 <p>(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)</p>	<p>(11) 공개번호 10-2012-0034164 (43) 공개일자 2012년04월10일</p>
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07F 17/02 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7030027</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년05월18일 심사청구일자 2011년12월15일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년12월15일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/CN2010/000696</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/145190 국제공개일자 2010년12월23일</p> <p>(30) 우선권주장 12/485,388 2009년06월16일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인 별시테크 리미티드 중국, 홍콩, 100 사이버포트 로드, 사이버포트 4, 룸 405에이</p> <p>(72) 발명자 체, 치밍 중국, 홍콩, 4 파크 로드, 파크웨이 코트, 블록 에이, 5층, 플랫 5 쿠이, 치파이 중국, 홍콩, 형 홈, 성 킷 스트리트, 성 이 하우스, 7 층, 플랫 에이 궁, 치충 중국, 홍콩, 콰이 칭, 초 이우 추엔, 카이 민 라우, 룸 112</p> <p>(74) 대리인 이건주</p>

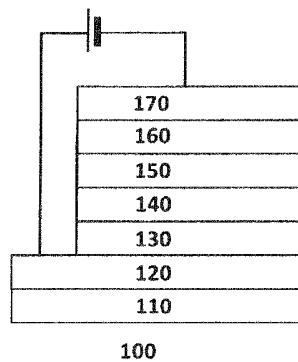
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 백금(II) 이소퀴놀린-피리딘-벤젠계 착화합물, 이의 제조 방법, 및 이로부터 제조된 유기발광 다이오드

(57) 요약

본 발명은 높은 방출 양자효과와 양호한 열안정성을 나타내는, 트리텐테이트 이소퀴놀린-피리딘-벤젠계 리간드, 모노-테텐테이트 리간드 및 백금(II) 중심을 포함하는 유기금속 착화합물의 부류를 제공한다. 본 발명은 또한 이들을 포함하는 유기 발광 다이오드 (OLED)에서의 유기금속 착화합물을 기술한다.

도 1



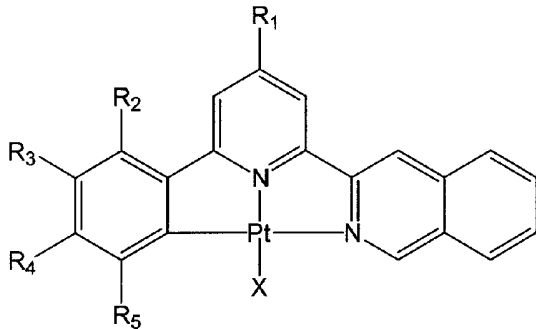
100

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 화학구조를 갖는 유기금속 착화합물:

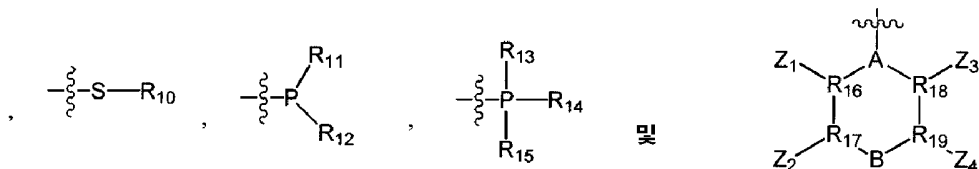
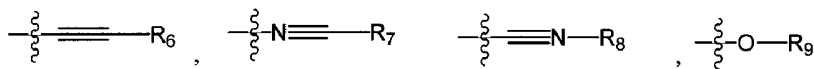
화학식 I



상기 식에서,

R₁ 내지 R₅는 독립적으로 수소, 할로겐, 히드록실, 비치환된 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 비치환된 아릴, 치환된 아릴, 아실, 알콕시, 아실옥시, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카복실, 티오, 스티릴, 아미노카보닐, 카바모일, 아릴옥시카보닐, 페녹시카보닐, 또는 알콕시카보닐기이고;

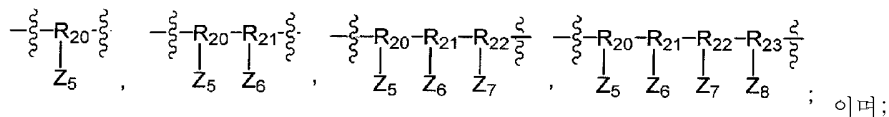
X는 할로겐,



이며,

여기서 A는 탄소, 질소, 산소, 규소, 인, 황, 비소 및 셀레늄이고;

B는 R₁₇과 R₁₉를 연결하는 화학결합,



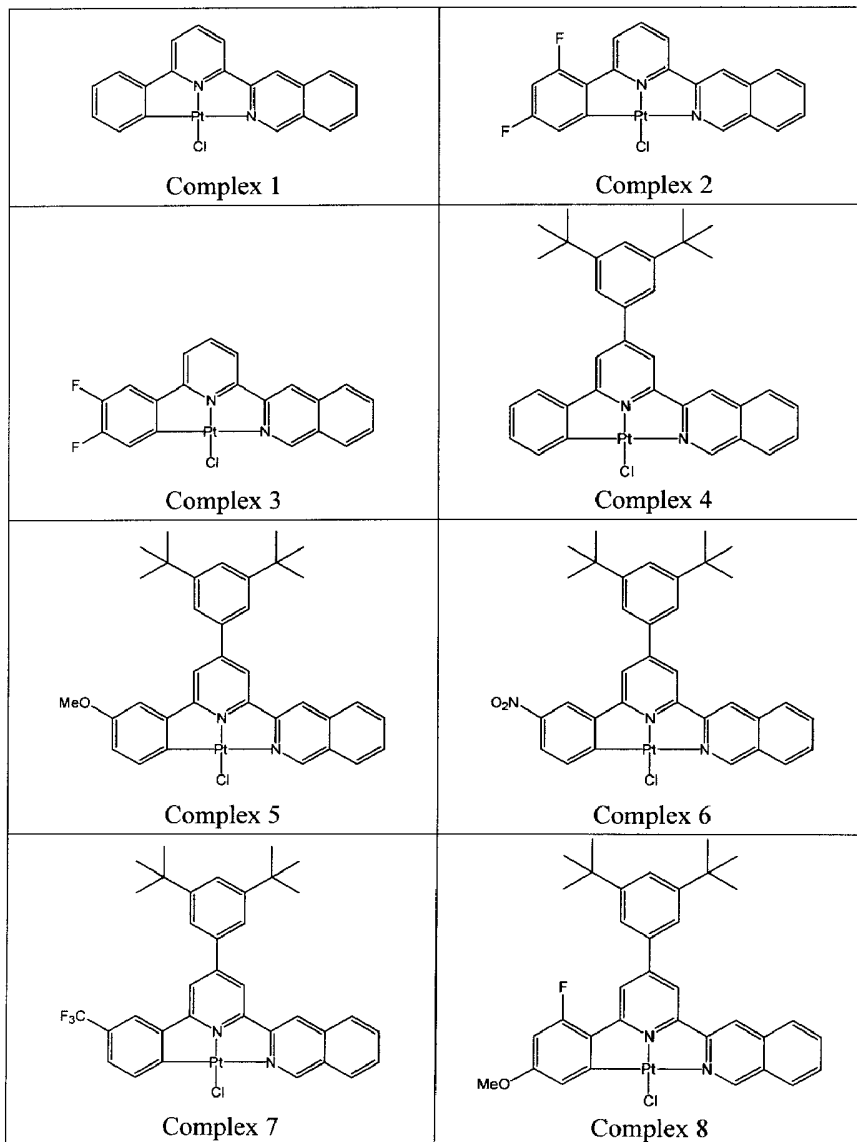
R₆ 내지 R₁₅는 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 및 치환된 아릴기이고;

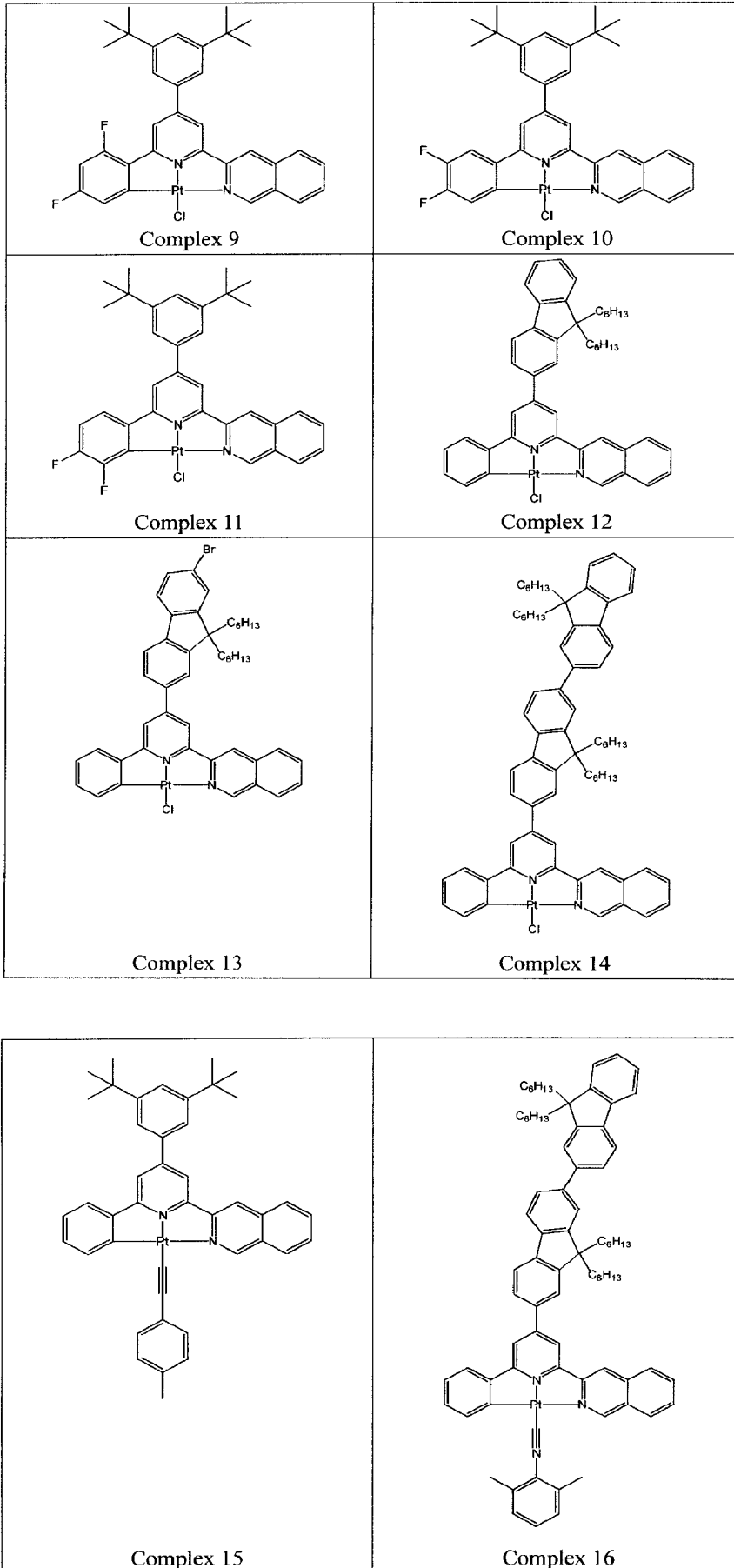
R₁₆ 내지 R₂₃은 독립적으로 탄소, 질소, 산소, 규소, 인, 황, 비소 및 셀레늄이며;

Z₁ 내지 Z₈은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 치환된 아릴기이고 Z₁ 내지 Z₈은 이웃하는 기와 함께 5 내지 7원환(들)을 형성할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 I이 다음 화합물 중 하나인 유기금속 착화합물:



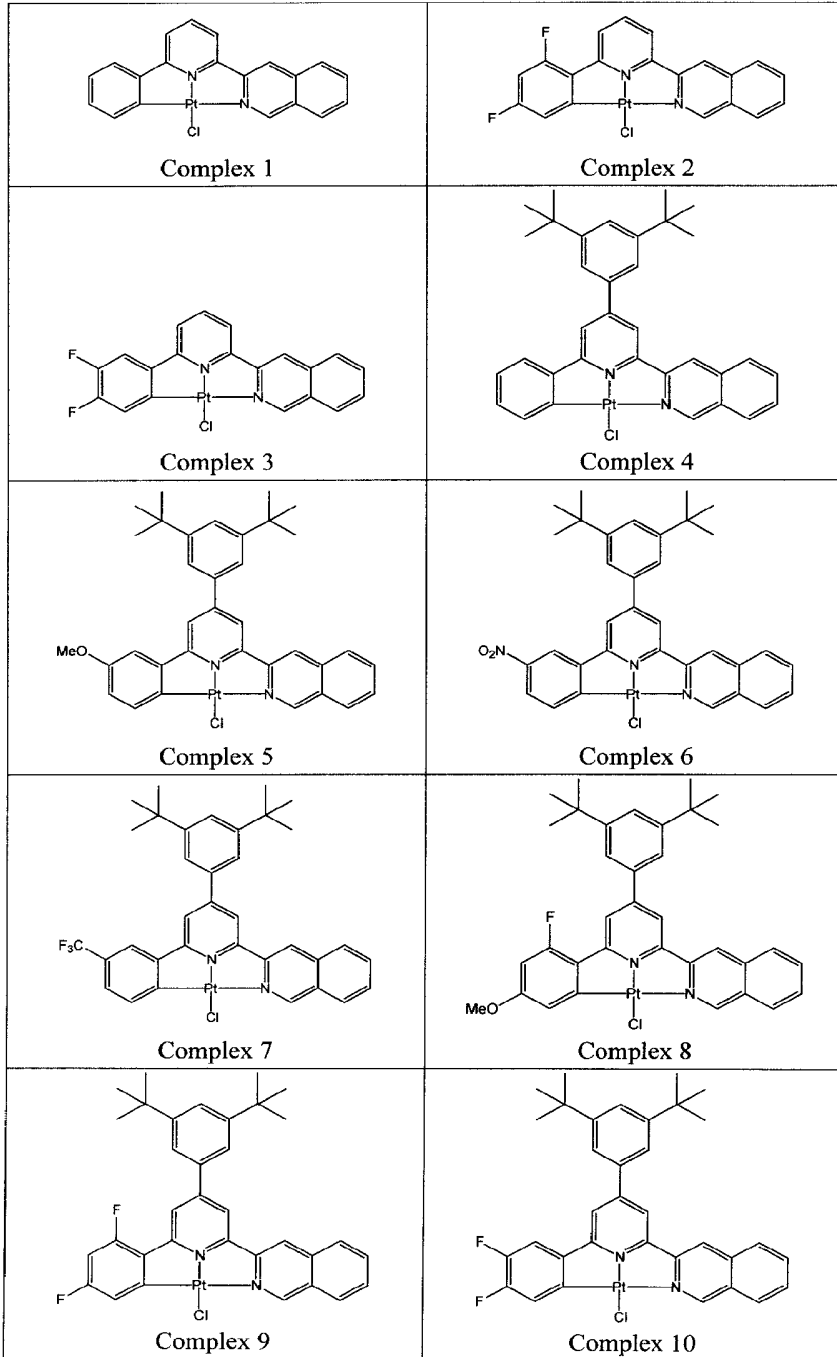


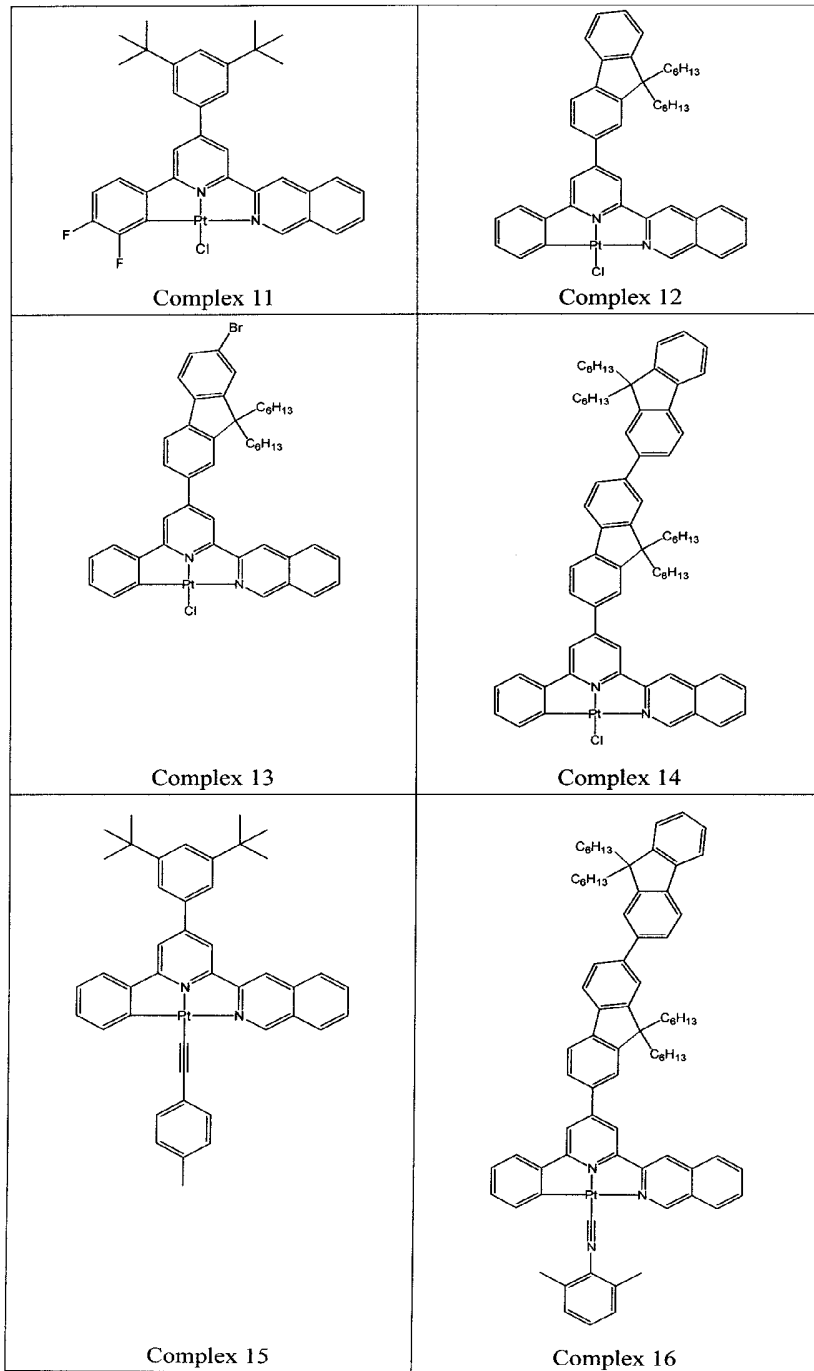
청구항 3

제1항에 기재된 유기금속 착화합물 중 1개 이상을 함유하는 발광 물질을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 착화합물이 다음 구조식 중 하나를 갖는 것인 유기 발광 소자:





청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 유기금속 착화합물을 열증착법 (thermal deposition)으로 소자에 층으로 도포한 유기 발광 소자.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기금속 착화합물을 스핀 코팅법 (spin coating)으로 소자에 층으로 도포한 유기 발광 소자.

청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기금속 착화합물을 잉크젯 인쇄법 (ink-jet printing)으로 소자에 층으로 도포한 유기 발광 소자.

