



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월23일

(11) 등록번호 10-1699008

(24) 등록일자 2017년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) **H01L 51/50** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7022490
 (22) 출원일자(국제) 2010년02월25일
 심사청구일자 2014년09월12일
 (85) 번역문제출일자 2011년09월26일
 (65) 공개번호 10-2011-0137323
 (43) 공개일자 2011년12월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/052969
 (87) 국제공개번호 WO 2010/098387
 국제공개일자 2010년09월02일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2009-046474 2009년02월27일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009030038 A
 KR1020040004397 A
 KR1020040039313 A
 KR1020040080938 A

(73) 특허권자
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시카가이사
 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
 (72) 발명자
타나카 히로시게
 일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
 나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
 가부시카가이사 내
이시야마 타카야
 일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
 나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
 가부시카가이사 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 **고분자 발광재료, 그 제조방법 및 유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

발광 성능이 뛰어나면서 습식 프로세스에 적용 가능한 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료를 개시한다.

이 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료는 주쇄를 구성하는 단위 중에 관능기를 가지는 Mw가 2,000~1,000,000인 열가소성 수지에, 상기 관능기와 반응기를 가지는 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물을, 고분자 반응을 이용해서 열가소성 수지의 주쇄를 구성하는 단위 중에 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물로부터 생기는 인광 발광 도펀트 부위를 결합시킴으로써 얻어지며, 상기 고분자 발광재료 중에 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물에 유래하는 금속을 0.001~20중량% 함유한다.

(72) 발명자

시라이시 카즈토

일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테즈가가쿠 가
부시키가이샤 내

아사리 토루

일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테즈가가쿠 가
부시키가이샤 내

하야시다 히로유키

일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테즈가가쿠 가
부시키가이샤 내

요시무라 카즈아키

일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테즈가가쿠 가
부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

주쇄를 구성하는 단위 중에 반응성의 관능기를 가지는 중량평균 분자량이 2,000~1,000,000인 열가소성 수지에, 상기 관능기와 반응해서 결합하는 반응기를 가지는 로듐, 팔라듐, 이리듐, 및 백금에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체로 이루어지는 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물을, 고분자 반응을 이용해서 열가소성 수지의 주쇄를 구성하는 단위 중에 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물로부터 생기는 인광 발광 도펀트 부위를 결합시킴으로써 얻어지는 고분자 발광재료의 제조방법으로서,

상기 열가소성 수지와 금속 함유 인광 발광 도펀트 화합물을 혼합하고, 상기 관능기와 상기 반응기와의 반응을 일으킴으로써, 상기 열가소성 수지의 주쇄를 구성하는 단위 중에 금속 함유 인광 발광 도펀트 화합물 부위를 결합시키는 것이고,

상기 열가소성 수지가 폴리할로젠화 알킬 방향족 비닐 수지이며, 상기 반응성 관능기가 할로젠화 알킬기이고,

상기 고분자 발광재료 중의 금속 함유량이 0.001~20중량%인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

중량평균 분자량이 2,000~1,000,000인 열가소성 수지가 폴리클로로메틸스티렌 수지인 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

금속함유 인광 발광 도펀트 화합물이, 이리듐을 포함하는 유기 금속 착체인 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

금속함유 인광 발광 도펀트 화합물의 반응기가 하이드록시기 또는 하이드록시기 전구체인 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료의 제조방법.

청구항 5

주쇄를 구성하는 단위 중에 반응성의 관능기를 가지는 중량평균 분자량이 2,000~1,000,000인 열가소성 수지에, 상기 관능기와 반응해서 결합하는 반응기를 가지는 로듐, 팔라듐, 이리듐, 및 백금에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체로 이루어지는 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물과 캐리어 수송성 화합물을, 고분자 반응을 이용해서 열가소성 수지의 주쇄를 구성하는 단위 중에 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물로부터 생기는 인광 발광 도펀트 부위와 캐리어 수송성 화합물로부터 생기는 캐리어 수송성 화합물 부위를 결합시킴으로써 얻어지는 고분자 발광재료의 제조방법으로서,

