



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월27일

(11) 등록번호 10-1398664

(24) 등록일자 2014년05월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 1/12 (2006.01) HO1L 51/50 (2006.01)
HO1L 51/54 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7000927
- (22) 출원일자(국제) 2010년07월14일
심사청구일자 2012년01월19일
- (85) 번역문제출일자 2012년01월12일
- (65) 공개번호 10-2012-0032525
- (43) 공개일자 2012년04월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2010/001052
- (87) 국제공개번호 WO 2011/006353
국제공개일자 2011년01월20일
- (30) 우선권주장
61/225,333 2009년07월14일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
WO2008087031 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
더 유니버시티 오브 홍콩
중국 홍콩 특별자치구 포크폴람 로드
- (72) 발명자
얌 웡와 비비안
중국 홍콩 산 완 드라이브 파인 그로브 23 블럭 6
플랫 씨
아우 카만 보니카
중국 홍콩 사이 완 호 사이 완 호 스트리트 23 푸
안 코트 플랫 비 11/에프
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
리앤복특허법인

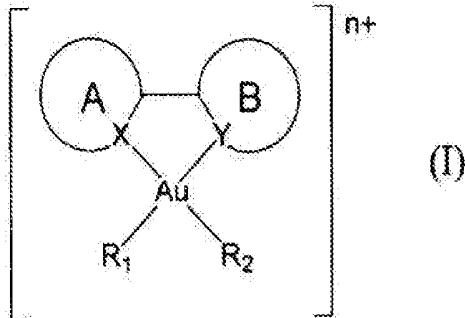
전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 유기 발광소자용 두자리 리간드를 포함하는 발광 금(III) 화합물 및 그의 제조

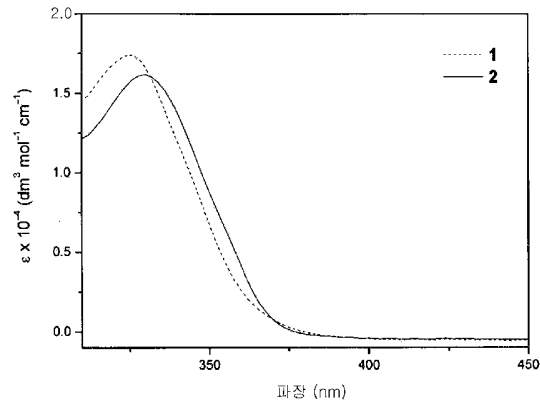
(57) 요약

본 발명의 구현예들은 적어도 하나의 강한 σ -공여기를 갖는 두자리 리간드를 포함하는 발광 금(III) 화합물, 이러한 화합물의 제조방법 및 이러한 화합물의 유기 발광 소자에의 사용에 관한 것이다. 상기 금(III) 화합물은 하기 화학 구조를 갖는다:



여기서: X는 질소 원자이고; Y는 탄소 또는 질소 원자로부터 선택되고; A-B는 치환 또는 비치환된 고리금속화 리간드 (Y=C인 경우) 또는 디이미н 리간드 (Y=N인 경우)이고; A 및 B는 고리 구조 유도체이고; R₁ 및 R₂는 금 원자에 부착된 선택적으로 치환된 탄소 공여체 리간드이고, R₁ 및 R₂는 -CH₃, -CH₂SiMe₃, 메시틸, 펜타플루오로페닐, -CH₂C(O)R', -CH(R)SO₂CH(R)-, -C₆H₄N=NC₆H₅이 아니고, 단, R₁ 및 R₂는 선택적으로 두자리 리간드내에 결합될 수 있고; n은 0보다 크거나 같다.

특허도 - 도2



(72) 발명자

찬 메이위

중국 홍콩 샤탄 뉴 타운 플라자 페이즈 III 그레빌
리아 코트 블럭 4 플랫 씨 18/에프

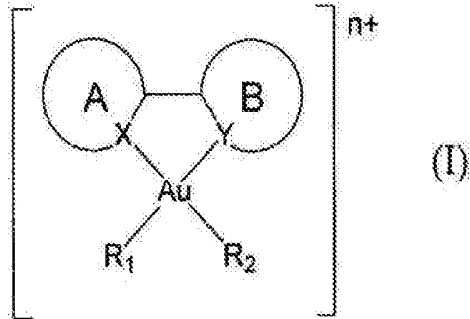
왕 만충 케이쓰

중국 홍콩 뉴 테리토리스 충 관 오 메트로 시티 페
이즈 원 블럭 4 플랫 쥐 42/에프

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학 구조를 갖는 발광 금(III) 화합물:



상기 식에서:

X는 질소이고 Y는 탄소 또는 질소이며;

A-B는 치환 또는 비치환된 고리금속화 리간드 (Y = C인 경우) 또는 디이민 리간드 (Y = N인 경우)이며;

A 및 B는 고리 구조 유도체이며;

상기 고리금속화 리간드, A-B는 2-페닐피리딘류, 페닐이소퀴놀린류, 페닐피라졸류, 또는 이들의 유도체를 포함하며,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소 공여체 리간드이며, 여기서, R₁ 및 R₂는 독립적으로 알킬, 치환된 알킬, 아릴알킬, 및 치환된 아릴알킬이며;

n은 0보다 크거나 같다.

청구항 2

제1항에 있어서, R₁ 및 R₂는 두자리 리간드로서 결합되는 발광 금(III) 화합물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고리 A는 5- 또는 6-원 헤테로아렌 또는 헤테로사이클이고, 상기 고리 B는 5- 또는 6-원 아렌 또는 제2 헤테로아렌 또는 헤테로사이클인 발광 금(III) 화합물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 아렌 또는 헤테로아렌들은 독립적으로 벤젠, 피리딘, 티오펜, 푸란, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 이소퀴놀린, 피롤, 피라진, 피리다진, 피리미딘, 벤즈이미다졸, 벤조푸란, 벤조티아졸, 인돌, 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 트리아졸, 테트라졸, 피란, 티아피란, 옥사디아졸, 트리아진, 테트라진, 카바졸, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 플루오렌 또는 이들의 유도체이고, 고리 A 및 B는 비치환되거나 또는 상기 고리 A 및 B 중의 하나 또는 둘이 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시클로알킬, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴 또는 헤테로시클릭기를 포함하는 적어도 하나의 치환체를 갖는 발광 금(III) 화합물.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 고리 A 및 B 중의 적어도 하나는 독립적으로 인접한 위치들을 가지며 상기 인접한 위치들은 결합하여 접합된(fused) 5- 내지 6-원 고리기를 형성하며, 상기 접합된 5- 내지 6-원 고리기는 시클로알킬, 시클로헥테로알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴이며, 상기 접합된 5- 내지 6-원 고리기는 비치환되거나, 또는 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시클로알킬, CN, CF₃, C(O)OR, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, 또는 할로 치환체로 치환되며, R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 또는 시클로알킬인 발광 금(III) 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 고리금속화 리간드, A-B는 적어도 하나의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시클로알킬, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴 또는 헤테로시클릭기로 치환되거나, 또는 상기 다이민 리간드, A-B는 2,2'-비피리딘류, 1,10-페난트롤린류 또는 이들의 유도체를 포함하며, 상기 다이민 리간드는 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시클로알킬, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴 또는 헤테로시클릭기로 치환되는 발광 금(III) 화합물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 고리 A 및 B 중의 적어도 하나의 두 개의 인접한 치환 위치들이 결합하여, 독립적으로, 접합된 5- 내지 6-원 고리기를 형성하며, 상기 접합된 5- 내지 6-원 고리기는 시클로알킬, 시클로헥테로알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴이며, 상기 접합된 5- 내지 6-원 고리기는 비치환되거나, 또는 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시클로알킬, OR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NR₂, NO₂, SR, SO₂, SOR, SO₃R, 또는 할로로 치환되며, R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 또는 시클로알킬인 발광 금(III) 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 발광 금(III) 화합물은 광발광 특성 및 전계발광 특성 중 적어도 하나를 갖는 발광 금(III) 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 발광 금(III) 화합물은 Au(2-페닐피리딘)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂, Au(2-(*p*-톨릴)피리딘)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂, Au(2,2'-비피리딘)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂, Au(2-(*p*-톨릴)피리딘)(C≡C-C₆H₄-C₄H₉-*p*)₂, Au(2-페닐피리딘)(C≡C-C₆H₄-C₂H₅-*p*)₂, Au(2-페닐피리딘)(C≡C-C₆H₄-CF₃-*p*)₂, Au(5-메틸-2-*p*-(메톡시페닐)피리딘)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂, Au(2-(*p*-(*tert*-부틸)페닐)피리딘)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂, Au(2-페닐피리딘)(C≡C-C₆H₄-NH₂-*p*)₂, Au(2-(*p*-톨릴)피리딘)(C≡C-C₆H₄-NH₂-*p*)₂, Au(2-페닐피리딘)(C≡C-C₆H₄-N(CH₃)₂-*p*)₂, Au(2-(*p*-톨릴)피리딘)(C≡C-C₆H₄-N(CH₃)₂-*p*)₂, Au(2-(*p*-메톡시페닐)피리딘)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂, Au(4-메틸-2-(*p*-메톡시페닐)피리딘)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂, Au(5-트리플루오로메틸-2-(*p*-메톡시페닐)피리딘)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂, Au(2-페닐피리딘)(C≡C-Si(CH₃)₃)₂, Au(2-*p*-톨릴)피리딘)(C≡C-Si(CH₃)₃)₂, Au(2-페닐피리딘)(C≡C-H)₂, Au(2-페닐피리딘)(톨란-2,2'-디아세틸리드), Au(1-페닐이소퀴놀린)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂, 또는 Au(1-(*p*-메톡시페닐)이소퀴놀린)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂인 발광 금(III) 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 발광 금(III) 화합물은 Au(7,8-벤조퀴놀린)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-*p*)₂인 발광 금(III) 화합물.

청구항 12

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제11항 중 어느 한 항의 발광 금(III) 화합물을 포함하는 층을 포함하고, 상기 층은 광을 방출하는 발광소자.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 발광소자는 캐소드층, 전자수송층, 상기 발광 금(III) 화합물을 포함하는 층, 캐리어제한층, 정공수송층, 및 애노드층을 포함하는 층 구조를 갖는 발광소자.

청구항 14

제1항에 따른 발광 금(III) 화합물의 제조방법으로서,

고리금속화 리간드 또는 다이민 리간드로 착화된 금(III) 디클로라이드를 제공하는 단계; 및

상기 착화된 금(III) 디클로라이드를 강한 σ -공여 리간드 전구체와 반응시키는 단계로서, 상기 제1항에 따른 상기 발광 금(III) 화합물이 형성되는 단계를 포함하고,

상기 강한 σ -공여 리간드 전구체는 알킬닐 금속, 아릴알킬닐 금속, 치환된 알킬닐 금속 또는 치환된 아릴알킬닐 금속을 포함하는 발광 금(III) 화합물의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 다이민 리간드가 2,2'-비피리딘이거나, 또는 상기 고리금속화 리간드가 2-페닐피리딘, 2-(*p*-톨릴)피리딘, 5-메틸-2-(*p*-메톡시페닐)피리딘, 2-(*p*-(*tert*-부틸)페닐)피리딘, 2-(*p*-메톡시페닐)피리딘, 4-메틸-2-(*p*-메톡시페닐)피리딘, 5-트리플루오로메틸-2-(*p*-메톡시페닐)피리딘, 1-페닐이소퀴놀린, 또는 1-(*p*-메톡시페닐)이소퀴놀린인 발광 금(III) 화합물의 제조방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

제14항에 있어서, 상기 치환된 아릴알킬닐 금속이 $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ -*p*, $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$ -*p*, $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$ -*p*, $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$ -*p*, $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ -*p*, $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -*p*, 또는 $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CLi}$ 을 포함하거나; 또는 상기 치환된 알킬닐 금속이 $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 를 포함하는 발광 금(III) 화합물의 제조방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 상기 반응단계는 용액 내에서 일어나는 발광 금(III) 화합물의 제조방법.