청구항 8

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 전류가 층에 인가될 때 소자가 단일색을 방출하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 9

제3항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 전류가 제1항 또는 2항에 기재된 바와 같은 유기금속 착화합물 중 1개 이상을 함유하는 층에 인가되는 경우 및 전류가 다른 방출 물질로부터의 방출 성분 1개 이상에 인가되는 경우, 소자가 백색광을 방출하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 10

투명 기판;

투명 전극;

정공 전달층 (hole transporting layer);

제1항 또는 제2항에 기재된 바와 같은 유기금속 착화합물 중 적어도 하나로 도핑된 호스트 물질을 포함하는 방출층;

정공 차단층 (hole blocking layer);

전자 전달층;

전하 주입층; 및

전극을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 11

투명 기판;

투명 전극;

정공 전달층;

제1항 또는 제2항에 기재된 바와 같은 유기금속 착화합물 중 적어도 하나로 도핑된 호스트 물질을 포함하는 방출층;

정공 전달층;

청색 내지 스카이블루 방출 물질을 포함하는 방출층;

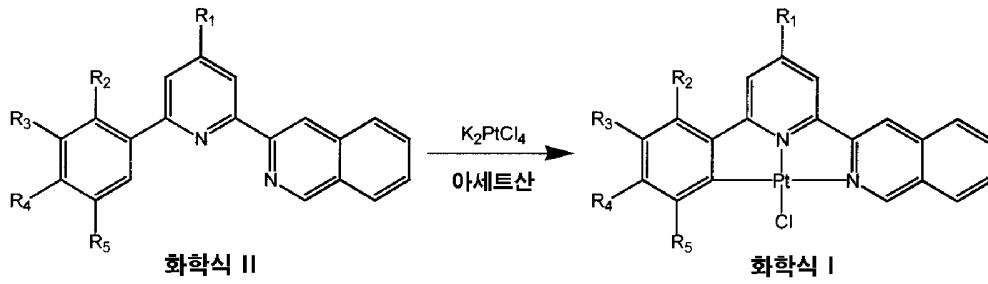
정공 차단층;

전하 주입층; 및

전극을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 12

하기 화학식 II로 확인된 상응하는 리간드와 칼륨 테트라클로로플래티네이트 (K_2PtCl_4)를 용매로서 아세트산을 사용하여 반응시켜서 구조식 I의 화학 구조를 갖는 유기금속 착화합물을 형성시키는 단계를 포함하는, 제1항에 따르는 유기금속 착화합물의 제조 방법:

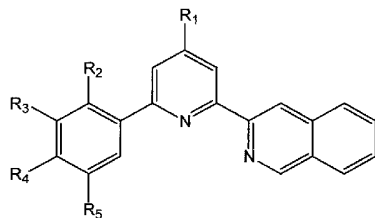


상기 식에서,

R₁ 내지 R₅는 독립적으로 수소, 할로겐, 히드록실, 비치환된 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 비치환된 아릴, 치환된 아릴, 아실, 알콕시, 아실옥시, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카복실, 티오, 스티릴, 아미노카보닐, 카바모일, 아릴옥시카보닐, 페녹시카보닐, 또는 알콕시카보닐기이다.

청구항 13

하기 화학식을 갖는 화합물:

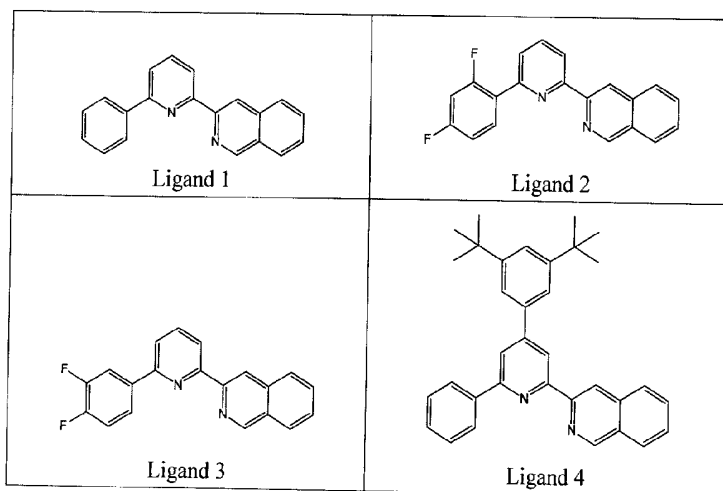


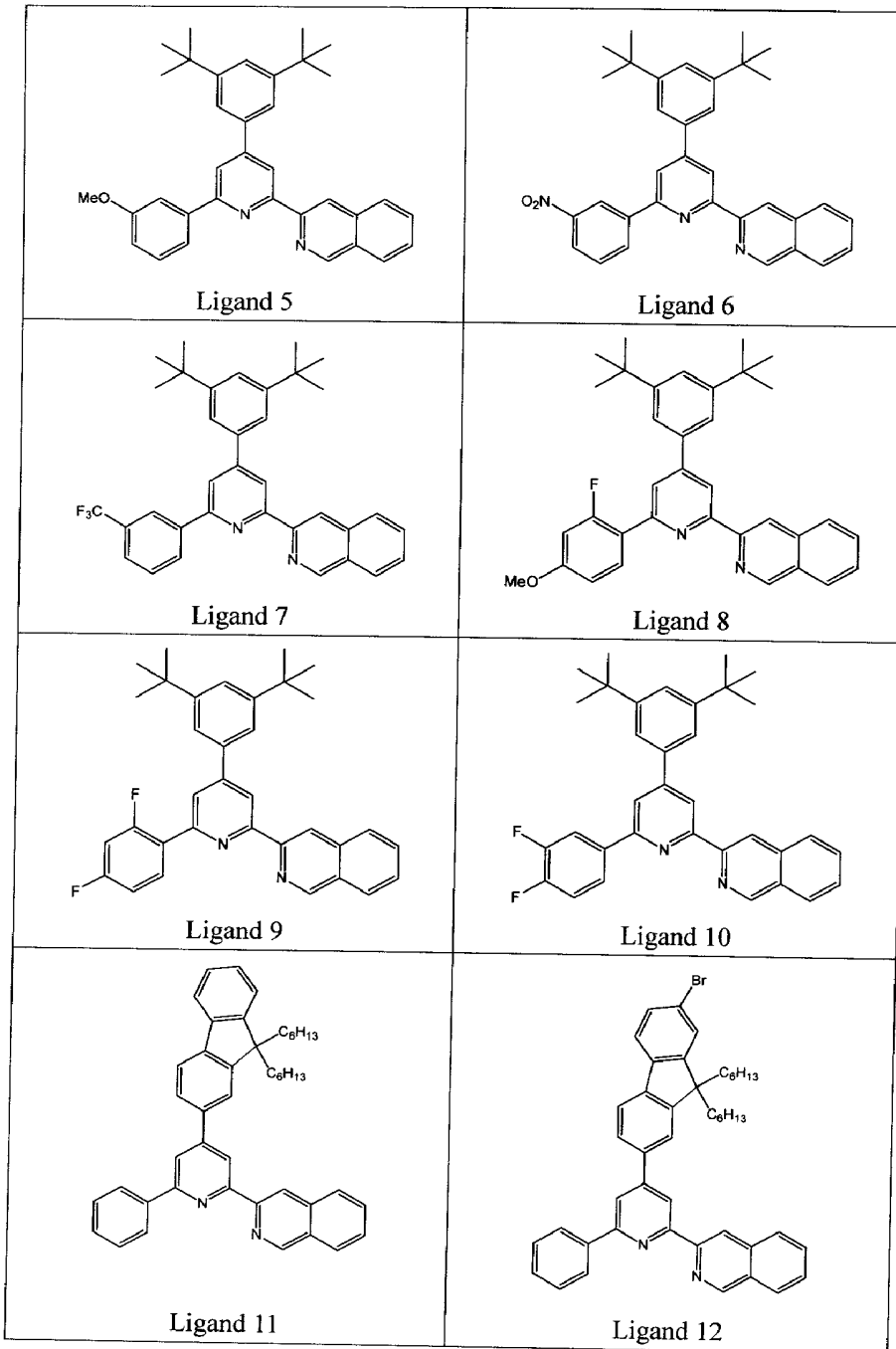
상기 식에서,

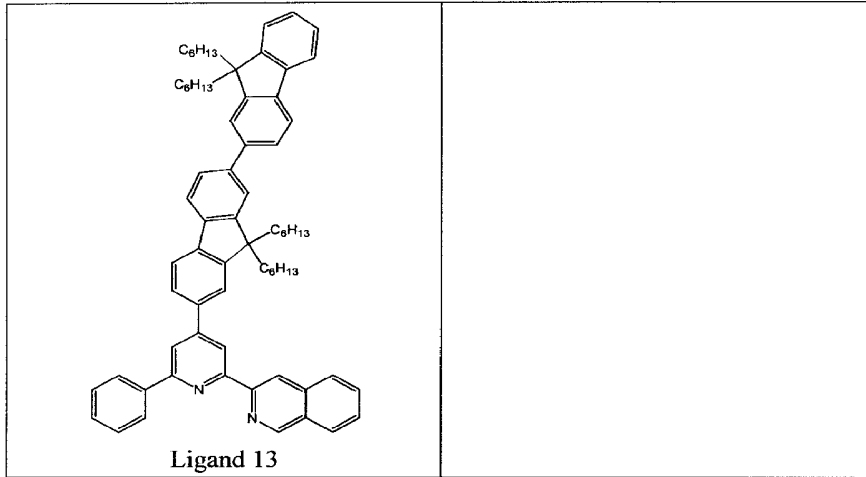
R₁ 내지 R₅는 독립적으로 수소, 할로겐, 히드록실, 비치환된 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 비치환된 아릴, 치환된 아릴, 아실, 알콕시, 아실옥시, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카복실, 티오, 스티릴, 아미노카보닐, 카바모일, 아릴옥시카보닐, 페녹시카보닐, 또는 알콕시카보닐기이다.

청구항 14

다음 화학식 중 하나를 갖는 화합물:

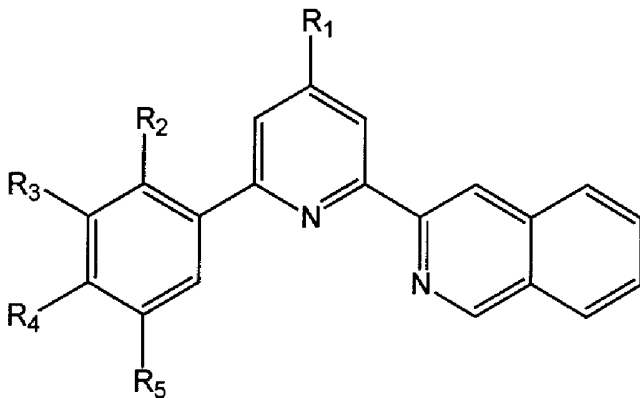






청구항 15

다음 화학식을 갖는 리간드를 칼륨 테트라클로로플래티네이트 (K_2PtCl_4)와 반응시켜서 백금 착화합물을 수득하는 단계; 및 상기 착화합물의 층을 발광 소자의 방출층으로서 도포하거나, 상기 착화합물을 발광 소자의 방출층에 도핑 (doping)시키는 단계를 포함하는, 유기 발광 소자의 제조 방법:



상기 식에서,

R_1 내지 R_5 는 독립적으로 수소, 할로겐, 히드록실, 비치환된 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 비치환된 아릴, 치환된 아릴, 아실, 알콕시, 아실옥시, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카복실, 티오, 스티릴, 아미노카보닐, 카바모일, 아릴옥시카보닐, 페녹시카보닐, 또는 알콕시카보닐기이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 백금(II) 착화합물 및 유기 발광 다이오드 (OLED)에서의 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명에서 백금(II) 착화합물은 높은 발광 양자효율과 양호한 열안정성을 갖는다. 고효율 단색 및 백색 OLEDs (WOLEDs)를 제작할 수 있다.

배경기술

[0002] 유기 전계발광 (organic electroluminescence)은 1960년대에 최초로 발견되어 연구되었다 (미국 특허 제 3,172,862호). 1980년대에는, 이중층 구조의 OLEDs (유기 발광 소자)가 Tang에 의해 개시되었다 (미국 특허 제 4,356,429호; *App. Phys. Lett.* 1987, 51, 12, 913). 이러한 발견은 적합한 유기 재료로 제조된 방출 전자전

달층 (emissive electron-transport layer) 및 정공전달층 (hole-transport layer)을 포함하는 다중층 구조를 사용함을 기본으로 한다. 방출 전자전달 물질로서 Alq_3 ($q =$ 탈양자화된 8-히드록시퀴놀리닐)을 선택하였다. 이후, OLEDs에 사용되는 재료에 대한 연구가 계속되었다. OLEDs는 다음을 포함하여 여러가지 장점을 제공한다: (1) 낮은 동작 전압; (2) 얇은 일체형 구조; (3) 광변조(modulating light)가 아닌 발광; (4) 양호한 발광 효율; (5) 풀컬러 전위 (full color potential); 및 (6) 높은 명암대비 및 해상도. 이들 장점은 평면 디스플레이에 있어 OLEDs의 사용 가능성을 제시한다.

[0003] OLEDs의 성능을 개선하기 위하여 유기 소분자에 대한 연구를 하였다. 일반적으로, 형광 및 인광 물질을 OLEDs의 방출층에서 발광체로 사용한다. 형광 화합물로부터의 발광은 전계발광 소자의 방출층에 일중항 여기자 (singlet excitons)가 형성됨으로써 일어난다. 미국 공개 특허출원 제2003/178619 B2호에는 전계발광 소자의 방출층에 정공 (hole)과 전자를 재조합한 후 이론적으로 25%의 일중항 여기자와 75%의 삼중항 여기자가 생산되는 것으로 개시되어 있다. 일중항 여기자는 이들의 에너지를 일중항 여기된 상태로 전달하는 반면 삼중항 여기자는 이들의 에너지를 삼중항 여기된 상태로 전달한다. 대부분의 유기 소분자는 형광을 나타낸다; 따라서, 생성된 여기자 중 25% 만 이용되어 외부 효율이 낮은 소자가 생성된다.

[0004] 1990년 폴리(p-페닐렌 비닐렌)(PPV)의 전기적 특성에 대한 연구중 케임브릿지 대학교의 Friend 등에 의해 처음으로 공액중합체로부터의 전계발광이 발견되었다 (*Nature* 1990, 347, 539). 두 전극 간의 전류의 흐름에 의해 여기될 때 551 nm에서 방출 최대치를 갖는 황색-녹색광이 상기 단항색 중합체로부터 관찰되었다. 이어서, 가용성 문제를 해결하기 위하여, Heeger 등은 가용성 PPV 유도체를 사용하여 PLED를 제작하였다 (*Appl. Phys. Lett.* 1991, 1982).

[0005] PLEDs가 넓은 면적의 평면 패널 디스플레이용으로 사용될 수 있으며 상대적으로 값이 비싸지 않기 때문에, 최근 몇 년 동안 관심이 증대되었다. 초기 단계에는, PLEDs를 통상적으로 스핀 코팅법 (spin coating)으로 제작하였다. 그러나, 용액 낭비와 측면 패터닝 능력 (lateral patterning capability)과 같이 스핀 코팅과 관련한 수많은 단점이 있어, PLEDs의 상업적 적용을 제한한다. 이러한 단점을 극복하기 위하여, Yang 등 (*Appl. Phys. Lett.* 1998, 2561)에 의해 잉크젯 인쇄법이 도입되었으며 현재 상업적으로 이용가능한 잉크젯 인쇄기를 사용하여 PLEDs를 제작할 수 있다.

[0006] 최근에는 적색-, 녹색- 및 청색-발광 중합체가 풀컬러 (full color) 패널의 제작에 왕성하게 사용되었다. 그러나, 지금까지 공지된 중합체, 예로서 폴리(p-페닐렌) (PPP), PPV, 폴리티오펜 (PT), 및 폴리플루오렌 (PF)의 상업적 적용은 이들의 산화안정성 및(또는) 구조 및 전자 특성에 의해 방해받는다. PPV-계 물질의 높은 PL 및 EL 효율이 증명되고 이들의 방출 에너지는 조절할 수 있지만, 이들은 통상적으로 EL 소자에 포함시키면 광-산화적 분해반응을 겪는다 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 403). PPP의 적용은 낮은 가용성으로 인해 제한된다. PF는 청색-발광 물질로, 이는 양호한 열안정성과 높은 EL 양자효율을 나타내지만, 중합체 중의 쇠집합 (chain aggregation) 및 케토-결손 부위가 EL 소자의 분해를 일으킬 수 있다 (*J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1471). 또한, 발광 중합체는 칼라 불순물 (color impurity), 불균형한 전하 주입, 및 낮은 EL 효율을 포함하여, LEDs의 제작에 있어 기술적 문제를 제공한다. 형광 화합물과는 대조적으로, 상이한 칼라 방출성을 갖는 일련의 효과적인 인광 이리듐 착화합물을 University of Southern California의 Thompson 등 및 Princeton University의 Forrest 등이 연합하여 보고하였다 (미국 특허 제6,515,298호; *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 4304; *Adv. Mat.* 2001, 13, 1245). Che 등이 또한 OLED 발광체로서 백금(II), 구리(I), 금(I), 및 아연(II)과 같은 다양한 금속 중심을 이용하는 유기 금속 착화합물의 용도를 증명하였다 (미국 공개 특허출원 제 2005/244672 A1호; *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 1263; *Chem. Commun.*, 2002, 206; *New J. Chem.* 1999, 263; *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 1361; *Chem. Commun.* 1998, 2101; *Chem. Commun.* 1998, 2491).

발명의 내용

해결하려는 과제

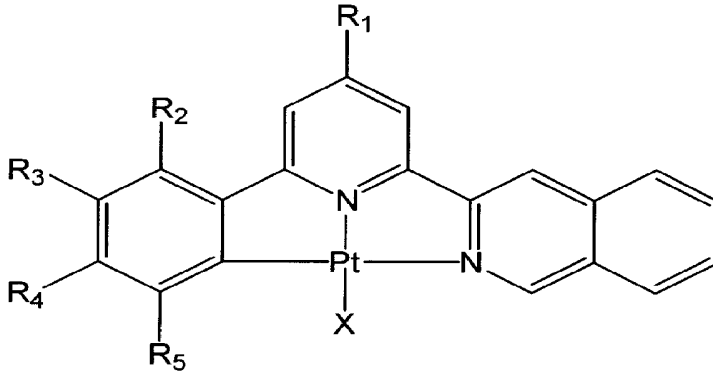
[0007] 최근, 진공 증착공정을 통한 고성능 OLEDs의 개발에 있어 엄청난 성공이 입증된, 인광성 금속-유기 물질을 중합체 주쇄에 부착시켜 새로운 부류의 발광 중합체를 제조하였으며 최근의 일부 예로는 다음과 같은 것들이 있다: Holdcroft 등에 의한 스카이-블루 발광 소자 (*Macromolecules* 2006, 9157) 및 Cao 등에 의한 적색-발광 소자 (*Organometallics* 2007, 26, 3699). 2006년에, Thompson과 동료들은 10.5%의 최대 외부 양자효율 (EQE)을 갖는 고효율 녹색-발광 PLED를 보고하였다 (*Chem. Mater.* 2006, 18, 386). 이 방법을 사용함으로써, 거의 백색 광-발광 (CIE:0.30, 0.43) PLED를 청색 및 적색 발광 유니트(unit)를 둘다 부착시킨 중합체를 사용하여 제작하

였다 (J. Am. Chem. Soc. 2004, 15388). PLEDs에 사용되는 중합체성 물질은 고분자량을 가지며 통상의 용매에 가용성이기 때문에, 이들은 잉크젯 인쇄법에 대한 잠재적 후보물질이다.

파제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 화학식 I의 화학구조를 갖는 유기금속 착화합물의 유기 발광 소자 (OLEDs)의 제조 및 적용에 관한 것이다.

