



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월12일
(11) 등록번호 10-1335887
(24) 등록일자 2013년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7009022
(22) 출원일자(국제) 2006년09월15일
심사청구일자 2011년09월15일
(85) 번역문제출일자 2008년04월15일
(65) 공개번호 10-2008-0067620
(43) 공개일자 2008년07월21일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2006/003438
(87) 국제공개번호 WO 2007/031773
국제공개일자 2007년03월22일
(30) 우선권주장
0518968.3 2005년09월16일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
W01998006242 A1

(73) 특허권자
씨디티 옥스포드 리미티드
영국 씨비23 6디더블유 캠퍼리지서 캠퍼른 비지니
스 파크 빌딩 2020 아이피 디파트먼트 내
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
일본 도쿄도 주오구 신가와 2초메 27-1
(72) 발명자
말레 니켈
영국 캠퍼리지서 씨비3 6디더블유 캠퍼른 캠퍼른
비즈니스 파크빌딩 2020 씨디티 리미티드 아이피
디파트먼트
홈페리스 마틴
영국 캠퍼리지서 씨비3 6디더블유 캠퍼른 캠퍼른
비즈니스 파크빌딩 2020 씨디티 리미티드 아이피
디파트먼트
필로우 조나단
영국 캠퍼리지서 씨비3 6디더블유 캠퍼른 캠퍼른
비즈니스 파크빌딩 2020 씨디티 리미티드 아이피
디파트먼트
(74) 대리인
제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 18 항

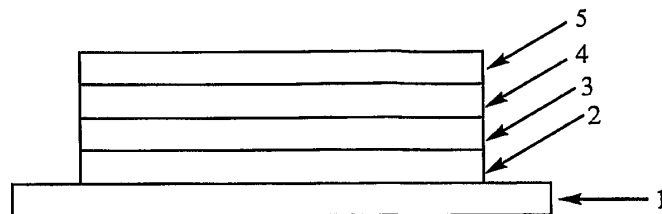
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 유기 발광 소자

(57) 요약

유기 발광 소자는 애노드; 캐소드; 상기 애노드와 캐소드 사이에 위치한 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 화학식 1의 발광 금속 착체를 함유하며, 상기 화학식 1에서 M은 $\text{Re}^{(I)}$, $\text{W}^{(0)}$, $\text{Ir}^{(III)}$ 또는 $\text{Os}^{(II)}$ 를 나타내고; L_1 은 트리덴테이트 리간드를 나타내고; L_2 , L_3 및 L_4 는 리간드를 나타내고 상기 L_1 은 화학식 2를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 화학식 2에서 R^1 은 가교기이고; Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 는 각각 독립적으로 헤테로아릴 고리를 포함하는 기를 나타내고 *는 M에의 배위를 나타낸다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

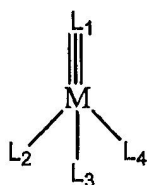
애노드;

캐소드; 및

애노드와 캐소드 사이에 위치하고 하기 화학식 1을 포함하는 발광 금속 착체를 함유한 발광층

을 포함하는, 유기 발광 소자:

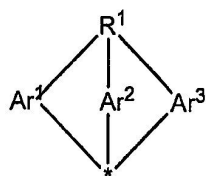
화학식 1



상기 식에서,

M은 $\text{Re}^{(I)}$, $\text{W}^{(0)}$, $\text{Ir}^{(III)}$, 또는 $\text{Os}^{(II)}$ 를 나타내고; L_1 은 트리테르페이트 리간드를 나타내고; L_2 , L_3 및 L_4 는 리간드를 나타내며, L_1 은 하기 화학식 2를 포함하는 것을 특징으로 한다:

화학식 2



[상기 식에서,

R^1 은 가교기를 나타내고; Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 각각은 독립적으로 헤테로아릴 고리를 포함하는 기를 나타내고, *는 M에의 배위를 나타낸다].

청구항 2

제 1 항에 있어서,

L_1 이 발광 트리테르페이트 리간드를 나타내고, L_2 , L_3 , 및 L_4 가 CO를 나타내는, 유기 발광 소자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

M이 $\text{Re}^{(I)}$ 을 나타내는, 유기 발광 소자.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

금속 착체가 중성인, 유기 발광 소자.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 에 있는 헤테로아릴 고리가 M에 직접 배위하는, 유기 발광 소자.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

헤테로아릴 고리 중 헤테로원자가 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 중의 M에 직접 배위하는, 유기 발광 소자.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

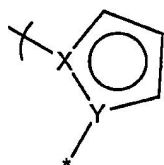
Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 에 포함된 헤테로아릴 고리가 각각 적어도 하나의 질소 헤테로원자를 함유하는, 유기 발광 소자.

청구항 8

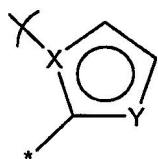
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 이 하기 화학식 7 내지 11 중 하나로 나타낸 화학식을 갖는 헤테로아릴 고리를 포함하는, 유기 발광 소자:

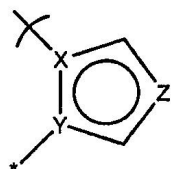
화학식 7



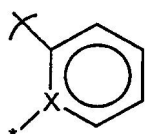
화학식 8



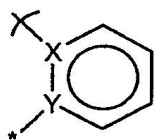
화학식 9




화학식 10



화학식 11



상기 식에서,

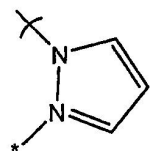
* 는 M에의 배위를 나타내고; X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 헤테로원자를 나타내고;  는 R¹에의 결합을 나타낸다.

청구항 9

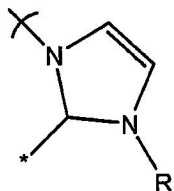
제 8 항에 있어서,

Ar¹, Ar² 및/또는 Ar³이 하기 화학식 12 내지 14 중 하나로 나타낸 화학식을 갖는 헤테로아릴 고리를 포함하는, 유기 발광 소자:

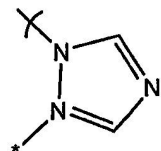
화학식 12




화학식 13



화학식 14



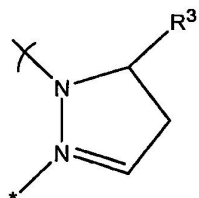
상기 식에서, *는 M에의 배위를 나타내고; R은 H 또는 치환체를 나타내고;  는 R¹에의 결합을 나타낸다.

청구항 10

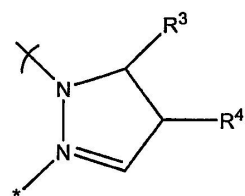
제 9 항에 있어서,

Ar¹, Ar² 및/또는 Ar³이 하기 화학식 22 내지 26 중 하나로 나타낸 화학식을 갖는 헤테로아릴 고리를 포함하는, 유기 발광 소자:

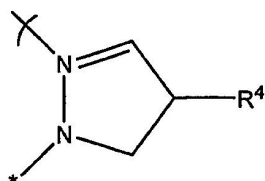
화학식 22



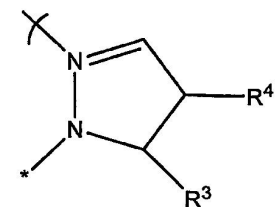
화학식 23



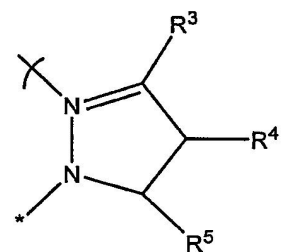
화학식 24




화학식 25



화학식 26



상기 식에서, *는 M에의 배위를 나타내고; R³, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 치환체를 나타내고; 는 R¹에의 결합을 나타낸다.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

화학식 22 내지 26 각각에 있는 헤테로아릴 고리가 R³ 및/또는 R⁴ 및/또는 R⁵에 공액 결합된, 유기 발광 소자.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

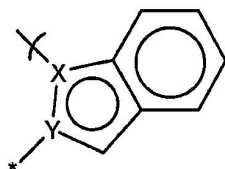
R^1 외에 2개의 치환체가 화학식 7 내지 14 각각에 있는 헤테로아릴 고리상에 존재하고, 2개의 치환체는 헤테로아릴 고리가 치환체에 공액 융합된 제 2 고리를 갖도록 연결되어 있는, 유기 발광 소자.

청구항 13

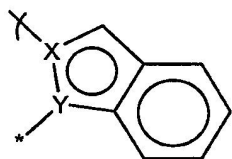
제 12 항에 있어서,

Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 이 하기 화학식 27 또는 28의 기를 포함하는, 유기 발광 소자:


화학식 27



화학식 28



상기 식에서,

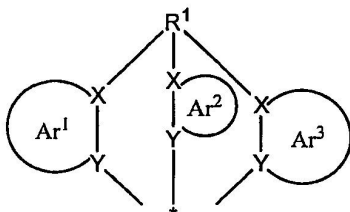
*는 M에의 배위를 나타내고; X는 헤테로원자를 나타내고;  는 R^1 에의 결합을 나타낸다.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

L_1 이 하기 화학식 31을 포함하는, 유기 발광 소자:

화학식 31



상기 식에서,

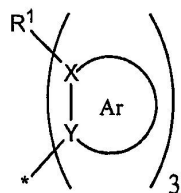
X 및 Y는 각각 독립적으로 헤테로원자를 나타내고; R^1 은 가교기를 나타내고; Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 독립적으로 헤테로아릴 고리를 포함하는 기를 나타내고; *는 M에의 배위를 나타낸다.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

L_1 이 하기 화학식 33을 포함하는, 유기 발광 소자:

화학식 33



상기 식에서,

X 및 Y는 각각 독립적으로 헤테로원자를 나타내고; R¹은 가교기를 나타내고; Ar은 헤테로아릴 고리를 나타내고; *는 M에의 배위를 나타낸다.

청구항 16

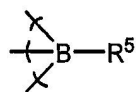
제 15 항에 있어서,

X 및 Y가 N을 나타내는, 유기 발광 소자.