청구항 19

제14항에 있어서, 크로마토그래피, 승화, 결정화, 추출, 또는 이들의 조합에 의해 상기 발광 금(III) 화합물을 정제하는 단계를 추가로 포함하는 발광 금(III) 화합물의 제조방법.

청구항 20

제1항에 따른 발광 금(III) 화합물의 제조방법으로서,

보호된 발광 금(III) 화합물을 제공하는 단계로서, 여기서 A-B는 치환 또는 비치환된 고리금속화 리간드 ($Y = \text{C}$ 인 경우) 또는 다이민 리간드 ($Y = \text{N}$ 인 경우)이며, R_1 및 R_2 중의 적어도 하나는 독립적으로 치환체로 치환된 알킬닐이며 여기서 상기 치환체는 보호기로 작용하는 단계; 및

상기 보호된 발광 금(III) 화합물을 탈보호화제로 탈보호화시키는 단계로서, 상기 제1항에 따른 발광 금(III) 화합물이 형성되는 단계를 포함하는 발광 금(III) 화합물의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 고리금속화 리간드는 2-페닐피리딘인 발광 금(III) 화합물의 제조방법.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 보호된 발광 금(III) 화합물은 [Au(2-페닐피리딘)(C≡C-Si(CH₃)₃)₂]이며, 상기 탈보호화제는 테트라-*m*-부틸암모늄 플루오라이드 (TBAF)인 발광 금(III) 화합물의 제조방법.

명세서

기술분야

- [0001] 관련 출원의 상호 참조
- [0002] 본 출원은 그의 게시 내용이 인용에 의하여 본 명세서에 통합된, 2009년 7월 14일에 출원된, 미국 임시출원 일련번호 61/225,333의 이익을 청구한다.
- [0003] 본 발명의 구현예들은 두 개의 강한 σ-공여기를 갖는 두자리 리간드를 포함하는 새로운 부류의 금(III) 화합물 및 이러한 화합물의 합성에 관한 것이다. 이러한 화합물은 인광계(phosphorescence-based) 유기 발광소자(OLEDs)에서 발광재료로 사용될 수 있다.

배경기술

- [0004] 최근에, 유기 발광소자의 연구 및 개발에 많은 관심이 집중되었다. 이러한 연구 관심의 큰 증가는 상용 평판 디스플레이에의 OLED의 잠재력 있는 적용과 크게 관련된다. 저비용, 경량, 낮은 운전 전압, 고휘도, 견고성(robustness), 색 튜닝가능성(color tunability), 광시야각, 유연성 기판상에의 조립의 용이성 및 저에너지 소비의 잇점 때문에, OLED는 평판 디스플레이 기술의 매우 매력적인 후보로 고려된다.
- [0005] 전형적으로 OLED는 두 개의 전극 사이에 개재된 수 개의 반도체층을 포함한다. 캐소드는 진공 증발(vacuum evaporation)에 의해 증착된 저 일함수(low work function) 금속 합금으로 구성되며, 애노드는 인듐 주석 산화물(ITO)와 같은 투명 전도체이다. DC 전압의 인가시, ITO 전극에 의해 주입된 정공 및 금속 전극에 의해 주입된 전자가 재결합하여 엑시톤(exciton)을 형성한다. 이후의 엑시톤 이완(relaxation)은 전계발광(EL)의 생성을 가져온다.
- [0006] 높은 OLED 성능을 달성하기 위하여, 다중 유기 반도체층들이 포함되어 상기 두 개의 전극을 더 분리한다. 이러한 반도체층으로 사용되는 두 가지 주요 범주의 재료, 즉 진공 증착된 저분자 및 스핀 코팅된 고분자 재료가 있다. 두 가지 제조방법은 각각의 잇점을 갖는다.
- [0007] 진공 증착은 일반적으로 층 두께 및 균일성에 대한 더 나은 제어를 허용하며, 스핀 코팅은 일반적으로 낮은 제조비용을 갖는 덜 복잡한 제조를 제공한다 [Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 236 (1997)].
- [0008] 유기 고분자로부터의 전계발광이 1970년대에 최초로 보고되었다는 사실에도 불구하고[Kaneto, K.; Yoshino, K.; Koa, K.; Inuishi, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 18, 1023 (1974)], 발광 고분자 및 OLED가 많은 관심을 받은 것은 폴리(p-페닐렌비닐렌) (PPV)으로부터의 황록색의 전계발광에 대한 보고서 이후였다 [Burroughs, J. H.; Bradley, D. D. C; Brown, A. R.; Marks, N.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* 347, 539 (1990)]. 이후, 비슷한 연구가 PPV 유도체를 발광 고분자로 보고하였다 [Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* 58, 1982 (1991)]. 그 이후 수많은 새로운 전계발광 고분자가 개선된 특성을 위해 조사되었다.
- [0009] 유기 재료의 전계발광이 1965년에 액체 전해질에 침지된 안트라센 결정에서 발견되었다 [Helfrich, W.; Schneider, W. G. *Phys. Rev. Lett.* 14, 229 (1965)]. 고체 전극과 함께 안트라센의 박막을 사용함으로써 낮은 운전 전압이 달성될 수 있지만, 이러한 단일층 소자의 경우 매우 낮은 효율에 봉착하게 된다. 유기 저분자, 트리스-(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄 (Alq₃)으로부터의 고성능 녹색 전계발광이 1987년에 처음으로 보고되었다 [Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* 51, 913 (1987)]. 고효율 및 낮은 운전 전압을 갖는 이중층 OLED가 개시되었는데, 여기서 Alq₃가 발광층 및 전자 수송층으로 이용되었다. 상기 소자가 3중층 구조를 갖도록 하는 이후의 변형은 고효율과 함께 더 나은 성능을 제공한다.
- [0010] 인광계 OLED의 우수한 성능은 반도체 재료가 짧은 수명을 갖는 경우 발생한다. 짧은 수명은 단일항 (singlet) 및 삼중항 (triplet) 여기 상태 (excited state)를 혼합하고 스핀 궤도 (L-S) 결합을 이용함으로써 달성될 수 있다. 중금속 중심의 존재하에, 스핀 궤도 결합의 경향이 크게 향상될 수 있다. 따라서, OLED에의 중금속 착물의 사용은 일반적으로 순수 유기 재료의 사용에 비해 유리하다. 유기금속 화합물의 최저 에너지 여기 상태는

통상적으로 금속에서 리간드로의 전하 이동 (MLCT) 삼중항 상태이며, 이 삼중항 상태는 L-S 결합을 통해 여기된 단일항 상태와 혼합되어 높은 광발광 효율을 가져올 수 있다 [Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Pure Appl. Chem.* 71, 2095 (1999)]. 1998년에, Baldo 등은 백금(II) 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀 (PtOEP)을 염료로 사용함으로써 높은 양자 효율을 갖는 인광 전계발광 소자를 실증하였다 [Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikow, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* 395, 151 (1998); O'Brien, D. F.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* 74, 442 (1999)]. Alq₃의 발광층이 PtOEP로 도핑되어 있는 다층 소자는 650 nm에서 강한 발광을 나타내는데, 이는 PtOEP의 삼중항 엑시톤 때문이다.

[0011] 고리금속화 이리듐(III)은 고효율 OLED용으로 사용되는 또 다른 부류의 재료인데, 이 재료는 강한 인광을 나타내는 것으로 알려져 있다. Baldo 등은 *fac*-트리(2-페닐피리딘)이리듐(III) [Ir(ppy)₃]을 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐 (CBP) 호스트에 도판트로서 인광 발광 재료로서 사용하여 높은 양자 효율 OLED를 얻었음을 보고하였다 [Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* 75, 4 (1999)]. 또한, Ir(ppy)₃의 풍부한 광발광 특성을 고려하여, 2-페닐피리딘 유도체를 이리듐(III) 중심에 추가하여 OLED 적용을 위한 삼중항 에미터를 제조하는 것에 대한 관심이 증가하여 왔다. 삼중항 에미터의 또 다른 예는 하늘색(sky-blue) 착물 이리듐(III) 비스[2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'}]-피콜리네이트 [Ir(4,6-dFppy)₂(pic)]이며, 이것이 높은 삼중항 에너지 호스트에 도핑될 경우 용액에서는 약 60 %이고 고체 필름에서는 거의 100 %인 매우 높은 광발광 양자 수율을 나타낸다 [Rausch, A. F.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* 48, 1928 (2009); Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P. I.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* 79, 2082 (2001); Kawamura, Y.; Goushi, K.; Brooks, J.; Brown, J. J.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* 86, 071 104 (2005)]. OLED의 제조를 위해 2-페닐피리딘 및 그 유도체를 이리듐(III) 시스템에 광범위하게 사용함에도 불구하고, 이러한 리간드와 함께 다른 금속 중심을 포함하는 형광체(phosphor)를 사용하는 것은 본질적으로 미탐험 및 미개발 상태로 남아 있다.

[0012] 발광 효율을 향상시키는 것에 더하여, 발광 색상을 변화시키는 능력이 바람직하다. 색 분산(color variance)에 대한 대부분의 접근은 색 튜닝을 위한 상이한 발광 특성의 사용을 포함한다. 단일 발광재료를 도판트로 사용하여 하나 이상의 발광 색상을 생성하는 예는 드물다. 최근 연구는 인광 재료를 사용하거나, 바이어스 방향을 변화시키거나, 또는 도판트 농도를 변화시킴으로써 단일 발광 도판트로부터 상이한 발광 색상들이 생성될 수 있음을 보여 주었다. Welter 등은 반도체 고분자 PPV 및 인광 루테튬 폴리피리딘 도판트로 이루어진 간단한 OLED의 제조를 보고한다 [Welter, S.; Krüner, K.; Hofstraat, J. W.; De Cola, D. *Nature*, 421, 54 (2003)]. 순방향 바이어스에서는, 인광 루테튬 폴리피리딘 도판트의 여기 상태에서부터 적색 발광이 발광되었지만, PPV의 최저 여기된 단일항 상태가 점유된 역방향 바이어스에서는 상기 OLED가 녹색 발광을 발광한다. Adamovich 등은 일련의 인광 백금(H) [2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'}]β-디케톤을 OLED에 단일 발광 도판트로 사용하는 것을 보고한다 [Adamovich, V.; Brooks, J.; Tamayo, A.; Alexander, A. M.; Djurovich, P. R.; D'Andrade, B. W.; Adachi, C.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *New J. Chem.* 26, 1171 (2002)]. 그러한 OLED에서 모노머 중으로부터의 청색 발광 및 응집체(aggregate)로부터의 오렌지색 발광이 관찰되는데, 이 경우 오렌지색 발광의 상대 강도는 도핑 수준이 증가함에 따라 증가한다. 결과적으로, 전계발광 색상은 모노머 및 응집체 밴드와 동일한 강도를 갖는 도판트 농도를 변화시킴으로써 튜닝될 수 있다. 두 경우에, OLED에서 전계발광 색상의 변화는 동일한 발광재료를 사용하되 외부 자극 또는 제조 조건을 변화시킴으로써 달성될 수 있다.