[0009] 화학식 I

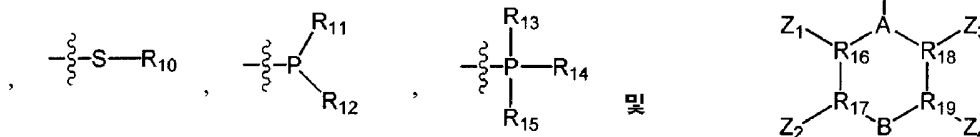


[0010]

[0011] 상기 식에서

[0012] R₁ 내지 R₅는 독립적으로 수소, 할로겐, 히드록실, 비치환된 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 비치환된 아릴, 치환된 아릴, 아실, 알콕시, 아실아미노, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카복실, 티오, 스티릴, 아미노카보닐, 카바모일, 아릴옥시카보닐, 페녹시카보닐, 또는 알콕시카보닐기이고;

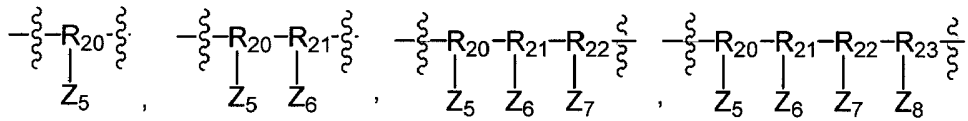
[0013] X는 할로겐,



[0014]

[0015] 이고, 여기서 A는 탄소, 질소, 산소, 규소, 인, 황, 비소 및 셀레늄이고;

[0016] B는 R₁₇ 과 R₁₉를 연결하는 화학결합,



[0017]

[0018] 이며;

[0019] R₆ 내지 R₁₅는 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 및 치환된 아릴기이고;

[0020] R₁₆ 내지 R₂₃은 독립적으로 탄소, 질소, 산소, 규소, 인, 황, 비소 및 셀레늄이며;

[0021] Z₁ 내지 Z₈은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 치환된 아릴기이고 Z₁ 내지 Z₈은 이웃

하고 있는 기(group)와 함께 5 내지 7원환(들)을 형성할 수 있다. 본 발명은 또한 그러한 착화합물을 제조하는 데 유용한 리간드를 제공한다.

[0022] 본 발명은 또한 그러한 유기금속 착화합물의 제조 방법, 이를 포함하는 OLEDs 및 그러한 OLEDs의 제조 방법을 제공한다.

[0023] 본 발명은 또한 유기금속 착화합물 제조에 유용한 조성물, 그러한 착화합물의 제조 방법, 그러한 착화합물을 포함하는 OLEDs, 및 그러한 OLEDs의 제조 방법을 제공한다.

[0024] 본원의 목적을 위하여, 용어 할로겐, 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 아실 및 알콕시는 다음과 같은 의미를 가질 수 있다:

[0025] 본 발명에서 사용되는 할로겐 또는 할로(halo)는 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F 또는 Cl이다.

[0026] 본 발명에서 사용되는 아실기 또는 아릴 잔기(moiety)는 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 18의 아릴을 포함하며, 방향족 환 또는 다수의 융합된 방향족 환으로 이루어져 있다. 적합한 아릴의 예로는, 페닐, 나프틸, 아세나프테닐, 아세나프틸레닐, 안트라세닐, 플루오레닐, 페날레닐, 페난트레닐이 있다. 상기 아릴은 비치환될 수 있거나 (즉, 치환될 수 있는 탄소 원자가 모두 수소 원자를 포함한다) 아릴의 치환가능한 위치 중 하나, 하나 이상 또는 모두에서 치환될 수 있다. 적합한 치환체의 예로는, 할로겐, 바람직하게는 F, Br 또는 Cl, 알킬 라디칼, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8의 알킬 라디칼, 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, i-프로필 또는 t-부틸, 아릴 라디칼 (이는 한번 다시 치환될 수 있거나 비치환될 수 있다), 바람직하게는 C₆-아릴 라디칼 또는 플루오레닐, 헤테로아릴 라디칼, 바람직하게는 적어도 하나의 질소 원자를 함유하는 헤테로아릴 라디칼, 특히 바람직하게는 피리딜 라디칼, 알케닐 라디칼, 바람직하게는 이중결합을 1개 갖는 알케닐 라디칼, 특히 바람직하게는 이중결합을 가지며 탄소수가 1 내지 8인 알케닐 라디칼, 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기가 있다. 본 발명의 목적에 있어서, 공여체 작용을 갖는 기로는 +1 및(또는) +M 효과를 나타내는 기가 있으며, 수용체 작용을 갖는 기로는 -1 및(또는) -M 효과를 나타내는 기가 있다. 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적합한 기는 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 카보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 아민 라디칼, 아마이드 라디칼, CHF₂기, CHF₃기, CF₃기, CN기, 티오기 또는 SCN기이다. 더욱 특히 바람직하게는 아릴 라디칼이 메틸, F, Cl 및 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된 치환체를 포함하거나, 아릴 라디칼이 비치환된 것이다. 바람직하게는, 아릴 라디칼 또는 아릴기가 상기 언급한 치환체 중 적어도 하나로 임의로 치환될 수 있는 C₆-아릴 라디칼이다. C₆-아릴 라디칼이 특히 바람직하게는 상기 언급한 치환체를 전혀 포함하지 않거나, 1개 또는 2개 포함하며, 이때 하나의 치환체가 아릴 라디칼의 추가적인 결합점에 대해 파라 위치에 있는 것이 바람직하고, 치환체가 2개인 경우, 이들은 각각 아릴 라디칼의 추가적인 결합점에 대해 메타 위치에 있다. C₆-아릴 라디칼이 더욱 특히 바람직하게는 비치환된 페닐 라디칼이다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 아릴 또는 아릴 잔기는 상기 언급한 치환체, 바람직하게는 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 할로겐, 알킬 또는 비치환되거나 치환된 플루오레닐로 치환되거나 또는 비치환된, 플루오레닐 또는 페닐인 것이 바람직하다.

[0027] 본 명세서에서 사용되는 알킬 또는 알킬 잔기(moiety)로는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬이 있다. 상기 알킬은 분지되거나 비분지될 수 있으며 1개 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 N, O 또는 S로 차단될 수 있다. 또한, 상기 알킬은 아릴기에 대해 언급한 치환체 1개 이상으로 치환될 수 있다. 예를 들어, 가능한 치환된 알킬로는 트리플루오로메틸기가 있다. 알킬 라디칼의 경우 아릴기를 1개 이상 포함할 수 있다. 모든 언급된 아릴기는 본 목적에 적합하다. 알킬 라디칼은 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, i-부틸, n-부틸, t-부틸, 2급-부틸, i-펜틸, n-펜틸, 2급-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, i-헥실 및 2급-헥실로 이루어진 군으로부터 특히 바람직하게 선택된다. 메틸, i-프로필 및 n-헥실이 더욱 특히 바람직하다.

[0028] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 사이클로알킬은 사이클릭 알킬 라디칼을 고려한 것이다. 바람직한 사이클로알킬기는 탄소수가 3 내지 7인 것들이며 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등이 포함된다. 추가로, 사이클로알킬기는 할로, CN, CO₂R, C(O)R, NR₂, 사이클릭-아미노, NO₂ 및 OR로부터 선택된 치환체 1개 이상으로 임의로 치환될 수 있다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 아실은 단일 결합을 갖는 CO기에 부착된, 본 명세서에서 사용되는 바와 같은

알킬기이다.

[0030] 알콕시는 산소에 결합된, 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 알킬기이다.

도면의 간단한 설명

[0031] 본 발명의 추가적인 특징과 장점은 첨부되는 도면과 함께, 바람직한 양태의 다음과 같은 상세한 설명을 참고하여 자명해질 것이다:

- 제1도는 유기발광 다이오드의 구조의 도면이다;
- 제2도는 소자 A에 대한 전류밀도, 전압 및 휘도 (J-V-B) 관계 그래프이다;
- 제3도는 소자 A에 대한 외부 양자효율, 전류밀도 관계 그래프이다;
- 제4도는 소자 A에 대한 전계발광 스펙트럼이다;
- 제5도는 소자 B에 대한 전류밀도, 전압 및 휘도 (J-V-B) 관계 그래프이다;
- 제6도는 소자 B에 대한 외부 양자효율, 전류밀도 관계 그래프이다;
- 제7도는 소자 B에 대한 전계발광 스펙트럼이다;
- 제8도는 소자 C에 대한 전류밀도, 전압 및 휘도 (J-V-B) 관계 그래프이다;
- 제9도는 소자 C에 대한 외부 양자효율, 전류밀도 관계 그래프이다;
- 제10도는 소자 C에 대한 전계발광 스펙트럼이다;
- 제11도는 소자 D에 대한 전류밀도, 전압 및 휘도 (J-V-B) 관계 그래프이다;
- 제12도는 소자 D에 대한 외부 양자효율, 전류밀도 관계 그래프이다;
- 제13도는 소자 D에 대한 전계발광 스펙트럼이다;
- 제14도는 소자 E에 대한 전류밀도, 전압 및 휘도 (J-V-B) 관계 그래프이다;
- 제15도는 소자 E에 대한 외부 양자효율, 전류밀도 관계 그래프이다;
- 제16도는 소자 E에 대한 전계발광 스펙트럼이다;
- 제17도는 소자 F에 대한 전류밀도, 전압 및 휘도 (J-V-B) 관계 그래프이다;
- 제18도는 소자 F에 대한 외부 양자효율, 전류밀도 관계 그래프이다;
- 제19도는 소자 F에 대한 전계발광 스펙트럼이다;
- 제20도는 소자 G에 대한 전류밀도, 전압 및 휘도 (J-V-B) 관계 그래프이다;
- 제21도는 소자 G에 대한 외부 양자효율, 전류밀도 관계 그래프이다;
- 제22도는 소자 G에 대한 전계발광 스펙트럼이다;
- 제23도는 소자 H에 대한 전류밀도, 전압 및 휘도 (J-V-B) 관계 그래프이다;
- 제24도는 소자 H에 대한 외부 양자효율, 전류밀도 관계 그래프이다;
- 제25도는 소자 H에 대한 전계발광 스펙트럼이다;
- 제26도는 소자 I에 대한 전류밀도, 전압 및 휘도 (J-V-B) 관계 그래프이다;
- 제27도는 소자 I에 대한 외부 양자효율, 전류밀도 관계 그래프이다;
- 제28도는 소자 I에 대한 전계발광 스펙트럼이다.

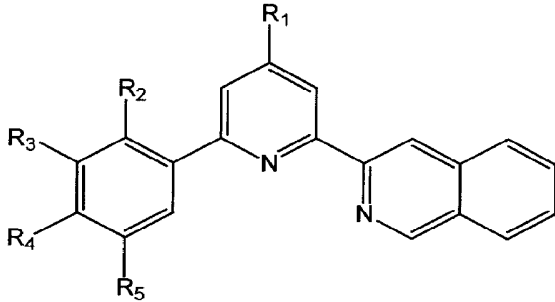
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 화학식 I의 화학구조를 갖는 유기금속 착화합물을 사이클로메탈레이티드 (cyclometallated) 착화합물로 언급한다. 화학식 I (상기 참조)에서 백금 중심은 +2 산화 상태이고 사각평면 지형을 갖는다.

[0033] 백금 중심의 배위결합 부위는 1개의 트리덴테이트(tridentate) 리간드와 1개의 모노덴테이트 리간드가 차지하고 있다. 트리덴테이트 리간드는 2개의 질소 공여체 결합과 질소 공여체가 피리딘 및 이소퀴놀린기로부터 유래되는 금속-탄소 결합을 통하여 백금 중심에 배위결합하며 상기 금속-탄소 결합은 벤젠 또는 치환된 벤젠과 백금에 의해 형성된다. 상기 트리덴테이트 리간드는 금속-탄소 결합 부위에 편재되어 있는 포르말 네가티브 전하를 포함한다.

[0034] 상기 트리덴테이트 리간드는 화학식 II로 나타낸다:

[0035] 화학식 II

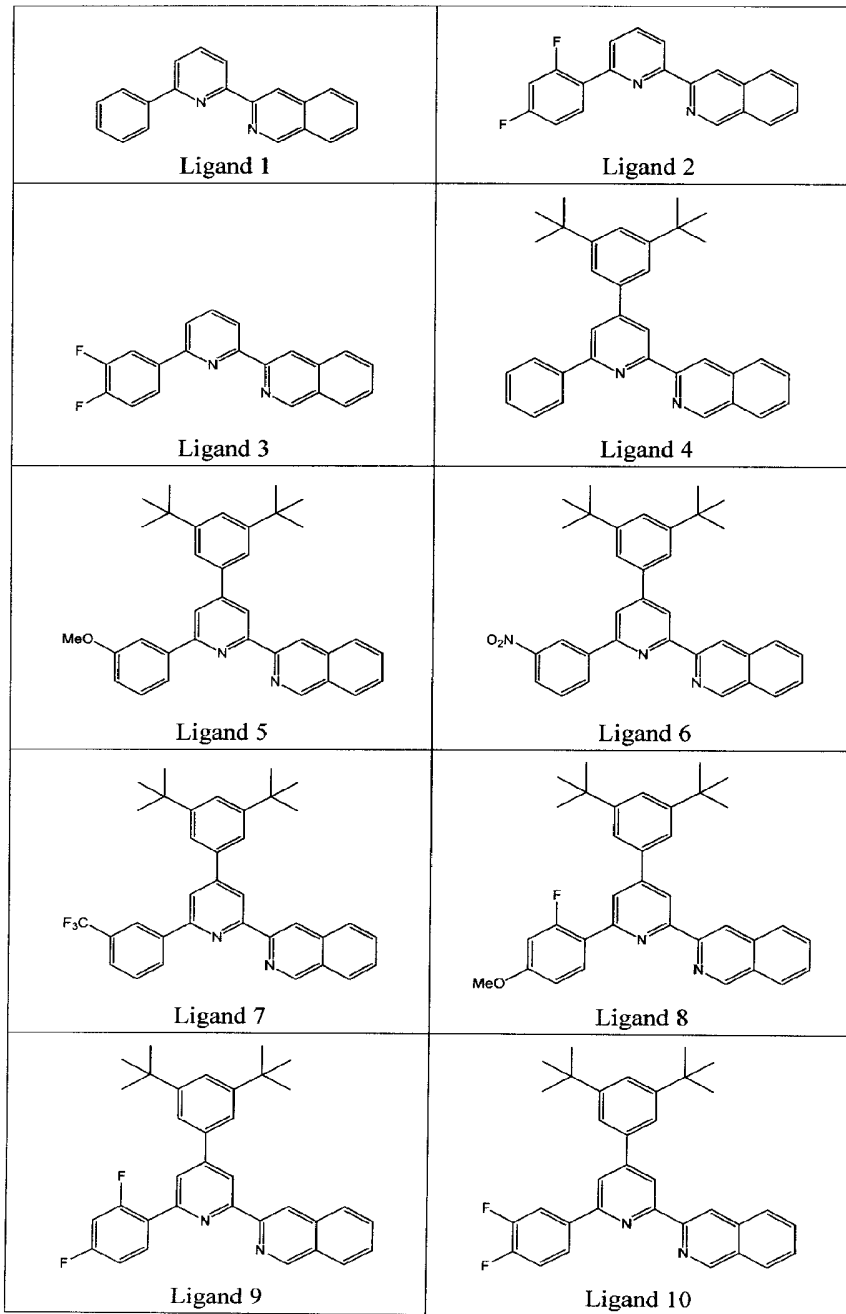


[0036]

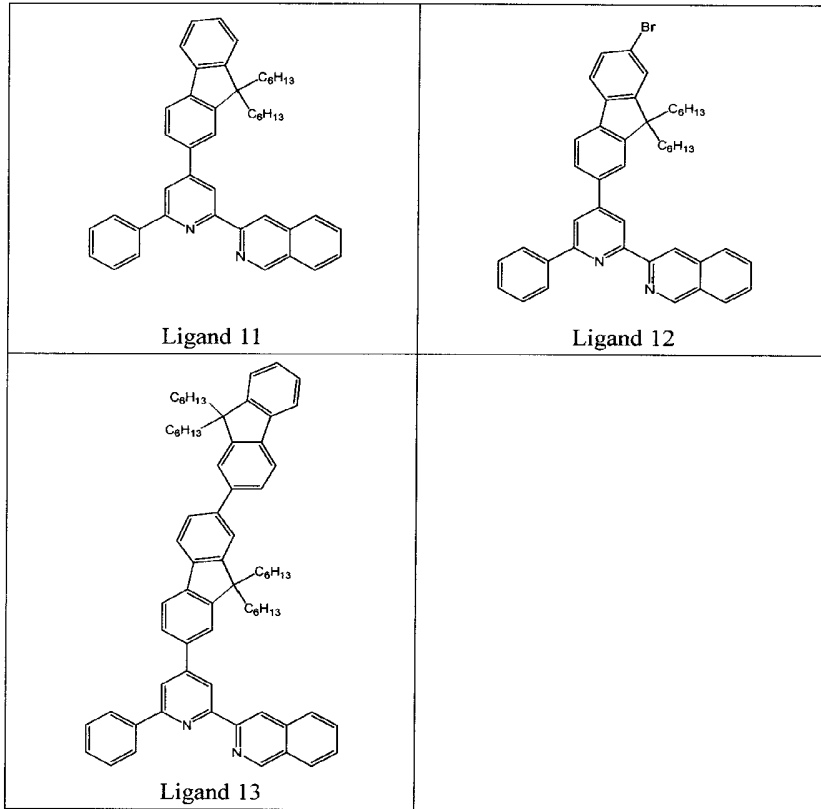
[0037] 상기 식에서,

[0038] R₁ 내지 R₅는 독립적으로 수소, 할로겐, 히드록실, 비치환된 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 비치환된 아릴, 치환된 아릴, 아실, 알콕시, 아실옥시, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카복실, 티오, 스티릴, 아미노카보닐, 카바모일, 아릴옥시카보닐, 페녹시카보닐, 또는 알콕시카보닐기이다.