상기 열가소성 수지와 금속 함유 인광 발광 도펀트 화합물을 혼합하고, 상기 관능기와 상기 반응기와의 반응을 일으킴으로써 열가소성 수지의 주쇄를 구성하는 단위 중에 금속 함유 인광 발광 도펀트 화합물 부위를 결합시키고, 이어서 상기 관능기와 반응해 결합하는 반응기를 가지는 정공 수송성 화합물 및 상기 관능기와 반응해 결합하는 반응기를 가지는 전자 수송성 화합물 중에서 선택되는 캐리어 수송성 화합물을 반응시킴으로써 열가소성 수지의 주쇄를 구성하는 단위 중에 캐리어 수송성 화합물 부위를 결합시킨 것이며,

상기 열가소성 수지가 폴리할로젠화 알킬 방향족 비닐 수지이고, 상기 반응성 관능기가 할로젠화 알킬기이며,

상기 고분자 발광재료 중의 금속 함유량이 0.001~20중량%인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 고분자

발광재료의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료의 제조방법으로 얻어진 것을 특징으로 하는 고분자 발광재료.

청구항 7

삭제

청구항 8

기관상에 적층된 양극층 및 음극층 사이에 발광층을 가지는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 발광층에 제6항에 기재된 고분자 발광재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제8항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 함유하는 것을 특징으로 하는 면발광체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광재료와 그 제조방법 및 그것을 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 전계 발광 소자에는, 발광 소자에 무기 화합물을 사용하는 무기전계 발광 소자와, 유기 화합물을 사용하는 유기 전계 발광 소자가 있는데, 최근 저전압이면서 고휘도의 발광이 얻어진다는 특징으로 인해 유기 전계 발광 소자의 실용화 연구가 적극적으로 이루어지고 있다.

[0003] 유기 전계 발광 소자의 구조는 인듐-주석 산화물(ITO) 등의 양극재료의 박막을 증착한 유리판상에 정공 주입층, 또한 발광층 등의 유기 박막층을 형성하고, 또 그 위에 음극재료의 박막을 형성해서 만들어지는 것이 기본이며, 이 기본 구조에 정공 수송층이나 전자 수송층이 적절히 마련된 소자가 있다. 유기 전계 발광 소자의 층 구성은 예를 들면 양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/음극이나, 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극 등이다.

[0004] 유기 전계 발광 소자의 발광층에 이용되는 발광재료에는, 크게 분류하면 저분자계 발광재료와 고분자계 발광재료가 있다.

[0005] 저분자계 발광재료를 이용한 발광층의 제막방법으로서는 주로 진공 증착법이 이용되고 있으며, 그 특징으로서, 다른 기능을 가진 각종 재료를 용이하게 다층화할 수 있어 고성능의 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있는 반면, 패널의 대화면화, 고정세화(高精細化)에 수반되는 막두께의 균일 제어나 분리 도포(color separation)가 어렵고, 나아가서는 대규모의 진공장치를 필요로 하기 때문에 제조 비용이 높아진다는 문제가 있다.

[0006] 또한 저분자계 발광재료를 이용한 발광층의 제막방법으로서, 저분자계 발광재료의 용액 도포에 의한 제막법에 대해서도 실용화 연구가 이루어지고 있지만, 이러한 수법에서는 저분자 화합물의 결정화에 수반되는 편석이나 상분리가 관찰되어 실용화에는 개선이 필요하다.

[0007] 한편 고분자계 발광재료의 제막방법으로서는, 진공 증착법으로는 증착 불가능한 재료가 대부분이기 때문에, 스핀 코트법, 인쇄법이나 잉크젯법 등의 용액 도포법이 이용된다. 이러한 방법은 대화면화가 용이하고 양산화가 뛰어난 반면, 도막의 적층화가 곤란하고 불순물이 혼입되기 쉽다는 문제점이 있다. 그 때문에, 고분자계 발광재료를 이용한 소자는 저분자계 발광재료에 비해서 효율이나 수명 등의 소자 성능이 떨어진다. 그리하여 뛰어난 발광 성능과 양호한 제막성을 겸비한 고분자계 발광재료가 요구되고 있었다.