[0013] 전계인광 재료(electrophosphorescent materials), 특히 중금속 중심을 갖는 금속 착물에 대한 관심이 증가되고 있지만, 대부분의 노력은 이리듐(III), 백금(II) 및 루테튬(II)의 사용에 집중되었다. 다른 금속 중심은 거의 관심을 끌지 못했다. 풍부한 발광 특성을 나타내는 것으로 알려진 등전자(isoelectronic) 백금(II) 화합물들과는 달리, 발광 금(III) 착물의 매우 적은 예가 보고되었으며, 이는 아마도 금(III) 금속 중심에 대해 관찰된 저에너지 d-d 리간드장 (LF) 상태의 존재 및 친전자성 때문이다. 금(III) 착물의 발광을 향상시키는 한가지 방법은 Yam 등에 의해 실온에서 조차 흥미있는 광발광 특성을 나타내는 것으로 밝혀진 안정한 금(III) 아릴 화합물에 대해 처음으로 실증된 것과 같이, 강한 σ-공여 리간드의 도입에 의한다 [Yam, V. W. W.; Choi, S. W. K.; Lai, T. F.; Lee, W. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1001 (1993)]. 또 다른 흥미있는 공여체 리간드는 알킬닐기이다. 금(I) 알킬닐의 발광 특성이 광범위하게 연구되었지만, 금(III) 알킬닐의 화학은 6-벤질-2,2'-비피리딘의 알킬닐금(III) 화합물의 합성에 관한 간단한 보고[Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Pinna, M. V.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2823 (1999)]를 제외하고는 본질적으로

무시되었는데, 상기 화합물의 발광 거동은 미탐험 상태로 남아있다. Yam 등은 다양한 매질에서 실온 및 저온에서 풍부한 발광 거동을 나타내는 모든 화합물과 함께 다양한 강한 σ -공여 알킬닐 리간드를 사용하는 일련의 비스-고리금속화 알킬닐금(III) 화합물의 합성을 게시한다 [Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C; Hung, L.-L.; Zhu, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 3107 (2005); Wong, K. M.-C; Zhu, X.; Hung, L.-L.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W.; Kwok, H. S. *Chem. Commun.* 2906 (2005); Wong, K. M.-C; Hung, L.-L.; Lam, W. H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 4350 (2007)]. 또한, 이러한 발광 금(III) 화합물을 OLED에 인광 도판트 재료로 사용하는 것은 약 5.5 %의 높은 외부 양자 효율을 갖는 강한 전계발광을 생성한다. 이러한 발광 금(III) 화합물은 금(III) 금속 중심에 배위된 하나의 세자리(tridentate) 리간드 및 적어도 하나의 강한 σ -공여기를 포함한다.

발명의 내용

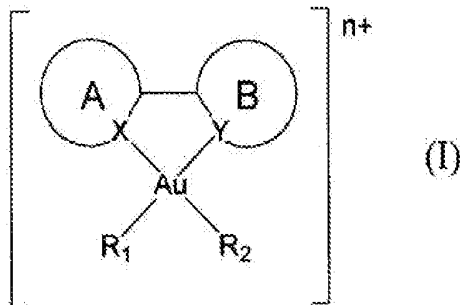
해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 구현예들은 신규한 발광 금(III) 화합물에 관한 것이다. 본 발명의 다른 구현예들은 상기 신규한 발광 금(III) 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 다른 구현예들은 상기 신규한 발광 금(III) 화합물로부터의 발광소자에 관한 것이다 .

[0015] 신규한 발광 금(III) 화합물은 금(III) 금속 중심에 배위된 하나의 두자리 리간드 및 적어도 하나의 강한 σ -공여기를 포함하는 배위 화합물이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 신규한 발광 금(III) 화합물은 하기 화학 구조를 갖는다:



- [0017]
- [0018] 상기 식에서:
- [0019] X는 질소 원자이고;
- [0020] Y는 탄소 또는 질소 원자로부터 선택되고;
- [0021] A-B는 치환 또는 비치환된 고리금속화 리간드 (Y = C인 경우) 또는 디이민 리간드 (Y = N인 경우)이고;
- [0022] A 및 B는 고리 구조 유도체이고;
- [0023] R₁ 및 R₂는 선택적으로 치환된 탄소 공여체 리간드이고, 단, R₁ 및 R₂는 -CH₃, -CH₂SiMe₃, 메시틸, 펜타플루오로페닐, -CH₂C(O)CH₃, -CH(COPh)SO₂(COPh)CH-, -CH(CN)SO₂(CN)CH-, -C₆H₄N=NC₆H₅가 아니며, 및 R₁ 및 R₂는 서로 연결되거나 분리될 수 있고;
- [0024] n은 0 또는 1 내지 3의 정수이다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 구현예들에 따른 발광 금(III) 화합물은 광여기(photo-excitation)시 삼중항 여기 상태를 통한 강한 광발광, 또는 DC 전압의 인가시 삼중항 엑시톤을 통한 강한 전계발광을 나타낸다. 본 발명의 구현예들에 따른 많은 화합물들은 충분히 열적으로 안정적이며 휘발성이어서 승화 또는 진공 증착에 의해 박막을 형성할 수 있다. 택일적으로, 상기 화합물들은 스핀 코팅 또는 잉크젯 프린팅 또는 다른 알려진 제조방법에 의해 박막 침착용 호스트 매트릭스에 도포될 수 있다. 상기 화합물들은 OLED의 제조에 인광 에미터 또는 도판트로 사용되어 전계발광을 생성할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 구현예에 따른 OLED에서, 상기 발광 금(III) 화합물은 발광층에 포함된다. 본 발명의 발광 금(III) 화합물을 포함하는 OLED의 구조는 캐소드층, 전자 수송층, 발광층으로서의 발광 금(III) 화합물, 캐리어 제한층, 정공 수송층 및 에노드를 구비하는 층 구조를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 EL 소자의 개략적인 도면이다.
 도 2는 298 K에서 디클로로메탄 중의 화합물 1 및 2의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다.
 도 3은 298 K에서 디클로로메탄 중의 화합물 1 및 2의 발광 스펙트럼을 나타내며, 여기서 발광 파장에 대하여 계기 수정은 적용되지 않았다.
 도 4는 비도핑된 PVK:부틸-PBD 및 화합물 2로 도핑된 PVK:부틸-PBD 박막의 고상 발광 스펙트럼을 나타낸다.
 도 5는 실시예 4의 소자에 대한 EL 스펙트럼을 나타내며, 여기서 화합물 1의 농도 증가 (2 %에서 10 %까지)에 대한 스펙트럼선은 484 및 518 nm에서 흡수의 감소를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

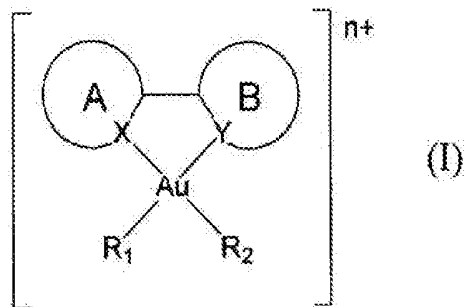
[0028] 본 발명의 구현예들은 하나의 두자리 리간드 및 적어도 하나의 강한 σ -공여기를 갖는 신규한 부류의 발광 금(III) 화합물들에 관한 것이다. 본 발명의 다른 구현예들은 이러한 발광 금(III) 화합물의 합성에 관한 것이다. 상기 신규한 화합물은:

[0029] +3 산화 상태 및 4개의 배위 사이트를 갖는 적어도 하나의 금 금속 중심;

[0030] 상기 금 금속 중심의 두 개의 배위 사이트에 배위하는 한 개 내지 두 개의 방향족 또는 헤테로시클릭 고리(들)을 갖는 하나의 두자리 리간드; 및

[0031] 상기 금 금속 중심의 두 개의 배위 사이트에 배위하는 두 개의 한자리(monodentate) 리간드 또는 하나의 제2 두자리 리간드를 포함하고, 적어도 하나의 리간드는 강한 σ -공여 리간드이며 상기 화합물은 중성이거나, 또는 양으로 대전된다.

[0032] 상기 화합물들 일반식 (I)에 보여진 화학 구조를 갖는다:



- [0033]
- [0034] 상기 식에서:
- [0035] (a) X는 질소 원자이고;
- [0036] (b) Y는 탄소 또는 질소 원자로부터 선택되고;
- [0037] (c) A-B는 치환 또는 비치환된 고리금속화 리간드 (Y = C인 경우) 또는 다이민 리간드 (Y = N인 경우)이고;
- [0038] (d) A 및 B는 고리 구조 유도체이고;
- [0039] (e) R₁ 및 R₂는 상기 금 원자에 부착된 선택적으로 치환된 탄소 공여체 리간드이고, 단, R₁ 및 R₂는 -CH₃, -CH₂SiMe₃, 메시틸, 펜타플루오로페닐, -CH₂C(O)CH₃, -CH(COPh)SO₂(COPh)CH-, -CH(CN)SO₂(CN)CH-, -C₆H₄N=NC₆H₅가 아니며, R₁ 및 R₂는 서로 연결되거나 분리될 수 있고;
- [0040] (f) n은 0 또는 1 내지 3의 정수, 바람직하게는 1이다.

- [0041] 고리 A 및 B는 고리 구조 유도체이고 상기 고리 구조는 독립적으로 당해 기술분야에서 알려진 5- 또는 6-원 아렌, 헤테로아렌 또는 헤테로사이클로부터 선택된다. 고리 A가 헤테로아렌 또는 헤테로사이클인 경우, 고리 A는 질소 함유 5- 또는 6-원 헤테로아렌 또는 헤테로사이클일 수 있다. 상기 아렌 또는 헤테로아렌은 벤젠, 피리딘, 티오펜, 푸란, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 이소퀴놀린, 피롤, 피라진, 피리다진, 피리미딘, 벤즈이미다졸, 벤조푸란, 벤조티아졸, 인돌, 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 트리아졸, 테트라졸, 피란, 티아피란, 옥사디아졸, 트리아진, 테트라진, 카바졸, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 플루오렌 및 이들의 유도체일 수 있다.
- [0042] 고리 A 및 B는 비치환될 수 있거나, 또는 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시클로알킬, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴 또는 헤테로시클릭기로 치환될 수 있으며, 추가적으로, 또는 택일적으로, 고리 A 및 B의 임의의 두 인접한 치환 위치는 함께, 독립적으로, 접합된 5- 내지 6-원 고리기를 형성하고, 상기 고리기는 시클로알킬, 시클로헤테로알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴이고, 상기 접합된 5- 내지 6-원 고리기는 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시클로알킬, CN, CF₃, C(O)OR, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, 또는 할로로 치환될 수 있고; 각각의 R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 및 시클로알킬이다.
- [0043] 상기 고리금속화 리간드, A-B (Y = C인 경우), 및 상기 다이민 리간드, A-B (Y = N인 경우)는, 당해 기술분야에서 알려진 것들로부터 선택된다. 예를 들어, 고리금속화 리간드는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 2-페닐피리딘류, 페닐이소퀴놀린류, 페닐피라졸류, 7,8-벤조퀴놀린류 및 이들의 유도체일 수 있고, 다이민 리간드는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 2,2'-비피리딘류, 1,10-페난트롤린류 및 이들의 유도체일 수 있다. 상기 고리금속화 및 다이민 리간드는 비치환될 수 있거나, 또는 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시클로알킬, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴 또는 헤테로시클릭기로 치환될 수 있으며, 추가적으로, 또는 택일적으로, 상기 금(III)을 묶는 (ligating) 원자를 포함하지 않는 인접한 치환 위치들 중 하나 이상의 쌍은 결합하여, 독립적으로, 접합된 5- 내지 6-원 고리기를 형성할 수 있고, 상기 고리기는 시클로알킬, 시클로헤테로알킬, 아릴, 또는 헤테로아릴이고, 선택적으로, 상기 접합된 5- 내지 6-원 고리기는 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 시클로알킬, OR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NR₂, NO₂, SR, SO₂, SOR, SO₃R, 및 할로로 치환될 수 있으며, R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 및 시클로알킬이다.
- [0044] R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, R₁ 및 R₂는 독립적으로 치환 또는 비치환된 알키닐, 또는 치환 또는 비치환된 아릴알키닐이다. 보다 바람직하게는, R₁ 및 R₂는 독립적으로 비치환된 알키닐이거나, 또는 R 또는 Si(R)₃로 치환된 알키닐이고, R은 위에서 정의된 것과 같다. 또는 택일적으로, R₁ 및 R₂는 독립적으로 비치환되거나, 또는 치환된 아릴알키닐이고, 바람직하게는 비치환되거나, 또는 치환된 페닐알키닐이다.
- [0045] 용어 "할로" 또는 "할로젠"은 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 나타낸다.
- [0046] 용어 "알킬"은 직쇄형 또는 분지형 사슬 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸 등을 포함하는, 1 내지 18 또는 그 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 12, 보다 바람직하게는 1 내지 8, 및 가장 바람직하게는 1 내지 4의 탄소 원자를 포함한다. 또한, 상기 알킬기는 비치환되거나, 또는, 이에 한정되는 것은 아니지만, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 시클릭-아미노를 포함하는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있으며, R은 위에서 정의된 것과 같다.
- [0047] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알케닐"은 2 내지 18 또는 그 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 12, 보다 바람직하게는 2 내지 8, 및 가장 바람직하게는 2 내지 4의 탄소 원자의 직쇄형 및 분지형 사슬 알켄 라디칼을 포함한다. 상기 알케닐기는 비치환되거나, 또는, 이에 한정되는 것은 아니지만, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 시클릭-아미노를 포함하는, 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있으며, R은 위에서 정의된 것과 같다.
- [0048] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알키닐"은 2 내지 18 또는 그 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 12, 보다 바람직하게는 2 내지 8, 및 가장 바람직하게는 2 내지 4의 탄소 원자의 직쇄형 및 분지형 사슬 알킨 라디칼을

