17)(N∩N)



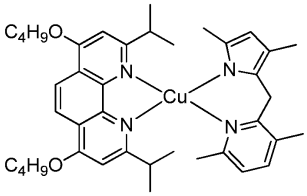
[0281]

[0282] 예 35



[0283]

[0284] 예 36

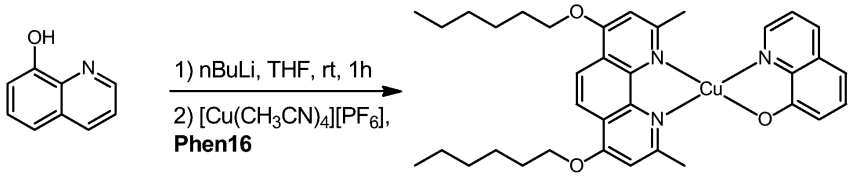


[0285]

[0286] 예 37

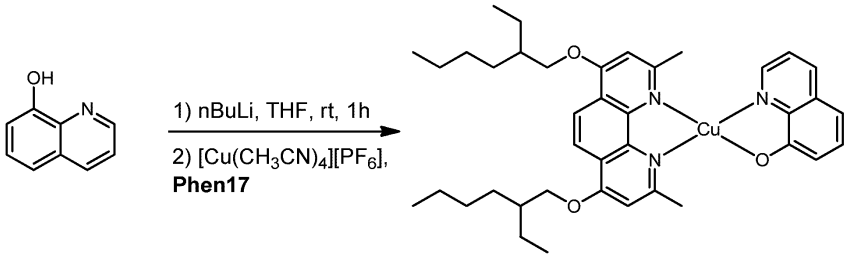
[0287] 질소 보호 대기 하에, 8-퀴놀리놀은 실온에서 nBuLi로 THF에서 탈양성자화되었고, 1시간 동안 섞였고, $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$의 몰 동량이 첨가되었다. 2시간 이후에, 대응하는 Phen 리간드가 몰 동량에 첨가되었다. 생성물은 침전되었고, 필터링되었다. 물, 콜드 아세토니트릴 및 디에틸 에테르로 세척한 후에, 생성물은 진공 하에 건조되었다.

[0288] Cu(Phen16)(N∩O)



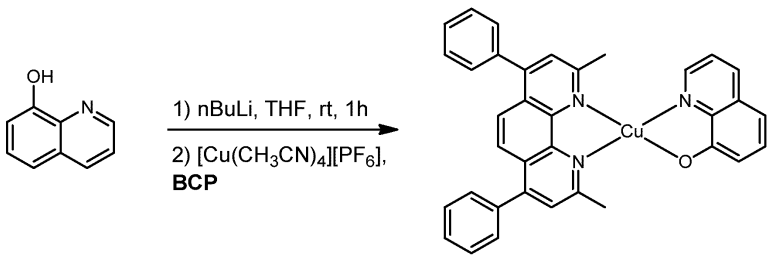
[0289]

[0290] 예 38: Cu(Phen17)(N∩O)



[0291]

[0292] 예 39: Cu(BCP)(N∩O)

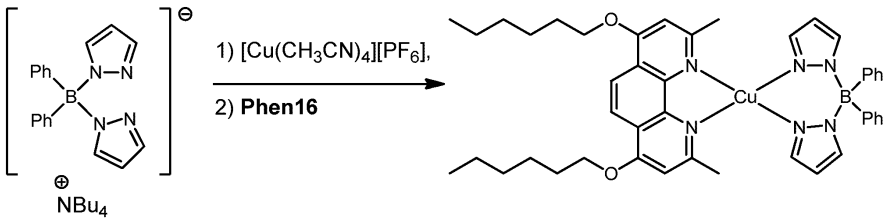


[0293]

[0294] 예 40

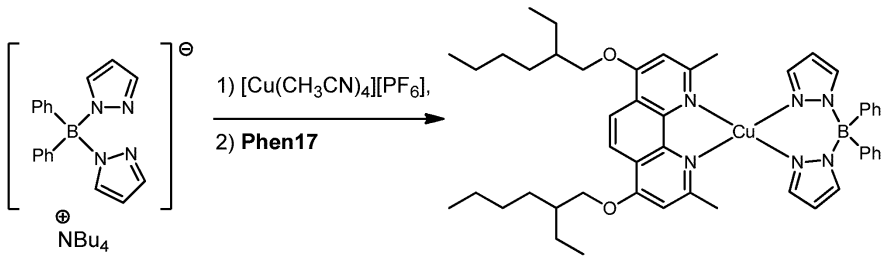
[0295] 질소 대기 하에, $[n\text{-}Bu_4N](N\cap N2)$ 및 $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$의 몰 동량이 아세토니트릴에서 섞였다. 2시간 이후에, 대응하는 Phen 리간드가 몰 동량에 첨가되었다. 생성물은 침전되었고, 필터링되었다. 물, 콜드 아세토니트릴 및 디에틸 에테르로 세척한 후에, 생성물은 진공 하에 건조되었다.