[0039] 트리덴테이트 리간드(ligand)의 대표적인 예들 하기에 나타낸다:

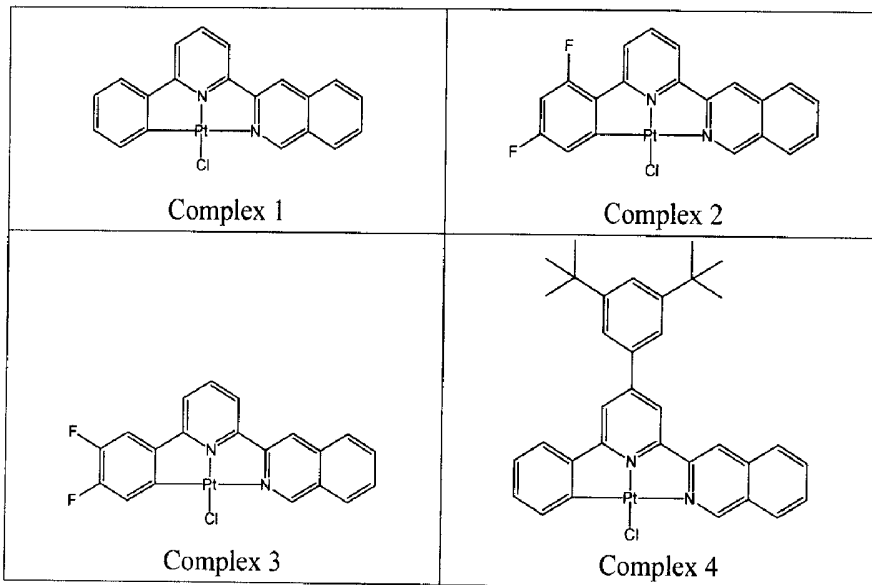


[0040]

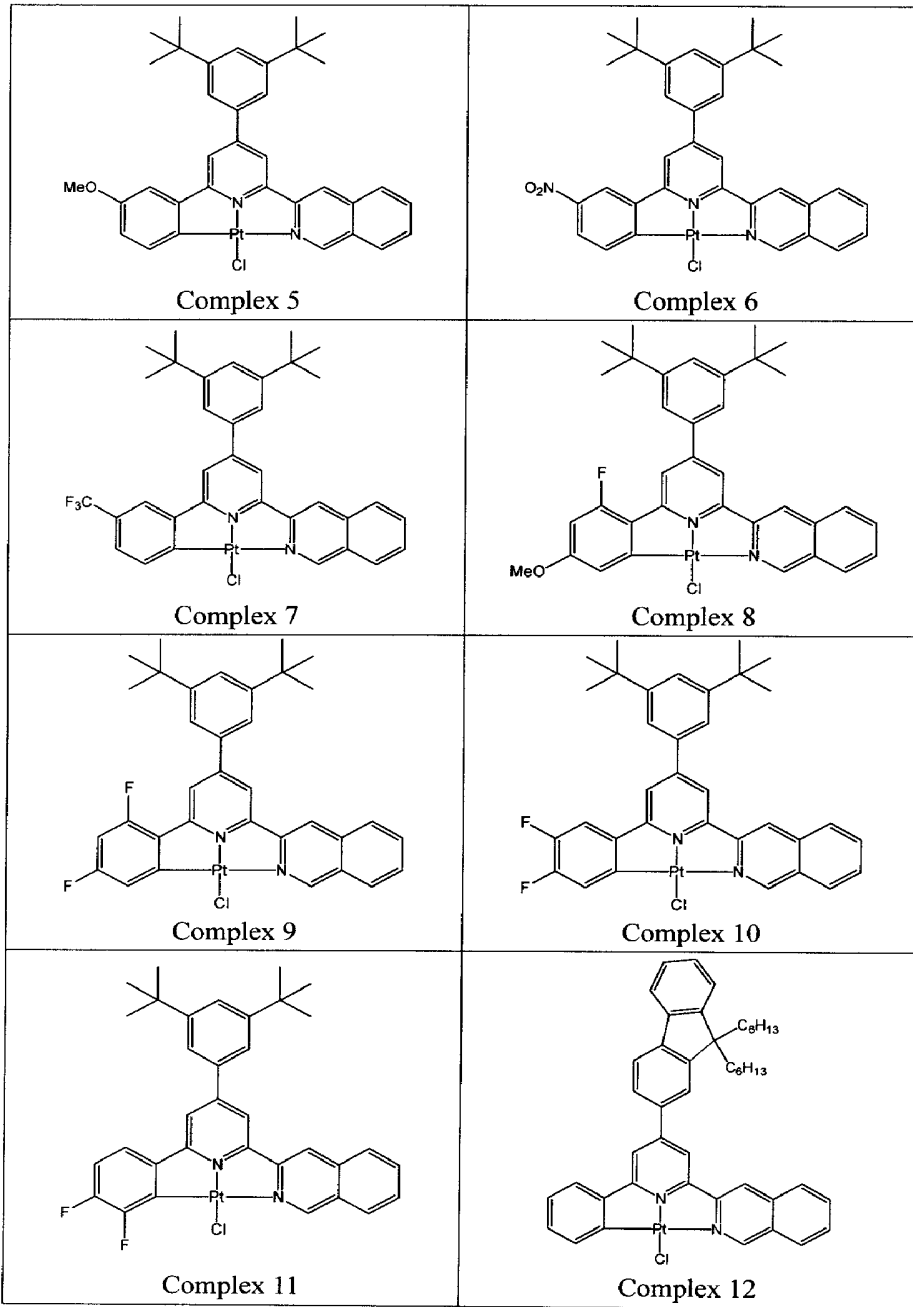


[0041]

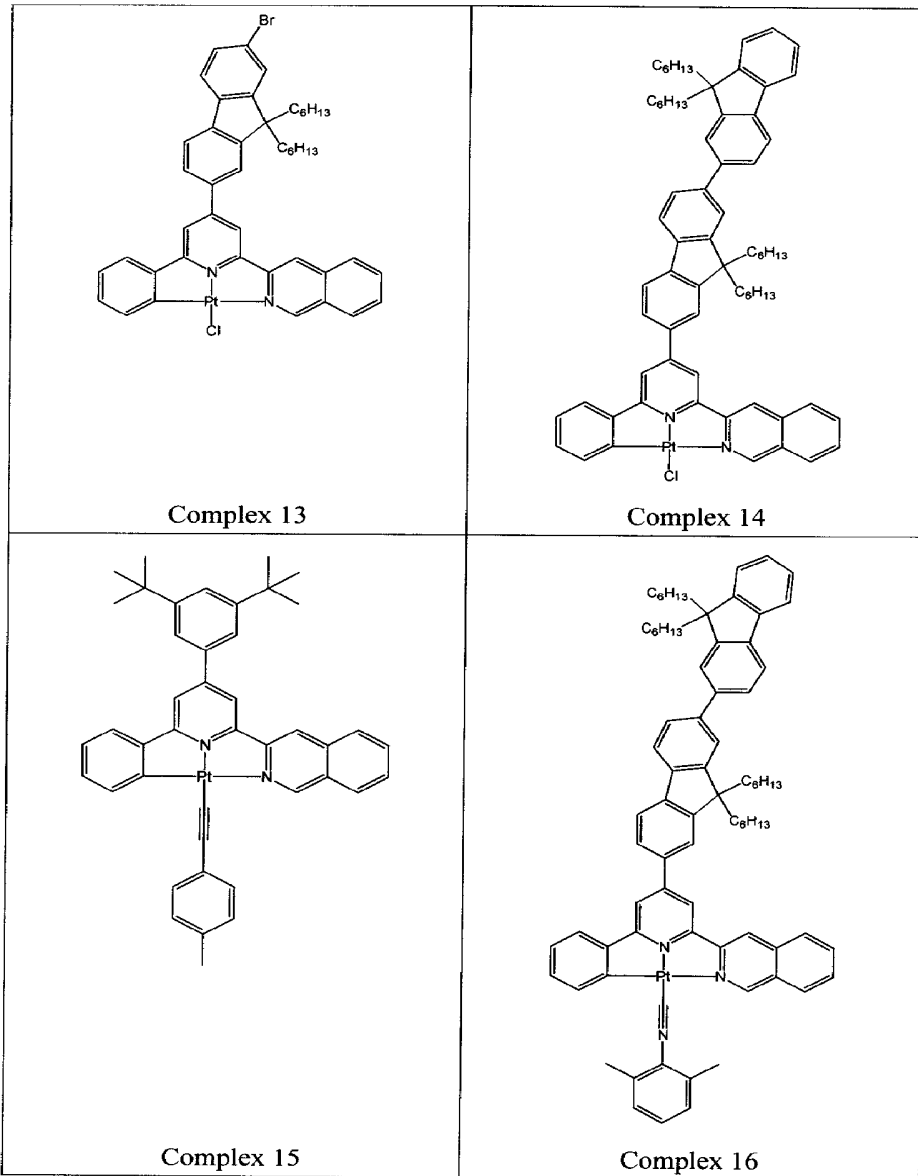
[0042] 화학식 I을 기본으로 하는 백금(II) 착화합물(complex)의 대표적인 예 (착화합물 1 내지 16)를 하기에 나타낸다.



[0043]



[0044]



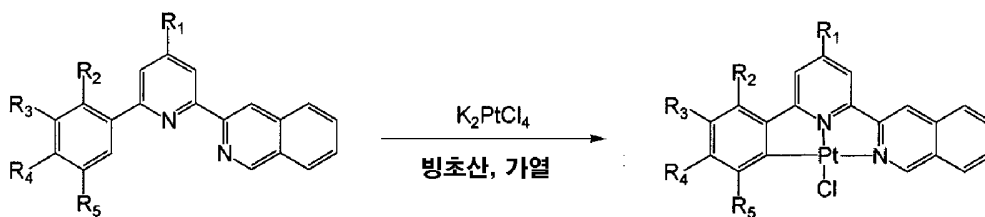
[0045]

[0046]

바람직한 양태로, 대표적인 예에서 상응하는 리간드 (Ligand 1 내지 13)과의 백금(II) 착화합물의 일반적인 제조 방법이 있다. 이들 백금(II) 착화합물을 제조하기 위하여, 빙초산 중 칼륨 테트라클로로플라티네이트 (K_2PtCl_4)와 리간드 (Ligand 1 내지 13)의 혼합물을 24시간 동안 환류시켜 황색 현탁액을 수득하였다. 황색 고체를 물과 아세톤으로 세척하고, CH_2Cl_2 또는 DMF에서 재결정화시켰다. 하기 반응식 I은 중성 백금 착화합물을 형성시키는데 있어서 용매로서 아세트산의 바람직한 용도를 설명한다.

[0047]

반응식 I



[0048]

[0049] 본 발명은 또한 화학식 I의 화학구조를 갖는 유기금속 착화합물을 함유하는 방출층을 적어도 1개 포함하는 OLED에 관한 것이다. 본 발명에 따르는 상기 유기 발광 소자는 (바람직하게는 순서대로) 투명 기판; 투명 전극; 정공 전달층; 본 발명에 따르는 유기금속 착화합물 중 적어도 하나로 도핑된 호스트 물질을 포함하는 방출층; 정공 차단층; 전자 전달층; 전자 주입층; 및 전극을 포함할 수 있다. 본 발명에 따르는 유기 발광 소자는 (바람직하게는 순서대로) 투명 기판; 투명 전극; 정공 전달층; 본 발명에 따르는 유기금속 착화합물 중 적어도 하나로 도핑된 호스트 물질을 포함하는 방출층; 정공 전달층; 청색 내지 스카이 블루 방출 물질을 포함하는 방출층; 정공 차단층; 전자 주입층; 및 전극을 포함한다. 제1도에 나타난 바와 같이, 전형적인 소자(100)는 투명 양극층 (anode layer; 120); 음극층 (cathode layer; 170); 방출층(140); 임의의 정공 전달층(130); 임의의 정공 차단층(150) 및 임의의 전자 전달층(160)을 갖는다. 층(110)은 투명 기판이다. 본 발명에서 사용되는 바와 같은 투명 기판은 글래스 또는 플라스틱; 경질 또는 유연한 기판일 수 있다.

[0050] 본 발명의 유기금속 착화합물은 방출층(140)에 사용된다. 층(140)은 순수하게 본 발명의 유기금속 착화합물로 이루어진 것일 수 있거나 (유기금속 착화합물 100 중량%) 특정 중량%로 호스트 물질과 혼합된 것일 수 있다. 바람직하게는, 호스트 물질이 정공 및(또는) 전자를 전달하고 본 발명의 유기금속 착화합물 보다 더 넓은 밴드 갭 (band gap)을 갖는다. 호스트 물질은 비제한적으로 폴리(N-비닐 카바졸), 폴리실란 및 폴리플루오렌과 같은 중합체성 물질일 수 있다. 또한, 비제한적으로 CBP (4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐) 또는 3급 방향족 아민과 같은 소분자일 수 있다.

[0051] 층(120)과 같은 본 발명에서 사용되는 투명 양극층은 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합된-금속 산화물, 예로서 인듐-주석-산화물을 함유하는 물질을 포함할 수 있거나 이들로 구성될 수 있다.

[0052] 층(130)과 같은 본 발명에서 사용되는 정공 전달층은 비제한적으로 TPD (N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘), NPB (N,N'-디-1-나프틸-N,N'-디페닐-벤지딘), TAPC (1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]사이클로hexan), ETPD (N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]4,4'-디아민, CuPc (구리 프탈로시아닌), PVK (폴리비닐카바졸) 및 PEDOT (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 같은 유기 물질을 포함하거나 이들로 제조될 수 있다.

[0053] 층(150)과 같은 본 발명에서 사용되는 정공 차단층은 비제한적으로 BCP (2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 바토큐프로인) 및 Alq_3 (비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(4-페닐페놀레이토)알루미늄)과 같이 전자 이동성이 높고 HOMO (최고로 점유된 분자 오비탈)가 낮은 유기 물질을 포함하거나 이들로 제조될 수 있다.

[0054] 층(160)과 같은 본 발명에서 사용되는 전자 전달층은 비제한적으로 Alq_3 (트리스(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄), $BAIq_3$ (비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(4-페닐페놀레이토)알루미늄), PBD (2-(4-비페닐릴)-5-(4-3급-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸) 및 TAZ (3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-3급-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸)과 같이 전자 이동성이 높은 유기 물질을 포함하거나 이들로 제조될 수 있다.

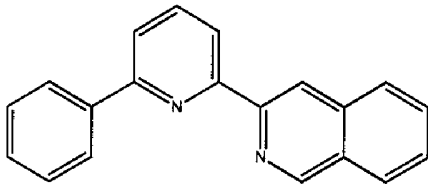
[0055] 층(170)과 같이 본 발명에서 사용되는 음극은 비제한적으로 Ca, Al 및 Ba와 같이 일함수 (work function)가 낮은 금속을 포함하거나 이로 제조될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 바와 같은 전극은 본 발명에서 사용되는 바와 같은 음극 및(또는) 본 발명에서 사용되는 바와 같은 양극을 포함할 수 있다.

[0056] 실시예

[0057] 하기에 열거된 수많은 실시예는 본 발명을 추가로 설명한다. 이들은 어떤 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

[0058] 실시예 1

[0059] 리간드 1에 대한 합성 공정:

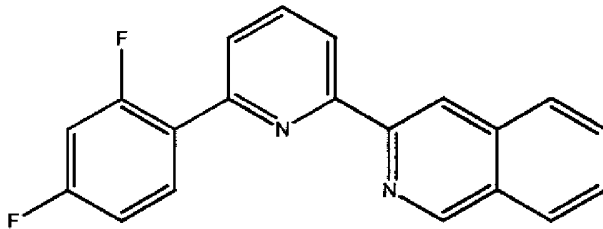


[0060]

[0061] 1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐) 에틸) 피리딘함 요오다이드 1.00 g (2.64 밀리몰), 3-디메틸아미노-1-(2'-피리디닐)-프로판은 염산염 0.60 g (2.81 밀리몰) 및 암모늄 아세테이트 5.00 g (64.9 밀리몰)의 메탄올 (100 mL) 용액을 24시간 동안 환류시켜 현탁액을 수득한다. 조 생성물을 상기 용액 혼합물로부터 여과하여, 물 및 냉 메탄올로 세척하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 수율: 0.64 g (86.0 %). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.45 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.55(t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.63 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.65 (t, J = 7.8 Hz 1H), 7.78 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.93 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 8.02 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.21 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 8.49 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 9.01 (s, 1H), 9.34 (s, 1H). EI-MS (+ve, m/z): 282 [M^+].

[0062] 실시예 2

[0063] 리간드 2의 합성 공정:

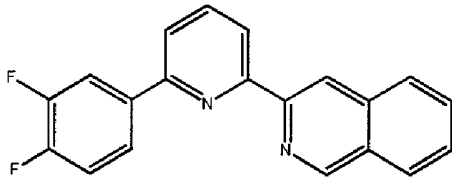


[0064]

[0065] THF (300 mL) 중 3-아세틸이소퀴놀린 (0.84 g, 4.94 밀리몰) 및 칼륨 3급-부톡사이드 (0.83 g, 7.40 밀리몰)의 용액을 2시간 동안 실온에서 교반시켜 황색 현탁액을 수득하였다. 이어서 THF (20 mL) 중 1-N,N-디메틸아미노-3-(2,4'-디플루오로페닐)-3-옥소-1-프로펜 (1.04 g, 4.94 밀리몰)의 용액을 가하고 혼합물을 12시간 동안 실온에서 교반시켜 암적색 용액을 수득하였다. 아세트산 (100 mL) 중 암모늄 아세테이트 (26.0 g, 0.34 몰)의 용액을 상기 혼합물에 가하였다. 2시간 동안 증류시켜 THF를 제거하고 잔사를 진공하에서 건조시켰다. 디클로로메탄 (50 mL)을 가하여 적색 용액을 수득하고, 이를 중탄산나트륨 포화용액으로 중화시킨 다음 CH_2Cl_2 로 추출하였다. 유기 추출액을 황산나트륨 상에서 건조시켰다. n-헥산:에틸 아세테이트 (9:1)을 용출제로 사용하여 실리카겔 크로마토그래피로 정제를 수행하여 담황색 고체를 수득하였다. 수율: 0.94 (60%) $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.09 (m, 1H), 7.11 (m, 1H), 7.62 (t, J = 5.51 Hz, 1H), 7.71 (t, J = 8.05 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 7.78 Hz, 1H), 7.92 (t, J = 7.83 Hz, 1H), 8.00 (d, J = 8.30 Hz, 1H), 8.01 (d, 8.2 Hz, 1H), 8.26 (m, 1H), 8.50 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.90 (s, 1H), 9.34 (s, 1H). EI-MS (+ve, m/z): 319.2 [M^+].

[0066] 실시예 3

[0067] 리간드 3의 합성 공정:



[0068]

[0069]

THF (30 mL) 중 3-아세틸이소퀴놀린 (1.00 g, 5.84 밀리몰) 및 칼륨 3급-부톡사이드 (0.98 g, 8.76 밀리몰)의 용액을 2시간 동안 실온에서 교반시켜 현탁액을 수득하였다. 이어서, THF (20 mL) 중 1-N,N-디메틸아미노-3-(3',4'-디플루오로페닐)-3-옥소-1-프로펜 (1.23 g, 5.84 밀리몰)의 용액을 가하고 혼합물을 12시간 동안 실온에서 교반시켜 암적색 용액을 수득하였다. 아세트산 (100 mL) 중 암모늄 아세테이트 (26.0 g, 0.34 몰)의 용액을 상기 혼합물에 가하였다. 2시간 동안 증류시켜 THF를 제거하고 잔사를 진공하에서 건조시켰다. 디클로로메탄 (50 mL)을 가하여 적색 용액을 수득하고, 이를 중탄산나트륨 포화용액으로 중화시킨 다음 CH₂Cl₂로 추출하였다. 유기 추출액을 황산나트륨 상에서 건조시켰다. n-헥산:에틸 아세테이트 (9:1)을 용출제로 사용하여 실리카겔 크로마토그래피로 정제를 수행하여 담황색 고체를 수득하였다. 수율: 0.93 g (50 %). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C). δ = 7.32 (q, 1H), 7.65 (t, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.75 (t, 1H), 7.90 (m, 1H), 8.00 (t, 2H), 8.11 (t, 1H), 8.51 (d, 1H), 8.96 (s, 1H), 9.34 (s, 1H). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 156.3, 154.4, 152.1, 149.7, 140.0, 136.6, 130.6, 128.9, 127.8, 127.7, 127.6, 122.9(3), 122.8, 120.0, 119.6, 117.8, 117.4 (d, J = 17.25 Hz), 116.1 (d, J = 18.15 Hz) EI-MS (+ve, m/z): 319.1[M⁺].

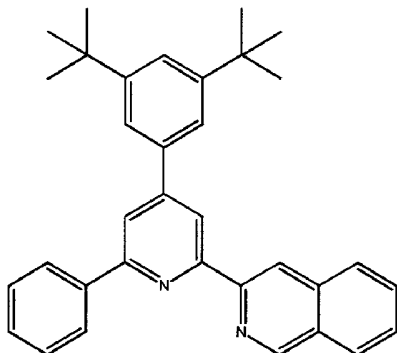
[0070] **실시예 4**

[0071] 리간드 4 내지 10의 일반적인 합성 공정:

[0072] 1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐)에틸)피리디늄 요오다이드, 과량의 암모늄 아세테이트 및 상응하는 α, β-불포화 케톤의 메탄올 혼합물을 24시간 동안 환류시켜 현탁액 혼합물을 수득했다. 조 생성물을 상기 용액 혼합물로부터 여과하고, 물 및 냉 메탄올로 세척하여 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, 용출제로서 n-헥산/Et₂O = 8:1)로 정제하였다.