청구항 17

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

R¹이 하기 화학식을 나타내는, 유기 발광 소자:



상기 식에서,

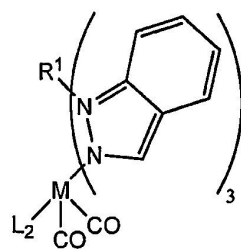
R⁵는 H 또는 치환기를 나타낸다.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

금속 착체가 하기 화학식 34, 37, 67, 41 또는 43을 포함하는, 유기 발광 소자:

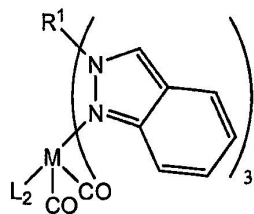
화학식 34



[상기 식에서,

M은 Re^(I), W⁽⁰⁾, Ir^(III) 또는 Os^(II)를 나타내고; R¹은 가교기를 나타내고; L₂는 CO 보다 적은 π-산성도를 갖는 리간드를 나타낸다],

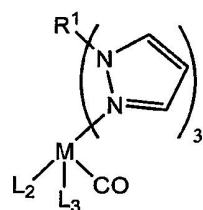
화학식 37



[상기 식에서,

M은 $\text{Re}^{(I)}$, $\text{W}^{(0)}$, $\text{Ir}^{(III)}$ 또는 $\text{Os}^{(II)}$ 를 나타내고; R^1 은 가교기를 나타내고; L_2 는 CO 보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다],

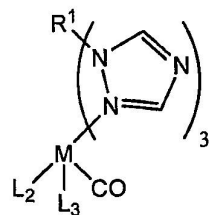
화학식 67



[상기 식에서,

M은 $\text{Re}^{(I)}$, $\text{W}^{(0)}$, $\text{Ir}^{(III)}$ 또는 $\text{Os}^{(II)}$ 를 나타내고; R^1 은 가교기를 나타내고; L_2 및 L_3 중 하나 이상은 CO 보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다],

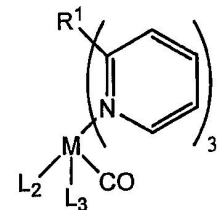
화학식 41



[상기 식에서,

M은 $\text{Re}^{(I)}$, $\text{W}^{(0)}$, $\text{Ir}^{(III)}$ 또는 $\text{Os}^{(II)}$ 를 나타내고; R^1 은 가교기를 나타내고; L_2 및 L_3 은 독립적으로 CO 또는 CO 보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다],

화학식 43



[상기 식에서,

M은 $\text{Re}^{(I)}$, $\text{W}^{(0)}$, $\text{Ir}^{(III)}$ 또는 $\text{Os}^{(II)}$ 를 나타내고; R^1 은 가교기를 나타내고; L_2 및 L_3 은 독립적으로 CO 또는 CO 보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다].

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속 착체를 함유한 유기 발광 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 새로운 금속 착체 및 유기 발광 소자에 사용하기 위한 상기 금속 착체를 함유한 새로운 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지난 십년간 고효율 재료 또는 고효율 소자 구조를 개발함으로써 발광소자(LED)의 발광 효율을 개선시키려는 많은 노력이 행해져 왔다.

[0003] 도 1은 전형적인 LED의 단면도를 도시하고 있다. 상기 소자는 애노드(2), 캐소드(5) 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 위치한 발광층(4)을 가진다. 애노드는 예를 들어 투명한 인듐-주석 산화물층일 수 있다. 캐소드는 예를 들어 LiAl일 수 있다. 상기 소자에 주입되는 정공 및 전자는 발광층에서 복사 재조합(radiatively recombine)한다. 상기 소자의 또 다른 특징은 선택적인 정공수송층(3)이다. 상기 정공수송층은 예를 들어 폴리에틸렌 디옥시테오펜(PEDOT) 층일 수 있다. 이것은 애노드로부터 주입된 정공이 발광층에 이르는 것을 돕는 에너지 레벨을 제공한다.

[0004] 공지의 LED 구조는 상기 캐소드(5)와 상기 발광층(4) 사이에 위치한 전자수송층을 가질 수 있다. 이것은 캐소드로부터 주입된 전자가 발광층에 이르는 것을 돕는 에너지 레벨을 제공한다.

[0005] LED에서, 대향 전극으로부터 주입되는 전자 및 정공은 조합되어 2가지 유형의 엑시톤 즉, 스핀 대칭 삼중항(spin-symmetric triplet) 및 스핀 비대칭 일중항(spin-antisymmetric singlet)을 형성한다. 일중항으로부터의 복사 쇠퇴(형광)는 빠르지만 3중항으로부터의 복사 쇠퇴(인광)는 스핀 보존 요건에 의해 공식적으로는 금지된다.

[0006] 지난 수년간 인광 재료를 발광층에 블렌딩하여 혼입하는 것에 대해 많은 연구가 행해져 왔다. 흔히 인광재료는 금속 착체이지만 이것에 제한되는 것은 아니다. 더우기 금속 착체는 때로는 형광물질이다.

[0007] 금속 착체는 리간드에 의해 둘러싸인 금속 이온을 포함할 것이다. 금속 착체중의 리간드는 몇가지 역할을 가질 수 있다. 리간드는 금속으로부터 전자를 받아들인 다음 광을 방출하는 "방출(emissive)" 리간드일 수 있다. 다르게는 리간드는 단순히 비복사 쇠퇴 경로를 통한 에너지 손실을 방지하기 위하여 금속의 에너지 레벨에 영향

을 미치기 위해 존재할 수도 있다("지지(supporting)" 리간드). 예를 들어 비복사 쇠퇴 경로를 통한 에너지 손실을 방지하기 위하여 금속에 배위되는 지지 리간드로서 강한 전계 리간드를 갖는 것이 유리할 수 있다. 통상의 강한 전계 리간드는 당해 기술분야에서 알려져 있으며, CO, PPh₃, 및 금속에 음대전 탄소원자가 결합되어 있는 리간드를 포함한다. 전술한 것들보다는 적지만 N-공여 리간드도 강한 전계 리간드이다.

[0008] 지지 리간드의 효과는 금속 착체로부터 광이 방출되는 메카니즘의 이해로부터 인정될 수 있다. 이러한 메카니즘의 이해를 제공하는, 발광 금속 착체에 대한 3가지 검토가 이하에 언급된다.

[0009] 문헌[Chem. Rev., 1987, 87, 711-7434]은 유기금속 착체의 발광 성질과 관련되어 있다. 이 검토 논문은 유기금속 착체에서 흔히 발견되는 여기 상태의 간단한 개요를 제공한다. 논의된 여기 상태는 금속-리간드 전하-전달(MLCT) 상태를 포함하는데, 이것은 금속 중심 오비탈로부터 리간드-편재 오비탈로의 전자 전이를 포함한다. 따라서, 형식적인 의미로, 이런 여기는 금속 산화 및 리간드 환원을 초래한다. 실은 방출의 대다수 예가 MLCT 여기된 상태에 기인한다고 일컬어진다.

[0010] 문헌[Analytical Chemistry, Vol. 63, No. 17, September 1, 1991, 829A-837A]은 특히 백금계 금속(Ru, Os, Re, Rh 및 Ir)을 갖는 고발광 전이금속 착체의 설계 및 응용에 관한 것이다. 이 논문에 따르면, 가장 중요한 발광 전이금속 착체의 설계 원칙은 발광이 항상 최저 여기 상태로부터 일어난다는 것이다. 따라서, 착체의 발광 성질의 조절은 상대적인 상태 에너지 및 최저 여기 상태의 특성 및 에너지 조절에 전적으로 좌우된다.

[0011] 금속 중심에 배위된 트리덴테이트 리간드를 갖는 몇몇 발광 금속 착체가 알려져 있다.

[0012] WO 2004/081017은 전자산업에서 활성 성분으로서 헥사덴테이트 리간드를 갖는 금속 착체에 관한 것이다.

[0013] 문헌[Dalton Transactions 2005, 1, 110-115]은 [RhCl₃tpm^{*}]의 합성을 보고하고 있는데, 이것은 헤테로레픽 반-샌드위치(heteroleptic semi-sandwich) 착체의 합성에 적당한 출발 재료로 일컬어진다.

[0014] 문헌[Inorganic Chemistry 2004, 43(1), 317-323]은 이-금속(bimetallic) 착체 [(tmp)Ru(dppz)₂dpp]⁴⁺의 2단계 합성을 개시하고 있다.

[0015] 문헌[Organometallics (1998), 17(10), 1946-1955]은 인 및 질소 공여 리간드를 함유한 발광 레늄(V) 벤질리딘 착체의 여기 상태 성질을 조절하는 것에 관한 것이다.

[0016] 문헌[Inorganica Chimica Acta(1994), 226(1-2), 171-7]은 일련의 2핵 착체 제조에 관한 것인데, 이 착체는 [Ru(bpy)₃]²⁺의 유도체이다.

[0017] 문헌[Inorganic Chemistry 1993, 32(7), 1167-78]은 Ru-계 발색단-퀀처(chromophore-quencher) 착체의 제조 및 특성에 관한 것이다.

[0018] 문헌[Polyhedron (1992), 11(16), 2119-22]은 공유 연결된 전자-수용 금속 중심에 의해 트리스(2,2'-비피리딘)루테튬 II 발색단의 여기상태를 분자내 퀀칭(quenching)하는 것에 관한 것이다.

[0019] 문헌[Journal of the American Chemical Society (1988), 110(23), 7751-9]은 루테튬(II)의 리간드-치환된 모노-2,2'-비피리딘 착체에 관한 것이다.

[0020] 문헌[J. Am. Chem. Soc. 1988, 120, 8747-8754]은 TpRe(CO)₂(THF)와 방향족 분자의 반응에 관한 것이다. 이 논문은 OLED와 관련이 없으며 Re 착체로부터의 발광에 대해 언급하고 있지 않다.

[0021] US 2005/0170207은 OLED에 사용되는 인광 유기 재료를 개시하고 있다. 이 재료는 멀티덴테이트 리간드 시스템을 포함하는 금속 착체이다. 금속은 2개 이상의 리간드에 결합되어 있고, 2개 이상의 리간드는 하나 이상의 연결기에 의해 공유 연결되어 있다.

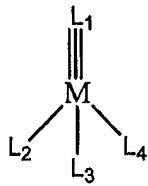
[0022] 상기한 것을 고려할 때, 효율 및 색상을 개선하고 기능성을 도입하기 위한 기회를 제공하는, LED에 사용하기 위한 새롭고 안정한 금속 착체를 확인하고 설계할 필요가 있다는 것을 인정할 것이다.

[0023] 따라서, 본 발명의 목적은 LED에서 광을 방출하는데 사용될 수 있는 새로운 금속 착체 및 이를 함유한 LED를 제공하는 것이다.