[0296] Cu(Phen16)(N∩N2)



[0297]

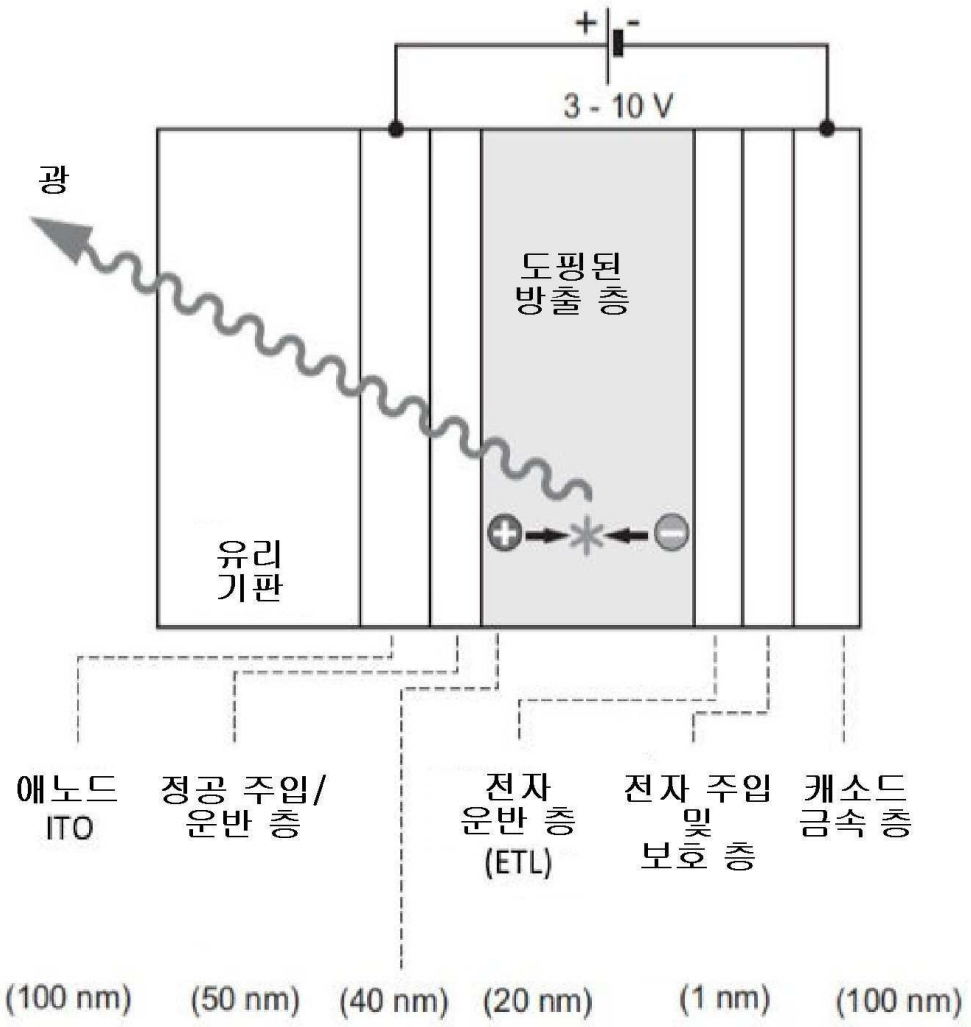
[0298] 예 41: Cu(Phen17)(N∩N2)