[0008] 이러한 요구 특성을 발현시키기 위한 시도로서, 예를 들면 특허문헌 1, 2나 비특허문헌 1에는 인광 발광을 이용함으로써 뛰어난 발광 효율을 가진 유기 전계 발광 소자로 할 수 있음이 보고되어 있다. 그러나 이들 유기 전계 발광 소자에서는 통상의 형광형 발광 소자와 마찬가지로 발광 효율과 소자의 안정성이 나빠 충분한 개선에는 이

르지 못했다.

[0009] 또한 특허문헌 3이나 4에는 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 높이는 수법으로서, π 공역 고분자의 폴리아릴렌의 주쇄 혹은 측쇄의 일부에 포함된 배위자 부위를 금속 착체화하고, 금속 착체 부위를 인광 발광성 도펀트로서 함유하는 고분자 발광재료 및 발광 소자가 개시되어 있다. 그러나 인광 발광성 도펀트로서 기능하는 금속 착체화가 충분하지 않고, 또한 고분자의 π 공역계에 유래하는 인광의 발광 양자 효율이 낮기 때문에 고효율의 발광 소자는 얻어지지 않는다. 또한 π 공역 고분자는 유기 용제에 대한 용해성이 낮아 용액 도포법에 의한 제막에도 부적합하다.

[0010] 특허문헌 5에는 용제 용해성이 높으면서 인광 에너지가 큰 폴리에틸렌 주쇄의 일부에 포함된 배위자 부위를 금속 착체화하고, 금속 착체 부위를 인광 발광성 도펀트로서 함유하는 고분자계 발광재료가 개시되어 있다. 그러나 폴리에틸렌 주쇄의 도입에 의해 인광 발광 효율의 향상은 기대할 수 있지만, 인광 발광성 도펀트로서 기능하는 금속 착체화가 충분하지 않아 충분한 성능이 발휘되고 있다고는 하기 어렵다.

[0011] 또한 특허문헌 6, 7에는 중합성을 가지는 인광 발광성 도펀트 화합물(이리듐 착체)을 중합 또는 공중합함으로써 폴리에틸렌 주쇄에 이리듐 착체를 결합한 고분자계 발광재료가 개시되어 있다. 그러나 이 합성법에서는 이리듐 착체가 중합시에 블록화하고, 국소적으로 발광 여기자의 농도가 너무 많은 상태, 이른바 농도 소광 또는 농도 실활(失活)이 일어나기 쉬워 발광 효율의 저하가 일어나기 때문에 고농도화가 곤란하다. 또한 이리듐 착체가 결합된 비닐 화합물은 중합 반응 용매에의 용해성이 낮아 고분자 중의 이리듐 착체 농도를 올리기 어렵기 때문에, 충분한 농도의 이리듐 착체를 함유하는 막으로 하기 어려워 충분한 발광 성능을 끌어낼 수 있다고는 하기 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허공보 평8-319482
(특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 평11-256148
(특허문헌 0003) 일본국 공개특허공보 2003-73479
(특허문헌 0004) 일본국 공개특허공보 2003-73480
(특허문헌 0005) 일본국 공개특허공보 2002-293830
(특허문헌 0006) 일본국 공개특허공보 2003-119179
(특허문헌 0007) 일본국 공개특허공보 2006-008996

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett., 77, 904(2000)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 인광 발광성 도펀트를 함유하는 고분자 발광재료를 유기 전계 발광 소자에 응용하기 위해서는 발광 효율을 개선하고, 막의 안정성, 용제에 대한 용해성이나 제막성을 향상시킬 필요가 있다.