[0073] **실시예 5**

[0074] 리간드 4의 합성 공정:



[0075]

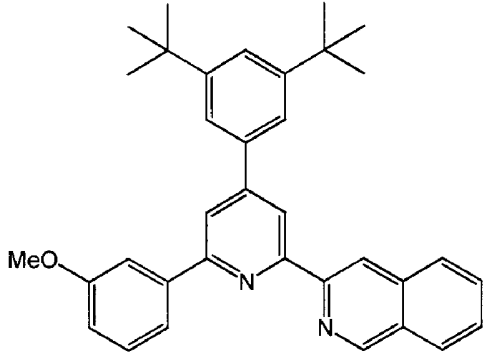
[0076]

1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐)에틸)피리디늄 요오다이드 1.00 g (2.64 밀리몰), 3',5'-디-3급-부틸벤질리덴-2-아세토펜 0.85 g (2.65 밀리몰), 암모늄 아세테이트 5.00 g (64.9 밀리몰) 및 메탄올 100 mL을 사용하여 실시예 4의 일반적인 방법으로 리간드 4를 합성하였다. 리간드 4는 황색 고체로 수득되었다. 수율 1.11 g (89.0 %). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 1.47 (s, 18H), 7.51 (m, 1H), 7.58 (m, 3H), 7.65 (t, J = 7.8 Hz,

3H), 7.75 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.90 (s, 1H), 8.01 (m, 2H), 8.23 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.80 (s, 1H), 9.10 (s, 1H), 9.32 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 31.6, 35.1, 118.1, 118.3, 118.9, 121.7, 123.1, 127.3, 127.5, 127.6, 127.8, 128.3, 128.6, 128.8, 129.0, 130.5, 133.1, 136.7, 138.7, 139.9, 150.3, 151.9, 152.0, 156.5$. EI-MS (+ve, m/z): 471 [M^+].

[0077] **실시예 6**

[0078] 리간드 5의 합성 공정:

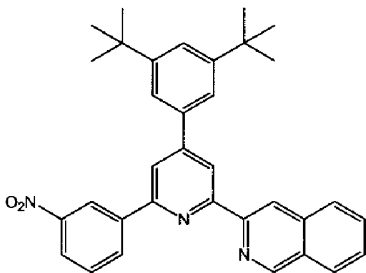


[0079]

[0080] 1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐)에틸)피리디늄 요오다이드 0.75 g (1.97 밀리몰), 3',5'-디-3급-부틸벤질리덴-2-(1-아세토-3-메톡시페논) 0.69 g (1.97 밀리몰), 암모늄 아세테이트 5.00 g (64.9 밀리몰) 및 메탄올 100 mL을 사용하여 실시예 4의 일반적인 방법으로 리간드 5를 합성하였다. 리간드 5는 황색 고체로 수득되었다. 수율 0.81 g (82.0 %). ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , 25°C) $\delta = 1.47$ (s, 18H), 3.97 (s, 3H), 7.10 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 7.52 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.65 (s, 2H), 7.68 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.79 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.97 (s, 1H), 8.04 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.72 (s, 1H), 9.00 (s, 1H), 9.35 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 31.6, 35.1, 55.5, 113.2, 114.3, 118.1, 118.5, 119.1, 119.8, 121.7, 123.1, 127.5, 127.6, 127.8, 128.8, 129.8, 130.5, 136.7, 138.7, 141.5, 150.3, 151.6, 151.9, 152.0$. EI-MS (+ve, m/z): 501 [M^+].

[0081] **실시예 7**

[0082] 리간드 6의 합성 공정:



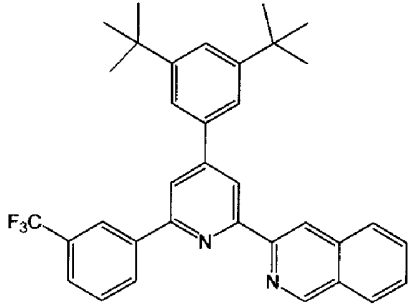
[0083]

[0084] 1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐)에틸)피리디늄 요오다이드 1.32 g (3.51 밀리몰), (E)-3-(3,5-디-3급-부틸페닐)-1-(3-니트로페닐)프로프-2-엔-1-온 1.28 g (3.5 밀리몰), 암모늄 아세테이트 5.00 g (64.9 밀리몰) 및 메탄올 100 mL을 사용하여 실시예 4의 일반적인 방법으로 리간드 6을 합성하였다. 리간드 6은 황색 고체로 수득되었다. 수율: 1.12 g (62 %). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C) $\delta = 1.44$ (s, 18H), 7.59 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J = 1.62$ Hz, 2H), 7.66 (t, $J = 7.80$ Hz), 7.75 (m, 2H), 7.98 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J = 8.10$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J = 8.16$ Hz, 1H), 8.34 (d, $J = 6.12$ Hz, 1H), 8.60 (d, $J = 7.68$ Hz, 1H),

8.81 (s, 1H), 9.04 (s, 1H). 9.12 (t, $J = 1.62$ Hz, 1H), 9.38 (s, 1H). FAB-MS (+ve, m/z): 516.4[M⁺].

[0085] **실시예 8**

[0086] 리간드 7의 합성 공정:

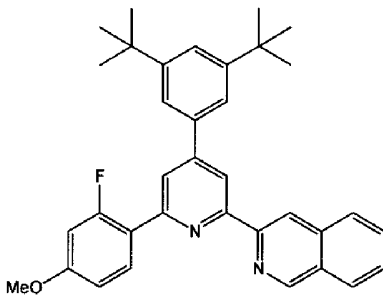


[0087]

[0088] 1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐)에틸)피리디늄 요오다이드 0.87 g (2.3 밀리몰), 3',5'-디-3급-부틸벤질리덴-2-(1-아세토-3-트리플루오로메틸페논) 0.89 g (2.3 밀리몰), 암모늄 아세테이트 5.00 g (64.9 밀리몰) 및 메탄올 100 mL을 사용하여 실시예 4의 일반적인 방법으로 리간드 7을 합성하였다. 리간드 7은 황색 고체로 수득되었다. 수율 1.05 g (85.0 %). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C). $\delta = 1.47$ (s, 18H), 7.60 (s, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.68 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.72 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.80 (m, 2H), 8.00 (s, 1H), 8.10 (t, $J = 8.4$ Hz 2H), 8.47 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.80 (s, 1H), 9.00 (s, 1H), 9.35 (s, 1H). ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 31.6, 35.1, 118.2, 119.0, 121.7, 123.3, 124.1, 124.2, 125.4, 125.5, 127.6, 127.7, 127.9, 128.9, 129.2, 130.5, 130.6, 130.9, 131.1, 131.4, 131.6, 136.7, 138.5, 140.7, 150.0, 152.1, 151.6$. EI-MS (+ve, m/z): 539 [M⁺].

[0089] **실시예 9**

[0090] 리간드 8의 합성 공정:

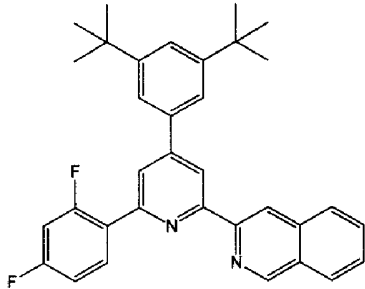


[0091]

[0092] 1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐)에틸)피리디늄 요오다이드 0.62 g (1.62 밀리몰), (E)-3-(3,5-디-3급-부틸페닐)-(2-플로오로-4-메톡시페닐)프로프-2-엔-1-온 0.52 g (1.62 밀리몰), 암모늄 아세테이트 5.00 g (64.9 밀리몰) 및 메탄올 100 mL을 사용하여 실시예 4의 일반적인 방법으로 리간드 8을 합성하였다. 리간드 8은 황색 고체로 수득되었다. 수율: 0.50 g (60.0 %). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃). $\delta = 1.42$ (s, 18H), 3.90 (s, 3H), 6.76 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 6.68$ Hz), 7.54 (s, 1H), 7.62 (m, 3H), 7.72 (t, $J = 7.25$ Hz, 1H), 8.00 (m, 3H), 8.27 (t, $J = 8.9$ Hz, 1H), 8.70 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 8.98 (s, 1H), 9.37 (s, 1H). ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 31.7, 35.1, 55.7, 101.9, 102.1, 110.7, 117.9, 120.4, 121.8, 122.2, 123.0, 127.5, 127.8, 128.8, 130.5, 131.9, 132.0, 136.7, 138.6, 150.3, 151.4, 152.0, 153.1, 156.4, 160.6, 161.4, 161.5, 162.6$. EI-MS (+ve, m/z): 519.4 [M⁺].

[0093] **실시예 10**

[0094] 리간드 9의 합성 공정:

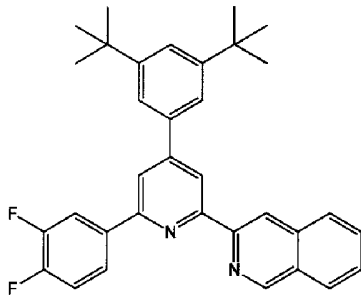


[0095]

[0096] 1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐)에틸)피리디늄 요오다이드 1.00 g (2.66 밀리몰), 3-(2,4-디-3급-부틸페닐)-(3,4-디플루오로페닐)프로프-2-엔-1-온 0.95 g (2.66 밀리몰), 암모늄 아세테이트 5.00 g (64.9 밀리몰) 및 메탄올 100 mL을 사용하여 실시예 4의 일반적인 방법으로 리간드 9를 합성하였다. 리간드 9는 황색 고체로 수득되었다. 수율: 1.35 g (70%).

[0097] **실시예 11**

[0098] 리간드 10의 합성 공정:

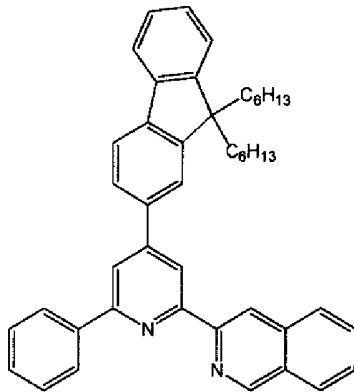


[0099]

[0100] 1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐)에틸)피리디늄 요오다이드 1.48 g (3.93 밀리몰), 3-(3,5-디-3급-부틸페닐)-(3,4-디플루오로페닐)프로프-2-엔-1-온 1.40 g (3.93 밀리몰), 암모늄 아세테이트 5.00 g (64.9 밀리몰) 및 메탄올 100 mL을 사용하여 실시예 4의 일반적인 방법으로 리간드 10을 합성하였다. 리간드 10은 황색 고체로 수득되었다. 수율: 1.60 g (80.0%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.43 (s, 18 H), 7.30-7.36 (m, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.59 (s, 2H), 7.63 (t, J = 7.2 Hz, H), 7.77 (t, J = 8.0 Hz, H), 7.86 (s, 1H, H), 7.94-7.97 (m, 1H), 8.03 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.06 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.14-8.18 (m, 1H), 8.74 (s, 1H), 9.00 (s, 1H, H), 9.37 (s, 1H, H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 31.7, 35.1, 116.3, 116.4, 117.4, 117.5, 118.1, 118.4, 118.8, 121.7, 123.0, 123.2, 127.6, 128.9, 130.6, 136.6, 137.0, 138.4, 149.8, 151.7, 151.8, 152.0, 152.2, 154.9, 156.7. ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -137.4, -137.7. FAB-MS (+ve, m/z): 507 [M⁺].

[0101] **실시예 12**

[0102] 리간드 11의 합성 공정:

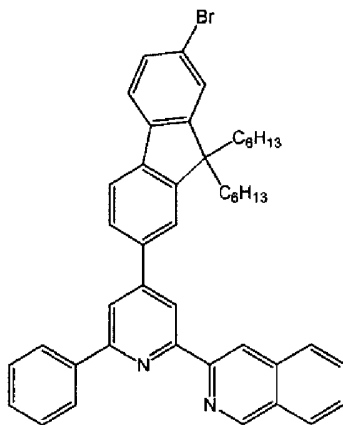


[0103]

[0104] 1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐)에틸)피리디늄 요오다이드 3.83 g (8.97 밀리몰), (E)-3-(9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1-페닐프로프-2-엔-1-온 4.20 g (8.89 밀리몰), 암모늄 아세테이트 7.1 g (91 밀리몰) 및 메탄올/디클로로메탄 (10:1 용적비) 550 mL을 사용하여 실시예 4의 일반적인 방법으로 리간드 11을 합성하였다. 리간드 11은 황색 오일로 수득되었다. 수율: 4.35 g (82 %). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 9.39 (s, 1H), 9.07 (s, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.28 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 8.03-8.06 (m, 3H), 7.84 (s, 2H), 7.73-7.79 (m, 3H), 7.64 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.58 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.49 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.35-7.39 (m, 3H), 2.04-2.12 (m, 4H), 1.11-1.23 (m, 12H), 0.73-0.89 (m, 10H). FAB-MS (m/z): 614 [M^+].

[0105] 실시예 13

[0106] 리간드 12의 합성 공정:

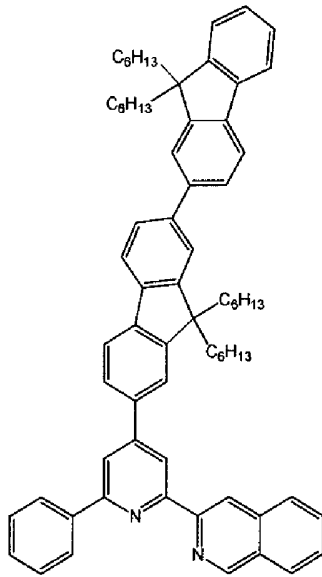


[0107]

[0108] 1-(2-옥소-2-(3'-이소퀴놀리닐)에틸)피리디늄 요오다이드 3.83 g (8.97 밀리몰), (E)-3-(7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1-페닐프로프-2-엔-1-온 4.88 g (8.97 밀리몰), 암모늄 아세테이트 15.4 g (0.20 밀리몰) 및 메탄올/클로로포름 (10:1 용적비) 100 mL을 사용하여 실시예 4의 일반적인 방법으로 리간드 12를 합성하였다. 리간드 12는 황색 오일로 수득되었다. 수율: 4.52 g (73 %). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 9.39 (s, 1H), 9.08 (s, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.05 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 8.01 (s, 1H), 7.74-7.86 (m, 4H), 7.61-7.67 (m, 2H), 7.59 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.49-7.51 (m, 3H), 2.01-2.10 (m, 4H), 1.06-1.18 (m, 12H), 0.65-0.86 (m, 10H). FAB-MS (m/z): 694 [M^+].

[0109] 실시예 14

[0110] 리간드 13의 합성 공정:



[0111]

[0112] Na₂SO₄ 2M 수용액 (15 mL)을 리간드 12 1.03 g (1.48 밀리몰), 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(0) 0.17 g (0.154 밀리몰) 및 9,9-디-n-헥실플루오렌-2-일-4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란 0.68 g (1.48 밀리몰)의 탈기시킨 톨루엔 용액 (150 mL)에 주사기로 주입하였다. 상기 반응 혼합물을 80 °C에서 12시간 동안 교반시켰다. 생성물을 디클로로메탄 (3 x 100 mL)으로 추출하고, 물로 세척한 다음 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 증발시킨 후, 잔사를 용출제로서 CH₂Cl₂를 사용하여 실리카겔 상에서 플래쉬 크로마토그래피로 정제하여 리간드 13을 황색 오일로 수득하였다. 수율: 0.89 g, 64 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.40 (s, 1H), 9.09 (s, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.30 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.04-8.06 (m, 3H), 7.63-7.88 (m, 12H), 7.59 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.50 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.30-7.38 (m, 3H), 2.12-2.17 (m, 4H), 2.02-2.07 (m, 4H), 1.02-1.18 (m, 24H), 0.72-0.83 (m, 20H). FAB-MS (*m/z*): 947 [M⁺].

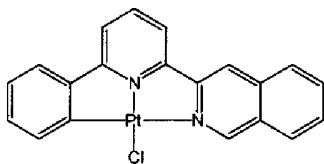
[0113] **실시예 15**

[0114] 착화합물 1 - 14의 일반적인 합성 공정:

[0115] 빙초산 (100 mL) 중 K₂PtCl₄와 리간드 1 내지 14의 혼합물을 48시간 동안 환류시켜 착화합물 1 내지 14를 황색 현탁액으로 수득하였다. 황색 고체를 여과하고, 물 및 아세톤으로 세척하여 DMF중에서 재결정화하였다.

[0116] **실시예 16**

[0117] 착화합물 1의 합성 공정:



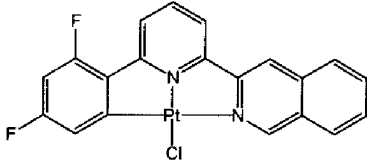
[0118]

[0119] K₂PtCl₄ 0.42 g (1.01 밀리몰), 리간드 1 0.23 g (0.82 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 1을 합성하였다. 착화합물 1은 황색 결정상 고체로 수득하였다. 수율: 0.34g (80.0 %). ¹H NMR (400 MHz, DMF, 25 °C): δ = 7.12 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H), 7.20 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* =

6.6 Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.97 (m, 1H), 8.11 (t, $J = 7.3$ Hz 1H), 8.22 (m, 4H), 8.54 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 9.15 (s, 1H), 9.75 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 119.4, 123.1, 124.4, 125.2, 128.8, 130.0, 130.3, 130.7, 130.9, 131.4, 134.5, 135.3, 136.7, 140.1, 143.7, 148.0, 151.0, 152.7, 155.6, 163.2$. FAB-MS (+ve, m/z): 512 [M^+].

[0120] 실시예 17

[0121] 착화합물 2의 합성 공정:

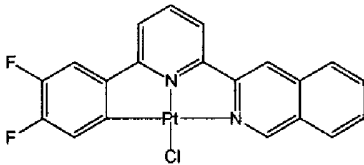


[0122]

[0123] K_2PtCl_4 0.49 g (1.01 밀리몰), 리간드 2 0.31 g (0.98 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 2를 합성하였다. 착화합물 2는 황색 결정상 고체로 수득하였다. 수율: 0.43g (80.0 %). ^1H NMR (500 MHz, DMF) $\delta = 7.37$ (t, $J = 8.44$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J = 9.98$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J = 7.75$ Hz, 1H), 8.11 (m, 1H), 8.32 (t, $J = 7.6$ Hz), 8.44 (d, $J = 8.15$ Hz, 1H), 8.67 (t, $J = 7.85$ Hz, 1H), 8.73 (d, $J = 7.95$ Hz, 1H), 8.92 (d, $J = 8.13$ Hz), 9.44 (s, 1H), 10.39 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 103.9, 104.0, 111.5, 121.8, 123.4, 128.4, 129.6, 130.2, 131.5, 134.0, 134.6, 135.9, 140.3, 151.2, 153.2, 157.4, 159.9, 162.7, 163.0, 164.1$.