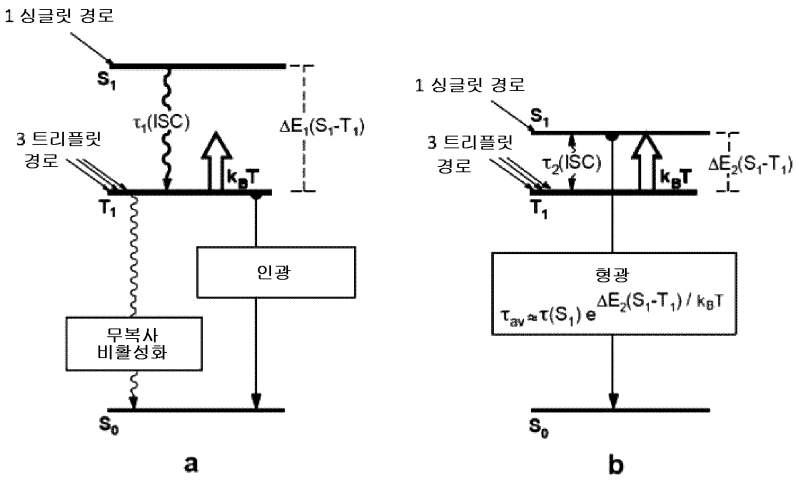
[0299]

도면

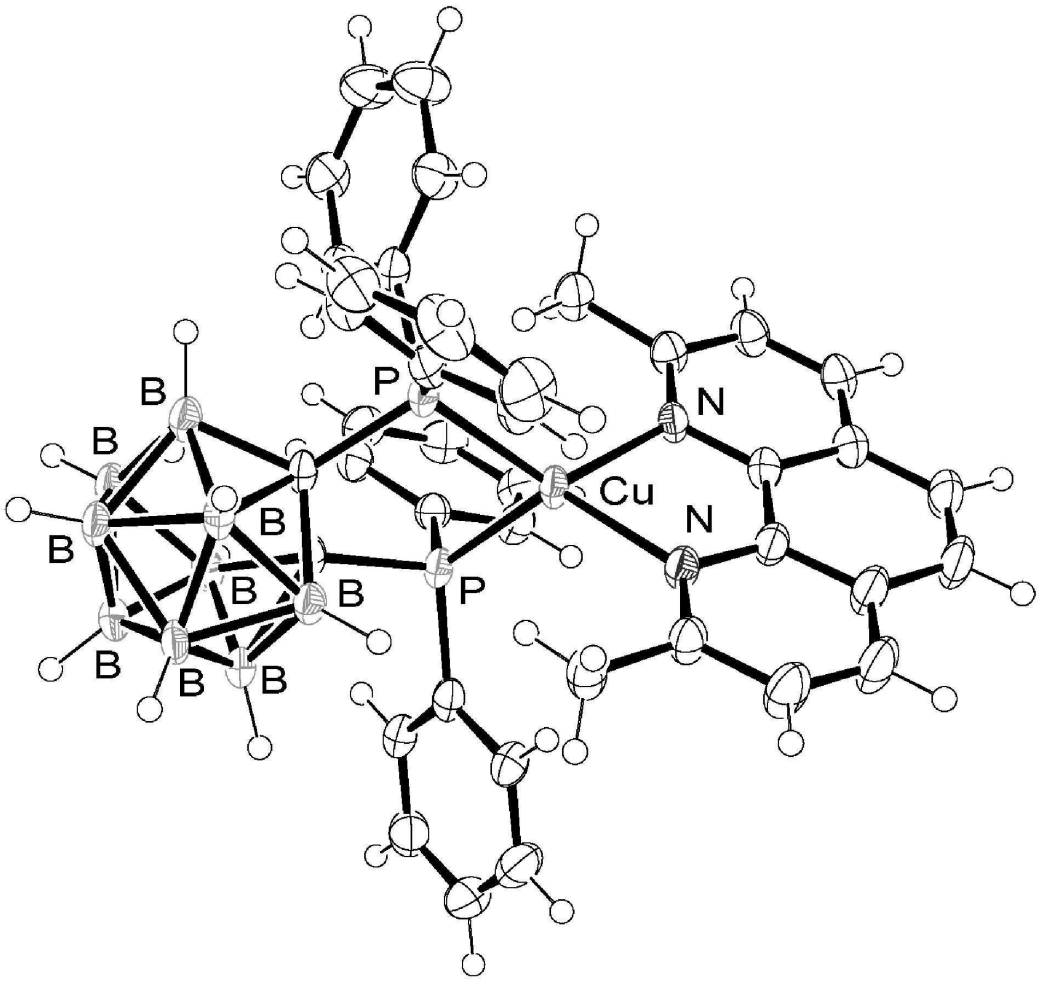
도면1


+
-
3 - 10 V
광
도핑된
방출 층
유리
기판
애노드
ITO
정공 주입/
운반 층
전자
운반 층
(ETL)
전자 주입
및
보호 층
캐소드
금속 층
(100 nm)
(50 nm)
(40 nm)
(20 nm)
(1 nm)
(100 nm)