[0024] 발명의 개요

[0025] 본 발명의 제 1 양태는 애노드; 캐소드; 상기 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 하기 화학식 1의 발광 금속 착체를 함유하는 유기 발광 소자를 제공한다:

화학식 1

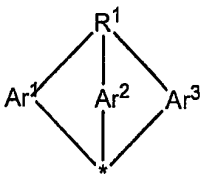


[0026]

[0027] 상기 식에서,

[0028] M은 $\text{Re}^{(I)}$, $\text{W}^{(0)}$, $\text{Ir}^{(III)}$ 또는 $\text{Os}^{(II)}$ 를 나타내고; L_1 은 트리덴테이트 리간드를 나타내고; L_2 , L_3 및 L_4 는 리간드를 나타내며, L_1 은 하기 화학식 2를 포함하는 것을 특징으로 한다:

화학식 2



[0029]

[0030] 상기 식에서,

[0031] R^1 은 가교기를 나타내고; Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 각각 독립적으로 헤테로아릴 고리를 포함한 기를 나타내고, *는 M에의 배위를 나타낸다.

[0032] L_1 에서의 Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 를 정의하는, 본 명세서에 걸친 화학식에서 *는 M에의 배위를 나타내고,

[0033] 는 R_1 에의 결합을 나타낸다.

[0034] 금속 착체가 OLED에 사용하기에 적당하기 위해서는 실온에서 인광물질에 의해 가시광을 방출할 수 있어야 한다는 것을 이해할 것이다.

[0035] 바람직하게는, L_1 은 방출 트리덴테이트 리간드를 나타낸다. 바람직하게는, L_2 , L_3 및 L_4 는 지지 리간드를 나타낸다.

[0036] 상기 화학식 2로부터 L_1 은 면 배위 트리덴테이트(facially coordinating) 리간드라는 것을 이해할 것이다.

[0037] 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 정의된 본 발명의 금속 착체에서 리간드 L_1 은 비복사 경로, 구체적으로는 전자 진동(vibronic) 경로에 의한 여기 상태의 퀸칭을 최소화하는 것을 돕는다는 것을 예상치 않게 발견하였다. 이것은 더 높은 광 발광 효율, 더 긴 복사 수명 및 그에 따른 더 높은 OLED 효율에 이를 수 있다. 유리하게는, 제1 양태와 관련하여 정의된 금속 착체는 Ir 코어를 가진 금속 착체에 대한 대체물로 사용될 수 있다.

[0038] 금속 착체는 MLCT(금속 리간드 전하 전달) 이미터(emitter)일 수 있다. 본 발명의 내용에서 MLCT 이미터로부터의 모든 방출 또는 MLCT 이미터로부터의 단지 한 성분의 방출은 금속 리간드 전하 전달로부터 기인할 수 있다.

[0039] 바람직하게는, MLCT 이미터로부터의 방출의 적어도 5%는 금속 리간드 전달로부터 기인한다.

[0040] 금속 착체는 청색에서 녹색까지 범위의 임의의 색을 갖는 광을 방출할 수 있는데, 이것이 필수적이지는 않다. 녹색광은 510-580nm, 바람직하게는 510-570nm 범위의 파장을 갖는 복사를 의미한다. 청색광은 400-500nm, 더욱 바람직하게는 430-500nm 범위의 파장을 갖는 복사를 의미한다. 따라서, 금속 착체는 400nm 내지 580nm 범위의 임의의 파장을 갖는 광을 방출할 수 있다.

[0041] 금속 착체는 적색광을 방출할 수도 있다. 적색광은 600 내지 750nm, 바람직하게는 600 내지 700nm, 더욱 바람직하게는 610 내지 650nm의 파장 및 가장 바람직하게는 약 650 내지 660nm의 방출 피크를 갖는 복사를 의미한다.

[0042] 바람직하게는, M는 $\text{Re}^{(1)}$ 를 나타낸다.

[0043] 바람직하게는, 금속 착체는 중성이지만, 이것은 필수적이지는 않다. 이를 위해, M이 대전된 금속을 나타내는 경우, L_1 은 바람직하게는 대전된다. 바람직하게는, L_1 상의 전하는 M 상의 전하와 균형을 이룬다. M이 $\text{Re}^{(1)}$ 를 나타내는 경우, L_1 은 바람직하게는 1가 음이온 리간드이다. M이 $\text{W}^{(0)}$ 를 나타내는 경우 L_1 은 바람직하게는 중성 리간드이다.

[0044] 금속 착체가 대전되면 전하 균형을 위한 카운터 이온이 존재할 것이다.

[0045] 바람직하게는, L_2 , L_3 및 L_4 는 중성 리간드이다.

[0046] L_2 , L_3 및 L_4 는 동일할 수 있다. 그러나, L_2 , L_3 및 L_4 중 하나는 나머지 2개와 다를 수 있다. 이것은 금속 착체의 대칭성을 감소시킨다.

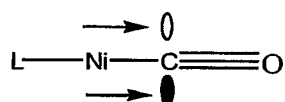
[0047] L_2 , L_3 및 L_4 는 모두 서로 다를 수 있다.

[0048] 임의의 적당한 지지 리간드는 금속 착체가 실온에서 가시광을 방출할 수 있으면 사용될 수 있다. 적당한 지지 리간드는 CO, 및 다른 덜 π 산성인 리간드(THF와 같은 실질적으로 π -산성도(π -acidity)가 없는 리간드를 포함)로부터 선택될 수 있다.

[0049] 한 구현예에서, $L_2=L_3=L_4=\text{CO}$ 이다.

[0050] 모노테나이트 리간드 L의 π -산성도는 흔히 L-Ni(CO)_3 착체내에 있는 Ni-CO 결합 강도를 기준으로 측정된다.

[0051] L이 더 π -산성일수록 Ni로부터 CO로의 후방 전자 공여가 더 적고, Ni-Co 결합이 덜 강하다.



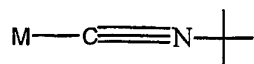
[0052]

[0053] 동일한 시험은 CO 리간드의 수를 적당히 감소시킴으로써 바이테나이트 또는 트리테나이트 리간드에 대해 수행할 수 있다.

[0054] 적당한 지지 리간드는 알킨, 알켄, 알키닐, 니트로실, 시아나이드, 이소시아나이드, 아민, 푸란, 포스핀 및 포스파이트와 같은 보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드로부터 선택될 수 있다.

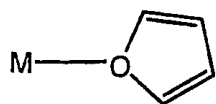
[0055] 예를 들면 다음과 같다:

화학식 3



[0056]

화학식 4

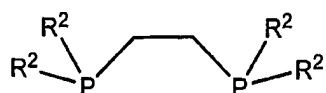


[0057]

[0058] 본원에 기재된 L_2 , L_3 및 L_4 중 2개 또는 3개 모두는 L_2 , L_3 및 L_4 가 함께 (i) 바이테나이트 리간드와 모노테나이트 리간드 또는 (ii) 트리테나이트 리간드를 포함하도록 연결될 수 있다.

[0059] 바이테나이트 지지 리간드는 하기 화학식 5를 포함할 수 있다:

화학식 5

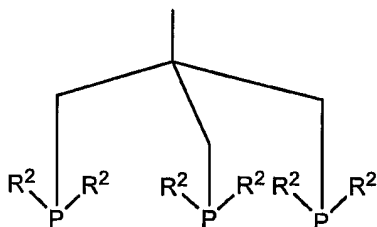


상기 식에서,

각 R^2 는 독립적으로 알킬, 알콕시, 할라이드(바람직하게는 플루오라이드) 또는 아릴기와 같은 치환기를 나타낸다. 페닐기 및 N-피롤릴이 바람직한 치환기이다.

트리테나이트 지지 리간드는 하기 화학식 6을 포함할 수 있다:

화학식 6

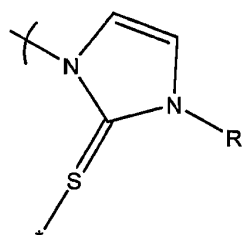
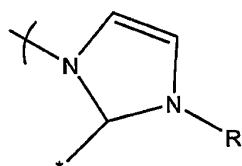


상기 식에서, R^2 는 상기한 것과 같다. R^2 는 리간드내에 입체 장애를 피하기 위해 선택될 수 있다.

L_1 으로 돌아가서, 이것은 금속 착체에 강성을 부여하고 분자 진동을 감소시킨다.

Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 에 포함된 헤테로아릴 고리는 리간드를 기능화하는 기회를 제공하기 때문에, 이점을 제공한다. 구체적인 기능성은 가용화 치환체 및 전하 수송 치환체와 같은 기능성 치환체를 통해 Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 에 도입될 수 있다. 치환체를 바꾸면 다양한 에너지 레벨에 차례로 영향을 주어 방출 색 및 효율에 영향을 미치는 리간드의 파이 수용체 및 시그마 공여체 성질에 대해 조절할 수 있게 된다.

Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 는 임의의 적당한 헤테로아릴기를 포함할 수 있는데, 예를 들어 다음과 같은 것들이다:

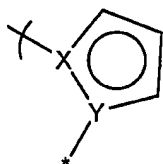


상기 식에서, R은 H 또는 치환체를 나타낸다.

Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 에서 헤테로아릴 고리는 바람직하게는 N에 직접 배위된다. 그러나, 이것은 필수적인 것은 아니며, Ar^1 , Ar^2 , 및/또는 Ar^3 는, 상기와 같이 황 또는 산소와 같은 연결기를 통해 M에 배위될 수 있다. Ar^1 , Ar^2 , 및/또는 Ar^3 는 아민 연결기의 질소 원자를 통해 M에 배위될 수 있다.