[0124] 실시예 18

[0125] 착화합물 3의 합성 공정:

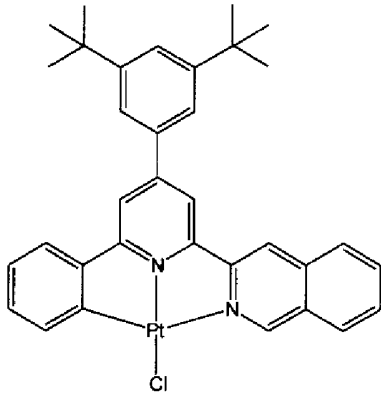


[0126]

[0127] K_2PtCl_4 0.78 g (1.88 밀리몰), 리간드 3 0.50 g (1.57 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 3을 합성하였다. 착화합물 3은 황녹색 결정상 고체로 수득하였다. 수율: 0.69 g (80.0%). FAB-MS(+ve, m/z):512[$\text{M}-\text{Cl}^+$].

[0128] 실시예 19

[0129] 착화합물 4의 합성 공정:

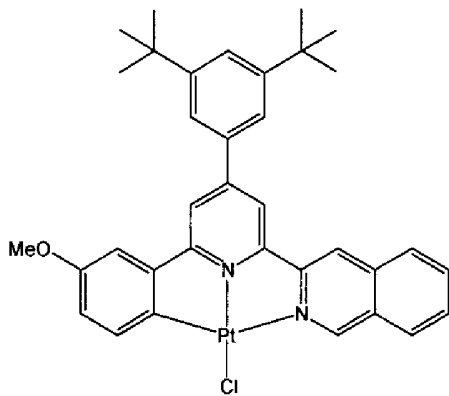


[0130]

[0131] K_2PtCl_4 0.31 g (0.75 밀리몰), 리간드 4 0.29 g (0.62 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 4를 합성하였다. 착화합물 4는 황색 결정상 고체로 수득하였다. 수율: 0.39g (90.0 %). 1H NMR (400 MHz, DMF, 25 °C): δ = 1.47 (s, 18H), 7.10 (m, 2H), 7.67 (d, J = 6.6 Hz, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.79 (d, J = 6.7 Hz, 1H), 7.92 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.97 (s, 2H), 8.08 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 8.12 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.54 (s, 1H), 9.27 (s, 1H), 9.65 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 31.5, 35.7, 117.4, 117.8, 122.7, 123.3, 123.4, 124.2, 124.7, 125.5, 128.7, 129.9, 130.2, 130.4, 131.2, 134.3, 135.2, 136.7, 137.9, 143.7, 148.2, 151.2, 152.5, 152.9, 155.5, 162.3. FAB-MS (+ve, m/z): 700 [M^+].

[0132] **실시예 20**

[0133] 착화합물 5의 합성 공정:

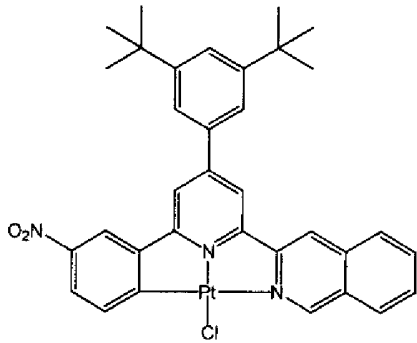


[0134]

[0135] K_2PtCl_4 0.37 g (0.90 밀리몰), 리간드 5 0.28 g (0.54 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 5를 합성하였다. 착화합물 5는 황색 결정상 고체로 수득하였다. 수율: 0.28 g (70.0 %). 1H NMR (500 MHz, DMF, 25°C): δ = 1.47 (s, 18H), 3.93 (s, 3H), 6.90 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.60 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.95 (m, 3H), 8.12 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.52 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.58 (s, 1H), 9.32 (s, 1H), 9.75 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, DMF, 25°C): δ = 31.6, 35.7, 111.6, 116.7, 117.7, 118.0, 122.8, 123.4, 124.7, 128.7, 129.9, 130.3, 131.3, 133.5, 134.3, 135.8, 136.6, 138.0, 148.7, 151.2, 152.3, 152.4, 153.1, 155.6, 158.1, 162.5. FAB-MS (+ve, m/z): 730 [M^+].

[0136] 실시예 21

[0137] 착화합물 6의 합성 공정:

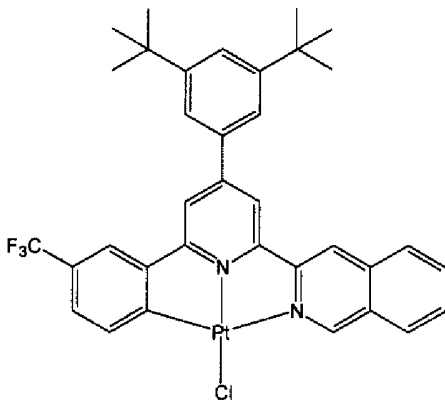


[0138]

[0139] K_2PtCl_4 0.17 g (0.45 밀리몰), 리간드 6 0.18 g (0.35 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 6을 합성하였다. 착화합물 6은 황색 결정상 고체로 수득하였다. 수율: 0.23 g (90.0 %). 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 1.50 (s, 18H), 7.12 (s, 1H), 2.93 (m, 2H), 7.44 (d, J = 7.55 Hz, 1H), 7.55 (t, J = 6.85 Hz, 1H), 7.66 (s, 2H), 7.70 (m, 3H), 7.76 (t, J = 7.15 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 8.05 Hz, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.91 (s, 1H). FAB-MS (+ve, m/z): 745.2[M⁺].

[0140] 실시예 22

[0141] 착화합물 7의 합성 공정:

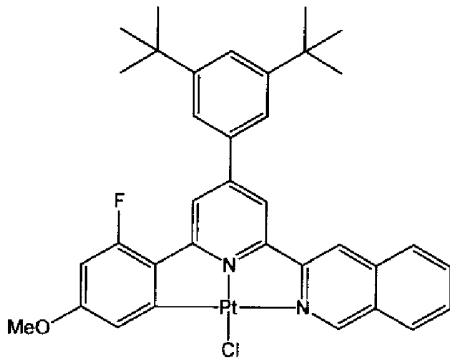


[0142]

[0143] K_2PtCl_4 0.19 g (0.46 밀리몰), 리간드 7 0.20 g (0.38 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 7을 합성하였다. 착화합물 7은 황색 결정상 고체로 수득하였다. 수율: 0.20g (70.0%). 1H NMR (500 MHz, DMF, 25 °C): δ = 1.47 (s, 18H), 7.37 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.80 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.90 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.98 (s, 2H), 8.10 (m, 2H), 8.30 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.40 (s, 2H), 8.60 (s, 1H), 9.25 (s, 1H), 9.50 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, DMF, 25 °C): δ = 31.5, 35.7, 117.6, 118.4, 118.7, 121.4, 121.7, 121.9, 122.1, 122.9, 123.3, 123.7, 124.9, 125.6, 126.4, 127.1, 128.8, 130.0, 131.4, 134.1, 134.5, 135.3, 136.7, 137.7, 142.3, 146.2, 146.9, 162.7. FAB-MS (+ve, m/z): 768 [M⁺].

[0144] 실시예 23

[0145] 착화합물 8의 합성 공정:

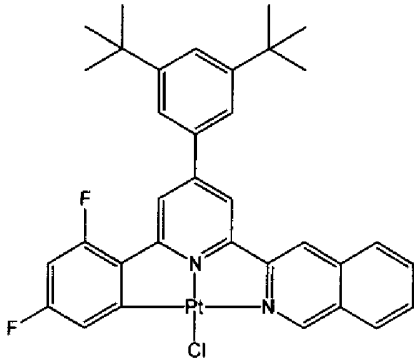


[0146]

[0147] K_2PtCl_4 0.17 g (0.45 밀리몰), 리간드 8 0.44 g (0.86 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 8을 합성하였다. 착화합물 8은 오렌지색 결정상 고체로 수득하였다. 수율: 0.52 g (80.0 %). 1H NMR (500 MHz, DMF, 25 °C): δ = 1.64 (s, 18H), 3.73 (s, 3H), 6.59 (d, J = 14.1 Hz, 1H), 7.00 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.90 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 8.00 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 8.04 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 8.21 (m, 1H), 8.27 (d, J = 4.05 Hz, 1H), 8.29 (d, J = 4.3 Hz, 1H), 8.49 (s, 1H), 9.28 (s, 1H), 9.59 (s, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, DMF, 25 °C): δ = 30.0, 35.2, 97.4, 115.6, 116.7, 119.2, 119.3, 122.2, 123.0, 124.2, 126.7, 128.3, 129.2, 129.5, 130.7, 133.8, 136.2, 137.9, 145.9, 151.0, 152.0, 152.1, 155, 160.1, 162.1, 162.4, 162.6, 163.2, 163.8. FAB-MS (+ve, m/z): 748.2[M⁺].

[0148] 실시예 24

[0149] 착화합물 9의 합성 공정:

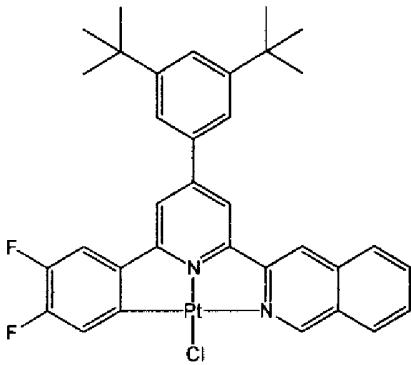


[0150]

[0151] K_2PtCl_4 0.49 g (1.18 밀리몰), 리간드 9 0.50 g (0.99 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 9를 합성하였다. 착화합물 9는 오렌지색 결정상 고체로 수득하였다. 수율: 0.58 g (80.0 %). 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 1.48 (s, 18H), 6.39-6.44 (m, 1H), 6.97 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.63-7.67 (m, 5H), 7.73 (d, J = 8.2 Hz), 7.80-7.83 (m, 2H), 7.91 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.33 (s, 1H), 9.24 (s, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 31.4, 35.2, 99.0, 99.2, 116.7, 116.8, 120.1, 120.3, 121.8, 121.9, 124.3, 127.9, 128.7, 129.2, 130.2, 133.2, 135.7, 137.4, 150.6, 152.1, 152.2, 152.6, 154.4. ^{19}F NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = -105.9, -111.3.

[0152] 실시예 25

[0153] 착화합물 10의 합성 공정:

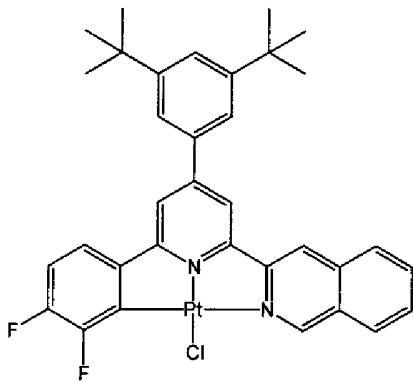


[0154]

[0155] K_2PtCl_4 0.93 g (2.37 밀리몰), 리간드 10 1.00 g (1.97 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일 반적인 공정으로 착화합물 10을 합성하였다. 착화합물 10은 황색 고체로 수득하였다. 수율: 0.87 g (60.0 %). 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 1.49 (s, 18H), 6.97-7.01 (m, 1H), 7.06-7.10 (m, 2H), 7.60-7.68 (m, 5H), 7.74 (s, 1H), 7.83 (t, J = 8.1 Hz, H), 7.92 (d, J = 8.1 Hz, H), 8.25 (s, 1H), 9.17 (s, 1H). ^{13}C NMR (126 Hz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 31.4, 35.2, 112.3, 112.4, 116.5, 117.1, 121.7, 121.9, 122.0, 124.4, 127.8, 127.9, 128.6, 129.1, 130.2, 133.2, 135.5, 137.2, 139.1, 150.4, 152.0, 152.3, 152.4, 154.6, 163.0. ^{19}F NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = -134.3, -146.0. FAB-MS (+ve, m/z): 700 $[M-Cl]^+$.

[0156] **실시예 26**

[0157] 착화합물 11의 합성 공정:

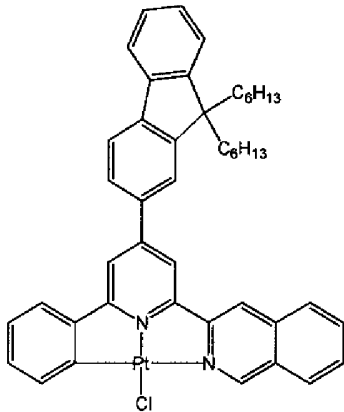


[0158]

[0159] K_2PtCl_4 0.93 g (2.37 밀리몰), 리간드 10 1.00 g (1.97 밀리몰) 및 빙초산 100 mL을 사용하여 실시예 15의 일 반적인 공정으로 착화합물 11을 합성하였다. 착화합물 11은 황색 고체로 수득하였다. 수율: 0.44 g (30.0 %). 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 1.54 (s, 18H), 6.80 (m, 1H), 7.18 (m, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.65 (s, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.69 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.87 (m, 2H), 7.98 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.36 (s, 1H), 9.59 (s, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 31.4, 35.2, 112.1, 112.3, 116.9, 117.3, 120.8, 121.6, 121.7, 124.5, 127.9, 129.0, 129.1, 130.4, 133.6, 135.7, 137.2, 150.7, 151.3, 152.3, 152.7, 154.7, 163.9. ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): -121.9, -132.5. FAB-MS (+ve, m/z): 700 $[M-Cl]^+$.

[0160] **실시예 27**

[0161] 착화합물 12의 합성 공정:

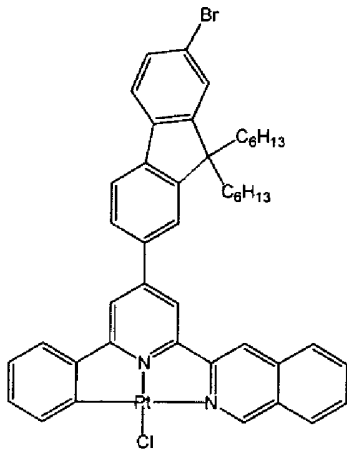


[0162]

[0163] K_2PtCl_4 0.71 g (1.71 밀리몰), 리간드 11 1.05 g (1.71 밀리몰) 및 빙초산 50 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 12를 합성하였다. 착화합물 12는 황색 고체로 수득하였다. 수율: 1.3 g (86 %). 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.70 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.92-7.96 (m, 2H), 7.785-7.85 (m, 3H), 7.69 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.39-7.45 (m, 3H), 7.18 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 7.13 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.08-2.16 (m, 4H), 1.08-1.39 (m, 12H), 0.69-0.89 (m, 10H). FAB-MS (m/z): 844 [M^+].

[0164] **실시예 28**

[0165] 착화합물 13의 합성 공정:

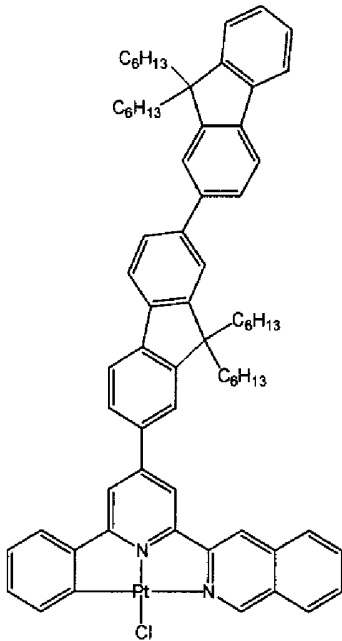


[0166]

[0167] K_2PtCl_4 0.71 g (1.71 밀리몰), 리간드 12 1.19 g (1.71 밀리몰) 및 빙초산 50 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 13을 합성하였다. 착화합물 13은 황색 고체로 수득하였다. 수율: 1.3 g (86 %). 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.33 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 7.86-7.93 (m, 5H), 7.82 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.72-7.76 (m, 2H), 7.55-7.63 (m, 3H), 7.47 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.23 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 6.99 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 6.94 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 2.19-2.25 (m, 2H), 2.02-2.13 (m, 2H), 2.02-2.09 (m, 4H), 1.11-1.22 (m, 12H), 0.72-0.81 (m, 10H). FAB-MS (m/z): 923 [M^+].

[0168] **실시예 29**

[0169] 착화합물 14의 합성 공정:

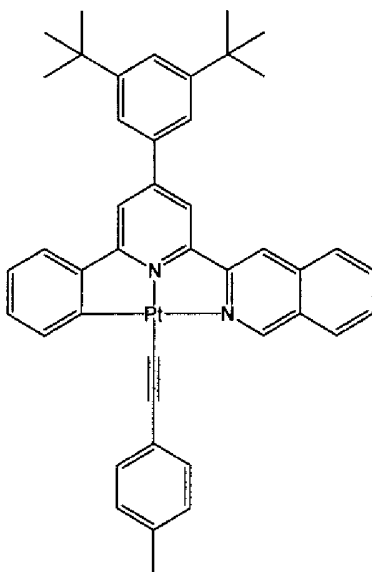


[0170]

[0171] K₂PtCl₄ 0.71 g (1.71 밀리몰), 리간드 13 1.62 g (1.71 밀리몰) 및 빙초산 50 mL을 사용하여 실시예 15의 일반적인 공정으로 착화합물 14를 합성하였다. 착화합물 14는 오렌색 고체로 수득하였다. 수율: 1.3 g, 86%. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 9.56 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.83-7.02 (m, 8H), 7.64-7.77 (m, 6H), 7.60-7.63 (m, 2H), 7.57 (s, 1H), 7.49 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.42 (m, 1H), 7.37 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.08 (m, 2H), 2.23-2.33 (m, 2H), 2.06-2.15 (m, 2H), 1.01-1.38 (m, 12H), 0.76-0.87 (m, 10H). FAB-MS (m/z): 1177 [M⁺].

[0172] **실시예 30**

[0173] 착화합물 15의 합성 공정:



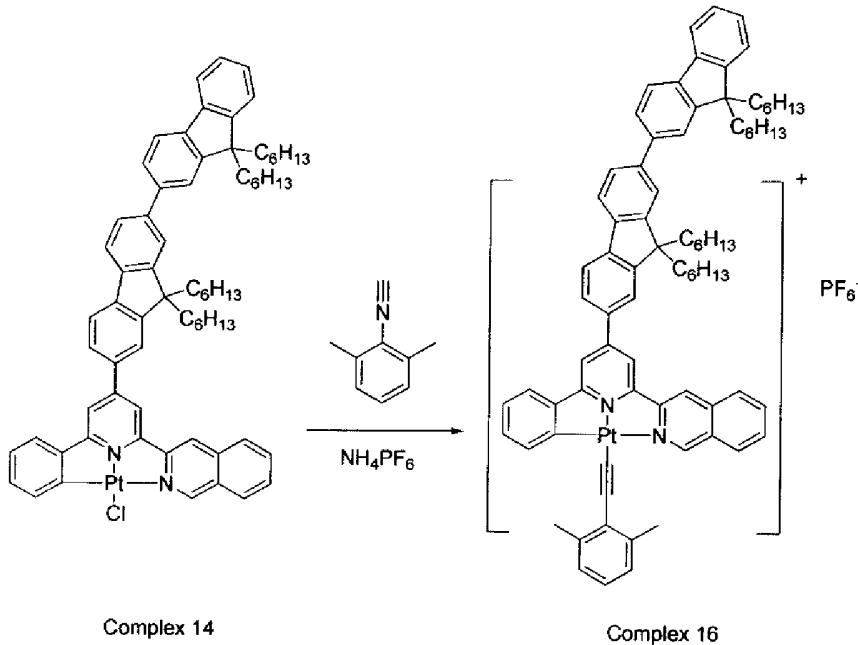
[0174]

[0175] 착화합물 4 (0.17 g, 0.24 밀리몰), 1-에틸-4-메틸벤젠 (0.18 mL, 1.43 밀리몰) 및 트리에틸아민 (1 mL, 6.68 밀리몰)을 아세트니트릴:디클로로메탄 (3:1)(30 mL)의 용액에 용해시켰다. CuI (5 mg)을 상기 반응 혼합물에

축매로 가하였다. 황색 혼합물을 질소 하에 48시간 동안 실온에서 교반시켰다. 이후 오렌지색 고체를 여과하고 냉 아세토니트릴 및 디에틸 에테르로 세척하였다. 이어서 고체를 건조시켜 오렌지색 착화합물 15를 수득하였다. 수율: 0.16 g (84%). FAB-MS(+vs, m/z):779[M⁺].