포함한다. 상기 알킬기는 비치환되거나, 또는, 이에 한정되는 것은 아니지만, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, Si(R)₃, 할로 및 시클릭-아미노를 포함하는, 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있으며, R은 위에서 정의된 것과 같다.

[0049] 본 명세서에서 사용되는 용어 "아릴알킬"은 방향족기를 치환체로 갖는 알킬기를 포함한다. 상기 아릴알킬기는 비치환되거나, 또는, 이에 한정되는 것은 아니지만, R, 할로-치환된 R 바람직하게는 CF₃, OR, NH₂, NHR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 시클릭-아미노를 포함하는, 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있으며, R은 위에서 정의된 것과 같다.

[0050] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알킬아릴"은 알킬기를 치환체로 갖는 아릴기를 포함한다. 상기 알킬아릴기는 비치환되거나, 또는, 이에 한정되는 것은 아니지만, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 시클릭-아미노를 포함하는, 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있으며, R은 위에서 정의된 것과 같다.

[0051] 본 명세서에서 사용되는 용어 "시클로알킬"은 시클릭알킬기를 포함한다. 시클로알킬기는 3 내지 7 또는 그 이상의 탄소 원자를 포함하고 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 포함할 수 있다. 시클로알킬기는 비치환되거나, 또는, 이에 한정되는 것은 아니지만, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 시클릭-아미노를 포함하는, 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있으며, R은 위에서 정의된 것과 같다.

[0052] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알콕시"는 1 내지 18 또는 그 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 12, 보다 바람직하게는 1 내지 8, 및 가장 바람직하게는 1 내지 4의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 알콕시기를 포함하고, 비치환되거나, 또는, 이에 한정되는 것은 아니지만, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 시클릭-아미노를 포함하는, 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있으며, R은 위에서 정의된 것과 같다.

[0053] 아릴은 단독으로 또는 결합하여 한 개, 두 개 또는 세 개의 고리를 포함하는 탄소고리의 방향족 시스템을 포함하고, 각각의 고리는 펜던트 방식으로 서로 부착되거나 접합될 수 있으며, 5- 또는 6-원 고리일 수 있다. 상기 아릴은 바람직하게는 페닐이다. 상기 아릴 고리는 비치환되거나, 또는, 이에 한정되는 것은 아니지만, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 시클릭-아미노를 포함하는, 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있으며, R은 위에서 정의된 것과 같다.

[0054] 헤테로아릴은 단독으로 또는 결합하여 한 개, 두 개, 세 개 또는 그 이상의 고리를 포함하는 헤테로시클릭 방향족 시스템을 포함하며, 각각의 고리는 펜던트 또는 접합 방식으로 결합될 수 있으며, 상기 시스템의 각 고리는 5- 또는 6-원 고리이다. 상기 헤테로원자는 S, O, N 또는 P일 수 있다.

[0055] 헤테로시클릭 및 헤테로사이클은 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 7-원 고리를 나타낸다. 상기 헤테로시클릭 고리는 방향족일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니지만, 피리딘, 티오펜, 푸란, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 이소퀴놀린, 피롤, 피라진, 피리다진, 피리미딘, 벤즈이미다졸, 벤조푸란, 벤조티아졸, 인돌, 나프탈렌, 트리아졸, 테트라졸, 피란, 티아피란, 옥사디아졸, 트리아진, 테트라진, 카바졸, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 인돌, 및 불소를 포함한다. 상기 헤테로시클릭 고리는 비방향족일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니지만, 피페라진, 피페리딘, 및 피롤리딘을 포함한다. 헤테로시클릭 고리는 비치환되거나 치환될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니지만, 알킬, 알콕시, 아릴을 포함할 수 있다. 상기 헤테로 원자는 S, O, N 또는 P일 수 있다.

[0056] 고리금속화 리간드는 당해 기술분야에서 잘 알려진 용어이며, 이에 한정되는 것은 아니지만, 2-페닐피리딘 (ppy), 2-(*p*-톨릴)피리딘 (ptpy), 4-(2-피리딜)벤즈알데하이드 (pba), 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘 (fppy), 4-피리딘-2-일 벤조산, 3-피리딘-2-일 벤조산, 2-메틸-6-페닐피리딘, 3-메틸-2-페닐피리딘, 4-메틸-2-페닐피리딘, 5-메틸-2-페닐피리딘, 2-페닐피리딘-3-카르복실산, 2-페닐피리딘-4-카르복실산, 6-페닐피리딘-3-카르복실산, 2,3-디페닐피리딘, 2,4-디페닐피리딘, 2,5-디페닐피리딘, 페닐피라졸 (ppz), 3-메틸-1-페닐-1H-피라졸 (mppz), 7,8-벤조퀴놀린 (bzq), 2-페닐퀴놀린 (pq), 1-페닐이소퀴놀린 (piq), 2-페닐퀴놀린, 3-페닐이소퀴놀린, 3,4-디페닐이소퀴놀린 및 2-(벤즈이미다졸-2-일)퀴놀린 (biq)을 포함한다.

[0057] 디이민 리간드는 당해 기술분야에서 잘 알려진 용어이며, 이에 한정되는 것은 아니지만, 2,2'-비피리딘 (bpy), 4-클로로-2,2'-비피리딘 (4-Cl-bpy), 4-메틸-2,2'-비피리딘 (4-Me-bpy), 4-카르복시-2,2'-비피리딘, 4,4'-디메틸-2,2'-비피리딘 (4,4'-Me₂-bpy), 4,4'-디에틸-2,2'-비피리딘 (4,4'-Et₂-bpy), 4,4'-디-*tert*-부틸-2,2'-비피리딘 (4,4'-t-Bu₂-bpy), 4,4'-디페닐-2,2'-비피리딘 (4,4'-Ph₂-bpy), 4,4'-디헥실-2,2'-비피리딘, 4,4'-디옥틸-2,2'-비피리딘, 4,4'-디카르복시-2,2'-비피리딘, 4,4'-*H*/스(메톡시카르보닐)-2,2'-비피리딘, 4,4'-*H*/스(에톡시카르보닐)-2,2'-비피리딘, 5,5'-*H*/스(에톡시카르보닐)-2,2'-비피리딘, 5,5'-디카르복시-2,2'-비피리딘, 5-카르복시-2,2'-비피리딘, 5-메틸-2,2'-비피리딘, 6-브로모-2,2'-비피리딘, 5-클로로-2,2'-비피리딘, 1,10-페난트롤린 (phen), 4-클로로-1,10-페난트롤린 (4-Cl-phen), 4-메틸-1,10-페난트롤린 (4-Me-phen), 5-클로로-1,10-페난트롤린 (5-Cl-phen), 5-브로모-1,10-페난트롤린 (5-Br-phen), 5-페닐-1,10-페난트롤린 (5-Ph-phen), 5-니트로-1,10-페난트롤린 (5-NO₂-phen), 5-아미노-1,10-페난트롤린 (5-NH₂-phen), 5-메틸-1,10-페난트롤린 (5-Me₂-phen), 4,7-디메틸-1,10-페난트롤린 (4,7-Me₂-phen), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (4,7-Ph₂-phen), 4,7-*H*/스(4-브로모페닐)-1,10-페난트롤린, 4,7-*H*/스(비페닐)-1,10-페난트롤린, 5,6-디메틸-1,10-페난트롤린 (5,6-Ph₂-phen), 3,4,7,8-테트라메틸-1,10-페난트롤린 (3,4,7,8-Me₄-phen), 3-브로모-1,10-페난트롤린 (3-Br-phen), 3,8-디브로모-1,10-페난트롤린 (3,8-Br₂-phen), 5,6-디브로모-1,10-페난트롤린 (5,6-Br₂-phen), 2,9-디클로로-1,10-페난트롤린 (2,9-Cl₂-phen), 2,9-디메틸-1,10-페난트롤린 (2,9-Me₂-phen), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (2,9-Me₂-4,7-Ph₂-phen), 5-카르복시-1,10-페난트롤린, 5-이소티오시아나토-1,10-페난트롤린, 디피리도[3,2-*a*:2',3'-*c*]페나진 (dppz) 및 벤조[*i*]디피리도[3,2-*a*:2',3'-*c*]페나진 (dppn), 2-(2-티에닐)피리딘 및 3-(2-티에닐)피리딘을 포함한다.

- [0058] 벤젠은 치환 또는 비치환된 벤젠을 포함한다.
- [0059] 피리딘은 치환 또는 비치환된 피리딘을 포함한다.
- [0060] 티오펜은 치환 또는 비치환된 티오펜을 포함한다.
- [0061] 푸란은 치환 또는 비치환된 푸란을 포함한다.
- [0062] 피라졸은 치환 또는 비치환된 피라졸을 포함한다.
- [0063] 이미다졸은 치환 또는 비치환된 이미다졸을 포함한다.
- [0064] 옥사졸은 치환 또는 비치환된 옥사졸을 포함한다.
- [0065] 이소옥사졸은 치환 또는 비치환된 이소옥사졸을 포함한다.
- [0066] 티아졸은 치환 또는 비치환된 티아졸을 포함한다.
- [0067] 이소티아졸은 치환 또는 비치환된 이소티아졸을 포함한다.
- [0068] 이소퀴놀린은 치환 또는 비치환된 이소퀴놀린을 포함한다.
- [0069] 피롤은 치환 또는 비치환된 피롤을 포함한다.
- [0070] 피라진은 치환 또는 비치환된 피라진을 포함한다.
- [0071] 피리다진은 치환 또는 비치환된 피리다진을 포함한다.
- [0072] 피리미딘은 치환 또는 비치환된 피리미딘을 포함한다.
- [0073] 벤즈이미다졸은 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸을 포함한다.
- [0074] 벤조푸란은 치환 또는 비치환된 벤조푸란을 포함한다.
- [0075] 벤조티아졸은 치환 또는 비치환된 벤조티아졸을 포함한다.
- [0076] 인돌은 치환 또는 비치환된 인돌을 포함한다.
- [0077] 나프탈렌은 치환 또는 비치환된 나프탈렌을 포함한다.
- [0078] 안트라센은 치환 또는 비치환된 안트라센을 포함한다.