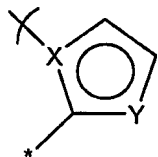
- [0072] Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 에서 헤테로아릴 고리중의 헤테로원자는 바람직하게는 M에 직접 배위된다.
- [0073] Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 에 포함된 헤테로아릴 고리는 바람직하게는 각각 적어도 하나의 질소 헤테로원자, 더욱 바람직하게는 2 또는 3개의 질소 헤테로원자를 함유한다.
- [0074] Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 에 포함된 헤테로아릴 고리는 바람직하게는 5 또는 6원 고리, 더욱 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 질소 헤테로원자를 함유한 5 또는 6원 고리이다.
- [0075] Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 서로 동일 또는 상이할 수 있다.
- [0076] Ar^1 에서 헤테로아릴 고리는 제 2의 아릴 또는 헤테로아릴기에 공액 결합될 수 있다. 마찬가지로, Ar^2 에서 헤테로아릴 고리는 제 2 아릴 또는 헤테로아릴기에 공액 결합될 수 있다. 마찬가지로, Ar^3 에서 헤테로아릴 고리는 제 2 아릴 또는 헤테로아릴기에 공액 결합될 수 있다. 제 2 아릴 또는 헤테로아릴기는 헤테로아릴 고리에 융합되거나 단일 직접 결합에 의해 거기에 연결될 수 있다.
- [0077] Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 는 하기 화학식 7 내지 15중 하나에 의해 도시된 것과 같은 화학식을 갖는 헤테로아릴 고리를 포함할 수 있다. Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 는 하기 화학식 7 내지 15중 하나에 의해 도시된 것과 같은 화학식을 갖는 헤테로아릴 고리를 포함할 수 있다:

화학식 7



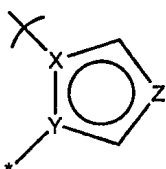
[0078]

화학식 8



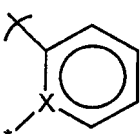
[0079]

화학식 9



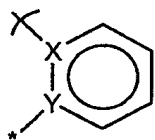
[0080]

화학식 10



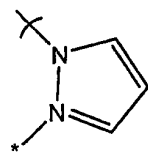
[0081]

화학식 11



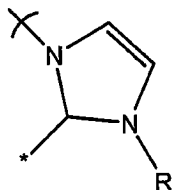
[0082]

화학식 12



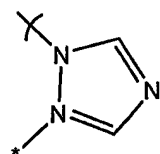
[0083]

화학식 13



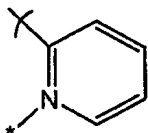
[0084]

화학식 14



[0085]

화학식 15



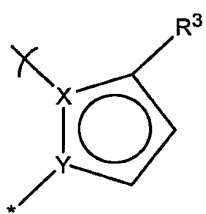
[0086]

[0087] 상기 식에서, X, Y 및 Z는 독립적으로 헤테로원자를 나타낸다. 화학식 13에서 R은 H 또는 치환체를 나타낸다. 헤테로아릴 고리는 비치환될 수 있다. "비치환"은 R¹ 이외의 것으로 비치환된 것을 의미한다. 다르게는 헤테로아릴 고리는 R¹ 외에 추가의 치환체를 가질 수 있다. X, Y 및 Z 각각은 독립적으로 N, P, S, 또는 O를 나타낼 수 있다. X, Y 및 Z는 동일 또는 상이할 수 있다. 단일 헤테로아릴 고리에서, 바람직하게는 모든 X, Y 및 Z는 동일하며 바람직하게는 N을 나타낸다.

[0088] 화학식 7 내지 9 및 12 내지 14가 바람직하다.

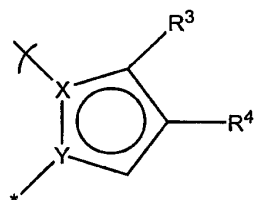
[0089] Ar¹, Ar² 및/또는 Ar³은 치환된 헤테로아릴 고리, 예를 들어 화학식 16 내지 21 중 하나로 도식된 치환된 헤테로아릴 고리를 포함할 수 있다:

화학식 16



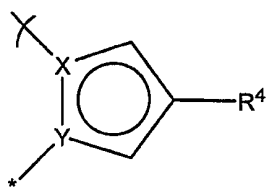
[0090]

화학식 17



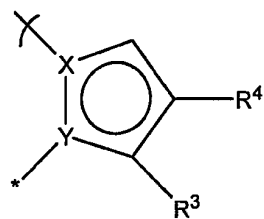
[0091]

화학식 18



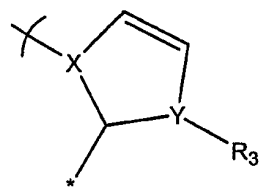
[0092]

화학식 19



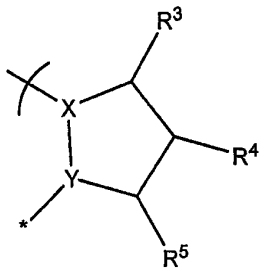
[0093]

화학식 20



[0094]

화학식 21



[0095]

[0096]

상기 식에서,

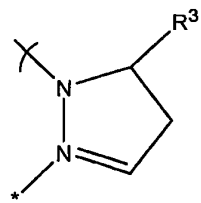
[0097]

X 및 Y는 상기 정의된 바와 같고; R³, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 임의의 적당한 치환체를 나타내며, 동일하거나 다를 수 있다. 적당한 치환체는, 페닐과 같은 아릴, 헤테로아릴, 알킬(플루오로알킬과 같은 치환된 알킬 포함), 알콕시, 시아나이드, 아마이드 및 할라이드로부터 선택될 수 있다. 치환체는 텐드론을 포함할 수도 있다.

[0098]

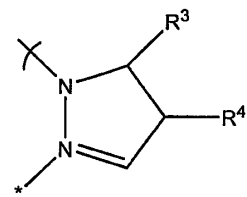
화학식 16 내지 21에서, 바람직하게는 X 및 Y는 동일하고, 더욱 바람직하게는 X=Y=N이고, 화학식 22 내지 26이다:

화학식 22



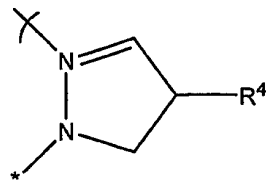
[0099]

화학식 23



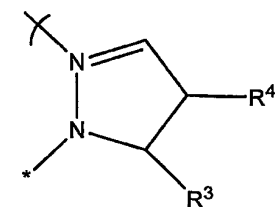
[0100]

화학식 24



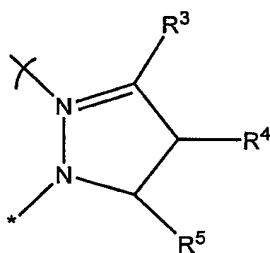
[0101]

화학식 25



[0102]

화학식 26



[0103]

[0104]

Ar¹, Ar² 및/또는 Ar³에 포함된 헤테로아릴 고리는 치환체에 공액 결합될 수 있다. 예를 들어, 화학식 7 내지 15로 나타낸 헤테로아릴 고리는 치환체에 공액 결합된다. 헤테로아릴 고리는 화학식 17 내지 25에서 R³ 및/또는 R⁴ 및/또는 R⁵에 공액 결합된다. L₁에서 공액결합 정도를 조절하면 방출 색을 조절할 수 있다. L₁에서 공액결합의 증가는 방출색의 적색으로의 이동을 가져온다는 것으로 밝혀졌다.

[0105]

Ar¹, Ar² 및/또는 Ar³에 포함된 헤테로아릴 고리가 치환체에 공액 결합되는 경우, 유리하계는 L₂, L₃, 및 L₄는 동일하며, 바람직하게는 CO이다. 다르게는 L₂, L₃ 및 L₄중 2개는 동일하며, 바람직하게는 CO이다. L₂, L₃, 및 L₄중 2개가 CO인 경우 제 3 리간드는 바람직하게는 보다 적은 π-산성도를 갖는 리간드이다.

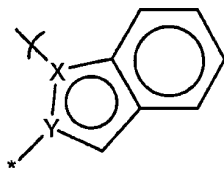
[0106]

Ar¹, Ar² 및/또는 Ar³에 포함된 헤테로아릴 고리가 치환체에 공액 결합되어 있지 않거나 Ar¹, Ar² 및/또는 Ar³가 비치환 헤테로아릴 고리로 이루어져 있는 경우, 바람직하게는 L₂, L₃ 및 L₄ 중 2개 만이, 더욱 바람직하게는 1개 만이 CO(또는 유사한 π-산성도를 갖는 다른 리간드)를 나타낸다. Ar¹, Ar², 및/또는 Ar³에 포함된 헤테로아릴 고리가 치환체에 공액연결되어 있지 않거나, Ar¹, Ar² 및/또는 Ar³가 비치환 헤테로아릴 고리로 이루어지는 경우, 바람직하게는 L₂, L₃ 및 L₄ 중 바람직하게는 2개 또는 모두가 CO보다 적은 π-산성도를 갖는 리간드를 나타낸다.

[0107]

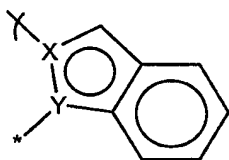
화학식 7 내지 15에서 2개의 치환체(R¹ 외에)는 헤테로아릴 고리상에 존재할 수 있다. 2개의 치환체는 인접한 치환체일 수 있다. 2개의 치환체는 연결되어 치환된 헤테로아릴 고리가 헤테로아릴 고리에 공액 융합된 제 2 고리를 함유할 수 있다. 제 2 고리는 헤테로아릴 또는 아릴일 수 있다. 바람직하게는, 제 2 고리는 6-원 고리이다. 예를 들어 화학식 17, 19, 23 또는 25에서 R³ 및 R⁴는 연결되어, 치환된 헤테로아릴 고리는 예를 들어 화학식 27 내지 30에 도시된 것처럼 헤테로아릴 고리에 공액 융합된 제 2 고리를 함유할 수 있다:

화학식 27



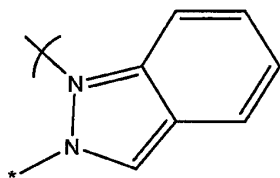
[0108]

화학식 28



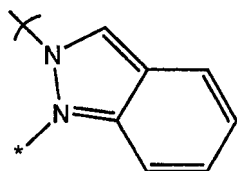
[0109]

화학식 29



[0110]

화학식 30



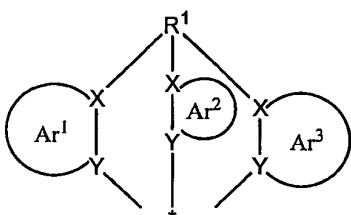
[0111]

[0112] 화학식 27 내지 30중 임의의 하나에 있는 페닐 고리는 1, 2, 3 또는 4개의 치환체로 치환될 수 있다. 치환체는 동일 또는 상이할 수 있다. 적당한 치환체는 페닐과 같은 아릴, 헤테로아릴, 알킬(플루오로알킬과 같은 치환된 알킬 포함), 알콕시, 시아나이드, 아마이드 및 할라이드로부터 선택될 수 있다. 치환체는 텐드론을 포함할 수 있다.

[0113] 화학식 27 내지 30중 임의의 하나에 있는 5-원 헤테로아릴 고리는 치환체를 가질 수 있다. 적당한 치환체는 페닐과 같은 아릴, 헤테로아릴, 알킬(플루오로알킬과 같은 치환된 알킬 포함), 알콕시, 시아나이드, 아마이드, 및 할라이드로부터 선택될 수 있다. 치환체는 텐드론을 포함할 수 있다.