[0176] **실시예 30a**

[0177] 착화합물 16의 합성 공정:

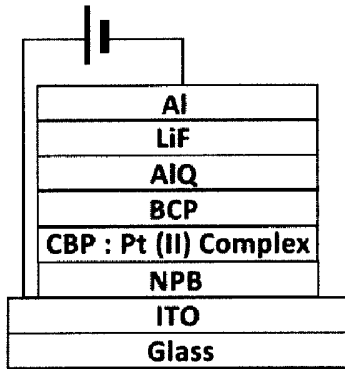


[0178]

[0179] CH₂Cl₂/CH₃CN 용액 (v:v, 1:1) 중 착화합물 14 (100 mg, 0.085 밀리몰), 2,6-디메틸페닐 이소시아나이드 (12 mg, 0.086 밀리몰) 및 과량의 NH₄PF₆ (500 mg, 3.06 밀리몰)의 혼합물을 12시간 동안 교반시켜 착화합물 16을 황색 용액으로 수득하였다. 용매를 감압하에서 제거하여 오렌지색 고체를 수득하였다. 생성된 오렌지색 고체를 수거하고, 많은 양의 H₂O, CH₃CN 및 Et₂O로 세척한 다음 건조시켰다. 농축 CH₂Cl₂ 용액상에 n-헥산을 층화(layering)시킴으로써 순수한 생성물 (108 mg, 수율 90%)이 오렌지색 결정으로 분리되었다. FAB-MS (+ve m/z): 1270 [M-PF₆]⁺. ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 0.70-0.72 (m, 4H, -CH₂-), 0.76-7.79 (m, 16H, -CH₂- and -CH₃), 1.08-1.26 (m, 24H, -CH₂-), 2.06-2.11 (m, 4H, -CH₂-), 2.22-2.42 (m, 4H, -CH₂-), 2.62 (s, 6H), 7.21 (t, J = 8.9 Hz, 1H), 7.27-7.42 (m, 7H), 7.44-7.51 (m, 1H), 7.68-7.71 (m, 3H), 7.45-7.77 (m, 3H), 7.82-7.85 (m, 2H), 7.89-7.93 (m, 3H), 7.95-7.03 (m, 3H), 8.15 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.20 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 9.80 (s, 1H), 9.48 (s, 1H).

[0180] **실시예 31**

[0181] 실시예 31은 본 발명의 OLEDs를 제조하기 위한 일반적인 방법을 설명한다. OLEDs는 면저항이 20 Ω/□인 패턴화된 인듐-주석-산화물 (ITO) 글래스상에서 제조하였다. 상기 재료의 열진공증착은 연속해서 1x10⁻⁶ 토르의 진공하에 박막 증착 시스템 (MBraun three-glove box system integrated with an Edwards Auto 306 deposition system)에서 수행하였다. 양극화된 알루미늄 캡을 사용하여 소자를 캡슐화하고 이들의 성능을 Photoresearch PR-650을 사용하여 조사하였다. 전류-전압 특성은 Keithley 2400 sourcemeter를 사용하여 연구하였다. 착화합물 1 내지 6 및 14를 사용한 OLEDs는 다음과 같은 구조를 갖는다: ITO (인듐 주석 산화물)/NPB (4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐, 40 nm)/CBP (4,4'-N,N'-디카바졸비페닐): 착화합물 1 내지 6 및 14, X %, 30 nm)/BCP (바토큐프린, 15 nm)/Alq₃ (트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm).



[0182]

실시예 32

[0183]

[0184] 실시예 32는 방출재로서 착화합물 1 내지 6 및 14를 사용하여 실시예 31에서 언급한 방법으로 제작된 OLED 소자의 소자 성능을 설명한다.

소자	착화합물	농도 · 회적 (X) / %	B _{최대} / cdm ⁻²	CIE	η _{최대} / cdA ⁻¹	η _{최대} / luW ⁻¹	EQE _{최대} / %
A	1	2	39632	0.39,0.57	13.2	6.9	3.7
B	2	5	30048	0.38,0.59	15.7	8.2	5.0
C	3	2	52728	0.37,0.59	16.3	7.0	4.8
D	4	4	50848	0.40,0.58	28.6	12.9	9.3
E	5	4	30024	0.41,0.56	8.0	3.6	2.4
F	6	2	26296	0.37,0.61	21.6	8.5	6.5
G	14	8	29016	0.44, 0.54	13.9	5.5	4.2

[0185]

실시예 33

[0186]

[0187] 실시예 33은 본 발명의 OLEDs를 제조하기 위한 일반적인 방법을 설명한다. OLEDs는 면저항이 20 Ω/□인 패턴화된 인듐-주석-산화물 (ITO) 글래스상에서 제조하였다. 상기 재료의 열진공증착은 연속해서 1x10⁻⁶ 토르의 진공하에 박막 증착 시스템 (MBraun three-glove box system integrated with an Edwards Auto 306 deposition system)에서 수행하였다. 양극화된 알루미늄 캡을 사용하여 소자를 캡슐화하고 이들의 성능을 Photoresarch PR-650을 사용하여 조사하였다. 전류-전압 특성은 Keithley 2400 sourcemeter를 사용하여 연구하였다. 착화합물 13을 사용한 OLEDs는 다음과 같은 구조를 갖는다: ITO (인듐 주석 산화물)/NPB (4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐, 40 nm)/CBP (4,4'-N,N'-디카바졸비페닐): 착화합물 13, 3.5 %, 20 nm)/BCP (바토큐프린, 40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm) (소자 H). 제21도는 소자 H의 J-V-B 곡선을 나타낸다. 임계전압은 1 cd/m²에 대해 <54 V이다. 소자 H는 14 V에서 8270 cd/m²의 최대휘도를 나타낸다.

실시예 34

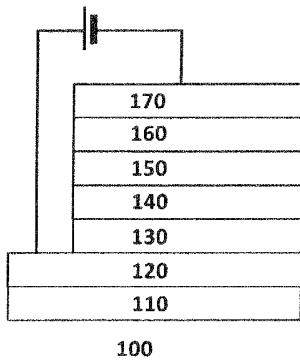
[0188]

[0189] 실시예 34는 본 발명의 WOLED (소자 I)를 제조하기 위한 일반적인 방법을 설명한다. WOLED는 면저항이 20 Ω/□인 패턴화된 인듐-주석-산화물 (ITO) 글래스상에서 제조하였다. 상기 재료의 열진공증착은 연속해서 1x10⁻⁶

토르의 진공하에 박막 증착 시스템 (MBraun three-glove box system integrated with an Edwards Auto 306 deposition system)에서 수행하였다. 양극화된 알루미늄 캡을 사용하여 소자를 캡슐화하고 이들의 성능을 Photoresearch PR-650을 사용하여 조사하였다. 전류-전압 특성은 Keithley 2400 sourcemeter를 사용하여 연구하였다. 착화합물 12를 사용한 WOLEDs는 다음과 같은 구조를 갖는다: ITO (인듐 주석 산화물)/NPB (4,4'-비스 [N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐, 40 nm)/CBP (4,4'-N,N'-디카바졸비페닐): 착화합물 12, 4.2 %, 20 nm)/NPB (20 nm)/9,10-비스-(2-나프틸)-안트렌 (DNA, 1 nm)/BCP (바토큐프린, 40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm) (소자 I). 제24도는 소자 I의 J-V-B 곡선을 나타낸다. 임계전압은 1 c/m²에 대해 <5 V이다. 소자 H는 13 V에서 7996 cd/m²의 최대휘도와 (0.32, 0.31)의 CIE를 나타낸다.

도면1

도면1



도면2

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 1 (2%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

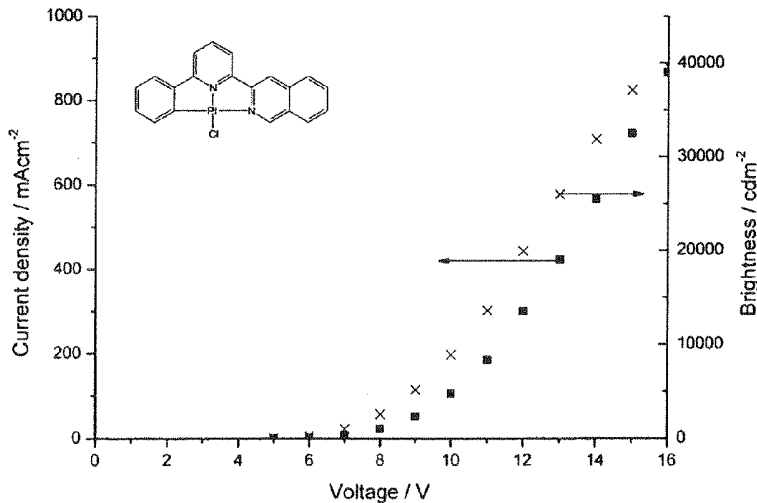


Figure 10

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 1 (2%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

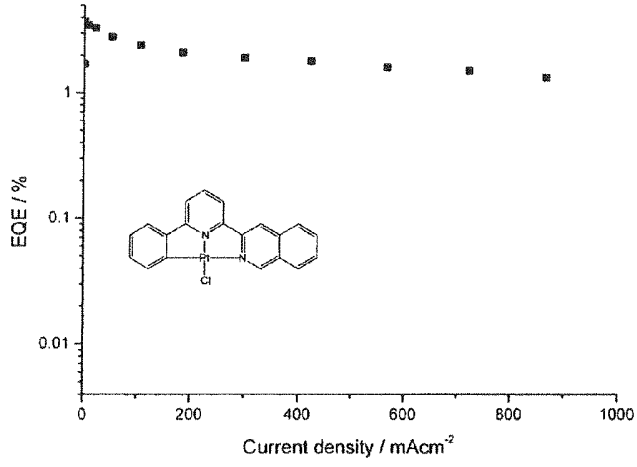


Figure 11

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 1 (2%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

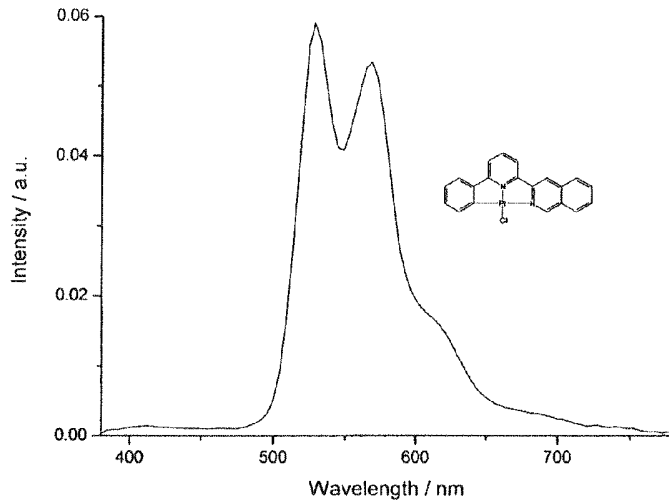


FIG 5

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 2 (5%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

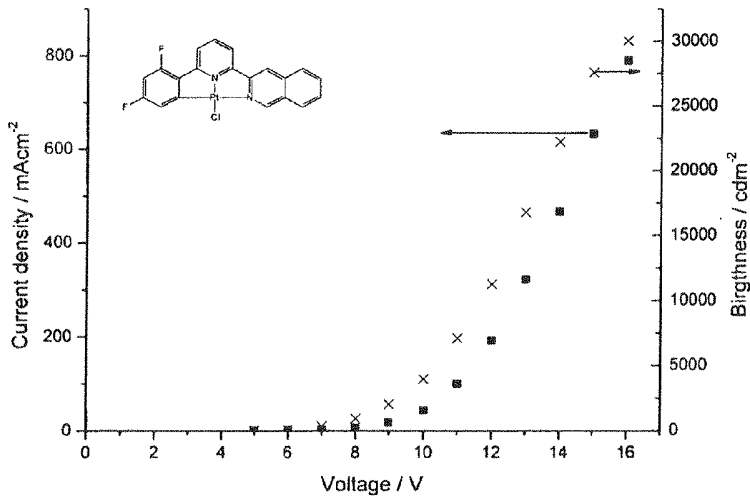


FIG 6

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 2 (5%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

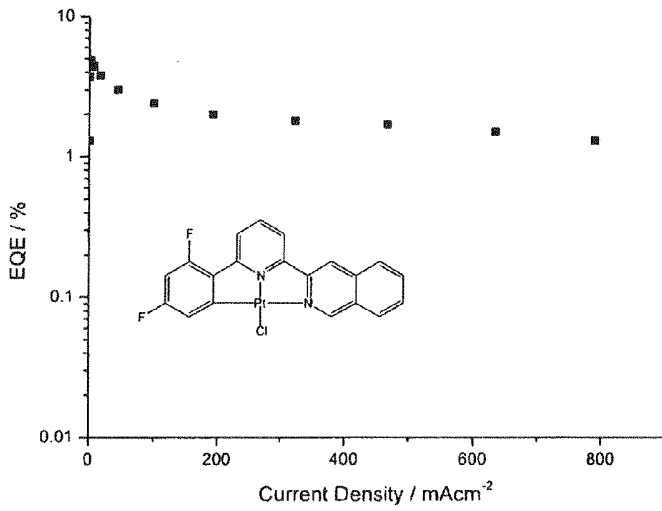


Figure 7

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 2 (5%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

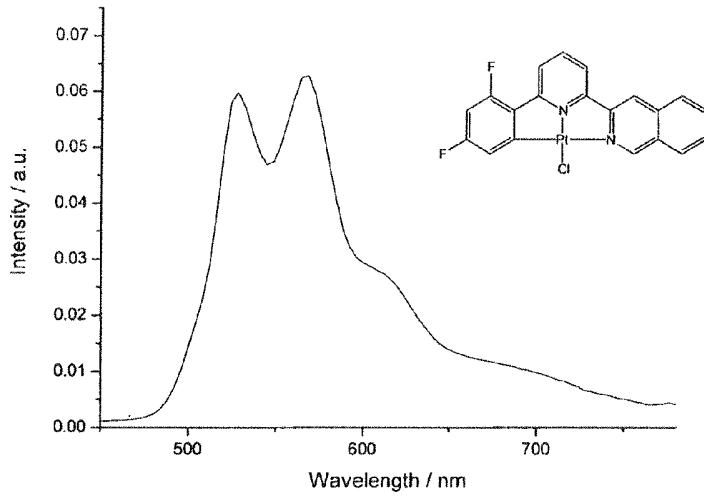
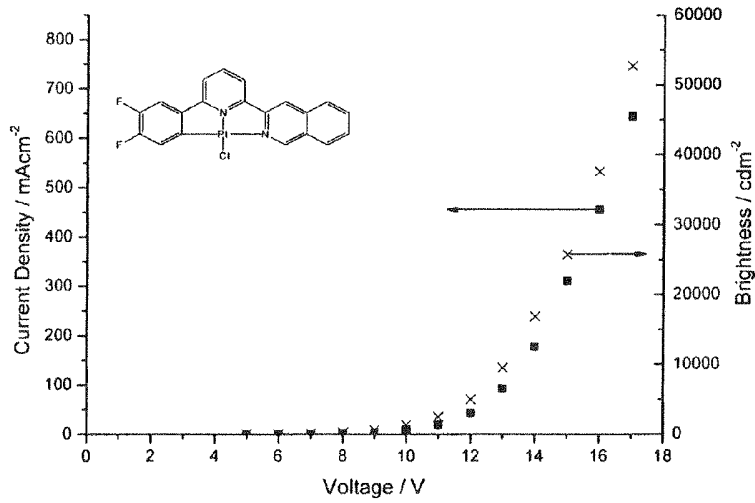


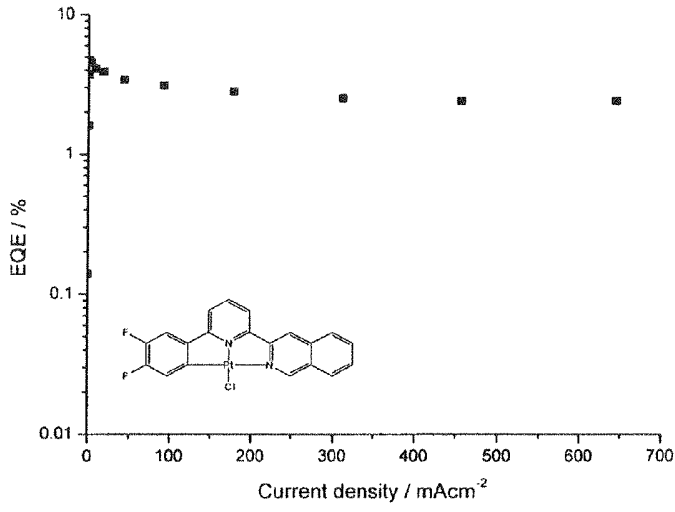
Figure 8

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 3 (2%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



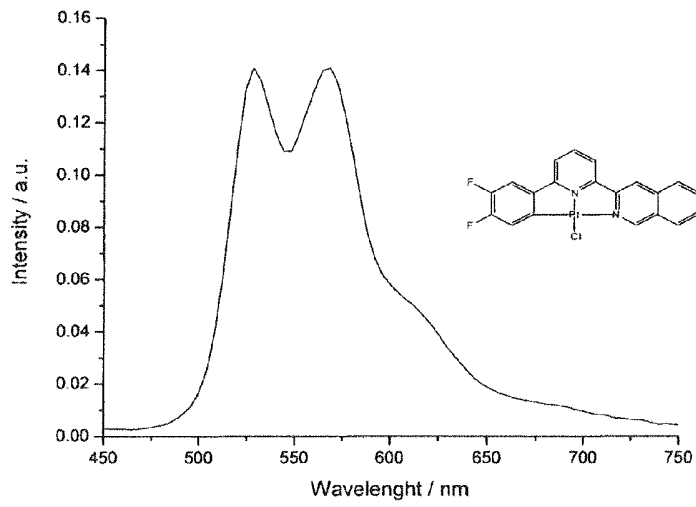
도 9

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 3 (2%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



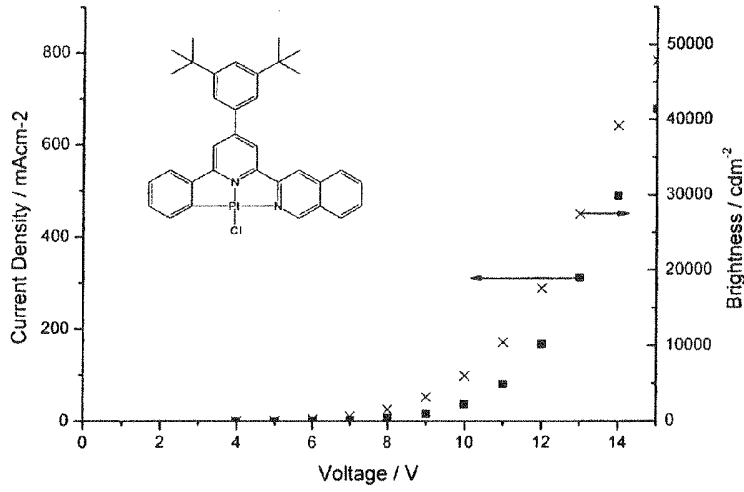
도 10

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 3 (2%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