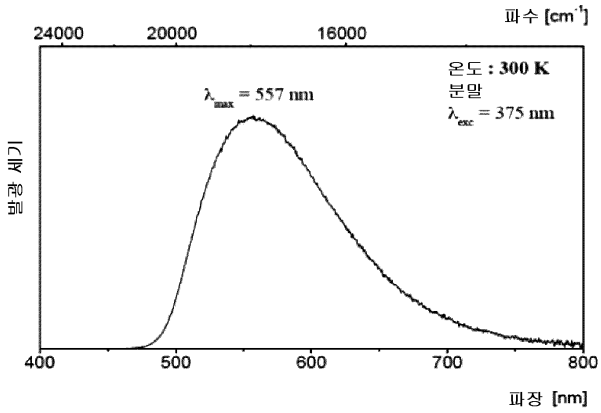
도면2


1 싱글릿 경로
S1
τ1(ISC)
ΔE1(S1-T1)
3 트리플릿
경로
kBT
T1
인광
무복사
비활성화
S0
a
1 싱글릿 경로
S1
3 트리플릿
경로
τ2(ISC)
kBT
ΔE2(S1-T1)
T1
형광
τav≈τ(S1) e ΔE2(S1-T1) / kBT
S0
b

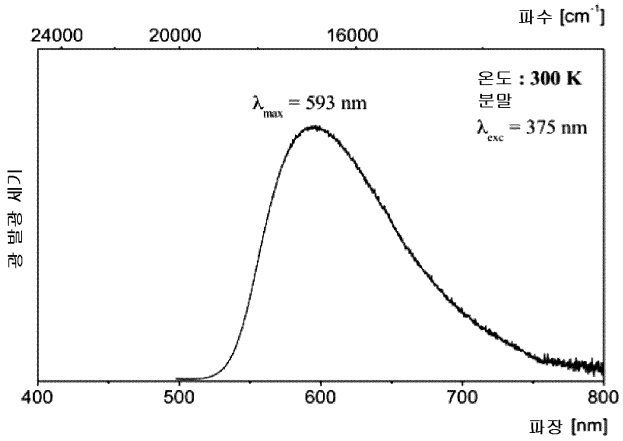
도면3


B
B
B
B
B
B
B
B
B
P
P
Cu
N
N

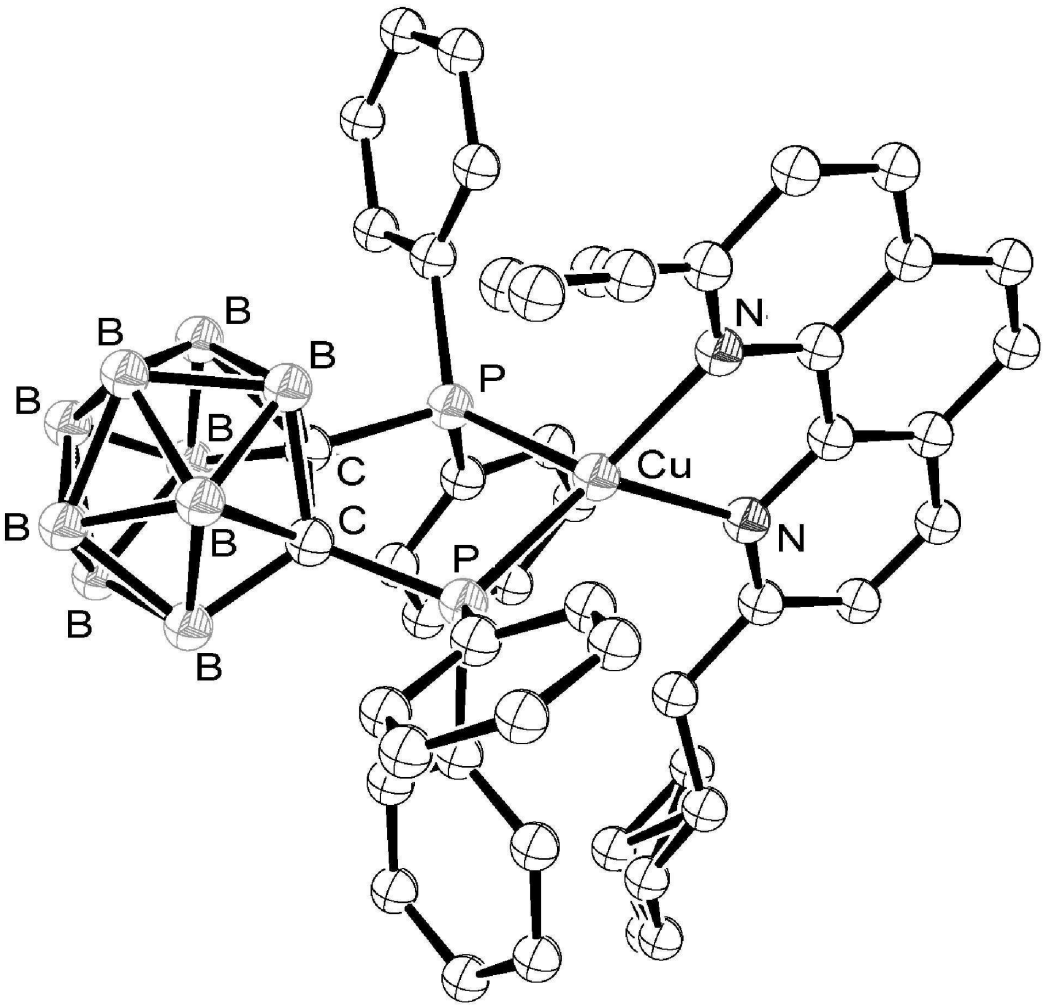
도면4


파수 [cm-1]
24000
20000
16000
온도 : 300 K
분말
λmax = 557 nm
λexc = 375 nm
발광 세기
400
500
600
700
800
파장 [nm]

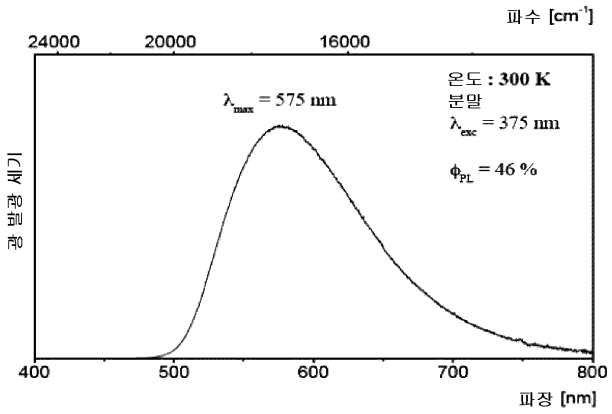
도면5


파수 [cm-1]
24000
20000
16000