[0114] L₁은 화학식 31을 포함할 수 있다:

화학식 31



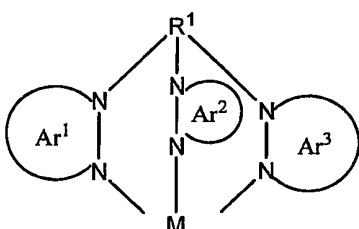
[0115]

[0116] 상기 식에서,

[0117] X 및 Y는 각각 독립적으로 헤테로원자를 나타내고; R¹은 가교기를 나타내고; Ar¹, Ar² 및 Ar³는 독립적으로 본원에서 정의된 헤테로아릴 고리를 포함하는 기를 나타내고; *는 M에의 배위를 나타낸다.

[0118] 화학식 31에서 X 및 Y 각각은 독립적으로 N, P, S 또는 O를 나타낸다. 바람직하게는, L₁에서 반드시 필수적인 것은 아니지만, 모든 X는 동일하고 모든 Y는 동일하다. 바람직하게는, 모든 X 및 Y는 동일하고, 바람직하게는 N을 나타낸다:

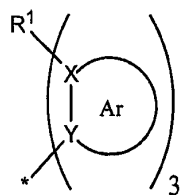
화학식 32



[0119]

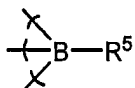
[0120] Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 가 동일한 경우, 편의를 위해 화학식 31은 화학식 33으로 나타낼 수 있다.

화학식 33



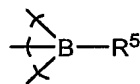
[0121] 상기 식에서, Ar은 본원에서 기재된 헤테로아릴 고리를 나타낸다.

[0122]



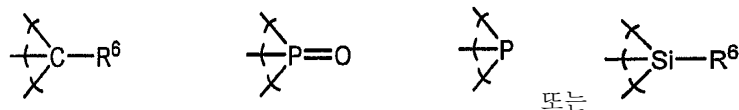
[0123] 가교 기 R^1 과 관련하여, R^1 은 전형적으로 (상기 식에서, R^5 는 H 또는 치환기이다)를 나타낼 것이다.

[0124] 적당한 치환기는 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기 및 용해도 또는 가공성을 개선시키기 위한 유기 텐드론을 포함한



다. R^1 이 를 나타내는 경우, 이것은 R^1 에 음 전하를 가져오고, 이것은 예를 들어 M이 $Re^{(1)}$ 인 경우 M 상에 전하를 밸런싱(balancing)하는데 유용할 수 있다.

[0125] 다른 적당한 R^1 기는 다음의 것들을 포함한다:

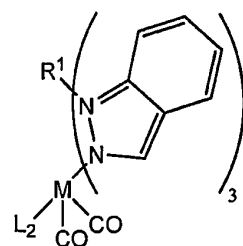


[0126] 상기 식들에서, R^6 는 H 또는 치환기이다. R^6 은 음이온 기, 예를 들어 SO_3^- , BF_3^- , O^- 또는 CO_2^- 를 나타낼 수 있으며, R^1 에 음전하를 부여하기 위함이다.

[0127] R^1 은 예를 들어 공액을 더 증가시킴으로써 방출 파장을 조절할 수 있다. 따라서, R^1 은 Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 에 공액 결합될 수 있다.

[0128] 금속 착체는 화학식 34를 포함할 수 있다:

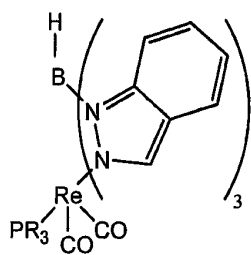
화학식 34



[0130] 상기 식에서, M 및 R^1 은 본원에서 정의된 바와 같고, L_2 는 CO보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다.

[0131] 바람직하게는, M은 예를 들어 화학식 35 또는 화학식 36에 나타난 것처럼 Re를 나타낸다:

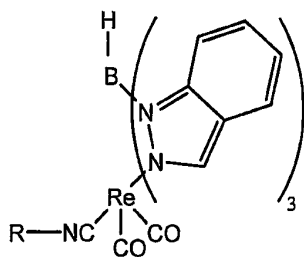
화학식 35



[0132]

[0133] 상기 식에서, R은 알킬, 아릴, 할라이드, 알콕시, 아마이드 또는 음이온성 N-배위 질소 헤테로사이클과 같은 치환기를 나타낸다. 질소 헤테로 사이클은 공액, 예를 들어 피롤릴 또는 비공액일 수 있다.

화학식 36

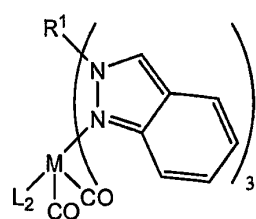


[0134]

[0135] 상기 식에서, R은 t-Bu와 같은 알킬기를 나타낸다.

[0136] 금속 착체는 화학식 37을 포함할 수 있다

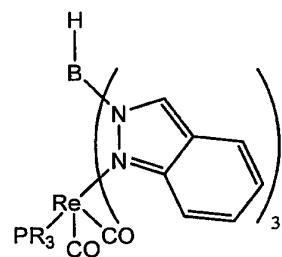
화학식 37



[0137]

[0138] 상기 식에서, M 및 R¹은 본원에서 정의된 바와 같고, L₂는 CO 보다 적은 π-산성도를 갖는 리간드를 나타낸다. 바람직하게는, 예를 들어 M은 화학식 38 또는 화학식 39에 나타난 것처럼 Re를 나타낸다:

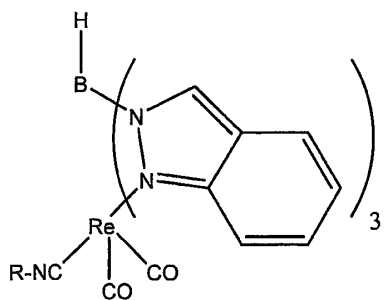
화학식 38



[0139]

[0140] 상기 식에서, R은 알킬, 아릴, 할라이드, 알콕시, 아마이드 또는 음이온성 N-배위 질소 헤테로사이클과 같은 치환기를 나타낸다. 질소 헤테로사이클은 공액결합(예를 들어 피롤릴) 또는 비공액결합될 수 있다.

화학식 39



[0141]

[0142]

[0143]

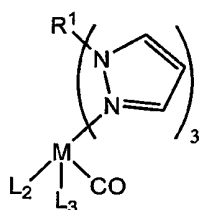
[0144]

상기 식에서, R은 t-Bu와 같은 알킬기를 나타낸다.

화학식 34 내지 39중 임의의 하나의 것에 있는 페닐 고리는 1, 2, 3 또는 4개의 치환체로 치환될 수 있다. 치환체는 동일 또는 상이할 수 있다. 적당한 치환체는 페닐, 헤테로아릴, 알킬(플루오로알킬과 같은 치환된 알킬 포함), 알콕시, 시아나이드, 아마이드 및 할라이드로부터 선택될 수 있다. 치환체는 덴드론을 포함할 수 있다.

금속 착체는 화학식 67을 포함할 수 있다:

화학식 67

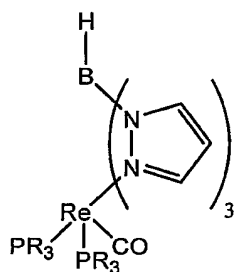


[0145]

[0146]

상기 식에서, M 및 R¹은 본원에서 정의된 바와 같으며, L₂ 및 L₃ 중 적어도 하나는 CO보다 적은 π-산성도를 갖는 리간드를 나타낸다. 바람직하게는, L₂ 및 L₃는 CO보다 적은 π-산성도를 갖는 리간드를 나타낸다. 바람직하게는, M은 예를 들어 화학식 40에 나타낸 것과 같은 Re를 나타낸다:

화학식 40

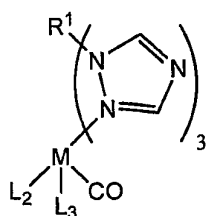


[0147]

[0148]

금속 착체는 화학식 41을 포함할 수 있다.

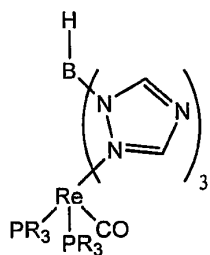
화학식 41



[0149]

[0150] 상기 식에서, M 및 R^1 은 본원에서 정의된 바와 같으며, L_2 및 L_3 는 독립적으로 CO 또는 CO보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다. 바람직하게는, L_2 와 L_3 중 적어도 하나는 CO보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다. 더욱 바람직하게는, L_2 및 L_3 는 CO보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다. 바람직하게는, M은 예를 들어 화학식 42에 도시된 것과 같은 Re를 나타낸다:

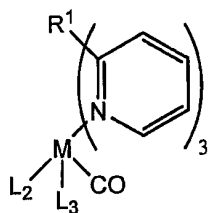
화학식 42



[0151]

[0152] 금속 착체는 화학식 43을 포함할 수 있다:

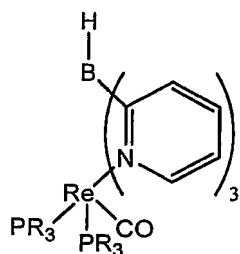
화학식 43



[0153]

[0154] 상기 식에서, M 및 R^1 은 본원에서 정의된 바와 같으며, L_2 및 L_3 는 독립적으로 CO 또는 CO보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다. 바람직하게는, L_2 와 L_3 중 적어도 하나는 CO보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다. 더욱 바람직하게는, L_2 및 L_3 는 CO보다 적은 π -산성도를 갖는 리간드를 나타낸다. 더욱 바람직하게는, M은 예를 들어 화학식 44에 도시된 것과 같은 Re를 나타낸다:

화학식 44



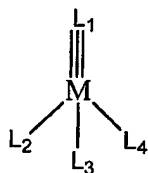
[0155]

[0156] 화학식 34, 37, 67, 41 및/또는 43에서 R^1 은 예를 들어 공액을 더 증가시킴으로써 방출 파장을 조절하도록 선택될 수 있다.

[0157] 화학식 34 내지 44 및 67에서, 도시된 헤테로아릴 고리는 더 치환될 수 있다.