예11

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 4 (4%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



예12

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 4 (4%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

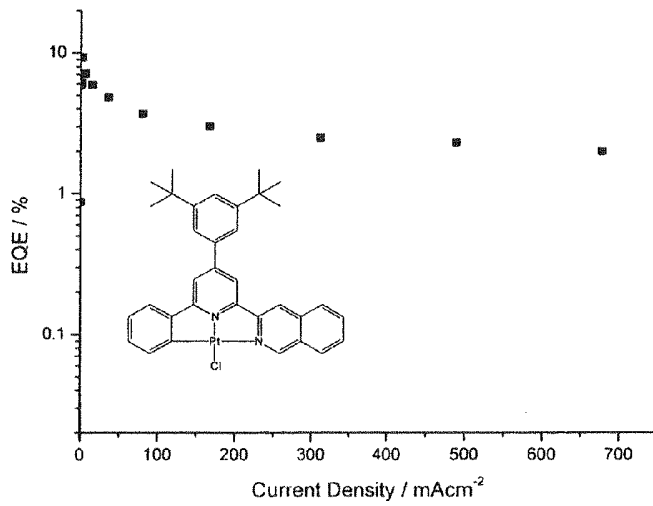


FIG 13

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 4 (4%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

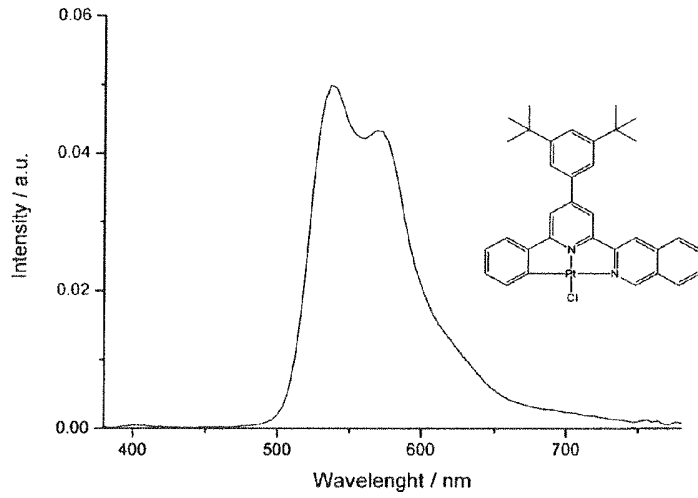
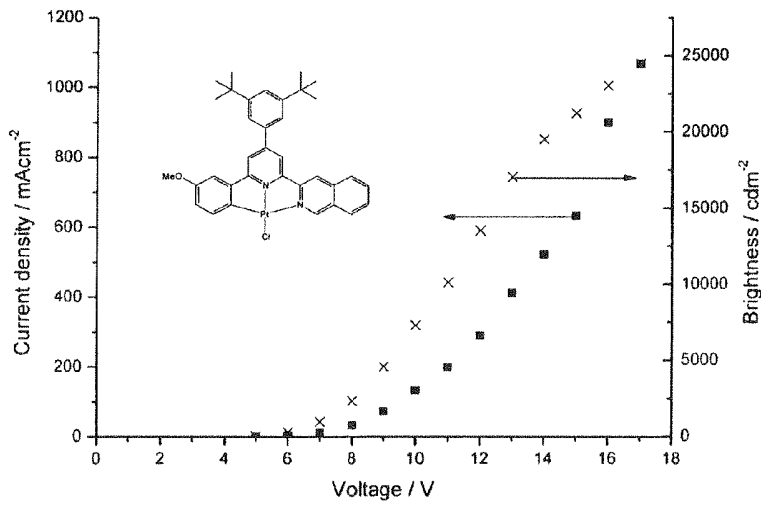


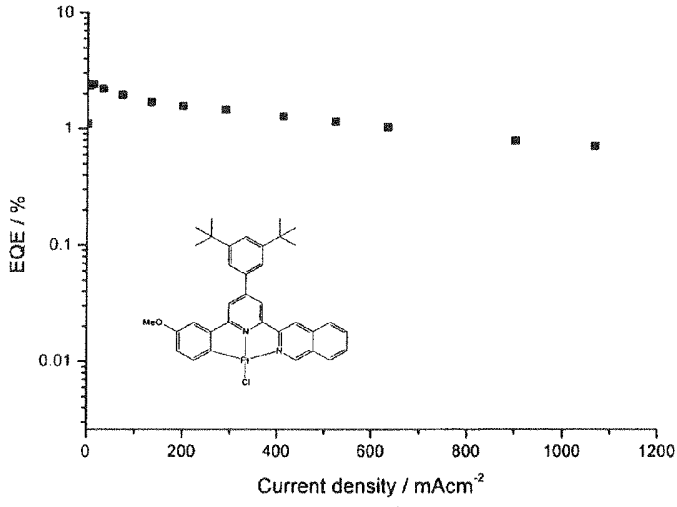
FIG 14

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 5 (4%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



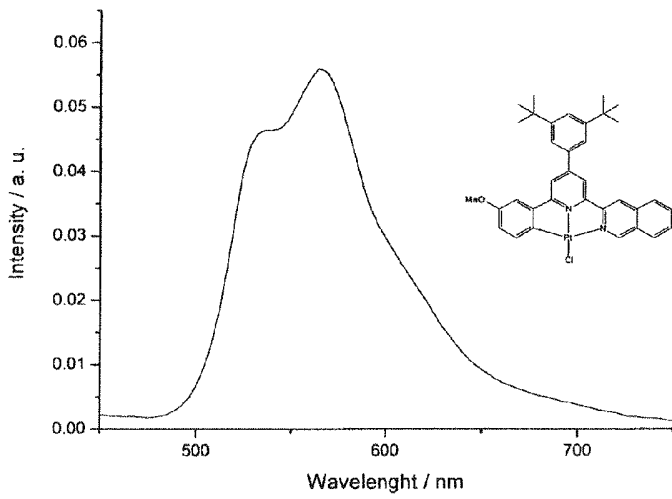
도 15

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 5 (4%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



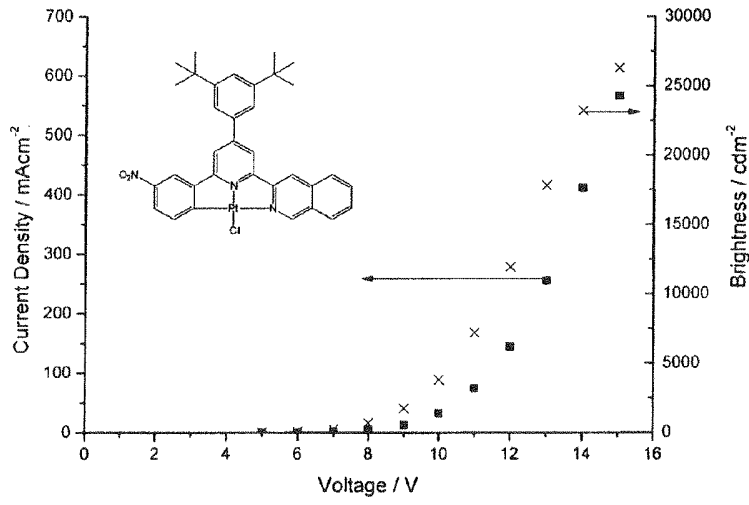
도 16

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 5 (4%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



도면17

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 6 (2%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



도면18

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 6 (2%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

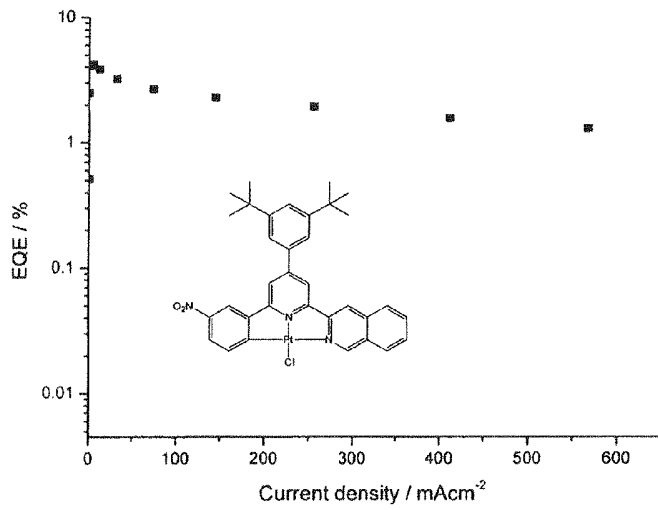


FIG 19

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 6 (2%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

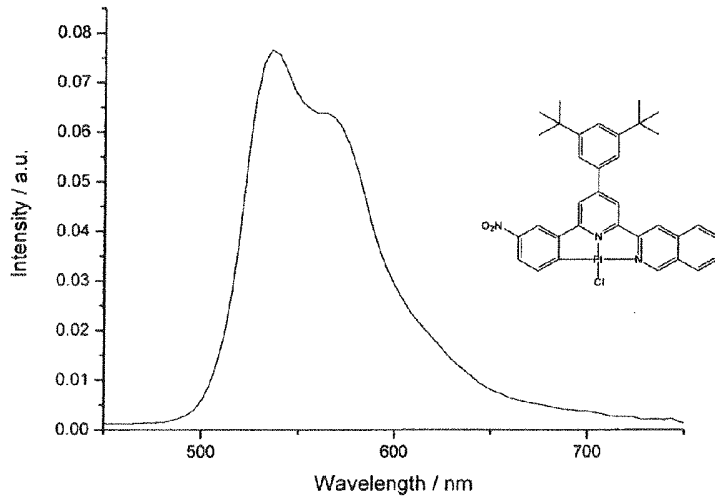
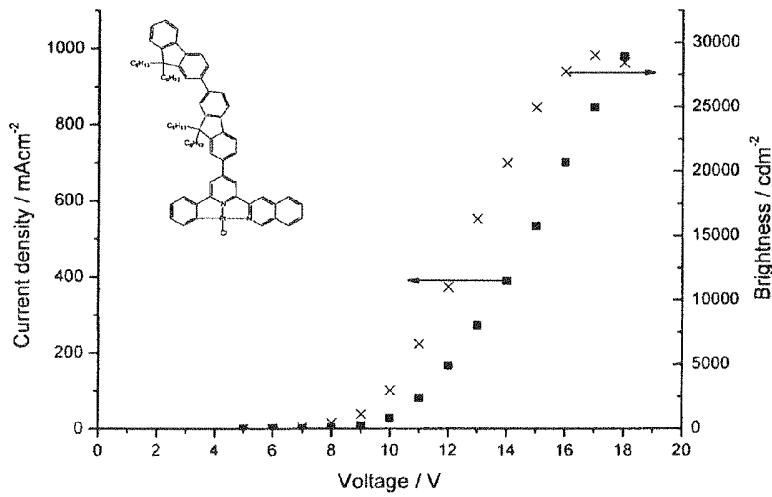


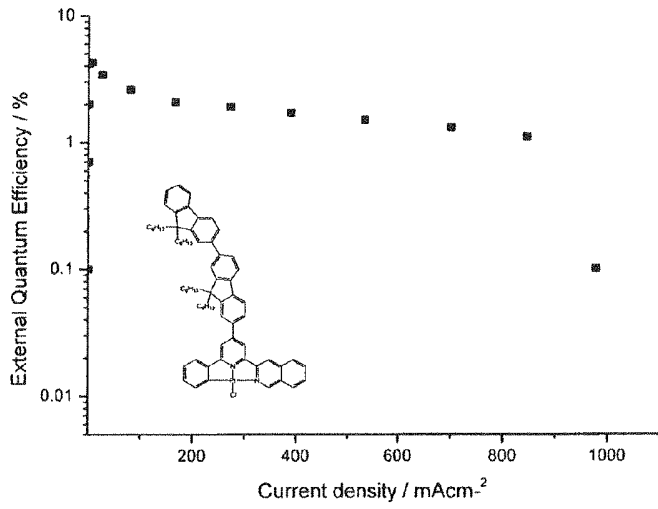
FIG 20

ITO / NPB (40nm) / CBP : complex 14 (8%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



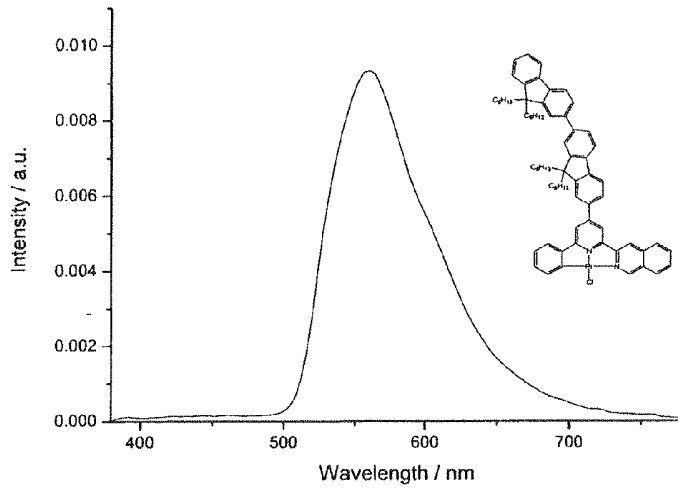
실시예 21

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 14 (8%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



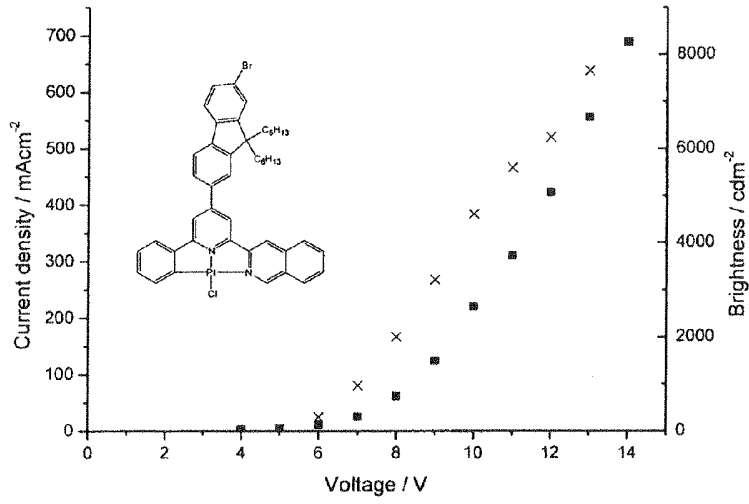
실시예 22

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 14 (8%, 30nm) / BCP (15nm) / Alq (30nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



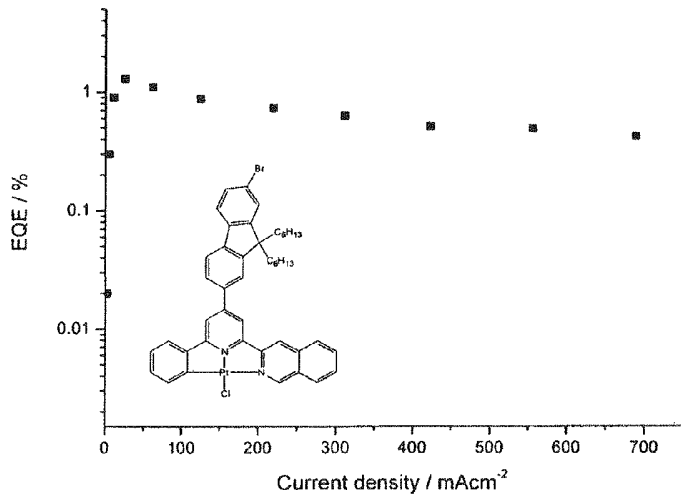
도면 23

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 13 (3.5%, 20nm) / BCP (40nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



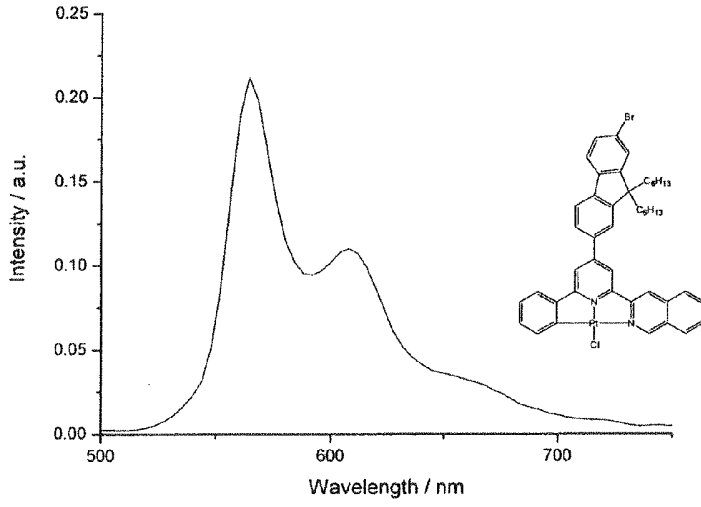
도면 24

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 13 (3.5%, 20nm) / BCP (40nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



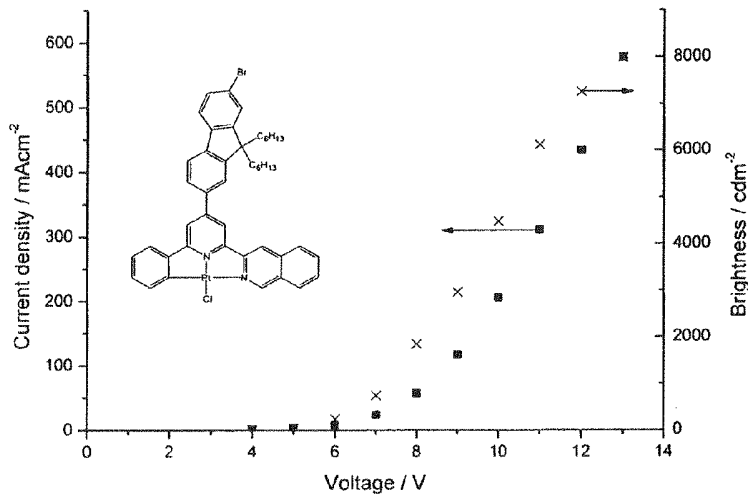
도면 25

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 13 (3.5%, 20nm) / BCP (40nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



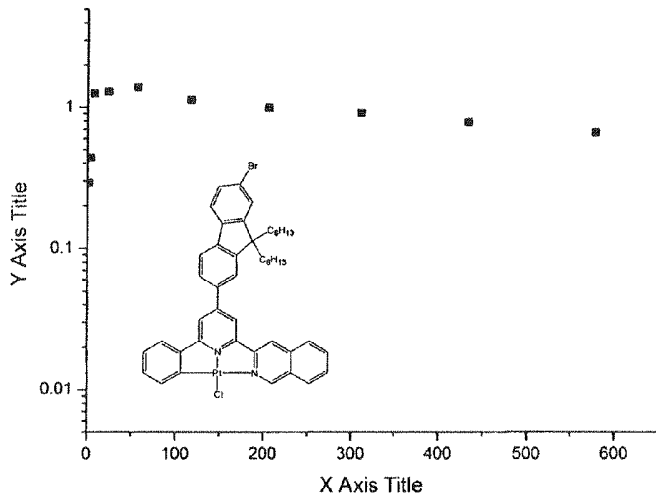
도면 26

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 13 (4%, 20nm) / NPB (2nm) / DNA (1nm) / BCP (40nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



도면 27

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 13 (4%, 20nm) / NPB (2nm) / DNA (1nm) / BCP (40nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)



도면 28

ITO / NPB (40nm) / CBP : Complex 13 (4%, 20nm) / NPB (2nm) / DNA (1nm) / BCP (40nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)