온도 : 300 K
분말
λmax = 593 nm
λexc = 375 nm
광발광 세기
400
500
600
700
800
파장 [nm]

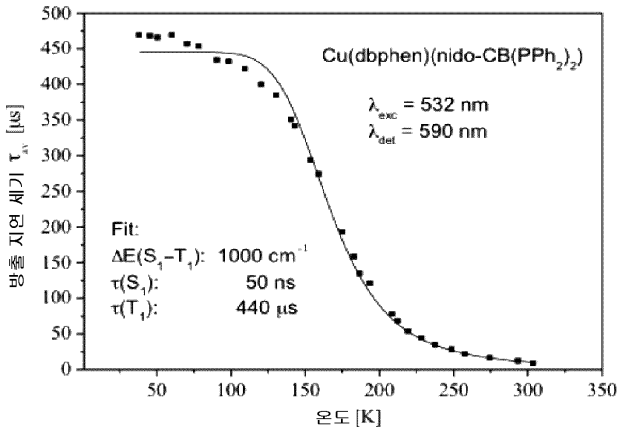
도면6


B
B
B
B
B
B
B
B
B
B
C
C
P
P
Cu
N
N

도면7


파수 [cm-1]
24000
20000
16000
온도 : 300 K
분말
λmax = 575 nm
λexc = 375 nm
ϕPL = 46 %
광 발광 세기
400
500
600
700
800
파장 [nm]

도면8


Cu(dbphen)(nido-CB(PPh2)2)
λexc = 532 nm
λdet = 590 nm
Fit:
ΔE(S1–T1): 1000 cm-1
τ(S1): 50 ns
τ(T1): 440 μs
방출 지연 세기 τav [μs]
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
50
100
150
200
250
300
350
온도 [K]