[0158] 본 발명의 제 2 양태는 제 1 양태와 관련하여 정의된 신규한 금속 착체를 제공한다. 특히 제 2 양태는 하기 화학식 1을 포함하는 발광 금속 착체를 제공한다:

[0159] [화학식 1]

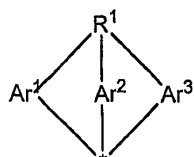


[0160]

[0161] 상기 식에서,

[0162] M은 $\text{Re}^{(I)}$, $\text{W}^{(0)}$, Ir^{III} 또는 Os^{II} 를 나타내고; L_1 은 트리텐테이트 리간드를 나타내고; 및 L_2 , L_3 및 L_4 는 독립적으로 리간드를 나타내고, L_1 은 화학식 2를 포함하는 것을 특징으로 한다:

[0163] [화학식 2]



[0164]

[0165] 상기 식에서,

[0166] R^1 은 가교기를 나타내고; Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 독립적으로 헤테로아릴 고리를 포함하는 기를 나타내고, *는 M에의 배위를 나타내고, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 에 포함된 헤테로아릴 고리는 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴기에 공액 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0167] Ar^1 에서, 헤테로아릴 고리는 각각 아릴 또는 헤테로아릴기에 공액 융합되거나 단일 직접 결합에 의해 거기에 공액 결합될 수 있다. 마찬가지로, Ar^2 에서 헤테로아릴 고리는 각 아릴 또는 헤테로아릴기에 공액 융합되거나 단일 직접 결합에 의해 거기에 공액 결합될 수 있다. 마찬가지로, Ar^3 에서 헤테로아릴 고리는 각 아릴 또는 헤테로아릴기에 공액 융합되거나 단일 직접 결합에 의해 거기에 공액 결합될 수 있다.

[0168] 본 발명의 제 2 양태에 따른 발광 금속 착체가 유용하다는 것이 밝혀졌는데, 이는 $\text{Re}^{(I)}$ 및 $\text{W}^{(0)}$ 착체의 경우 트리텐테이트 리간드 L^1 에서의 공액결합은 금속 착체의 방출 색이 조절될 수 있도록 하기 때문이다.

[0169] 본 발명의 제 2 양태에 따른 금속 착체는 제 1 양태의 금속 착체에 관하여 본원에서 정의된 바와 같을 수 있으며, 단 Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 에 포함된 각 헤테로아릴 고리는 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴기에 공액 결합된다.

[0170] 특히, 바람직한 M 및 지지 리간드 L_2 , L_3 , 및 L_4 는 제 1 양태와 관련하여 기재된 것과 같다.

[0171] L_1 과 관련하여, M이 Re^I 을 나타내는 경우, L_1 은 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이다. M이 $\text{W}^{(0)}$ 를 나타내는 경우, L_1 은 바람직하게는 중성 리간드이다.

[0172] 바람직한 L_1 은 제 1 양태와 관련하여 기재된 것과 같으며, 단 Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 에 포함된 헤테로아릴 고리는 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴기에 공액 결합되어 있다.

[0173] Ar^1 , Ar^2 , 및 Ar^3 에 포함되는 적당한 헤테로아릴 고리는 제 1 양태와 관련하여 화학식 7 내지 26에 도시된 것들을 포함한다.

[0174] Ar^1 , Ar^2 및/또는 Ar^3 중의 헤테로아릴 고리상의 아릴 또는 헤테로아릴 치환체는 바람직하게는 페닐기와 같은 6-원 고리를 포함한다.

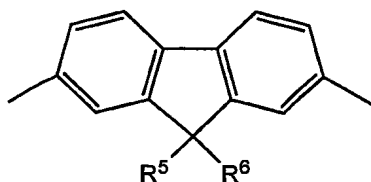
- [0175] 아릴 또는 헤테로아릴 치환체는 헤테로아릴 고리상의 임의의 적당한 위치상에 위치할 수 있다. 헤테로아릴 고리상에 하나 또는 2개 이상, 예를 들어 2개의 아릴 또는 헤테로아릴기가 있을 수 있다.
- [0176] 아릴 또는 헤테로아릴 치환체는 예를 들어 제 1 양태와 관련하여 정의된 화학식 27 내지 화학식 30중 하나에 도시된 것처럼 헤테로아릴 고리에 융합될 수 있다.
- [0177] L_1 은 제 1 양태와 관련하여 정의된 화학식 31, 32 또는 33을 포함할 수 있다.
- [0178] 가교기 R^1 과 관련하여, R^1 은 제 1 양태와 관련하여 본원에서 정의된 바와 같다.
- [0179] 본 발명의 제 2 양태에 따른 금속 착체중 L_1 리간드는 대칭 또는 비대칭일 수 있다.
- [0180] 본 발명의 제 3 양태는 제 1 양태와 관련하여 정의된 소자의 제조 방법을 제공한다. 금속 착체를 함유한 발광층은 용액 공정, 예를 들어 스핀 코팅으로 형성될 수 있다.
- [0181] 본 발명의 제 4 양태는 본 발명의 제 2 양태와 관련하여 정의된 금속 착체의 제조 방법을 제공한다. 원하는 리간드는 적당한 리간드 교환 반응을 통해 금속 착체에 도입될 수 있다. 이러한 반응은 당해 기술분야 전문가들에게 공지되어 있다. 트리텐테이드 리간드 L_1 은 리간드 교환반응, 예를 들어 금속 착체중 3개의 모노텐테이트 리간드의 대체에 의해 금속 착체에 도입될 수 있다. L_1 이 대전되는 경우 그것이 대체하는 리간드는 총체적으로 L_1 과 동일한 전하를 가져야만 한다. 예를 들어 $Re^{(I)}$ 착체의 경우, L_1 은 바람직하게는 -1의 전하를 가진다. 따라서, 그것이 대체하는 리간드는 총체적으로 -1의 전하를 가져야만 한다. 예를 들어 2개의 중성 유니텐테이트 리간드(예를 들어 CO) 및 하나의 모노음이온성 유니텐테이트 리간드(예를 들어 Cl^-).

발명의 상세한 설명

- [0185] 본 발명은 첨부 도면을 참고로 하여 더욱 상세히 설명할 것이다.
- [0186] 전하 수송, 전하 주입 또는 전하 차단층과 같은 추가의 층이 애노드(2)와 캐소드(3) 사이에 위치할 수 있다.
- [0187] 특히, 애노드로부터 반도체 폴리머층(들)로의 정공 주입을 보조하기 위해 애노드(2)와 전자발광층(3) 사이에 위치한 도핑된 유기 재료로 형성된 전도성 정공 주입층을 제공하는 것이 바람직하다. 도핑된 유기 정공 주입 재료의 예는 폴리(에틸렌 디옥시테오펜)(PEDT), 특히 EP 0901176 및 EP 0947123에 개시된 폴리스티렌 설포네이트(PSS) 또는 US 5723873 및 US 5798170에 개시된 폴리아닐린으로 도핑된 PEDT를 포함한다.
- [0188] 존재한다면, 애노드 (2)(또는 존재하는 경우 정공주입층)와 발광층(3) 사이에 위치하는 정공수송층은 5.5eV 이하, 더욱 바람직하게는 4.8 내지 5.5eV 부근의 HOMO 레벨을 갖는다.
- [0189] 존재하는 경우, 발광층(3)과 캐소드(4) 사이에 위치하는 전자수송층은 바람직하게는 3 내지 3.5eV 부근의 LUMO 레벨을 갖는다.
- [0190] 발광층(3)은 금속 착체 및 호스트 재료를 포함한다. 바람직하게는, 호스트 재료는 발광자의 것보다 더 높은 T_1 을 가지지만, 동일하거나 몇몇 경우에는 약간 더 낮을 수도 있다. 호스트 재료는 금속 착체와 혼합되거나 금속 착체는 호스트 재료에 공유적으로 결합될 수 있다. 발광층은 하나 이상의 추가의 재료를 포함할 수 있다. 특히 금속 착체 및 호스트 재료는 예를 들어 WO 99/48160에 개시된 정공 및/또는 전자 수송 재료와 블렌딩될 수 있다. 금속 착체는 전하수송재료에 공유적으로 결합될 수 있다.
- [0191] CBP로 알려진 4,4'-비스(카바졸-9-일)비페닐), 및 Ikai 등(Appl. Phys. Lett., 79 no. 2, 2001, 156)에 개시된 TCTA로 알려진 (4,4',4"-트리스(카바졸-9-일)트리페닐아민); 및 MTDATA로 알려진 트리스-4-(N-3-메틸페닐-N-페닐)페닐아민과 같은 "소 분자" 호스트를 포함하는 금속 착체를 위한 다수의 호스트가 종래 기술에 기재되어 있다. 폴리머 또한 호스트로 알려져 있으며, 특히 예를 들어 문헌[Appl. Phys. Lett. 2000, 77(15), 2280]에 개시된 폴리(비닐카바졸); 문헌[Synth. Met. 2001, 116, 379, Phys. Rev. B 2001, 63, 235206] 및 [Appl. Phys. Lett. 2003, 82(7), 1006]에 개시된 폴리플루오렌; 문헌[Adv. Mater. 1999, 11(4), 285]에 개시된 폴리[4-(N-4-비닐벤질옥시)에틸, N-메틸아미노)-N-(2,5-디-tert-부틸페닐-나프틸이미드]; 및 문헌[J. Mater. Chem. 2003, 13, 50-55]에 개시된 폴리(파라-페닐렌)과 같은 호모폴리머가 알려져 있다. 코폴리머도 호스트로 알려져 있다.