- [0079] 피렌은 치환 또는 비치환된 피렌을 포함한다.
- [0080] 트리아졸은 치환 또는 비치환된 트리아졸을 포함한다.
- [0081] 테트라졸은 치환 또는 비치환된 테트라졸을 포함한다.
- [0082] 피란은 치환 또는 비치환된 피란을 포함한다.
- [0083] 티아피란은 치환 또는 비치환된 티아피란을 포함한다.
- [0084] 옥사디아졸은 치환 또는 비치환된 옥사디아졸을 포함한다.
- [0085] 트리아진은 치환 또는 비치환된 트리아진을 포함한다.
- [0086] 테트라진은 치환 또는 비치환된 테트라진을 포함한다.
- [0087] 카바졸은 치환 또는 비치환된 카바졸을 포함한다.
- [0088] 디벤조티오펜은 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜을 포함한다.
- [0089] 디벤조푸란은 치환 또는 비치환된 디벤조푸란을 포함한다.
- [0090] 플루오렌은 치환 또는 비치환된 플루오렌을 포함한다.
- [0091] 피페라진은 치환 또는 비치환된 피페라진을 포함한다.
- [0092] 피페리딘은 치환 또는 비치환된 피페리딘을 포함한다.
- [0093] 피롤리딘은 치환 또는 비치환된 피롤리딘을 포함한다.
- [0094] 본 발명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 예시된다. 아래에 청구된 것과 같은 발명의 범위 및 정신을 벗어나지 않고 변화 및 변형이 이루어질 수 있다는 것이 이해될 것이다. 또한, 본 발명이 왜 작동하는지에 대한 다양한 이론들은 제한적인 것으로 의도되지 않는다는 것은 물론이다. 본 명세서에 기술된 화합물들은 언제나 그들의 모노머 구조에 의해 표시된다. 또한, 당해 기술분야에서 잘 알려져 있는 바와 같이, 상기 화합물들은 다이머, 트리머, 거대 올리고머 또는 덴드리머로 존재할 수 있다.
- [0095] 본 발명의 다른 구현예들에서 구조 (I)의 발광 금(III) 화합물들은 고순도로 제조된다. 상기 합성 방법은 고리 금속화 리간드 또는 디이민 리간드, 예를 들어, 각각 2-페닐피리딘 또는 2,2'-비피리딘으로 착화된(complexed) 금(III) 디클로라이드 또는 그의 등가물을 제공하는 단계를 포함한다. 상기 착화된 금(III) 디클로라이드는 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 잘 알려진 방법, 예를 들어 Constable 등의 *J. Organomet. Chem.* 363, 419 (1989) 및 Cinellu 등의, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1261 (2000)에 개시된 방법에 의해 제조될 수 있으며, 상기 문헌들은 인용에 의하여 본 명세서에 통합된다. 상기 금(III) 착물은, 상기 금속이 알칼리 금속, 즉 리튬인 경우의 하기 스킴(Scheme) 1-4의 조사로 알 수 있는 바와 같이, 이후에 강한 σ -공여 리간드 전구체, 예를 들어 알칼릴 알킬닐 금속, 아릴알킬닐 금속, 치환된 알킬닐 금속, 또는 치환된 아릴알킬닐 금속과 반응하며, 이 반응은 상기 착화된 금(III) 디클로라이드의 클로라이드들 중 적어도 하나의 전위(displacement)를 포함하며, 이 전위는 구조 (I)의 신규한 발광 금(III) 화합물을 형성한다. 상기 방법은 원하는 σ -공여 리간드에 따라 변할 수 있지만, 일반적으로 상기 반응은 용액에서 수행된다. 상기 반응은 일반적으로 상온 미만에서 수행되며 매우 낮은 온도, 예를 들어 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 즉 드라이 아이스-아세톤 배스의 온도에서 수행될 수 있다. 용매 및 온도의 구체적인 조건은, 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자가 알 수 있는 바와 같이, 원하는 금(III) 화합물의 구조에 따라 변할 수 있다. 정제는 크로마토그래피, 추출, 결정화, 승화 또는 이들의 조합을 포함하는, 임의의 방법 또는 방법들의 조합에 의해 수행될 수 있다.
- [0096] 상기 발광 금(III) 화합물은 본 발명의 구현예들에 따른 유기 발광 소자(OLED)를 형성하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 한쌍의 전극, 및 상기 전극들 사이에 발광층을 포함할 수 있다. 상기 유기 발광 소자는 상기 발광층과 애노드 사이에 정공 수송층을 더 포함할 수 있다. 상기 유기 발광 소자는 상기 발광층과 캐소드 사이에 전자 수송층을 더 포함할 수 있다. 캐리어제한층이 상기 발광층과 상기 정공 수송층 사이에 더 포함될 수 있다. 도 1에 보여진 바와 같이, 본 발명의 일 구현예로서 상기 유기 발광 소자는 하기를 포함한다: 유리기판; 애노드; 정공 수송층; 캐리어제한층; 발광층, 전자 수송층; 및 캐소드. 상기 발광 금(III) 화합물은 상기 발광층에 포함된다.
- [0097] 발광 소자는 디스플레이 또는 고상 조명기기에 사용될 수 있으며, 광발광 또는 전계발광 과정을 통해 작용하는

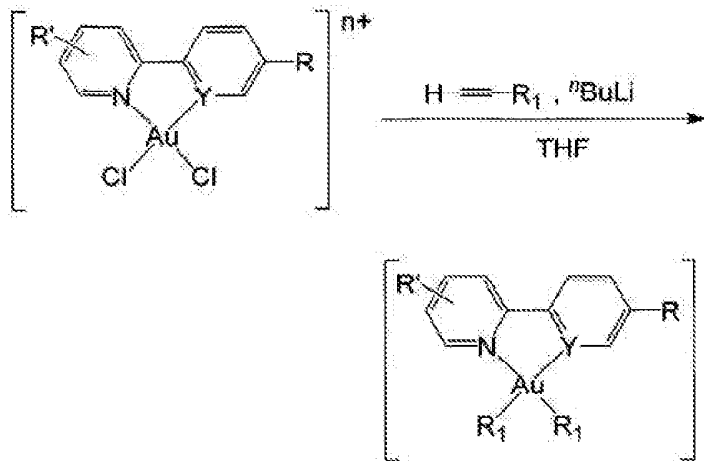
것들에 사용될 수 있다. 상기 신규한 금(III) 화합물은 상기 소자에서 주 발광 재료 또는 2차 발광 재료일 수 있다. 상기 신규한 금(III) 화합물은 5.5 % 이하 또는 그 이상의 양자 효율을 갖는 다층 OLED에 전계인광 도판트로 사용될 수 있다. 유리하게는, 상기 신규한 금(III) 화합물은 진공 증착 또는 액체 침착 기법에 의해 OLED에 침착될 수 있다.

[0098] 실시예 1

[0099] 합성 및 특성 확인

[0100] 하기 스킴 1에 예시된 것과 같은 하기 방법에 따라 화합물 1-17을 제조하였다. 스킴 2 및 3에 보여진 방법을 각각 사용하여 화합물 18 및 19를 제조하였으며, 스킴 4에 따라 화합물 20-22를 제조하였다. Constable 등의 *J. Organomet. Chem.* 363, 419 (1989) 및 Cinellu 등의 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1261 (2000)에 개시된 것과 같이, 전구체 화합물, 즉 $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_2]$ 및 $[\text{Au}(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ 을 제조하였으며, 상기 문헌들은 인용에 의하여 본 명세서에 통합된다. 화합물 18을 제외하고 각각의 전구체 화합물과 다양한 알킬닐화제의 반응에 의해 화합물 1-22를 제조하였다. 스킴 2에 보여진 바와 같이, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 가 Si에 대한 강한 친핵체인 플루오라이드 이온과 같은 탈보호화제와의 반응에 의해 제거 또는 "탈보호"될 수 있는 보호기로 작용하는 화합물 16으로부터, 화합물 18을 제조하였다. 스킴 2에 표시된 바와 같이, 플루오라이드 이온은 테트라부틸암모늄 플루오라이드, 또는 택일적으로 용액으로 상업적으로 입수 가능한 다른 플루오라이드 이온 소스에 의해 제공된다. 예를 들어, 화합물 1을 제조하기 위하여, *n*-부틸리튬 (0.90 ml, 1.44 mmol, 헥산 중 1.6 M)을 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 질소 분위기하에서 테트라하이드로푸란 (20 ml) 중의 4-메톡시페닐아세틸렌 (159 mg, 1.20 mmol) 용액에 적가하였다. 결과적인 혼합물을 5 분 동안 교반하고 테트라하이드로푸란 (50 ml) 중의 $[\text{Au}(\text{ppy})\text{Cl}_2]$ (ppy = 2-페닐피리딘) (127 mg, 0.30 mmol) 현탁액으로 옮겼다. 상기 반응 혼합물을 실온에서 3 시간 동안 교반하였다. 디클로로메탄을 용리액(eluent)으로 사용하는 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 미정제(crude) 생성물을 정제하였다. 상기 화합물들의 디클로로메탄 용액 속으로 디에틸 에테르를 천천히 확산시켜 연한 노란색 결정을 얻었다.

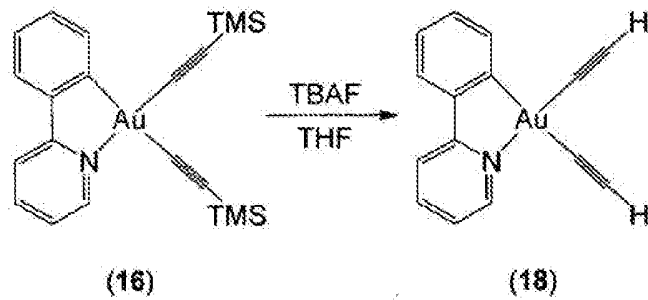
[0101] 스킴 1



	R	R'	Y	n	R ₁
(1)	H	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -OCH ₃ -p
(2)	CH ₃	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -OCH ₃ -p
(3)	H	H	N	1	C≡C-C ₆ H ₄ -OCH ₃ -p
(4)	CH ₃	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉ -p
(5)	H	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -C ₂ H ₅ -p
(6)	H	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -CF ₃ -p
(7)	OCH ₃	5-CH ₃	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -OCH ₃ -p
(8)	^t Bu	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -OCH ₃ -p
(9)	H	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -NH ₂ -p
(10)	CH ₃	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -NH ₂ -p
(11)	H	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -p
(12)	CH ₃	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -p
(13)	OCH ₃	H	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -OCH ₃ -p
(14)	OCH ₃	4-CH ₃	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -OCH ₃ -p
(15)	OCH	5-CF ₃	C	0	C≡C-C ₆ H ₄ -OCH ₃ -p
(16)	H	H	C	0	C≡C-Si(CH ₃) ₃
(17)	CH ₃	H	C	0	C≡C-Si(CH ₃) ₃

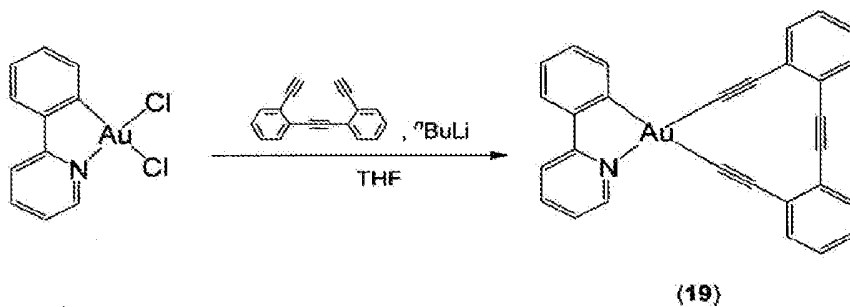
[0102]