[0015] 본 발명은 상기의 과제를 감안하여 이루어진 것으로서, 고발광 효율이고 습식 프로세스에 적용 가능한 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은 조명장치, 화상표시장치, 표시장치용 백라이트 등에 이용되는 상기 고분자 발광재료를 이용한 유기 전계 발광 소자 그리고 이 유기 전계 발광 소자를 이용한 면발광체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명자는, 예의 검토한 결과, 관능기를 가지는 열가소성 수지와, 상기 관능기와 반응성의 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물을, 고분자 반응을 이용해서 고분자 측쇄에 도입함으로써 얻어지는 고분자 발광재료를 이용함으로써 발광 성능이 향상되는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 여기서 고분자 반응이란, 반응성의 관능기를 가지는 수지(고분자)의 관능기에 대하여, 상기 관능기와 반응성의 반응기를 가지는 저분자 화합물을 반응, 결합시킴으로써 그 저분자 화합물을 고분자 측쇄에 도입하는 것을 말한다. 단, 본 발명에서는 미리 형성된 금속 착체를 저분자 화합물로서 이용하는 것이며, 고분자 반응에 의해 착체를 형성하는 반응은 포함하지 않는다.
- [0017] 즉 본 발명은 주쇄를 구성하는 단위 중에 반응성의 관능기를 가지는 중량평균 분자량이 2,000~1,000,000인 열가소성 수지에, 상기 관능기와 반응성의 반응기를 가지는 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물을, 고분자 반응을 이용해서 열가소성 수지의 주쇄를 구성하는 단위 중에 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물로부터 생기는 인광 발광 도펀트 부위를 결합시킴으로써 얻어지는 고분자 발광재료로서, 상기 고분자 발광재료 중의 금속 함유량이 0.001~20중량%인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료에 관한다.
- [0018] 또한 본 발명의 다른 양태는 주쇄를 구성하는 단위 중에 반응성의 관능기를 가지는 중량평균 분자량이 2,000~1,000,000인 열가소성 수지와, 상기 관능기와 반응성의 반응기를 가지는 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물을 혼합하여, 상기 관능기와 상기 반응기의 반응을 발생시키는 것을 특징으로 하는 상기의 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료를 제조하는 방법에 관한다.
- [0019] 또한 본 발명의 다른 양태는 주쇄를 구성하는 단위 중에 반응성의 관능기를 가지는 중량평균 분자량이 2,000~1,000,000인 열가소성 수지에, 상기 관능기와 반응성의 반응기를 가지는 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물과 캐리어 수송성 화합물을, 고분자 반응을 이용해서 열가소성 수지의 주쇄를 구성하는 단위 중에 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물로부터 생기는 인광 발광 도펀트 부위와 캐리어 수송성 화합물로부터 생기는 캐리어 수송성 화합물 부위를 결합시킴으로써 얻어지는 고분자 발광재료로서, 상기 고분자 발광재료 중의 금속 함유량이 0.001~20중량%인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료에 관한다.
- [0020] 또한 본 발명의 다른 양태는 주쇄를 구성하는 단위 중에 반응성의 관능기를 가지는 중량평균 분자량이 2,000~1,000,000인 열가소성 수지에, 상기 관능기와 반응성의 반응기를 가지는 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물을 상기 관능기의 일부에 반응시키고, 이어서 상기 관능기와 반응성의 반응기를 가지는 캐리어 수송성 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 상기의 고분자 발광재료의 제조방법에 관한다.
- [0021] 또한 본 발명의 다른 양태는 기관상에 적층된 양극층 및 음극층 사이에 발광층을 가지는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 발광층에 상기의 고분자 발광재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자이다. 또한 본 발명의 다른 양태는 상기의 유기 전계 발광 소자를 함유하는 것을 특징으로 하는 면발광체에 관한다.
- [0022] 중량평균 분자량이 2,000~1,000,000인 열가소성 수지로서는 폴리클로로메틸스티렌 수지가 바람직하게 예시된다. 반응기를 가지는 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물로서는 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레튬, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체가 바람직하게 예시된다. 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물의 반응기로서는 하이드록시기 또는 하이드록시기 전구체가 바람직하게 예시된다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 고발광 효율이고 습식 프로세스에 적용 가능한 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료를 제공할 수 있다. 또한 본 발명에 따르면, 조명장치, 화상표시장치, 표시장치용 백라이트 등에 이용되는 상기 고분자 발광재료를 이용한 유기 전계 발광 소자 그리고 이 유기 전계 발광 소자를 이용한 면발광체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 고분자 발광재료는 주쇄를 구성하는 단위 중에 반응성의 관능기를 가지는 중량평균 분자량이 2,000~1,000,000인 열가소성 수지(이하, 관능기를 가지는 열가소성 수지 또는 열가소성 수지라고 함)에, 상기 관능기와 반응성의 반응기를 가지는 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물(이하, 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물 또는 인광 발광 도펀트 화합물이라고 함)을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0025] 본 발명에서 사용되는 관능기를 가지는 열가소성 수지는 주쇄를 구성하는 단위 중에 관능기를 가진다. 여기서