- [0192] 캐소드(4)는 전자발광층에 전자가 주입되도록 하는 일함수를 갖는 재료로부터 선택된다. 캐소드와 전자발광 재료간의 불리한 상호작용 가능성과 같은 다른 인자는 캐소드 선택에 영향을 준다. 캐소드는 알루미늄층과 같은 단일 재료로 이루어질 수 있다. 다르게는 예를 들어 WO 98/10621에 개시된 것과 같은 칼슘과 알루미늄의 2층, WO 98/57381, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 WO 02/84759에 개시된 원소 바륨 또는 전자 주입을 보조하기 위한 유전재료 박층, 예를 들어 WO 00/48258에 개시된 리튬 플루오라이드 또는 문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바륨 플루오라이드와 같은 복수개의 금속을 포함할 수 있다. 소자에 효과적인 전자 주입을 제공하기 위하여 캐소드는 바람직하게는 3.5eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2eV 미만, 및 가장 바람직하게는 3eV 미만의 일함수를 가진다.
- [0193] 광학 소자는 수분 및 산소에 민감한 경향이 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는 소자로의 수분 및 산소 침투를 방지하기 위한 우수한 차단성을 가진다. 기판은 흔히 유리이지만 다른 기판도 사용될 수 있으며, 특히 소자가 가요성인 것이 바람직하다. 예를 들어 기판은 교호 플라스틱 및 차단층의 기판을 개시하고 있는 US 6268695에서와 같은 플라스틱 또는 EP 0949850에 개시된 얇은 유리와 플라스틱의 라미네이트를 포함할 수 있다.
- [0194] 소자는 바람직하게는 수분 및 산소의 침투를 방지하기 위해 캡슐화제(미도시)로 캡슐화된다. 적당한 캡슐화제는 유리 시트, 예를 들어 WO 01/81649에 개시된 것과 같은 폴리머와 유전체 교호 스택(stack), 또는 예를 들어 WO 01/19142에 개시된 기밀 용기와 같은 적당한 차단성을 가진 필름을 포함한다. 기판 또는 캡슐화제를 통해 투과할 수도 있는 임의의 대기 수분 및/또는 산소의 흡수를 위한 게터(getter) 재료가 기판 및 캡슐화제 사이에 놓여질 수 있다.
- [0195] 실제 OLED에서, 적어도 하나의 전극은 광이 흡수(광반응 소자의 경우) 또는 방출(OLED의 경우) 될 수 있도록 하기 위하여 반투명이다. 애노드가 투명한 경우 인듐 주석 산화물을 주로 포함한다. 투명한 캐소드의 예는 예를 들어 GB 2348316에 개시되어 있다.
- [0196] 도 2의 구현예는 먼저 기판상에 애노드를 형성한 다음 전자발광층 및 캐소드를 부착하여 형성된 소자를 개시하고 있지만, 본 발명의 소자는 먼저 기판상에 캐소드를 형성한 다음 전자발광층 및 애노드를 부착하여 형성될 수도 있다는 것을 인정할 것이다.
- [0197] 전하수송 폴리머는 바람직하게는 아릴렌 반복 단위 특히 문헌[J. Appl. Phys. 1996, 79, 934]에 개시된 1,4-페닐렌 반복 단위; EP 0842208에 개시된 플루오렌 반복 단위; 예를 들어 문헌[Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020]에 개시된 인테노플루오렌 반복 단위; 및 예를 들어 EP 0707020에 개시된 스피로플루오렌 반복단위와 같은 아릴렌 반복단위로부터 선택된 제 1 반복단위를 포함한다. 이러한 반복단위 각각은 선택적으로 치환된다. 치환체의 예는 C₁₋₂₀ 알킬 또는 알콕시와 같은 가용화 기; 플루오린, 니트로 또는 시아노와 같은 전자 끌개(electron withdrawing) 기; 및 폴리머의 유리전이온도(Tg)를 증가시키는 치환체를 포함한다.
- [0198] 특히 바람직한 전하수송 폴리머는 선택적으로 치환된 2,7-연결된 플루오렌, 가장 바람직하게는 하기 화학식 45의 반복 단위를 포함한다:

화학식 45

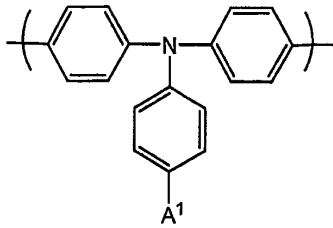


- [0199]
- [0200] 상기 식에서, R⁵ 및 R⁶는 독립적으로 수소 또는 선택적으로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, R⁵ 및 R⁶ 중 적어도 하나는 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 알킬 또는 아릴기를 포함한다.
- [0201] 제 1 반복 단위를 포함하는 폴리머는 사용되는 소자의 층 및 공-반복 단위(co-repeat unit)의 특성에 따라 정공 수송, 전자 수송 및 방출 기능중 하나 이상을 제공할 수 있다.
- [0202] 특히:

[0203] 9,9-디알킬플루오렌-2,7-디일의 호모폴리머와 같은 제 1 반복단위의 호모폴리머는 전자수송을 제공하기 위해 이용될 수 있다.

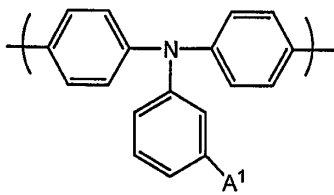
[0204] 제 1 반복단위와 트리아릴아민 반복단위, 특히 화학식 46-51로부터 선택된 반복단위를 포함하는 코폴리머는 정공 수송을 제공하기 위해 이용될 수 있다:

화학식 46



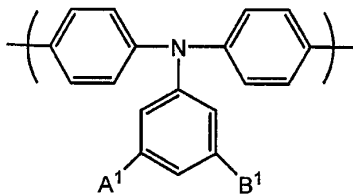
[0205]

화학식 47



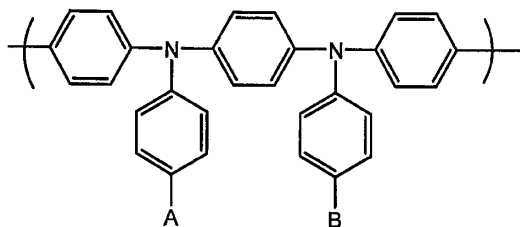
[0206]

화학식 48



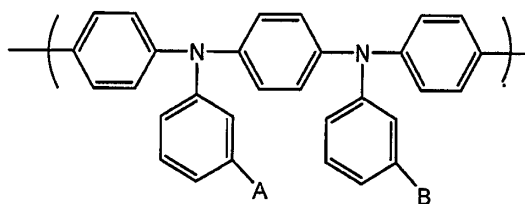
[0207]

화학식 49



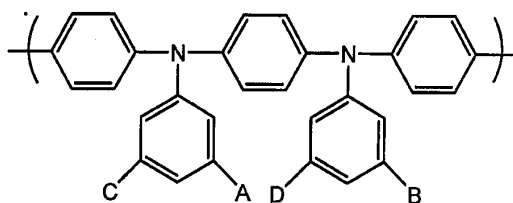
[0208]

화학식 50



[0209]

화학식 51



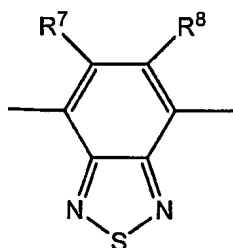
[0210]

[0211] 상기 식에서, A^1 , B^1 , A, B, C 및 D는 독립적으로 H 또는 치환체로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 하나 이상의 A^1 , B^1 , A, B, C 및 D는 독립적으로, 선택적으로 치환된 분지형 또는 직쇄형 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 시아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴, 및 아릴알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, A^1 , B^1 , A 및 B는 C_{1-10} 알킬이다.

[0212] 특히 바람직한 이러한 유형의 정공 수송 폴리머는 제 1 반복단위와 트리아릴아민 반복단위의 AB 코폴리머이다.

[0213] 제 1 반복단위와 헤테로아릴렌 반복단위를 포함하는 코폴리머는 전하 수송을 위해 이용될 수 있다. 바람직한 헤테로아릴렌 반복단위는 화학식 52 내지 66으로부터 선택된다:

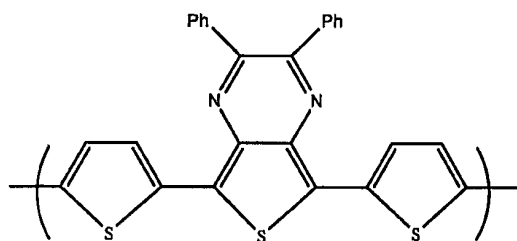
화학식 52



[0214]

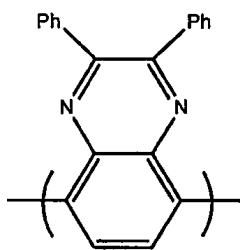
[0215] 상기 식에서, R⁷ 및 R⁸은 동일 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환제, 바람직하게는 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 시아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬이다. 제조용이성을 위해, R⁷ 및 R⁸은 바람직하게는 동일하다. 더욱 바람직하게는, 이것들은 동일하며 각각 페닐기이다:

화학식 53



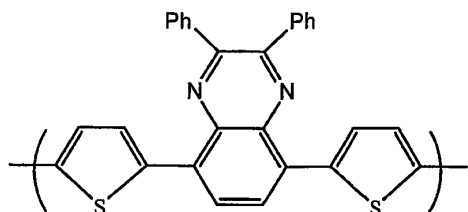
[0216]

화학식 54



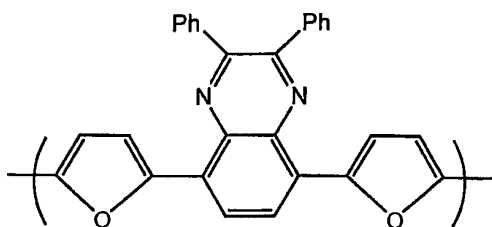
[0217]

화학식 55



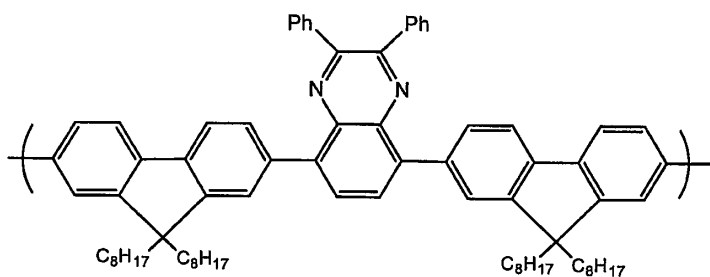
[0218]

화학식 56



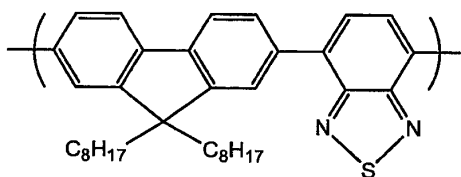
[0219]

화학식 57



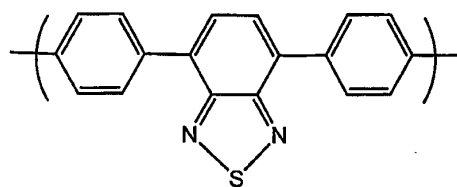
[0220]

화학식 58



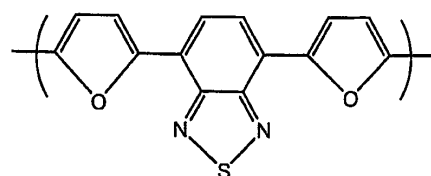
[0221]

화학식 59



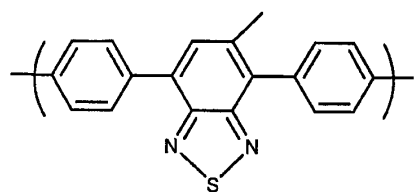
[0222]

화학식 60



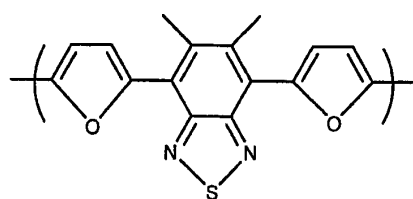
[0223]

화학식 61



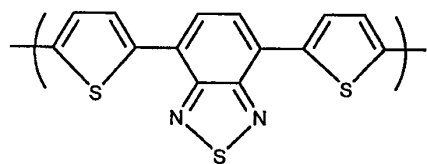
[0224]