[0103] 스킴 2



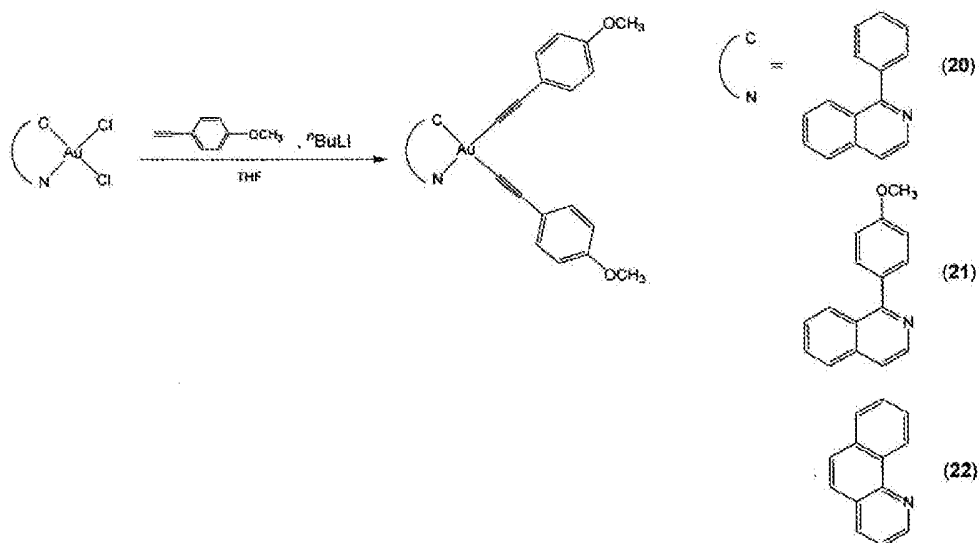
[0104]

[0105] 스킴 3



[0106]

[0107] 스킴 4



[0108]

[0109] 화합물 1-22의 특성적 분광특성은 하기와 같다:

[0110] 화합물 1 [Au(ppy)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-p)₂] (ppy = 2-페닐피리딘) 수율: 33 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, Me₄Si 대비): δ 3.82 (s, 6H, -OCH₃), 6.85 (m, 4H, 페닐), 7.39 (m, 1H, ppy), 7.41 (m, 2H), 7.50-7.56 (m, 4H, 페닐), 7.67 (d, 5.7 Hz, 1H, ppy), 7.90 (d, 6.0 Hz, 1H, ppy), 8.06 (t, 6.5 Hz, 1H, ppy), 8.30 (d, 7.5 Hz, 1H, ppy), 9.71 (d, 4.8 Hz, 1H, ppy); 포지티브 FAB-MS: m/z 614 [M]⁺; IR (KBr): 2120 cm⁻¹, 2167 cm⁻¹; C₂₉H₂₂NO₂Au (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 56.78 (56.94), H 3.61 (3.87), N 2.28 (2.32).

[0111] 화합물 2 [Au(ptpy)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-p)₂] (ptpy = 2-(p-톨릴)피리딘) 수율: 60 %. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, Me₄Si 대비): δ 2.41 (s, 3H, -CH₃), 3.82 (s, 6H, -OCH₃), 6.85 (m, 4H, 페닐), 7.14 (d, 7.9 Hz, 1H, ptpy), 7.36 (t, 7.2 Hz, 1H, ptpy), 7.57-7.37 (m, 5H, ptpy 및 페닐), 7.83 (d, 8.0 Hz, 1H, ptpy), 7.99 (t, 7.5 Hz, 1H, ptpy), 8.11 (s, 1H, ptpy), 9.66 (d, 5.7 Hz, 1H, ptpy); 포지티브 FAB-MS: m/z 532 [M]⁺; IR (KBr): 2130 cm⁻¹, 2163 cm⁻¹; C₃₀H₂₄NO₂Au · ½CH₃OH (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 56.93 (56.90), H 4.07 (3.87), N 2.18 (2.31).

[0112] 화합물 3 [Au(bpy)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-p)₂]PF₆ (bpy = 2,2'-비피리딘) 수율: 15 %. ¹H NMR (400 MHz, 아세톤-d₆, 298 K, Me₄Si 대비): δ 3.73 (s, 6H, -OCH₃), 6.72 (d, 6.8 Hz, 4H, 페닐), 8.68 (d, 4.0 Hz, 2H, bpy), 7.14 (d, 6.8 Hz, 4H, 페닐), 7.43 (t, 4.8 Hz, 2H, bpy), 7.94 (t, 7.8 Hz, 2H, bpy), 8.47 (d, 8.0 Hz, 2H, bpy).

[0113] 화합물 4 [Au(ptpy)(C≡C-C₆H₄-C₄H₉-p)₂] (ptpy = 2-(p-톨릴)피리딘) 수율: 39 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 0.94 (m, 6H, -CH₃), 1.38 (m, 4H, -CH₂-), 1.59 (m, 4H, -CH₂-), 2.38 (s, 3H, -CH₃), 2.61 (m, 4H, -CH₂-), 7.15 (m, 5H, ptpy 및 페닐), 7.36 (m, 1H, ptpy), 7.43 (dd, 8.1 Hz 및 4.7 Hz, 4H, 페닐), 7.58 (d, 8.1 Hz, 1H, ptpy), 7.85 (d, 8.1 Hz, 1H, ptpy), 7.99 (m, 2H, ptpy), 9.57 (dd, 1.1 및 4.7 Hz, 1H, ptpy); 포지티브 FAB-MS: m/z 522 [M-C≡CC₆H₄-C₄H₉]⁺; IR (KBr): 2113 cm⁻¹, 2167 cm⁻¹; C₃₆H₃₆NAu (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 63.62 (63.80), H 5.34 (5.56), N 2.06 (2.29).

[0114] 화합물 5 [Au(ppy)(C≡C-C₆H₄-C₂H₅-p)₂] (ppy = 2-페닐피리딘) 수율: 28 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, Me₄Si 대비): δ 1.24 (s, 6H, -CH₃), 2.65 (m, 4H, -CH₂-), 7.14 (m, 4H, 페닐), 7.38 (m, 3H, ppy), 7.51

(m, 4H, 페닐), 7.66 (d, 7.0 Hz, 1H, ppy), 7.89 (m, 1H, ppy), 8.04 (s, 1H, ppy), 8.27 (d, 7.0 Hz, 1H, ppy), 9.67 (s, 1H, ppy); 포지티브 FAB-MS: m/z 609 [M]⁺; IR (KBr): 2136 cm⁻¹, 2163 cm⁻¹; C₃₁H₂₆NAu · ½C₅H₁₂ (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 62.32 (62.31), H 5.00 (4.60), N 2.17 (2.52).

[0115] 화합물 6 [Au(ppy)(C≡C-C₆H₄-CF₃-p)₂] (ppy = 2-페닐피리딘) 수율: 28 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 7.40 (m, 2H, ppy), 7.48 (m, 1H, ppy), 7.57 (m, 4H, 페닐), 7.65 (m, 4H, 페닐), 7.66 (m, 1H, ppy), 7.94 (d, 8.1 Hz, 1H, ppy), 8.09 (dt, 1.3 및 7.3 Hz, 1H, ppy), 8.17 (dd, 1.3 및 7.3 Hz, ppy); 포지티브 FAB-MS: m/z 689 [M]⁺; IR (KBr): 2136 cm⁻¹, 2166 cm⁻¹; C₂₉H₁₆NF₆Au (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 50.52 (50.35), H 2.34 (2.36), N 2.03 (2.08).

[0116] 화합물 7 [Au(mpmpy)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-p)₂] (mpmpy = 5-메틸-2-(p-메톡시페닐)피리딘) 수율: 30 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 2.40 (s, 3H, -CH₃), 3.80 (s, 6H, -OCH₃), 3.85 (s, 3H, -OCH₃), 6.85 (m, 5H, mpmpy 및 페닐), 7.49 (m, 4H, 페닐), 7.64 (q, 8.3 Hz, 2H, mpmpy), 7.81 (m, 2H, mpmpy), 9.40 (s, 1H, mpmpy); 포지티브 FAB-MS: m/z 657 [M]⁺; IR (KBr): 2132 cm⁻¹, 2161 cm⁻¹; C₃₁H₂₆NO₃Au · ½H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 55.86 (55.85), H 4.08 (3.94), N 2.10 (2.21).

[0117] 화합물 8 [Au(tbpppy)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-p)₂] (tbpppy = 2-(p-(tert-부틸)페닐)피리딘) 수율: 21 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 1.36 (s, 9H, ^tBu), 3.80 (s, 6H, -OCH₃), 6.86 (m, 4H, 페닐), 7.40 (m, 2H, tbpppy), 7.48 (m, 4H, 페닐), 7.65 (d, 8.2 Hz, 1H, tbpppy), 7.89 (d, 7.9 Hz, 1H, tbpppy), 8.02 (t, 7.9 Hz, 1H, tbpppy), 8.38 (d, 1.9 Hz, 1H, tbpppy), 9.64 (d, 5.0 Hz, tbpppy); 포지티브 FAB-MS: m/z 669 [M]⁺; IR (KBr): 2098 cm⁻¹, 2189 cm⁻¹; C₃₃H₃₀NO₂Au · ½H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 58.41 (58.36), H 4.60 (4.60), N 2.06 (1.99).

[0118] 화합물 9 [Au(ppy)(C≡C-C₆H₄-NH₂-p)₂] (ppy = 2-페닐피리딘) 수율: 55 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, Me₄Si 대비): δ 5.24 (s, 2H, -NH₂), 5.30 (s, 2H, -NH₂), 6.56 (m, 4H, 페닐), 7.17 (dd, 2.5 및 5.6 Hz, 4H, 페닐), 7.41 (m, 2H, ppy), 7.75 (m, 1H, ppy), 8.01 (d, 7.6Hz, 1H, ppy), 8.16 (d, 7.6 Hz, 1H, ppy), 8.34 (m, 2H, ppy), 9.57 (d, 5.6 Hz, ppy); 포지티브 FAB-MS: m/z 584 [M]⁺; C₂₇H₂₀N₃Au · ½H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 54.74 (54.81), H 3.57 (3.40), N 7.09 (7.09).

[0119] 화합물 10 [Au(ptpy)(C≡C-C₆H₄-NH₂-p)₂] (ptpy = 2-(p-톨릴)피리딘) 수율: 19 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, Me₄Si 대비): δ 2.38 (s, 3H, -CH₃), 5.28 (s, 2H, -NH₂), 5.35 (s, 2H, -NH₂), 6.54 (m, 4H, 페닐), 7.17 (m, 4H, 페닐), 7.72 (m, 1H, ptpy), 7.92 (d, 8.0 Hz, 1H, ptpy), 7.98 (s, 1H, ptpy), 8.31 (m, 2H, ptpy), 9.53 (d, 5.6 Hz, 1H); 포지티브 FAB-MS: m/z 597 [M]⁺; C₂₈H₂₂N₃Au · ½H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 56.29 (55.99), H 3.71 (3.74), N 7.03 (7.00).

[0120] 화합물 11 [Au(ppy)(C≡C-C₆H₄-N(CH₃)₂-p)₂] (ppy = 2-페닐피리딘) 수율: 22 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, Me₄Si 대비): δ 2.91 (s, 6H, -N(CH₃)₂), 3.21 (s, 6H, -N(CH₃)₂), 6.58 (d, 8.9 Hz, 2H, 페닐), 7.06 (d, 8.7 Hz, 2H, 페닐), 7.23 (d, 8.9 Hz, 2H, 페닐), 7.51 (d, 8.7 Hz, 2H, 페닐), 7.66 (t, 7.9 Hz, 2H, ppy), 7.79 (d, 7.9 Hz, 1H, ppy), 7.85 (t, 8.2 Hz, 1H, ppy), 8.20 (t, 8.5 Hz, 1H, ppy), 8.73 (d, 7.9 Hz, 1H, ppy), 8.86 (d, 7.2 Hz, 1H, ppy), 9.07 (d, 8.2 Hz, 1H, ppy); 포지티브 FAB-MS: m/z 639 [M]⁺; C₃₁H₂₈AuN₃ · 2H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 55.11 (55.04); H 4.77 (4.45); N 6.22 (6.03).

[0121] 화합물 12 [Au(ptpy)(C≡C-C₆H₄-N(CH₃)₂-p)₂] (ptpy = 2-(p-톨릴)피리딘) 수율: 31 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂,

298 K, Me₄Si 대비): δ 2.63 (s, 3H, -CH₃), 2.89 (s, 6H, -N(CH₃)₂), 3.08 (s, 6H, -N(CH₃)₂), 6.56 (d, 8.7 Hz, 2H, 페닐), 6.92 (d, 8.7 Hz, 2H, 페닐), 7.19 (d, 8.6 Hz, 2H, 페닐), 7.43 (d, 8.6 Hz, 2H, 페닐), 7.48 (d, 6.8 Hz, 1H, ptpy), 7.65 (d, 8.9 Hz, 1H, ptpy), 8.03 (t, 7.6 Hz, 1H, ptpy), 8.56 (d, 8.4 Hz, 1H, ptpy), 8.75 (d, 7.3 Hz, 1H, ptpy), 8.89 (d, 8.4 Hz, 1H, ptpy), 8.94 (s, 1H, ptpy); 포지티브-이온 FAB-MS: m/z 654 [M]⁺; C₃₂H₃₀AuN₃ · ½CH₂Cl₂ (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C, 56.08 (56.02); H, 4.49 (4.40); N, 6.04 (6.17).

[0122] 화합물 13 [Au(mppy)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-p)₂] (mppy = 2-(p-메톡시페닐)피리딘) 수율: 14 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 3.80 (s, 6H, -OCH₃), 3.87 (s, 3H, -CH₃), 6.85 (m, 5H, 페닐 및 mppy), 7.33 (t, 7.8 Hz, 1H, mppy), 7.47 (m, 4H, 페닐), 7.68 (d, 7.8 Hz, 1H, mppy), 7.78 (d, 7.8 Hz, 1H, mppy), 7.85 (d, 2.6 Hz, 1H, mppy), 8.00 (t, 7.8 Hz, 1H, mppy), 9.56 (m, 1H, mppy); 포지티브 FAB-MS: m/z 643 [M]⁺; IR (KBr): 2131 cm⁻¹, 2162 cm⁻¹; C₃₀H₂₄AuNO₃ · ½H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 55.22 (55.42), H 3.86 (3.82), N 2.15 (2.19).

[0123] 화합물 14 [Au(4-mpmepy)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-p)₂] (4-mpmepy = 4-메틸-2-(p-메톡시페닐)피리딘) 수율: 26 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 2.50 (s, 3H, -CH₃), 3.80 (s, 6H, -OCH₃), 3.86 (s, 3H, -OCH₃), 6.85 (m, 5H, 페닐 및 4-mpmepy), 7.12 (d, 6.1 Hz, 1H, 4-mpmepy), 7.46 (m, 4H, 페닐), 7.56 (s, 1H, 4-mpmepy), 7.64 (d, 8.7 Hz, 1H, 4-mpmepy), 7.82 (d, 2.7 Hz, 1H, 4-mpmepy), 9.35 (d, 6.1 Hz, 1H, 4-mpmepy); 포지티브 FAB-MS: m/z 658 [M]⁺; IR (KBr): 2129 cm⁻¹, 2160 cm⁻¹; C₃₀H₂₄NO₂Au · ½H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 56.61 (56.26), H 3.96 (4.09), N 2.20 (2.22).

[0124] 화합물 15 [Au(mptfpy)(C≡C-C₆H₄-OCH₃-p)₂] (mptfpy = 5-트리플루오로메틸-2-(p-메톡시페닐)피리딘) 수율: 22 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 3.80 (s, 6H, -OCH₃), 3.88 (s, 3H, -OCH₃), 6.84-6.91 (m, 5H, 페닐 및 mptfpy), 7.43-7.50 (m, 4H, 페닐), 7.75 (d, 8.5 Hz, 1H, mptfpy), 7.82 (d, 2.6 Hz, 1H, mptfpy), 7.90 (d, 7.9 Hz, 1H, mptfpy), 8.17 (d, 8.5 Hz, 1H, mptfpy), 9.96 (s, 1H, mptfpy); 포지티브 FAB-MS: m/z 712 [M]⁺; IR (KBr): 2138 cm⁻¹, 2161 cm⁻¹; C₃₁H₂₃NO₃F₃Au · ½CH₂Cl₂ (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 50.18 (50.35), H 3.21 (3.14), N 1.86 (1.97).

[0125] 화합물 16 [Au(ppy)(C≡C-Si(CH₃)₃)₂] (ppy = 2-페닐피리딘) 수율: 12 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 0.23 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.25 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 7.31-7.43 (m, 3H, ppy), 7.69 (dd, 1.4 및 7.5 Hz, 1H, ppy), 7.91 (d, 8.1 Hz, 1H, ppy), 8.06 (m, 1H, ppy), 8.13 (dd, 1.4 및 7.5 Hz, 1H, ppy), 9.58 (d, 5.7 Hz, 1H, ppy); 포지티브 FAB-MS: m/z 546 [M]⁺; IR (KBr): 2075 cm⁻¹, 2098 cm⁻¹; C₂₁H₂₈NSi₂Au · ½H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 45.48 (45.12), H 4.71 (4.91), N 2.67 (2.53).

[0126] 화합물 17 [Au(ptpy)(C≡C-Si(CH₃)₃)₂] (ptpy = 2-(p-톨릴)피리딘) 수율: 15 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 0.23 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 0.27 (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 2.37 (s, 3H, -CH₃), 7.14 (d, 7.9 Hz, 1H, ppy), 7.35 (t, 6.1 Hz, 1H, ppy), 7.57 (d, 7.9 Hz, 1H, ppy), 7.84 (d, 7.9 Hz, 1H, ppy), 7.97 (s, 1H, ppy), 8.02 (m, 1H, ppy), 9.54 (d, 4.9 Hz, 1H, ppy); 포지티브 FAB-MS: m/z 560 [M]⁺; IR (KBr): 2075 cm⁻¹, 2098 cm⁻¹; C₂₂H₂₈NSi₂Au · ½H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 46.47 (46.50), H 5.14 (5.07), N 2.46 (2.46).

[0127] 화합물 18 [Au(ppy)(C≡C-H)₂] (ppy = 2-페닐피리딘) 수율: 48 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 2.44 (s, 1H, -C≡C-H), 2.78 (s, 1H, -C≡C-H), 7.36-7.49 (m, 3H, ppy), 7.72 (d, 7.0 Hz, 1H, ppy), 7.94 (d, 8.1 Hz, 1H, ppy), 8.11 (m, 1H, ppy), 8.17 (dd, 2.0 및 6.5 Hz, 1H, ppy), 9.62 (6.5 Hz,

1H, ppy).

[0128] 화합물 19 [Au(ppy)(tda)] (ppy = 2-페닐피리딘; tda = 톨란-2,2'-디아세틸리드) 수율: 39 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K, Me₄Si 대비): δ 7.40-7.50 (m, 6H, 페닐), 7.65-7.68 (m, 2H, 페닐), 7.70-7.73 (m, 2H, ppy), 7.77 (t, 7.4 Hz, 1H, ppy), 8.07 (d, 7.5 Hz, 1H, ppy), 8.20 (dd, 1.3 및 7.9 Hz, 1H ppy), 8.35-8.43 (m, 2H, ppy), 9.50 (d, 6.2 Hz, 1H, ppy); 포지티브-이온 FAB MS: m/z 576 [M+]⁺; C₂₉H₁₆AuN · 1½ H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C, 57.82 (57.89); H, 2.94 (3.18); N, 2.33 (2.43).

[0129] 화합물 20 [Au(piq)(C≡C-C₆H₄-OCH₃)₂] (piq = 1-페닐이소퀴놀린) 수율: 36 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 3.80 (s, 6H, -OCH₃), 6.85 (m, 4H, 페닐), 7.45 (m, 6H, 페닐 및 piq), 7.77 (d, 6.4 Hz, 1H, piq), 7.84 (d, 8.5 Hz, 1H, piq), 7.91 (t, 6.5 Hz, 1H, piq), 8.00 (d, 8.5 Hz, 1H, piq), 8.24 (d, 7.2 Hz, 1H, piq), 8.39 (dd, 2.1 및 7.2 Hz, 1H, piq), 8.90 (d, 8.5 Hz, 1H, piq), 9.59 (d, 6.4 Hz, 1H, piq); 포지티브 FAB-MS: m/z 664 [M]⁺; IR (KBr): 2129 cm⁻¹, 2160 cm⁻¹; C₃₃H₂₄NO₂Au · CH₂Cl₂ (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 54.56 (54.99), H 3.50 (3.54), N 1.87 (2.27).

[0130] 화합물 21 [Au(mpiq)(C≡C-C₆H₄-OCH₃)₂] (mpiq = 1-(*p*-메톡시페닐)이소퀴놀린) 수율: 56 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 3.81 (s, 6H, -OCH₃), 3.92 (s, 3H, -OCH₃), 6.85 (m, 4H, 페닐), 6.92 (dd, 2.8 및 8.8 Hz, 1H, mpiq), 7.48 (m, 4H, 페닐), 7.64 (d, 6.8 Hz, 1H, mpiq), 7.78 (t, 6.8 Hz, 1H, mpiq), 7.88 (t, 6.8 Hz, 1H, mpiq), 7.94 (d, 7.8 Hz, 1H, mpiq), 8.01 (d, 2.8 Hz, 1H, mpiq), 8.20 (d, 9.0 Hz, 1H, mpiq), 8.82 (d, 8.8 Hz, 1H, mpiq), 9.48 (d, 6.8 Hz, 1H, mpiq); 포지티브 FAB-MS: m/z 694 [M]⁺; IR (KBr): 2129 cm⁻¹, 2162 cm⁻¹; C₃₄H₂₆AuNO₃ · ½H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 58.13 (58.17), H 3.87 (3.80), N 1.99 (1.98).

[0131] 화합물 22 [Au(bzq)(C≡C-C₆H₄-OCH₃)₂] (bzq = 7,8-벤조퀴놀린) 수율: 56 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si 대비): δ 3.81 (s, 6H, -OCH₃), 6.88 (m, 4H, 페닐), 7.53 (m, 4H, 페닐), 7.76 (m, 3H, bzq), 7.85 (d, 8.1 Hz, 1H, bzq), 7.92 (d, 8.1 Hz, 1H, bzq), 8.38 (d, 7.1 Hz, 1H, bzq), 8.56 (d, 8.1 Hz, 1H, bzq), 9.82 (d, 5.3 Hz, 1H, bzq); 포지티브 FAB-MS: m/z 694 [M]⁺; IR (KBr): 2127 cm⁻¹, 2160 cm⁻¹; C₃₁H₂₂AuNO₂ · H₂O (발견됨)에 대하여 계산된 원소 분석: C 56.80 (56.88), H 3.69 (3.46), N 2.14 (2.20).

[0132] UV-Vis 흡수 특성

[0133] 본 발명에 따른 금 (III) 화합물은 다양한 매질에서 상온 이하의 온도에서 풍부한 발광을 나타낸다. 선택된 화합물의 광물리학적 데이터를 표 1에 요약하였다. 대표적인 예들로서 화합물 1과 2의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 도 2에 나타내었으며, 화합물 1과 2는 298 K의 디클로로메탄 용액 중에서 각각 약 326 nm 및 330 nm에서 단 한 개의 강한 무구조 밴드(structureless band)를 보여준다. 326-330 nm에서의 흡수의 근원을 잠정적으로 두자리 C[^]N 리간드의 인트라리간드 (IL) π-π* 전이로 지정하였다. 화합물 1은 화합물 2의 것보다 낮은 흡수 에너지를 나타내는데, 이는 짐작컨데 HOMO π 궤도의 에너지를 LUMO π* 궤도에 비해 더 높은 정도까지 높임으로써 상기 전이를 위한 HOMO-LUMO 에너지 갭을 좁히는 C[^]N 리간드의 페닐 고리상의 전자-공여 메틸기 때문이다.