화학식 62



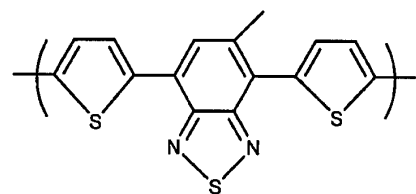
[0225]

화학식 63



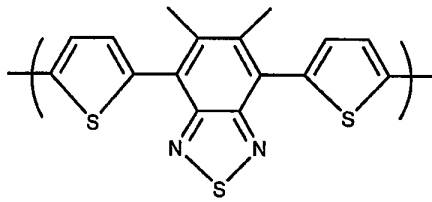
[0226]

화학식 64

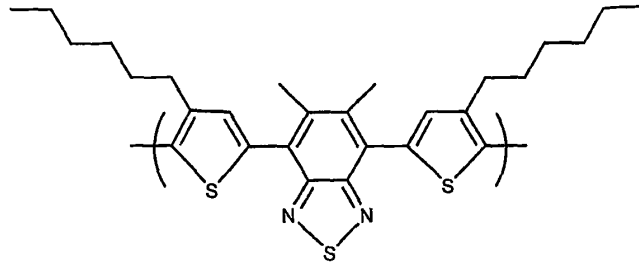


[0227]

화학식 65



화학식 66



[0228]

[0229]

[0230] 이러한 공액 폴리머를 제조하기 위한 바람직한 방법은 예를 들어 WO 00/53656 에 기재된 것과 같은 스즈키 중합 및 예를 들어 문헌[T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable p-Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 기재된 것과 같은 야마모토 중합이다. 이러한 중합 방법은 금속 착체 촉매의 금속 원자가 아릴기와 모노머의 이탈기 사이에 삽입되는 "금속 삽입"을 통해 작동한다. 야마모토 중합의 경우 니켈 착체 촉매가 사용되고; 스즈키 중합의 경우 팔라듐 착체 촉매가 사용된다.

[0231] 예를 들어 야마모토 중합에 의한 선형 폴리머의 합성에서 2 개의 반응성 할로젠 기를 가진 모노머가 사용된다. 마찬가지로, 스즈키 중합의 방법에 따라 적어도 하나의 반응성 기는 붕산 또는 붕산 에스테르와 같은 붕소 유도체 기이고 다른 반응성 기는 할로젠기이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬, 및 요오드이고, 가장 바람직하게는 브롬이다.

[0232] 따라서, 본 명세서를 통해 설명된 것처럼 반복 단위와 아릴기를 포함하는 말단기는 적당한 이탈기를 수반하는 모노머로부터 제조된다는 것을 이해할 것이다.

[0233] 스즈키 중합은 지역 규칙성(regioregular)의, 블록 및 랜덤 코폴리머를 제조하는데 사용될 수 있다. 특히, 호모폴리머 또는 랜덤 코폴리머는 하나의 반응성기가 할로젠이고 다른 반응성기가 붕소 유도체기인 경우 제조될 수 있다. 다르게는, 블록 또는 지역규칙성의, 특히 AB 코폴리머는 제 1 모노머의 두 반응성기가 붕소이고 제 2 모노머의 두 반응성기가 할로젠일 때 제조될 수 있다.

[0234] 할라이드에 대한 대체물로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈기는 토실레이트, 메실레이트 및 트리플레이트를 포함한 기를 포함한다.

[0235] OLED를 형성하기 위해 전하수송 폴리머는 용액으로부터 부착되어 층을 형성할 수 있다. 적당한 폴리아릴렌용 용매, 특히 폴리플루오렌용 용매는 톨루엔 및 자일렌과 같은 모노- 또는 폴리-알킬벤젠을 포함한다. 특히 바람직한 용액 부착법은 스핀 코팅 및 잉크젯 프린팅이다.

[0236] 스핀 코팅은 특히 전자발광재료의 패터닝이 불필요한 소자에 적합하다-예를 들어 조명 제품 또는 단순한 단색 세그먼트 디스플레이에 적합하다.

[0237] 잉크젯 프린팅은 특히 고정보 함량 디스플레이, 특히 풀컬러 디스플레이에 적합하다. OLED의 잉크젯 프린팅은 예를 들어 EP 0880303에 기재되어 있다.

[0238] 소자의 다층이 용액 공정으로 형성되면 당해 기술분야 전문가들은 예를 들어후속층의 부착전에 한 층을 가교결합하거나, 이러한 층의 제 1 층이 형성되는 재료가 제 2층을 부착하는데 사용되는 용매에 가용성이 아닌 재료를 선택함으로써 인접한 층의 상호 혼합을 방지하는 기술을 알 것이다.

실시예

[0239] 실시예 1

[0240] $[\text{HB}(\text{인다졸릴})_3]\text{Re}(\text{CO})_3$ (금속 착체 1)의 제조

[0241] 반응은 건조 질소 가스의 분위기 하에서 수행되었다.

[0242] $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (시중 구입 가능) 및 $\text{K}[\text{HB}(\text{인다졸릴})_3]$ (시중 구입 가능)의 1:1 w/w 혼합물에 건조 THF를 첨가하였다. 반응 혼합물을 교반한 다음 50℃로 42시간 가열하였고, 이 시간동안 고체가 침전되었다. 반응 혼합물을 여과하고, 휘발물을 제거하여 조생성물을 얻었다. THF/헥산으로부터 고체를 재결정하여 $[\text{HB}(\text{인다졸릴})_3]\text{Re}(\text{CO})_3$ 의 무색 결정을 얻었다.

[0243] $[\text{HB}(\text{인다졸릴})_3]$ 는 하이드로트리스(인다졸릴)보레이토 리간드를 나타낸다.

[0244] 실시예 2

[0245] $[\text{HB}(\text{인다졸릴})_3]\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})$ (금속 착체 2)의 제조

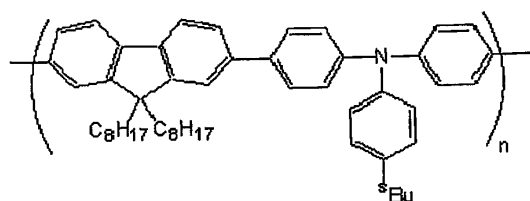
[0246] 반응을 석영 유리기구를 사용하여 수행하였다.

[0247] 실시예 1로부터 $[\text{HB}(\text{인다졸릴})_3]\text{Re}(\text{CO})_3$ 의 용액 및 과량의 THF 중의 CN^tBu (시중 구입 가능)를 수은 아크 램프를 사용하여 15시간동안 조사하였다. 15시간 후 조사를 중지하고 진공하에 용액을 농축하고 메탄올을 가하여 생성물을 침전시켰다. 생성물을 여과하여 분리하고 THF/헥산으로 재결정하여 정제하였다.

[0248] 실시예 3

[0249] 금속 착체 1을 함유한 소자(A) 및 금속 착체 2를 함유한 소자(B)의 제조

[0250] (A) Leverkusen, Germany의 HC Starck으로부터 Baytron P[®]로 구입 가능한 폴리(에틸렌 디옥시티오펜)/폴리(스티렌 설포네이트)(PEDT/PSS)를, 유리 기판(Applied Films, Colorado, USA로부터 구입 가능) 상에 지지된 인듐 주석 산화물 위에 스핀 코팅에 의해 부착하였다. F8-TFB(이하 도시)의 정공 수송층을 자일렌 용액으로부터 약 10nm의 두께로 스핀 코팅에 의해 PEDT/PSS 층 위에 부착하고, 1시간 동안 180℃에서 가열하였다. 실시예 1로부터의 금속 착체 1을 PVK 호스트 중 자일렌 용액으로부터 스핀 코팅에 의해 F8-TFB의 층 위에 약 65nm의 두께로 부착하였다. 금속 착체 대 호스트의 비는 5중량%: 95중량%였다. Ba/Al 캐소드는 바륨 제 1층을 약 10nm까지의 두께로 증발시켜 금속 착체층 위에 형성하고, 반도체 폴리머 위에 알루미늄 바륨의 제 2 층을 약 100nm의 두께로 형성하였다. 최종적으로, 소자 위에 위치하고 기판상에 점착제 처리되는 게터를 함유한 금속 덮개를 사용하여 밀봉하여 기밀 밀봉을 형성하였다



“F8-TFB”

[0251]

[0252] (B) 상기 방법을 금속 착체 1 대신 금속 착체 2를 사용하여 반복하여 본 발명에 따른 제 2 소자를 만들었다.

[0253]

도면의 간단한 설명

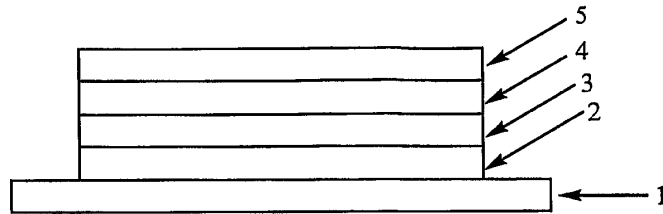
[0182] 도 1은 전형적인 LED의 단면도이다.

[0183] 도 2는 투명 유리 또는 플라스틱 기판(1), 인듐 주석 산화물 애노드(2) 및 캐소드(4)를 포함하는 본 발명에 따른 OLED의 구조를 도시한다. 발광층(3)은 애노드(2)와 캐소드(4) 사이에 제공된다.

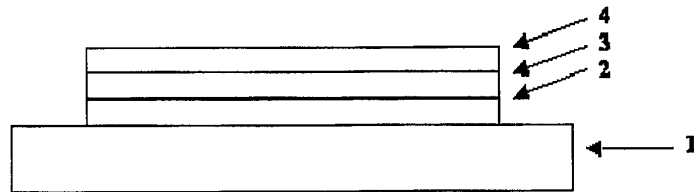
[0184] 도 3은 실시예 1 및 2에서 금속 착체 1 및 2의 제조를 위한 반응도를 도시한다.

도면

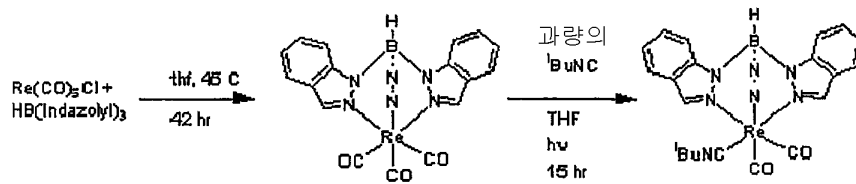
도면1



도면2



도면3



주: N·N은 본 페이지 안쪽 방향으로 배향된 제 3의 인다졸릴 고리 시스템을 나타낸다.