[0134] 광발광 특성

[0135] 비발광 또는 낮은 온도에서만 발광을 나타내는 대부분의 다른 Au(III) 화합물과는 달리, 이 부류의 화합물은 실온의 용액 상태에서 462-697 nm에서 강한 발광을 나타낸다 (표 1). 도 3의 대표적인 발광 스펙트럼에 예시된 바와 같이, 화합물 1과 2는 460-505 nm에서 강한 진동 구조화 (vibronic-structured) 발광 밴드들을 나타낸다. 진동 진행 간격(vibrational progressional spacing)은 C=C 및 C=N 신축 진동수(stretching frequency)에 대응하는, 1225-1260 cm⁻¹의 범위인데, 이는 상기 진동 구조 밴드들이 상기 C[^]N 리간드의 금속 섭동된(metal-

perturbed) 인트라리간드 ³[$\pi-\pi^*$] 상태에서 비롯된 것이라는 것을 시사한다. 화합물 2는 화합물 1에 비해 발광에서의 적색 이동(red shift)을 나타내는데, 이는 상기 전자 흡수 연구와 일치하며, 짐작컨데 $\pi-\pi^*$ 전이를 위한 HOMO-LUMO 에너지 갭을 감소시키는 C^N 리간드상의 전자-공여 메틸 치환체 때문이다.

표 1

[0136]

선택된 화합물들에 대한 광물리학적 데이터

화합물	매질 (T / K)	흡수 λ_{max} / nm (ϵ_{max} / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	발광 λ_{max} / nm
1	CH ₂ Cl ₂ (298)	326 (17365)	464, 492, 524sh
2	CH ₂ Cl ₂ (298)	330 (16175)	473, 503, 540sh
4	CH ₂ Cl ₂ (298)	324 (20575)	472, 502, 534sh
5	CH ₂ Cl ₂ (298)	320 (16905)	462, 493, 524sh
6	CH ₂ Cl ₂ (298)	330sh (9685)	464, 493, 522sh
7	CH ₂ Cl ₂ (298)	330sh (16265)	491, 520, 556sh
8	CH ₂ Cl ₂ (298)	330 (21650)	470, 500, 532sh
9	CH ₂ Cl ₂ (298)	332sh (19260)	592
13	CH ₂ Cl ₂ (298)	330 (15820)	487, 514, 553sh
14	CH ₂ Cl ₂ (298)	326sh (15530)	479, 507, 549sh
20	CH ₂ Cl ₂ (298)	362 (13565)	582, 621
21	CH ₂ Cl ₂ (298)	398 (27835)	592, 632, 697sh

[0137]

[0138] 실시예 2

[0139] 70 wt% 폴리(N-비닐-카바졸) (PVK)을 30 wt% 2-(4-부틸페닐)-5-(4-tert-비페닐일)-1,3,4-옥사디아졸 (부틸-PBD)과 혼합하여 형성한, 높은 삼중항 에너지 호스트 매트릭스에 20 wt% 화합물 2를 도핑함으로써 고체 박막에서의 발광 금(III) 화합물의 광발광 (PL) 특성을 연구하였다. 1,2-디클로로에탄 (DCE) 중의 28 mg/ml 용액 (총 고체)으로부터 상기 염료-도핑된 PVK:부틸-PBD 블렌드를 3000 rpm으로 30 초 동안 석영기관상에 스핀 코팅하여 70 nm 박막을 형성하였다. Hamamatsu R-928 광전증배관 튜브를 장착한 Spex Fluorolog-2 model F-111 형광 분광형광계로 PL 스펙트럼을 얻었다.

[0140] 실시예 3

[0141] 상기 염료-도핑된 박막 대신에 전적으로 비도핑된 70 wt% PVK:30 wt% 부틸-PBD를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2에 기술된 것과 동일한 재료 및 처리방법을 사용하였다. 도 4는 염료-도핑된 및 비도핑된 PVK:부틸-PBD 박막의 광발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 4a에 보여진 바와 같이, 상기 비도핑된 PVK:부틸-PBD 박막은 (0.16, 0.10)의 Commission Internationale de l'éclairage (CIE) 좌표에 대응하는, 437 nm에서 우세한 피크를 갖는 강하고 짙은 청색 발광을 나타낸다. 상기 염료-도핑된 박막은 554 nm에서 추가적인 피크를 나타내는데, 이는 도 4b에 보여진 바와 같이, 화합물 2로부터 발생하는 것으로 예상된다. 특히, 화합물 2를 PVK:부틸-PBD 매트릭스에 도핑한 경우 (0.28, 0.35)의 CIE를 갖는 백색 발광을 얻었다.

[0142] 실시예 4

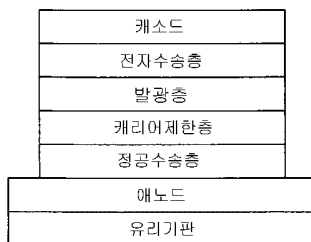
[0143] 하기 방법으로 본 발명의 일 구현예에 따른 OLED 소자를 구성하였다:

[0144] a) 투명 애노드 ITO 코팅된 유리기관을 상용 세제에서 초음파적으로 세정하고, 탈이온수로 헹구고, 오븐에서 건조시켰다. 이어서 상기 기관을 15 분 동안 UV-오존 처리하였다;

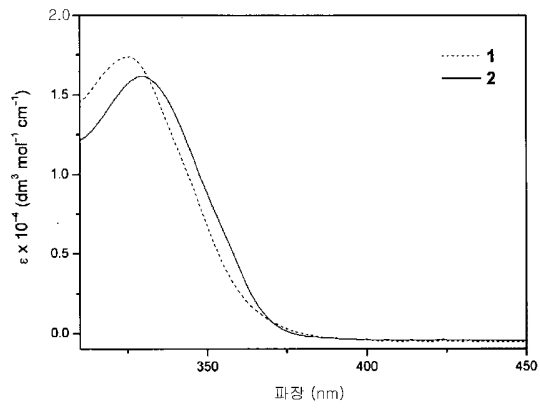
- [0145] b) 상기 기판을 진공 챔버에 넣고 상기 챔버를 5×10^{-6} mbar로 펌핑하였다;
- [0146] c) 70 nm 두께의 *N,N'*-디(1-나프틸)-*N,N'*-디페닐벤지딘 (NPB) 정공수송층을 ITO 코팅된 유리기판상에 침착시켰다;
- [0147] d) 5 nm 두께의 CBP 캐리어제한층을 NPB층상에 침착시켰다;
- [0148] e) 30 nm 두께의 도핑된 CBP 발광층을 CBP층상에 침착시켰으며, 여기서 2, 4, 6, 8, 및 10 % v/v 화합물 1을 발광 CBP층내에 도핑하였다;
- [0149] f) 30 nm 두께의 알루미늄(III) 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)-4-페닐페놀레이트 (BALq) 전자수송층을 도핑된 CBP 발광층상에 침착시켰다;
- [0150] g) 전자주입 캐소드로서 0.5 nm 두께의 LiF 및 200 nm 두께의 Al을 BALq 층상에 침착시켰다.
- [0151] 탄탈륨 보트(boat)로부터의 열 증발(thermal evaporation)에 의해 모든 재료를 제조하였다. 수정 진동 결정(quartz oscillation crystal)으로 침착 속도를 모니터링하였으며 유기 및 금속 층 모두에 대해 0.1-0.2 nm/s로 침착 속도를 조절하였다. 주위 공기 조건하에서 프로그램 가능한 Keithley model 2420 전력 소스 및 Spectrascan PR655 색도계로 LED 소자의 J-V-L 특성을 측정하였다.
- [0152] 도 5는 실시예 4의 소자에 대한 EL 스펙트럼을 도시하며, CBP 호스트 재료에 도핑된 화합물 1의 농도는 2에서 10 %까지 변한다. 놀랍게도, 모든 소자는 약 448, 485, 및 518 nm에서 발광 피크를 갖는 넓은 EL 스펙트럼을 나타낸다. 화합물 1의 농도가 증가하면, 484 및 518 nm의 상대 강도가 떨어진다. 이는 화합물 1의 농도가 2에서 10 %까지 증가할 때 (0.17, 0.16)에서 (0.17, 0.11)까지의 CIE 좌표의 색상 변화 및 76 nm (3688 cm^{-1})에서 63 nm (3119 cm^{-1})까지의 반값 전폭(full width at half maximum)의 감소에 대응한다. 이는 본 발명에 따른 발광 금(III) 화합물이 OLED 제조용 인광 도판트로서 효과적으로 사용될 수 있다는 것을 실증한다.
- [0153] 본 명세서에 게시되거나 인용된 모든 특허, 특허출원, 임시출원, 및 출판물은, 모든 도면 및 표를 포함하여, 이들이 본 명세서의 명시적인 교시와 불일치하지 않는 정도까지, 인용에 의하여 전문이 통합된다.
- [0154] 본 명세서에 기술된 실시예들 및 구현예들은 단지 예시의 목적이며 이 점을 고려하여 다양한 변형 및 변화가 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 시사되고 본 출원의 정신 및 범위내에 포함될 것이라는 것이 이해되어야 한다.

도 5

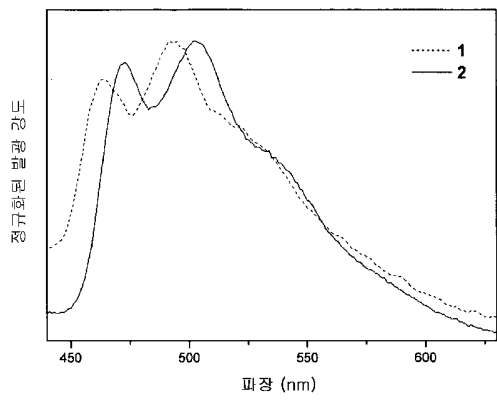
도 5



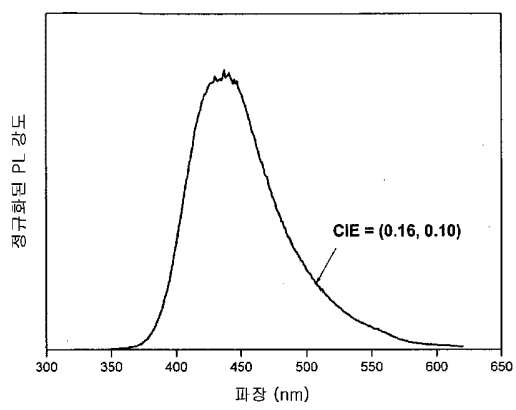
도 10



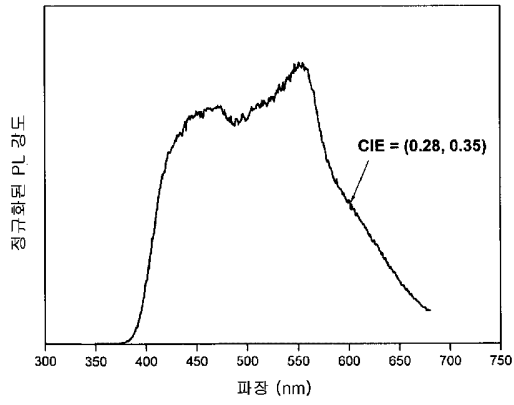
도 11



도 12



도 24b



도 25