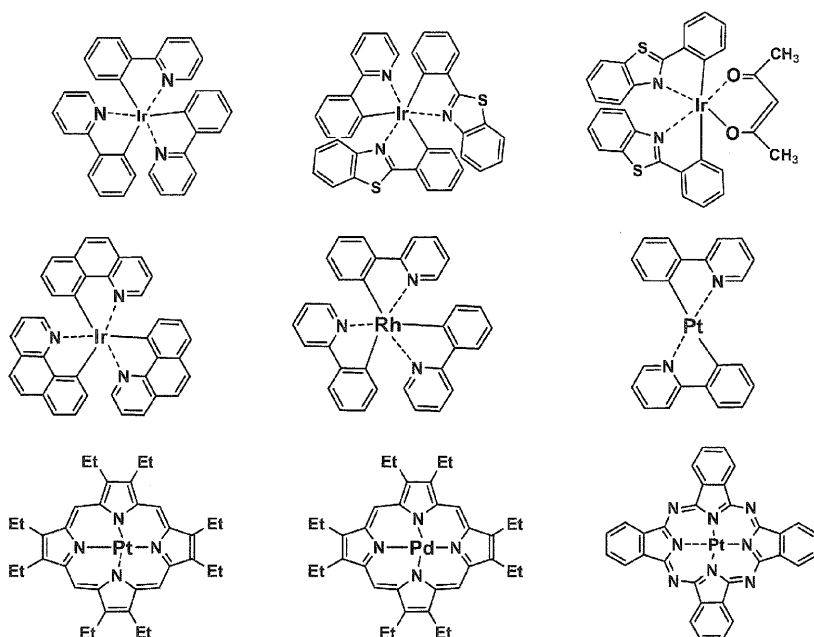
주쇄를 구성하는 단위는 반복단위를 의미하는데, 이 반복단위는 1종뿐만 아니라, 2종 이상이어도 된다. 그러나 주쇄 중의 관능기의 배열은 가급적 등간격인 것이 바람직하고, 이를 위해서는 반복단위는 1종인 것이 유리하다. 여기서 반복단위는 $-(A)-$ 또는 $-(A-B)-$ 등으로 표시되며, 적어도 A가 상기 관능기를 가진다. 또한 주쇄는 고분자쇄의 주쇄 및 분기 고분자일 경우에는 주쇄와 분기쇄를 의미한다.

- [0026] 열가소성 수지가 가지는 관능기는 인광 발광 도펀트 화합물이 가지는 반응기와 반응성의 관능기를 의미하고, 상기 반응기와 반응해서 주쇄를 구성하는 단위 중에 인광 발광 도펀트 화합물로부터 생기는 인광 발광 도펀트 부위를 결합시킬 수 있는 것이라면 제한은 없다.
- [0027] 이러한 결합의 종류로서는 에테르 결합, 알킬 결합, 에스테르 결합, 술폰 결합, 아마이드 결합, 이소시아네이트 결합 등을 들 수 있다. 그러나 킬레이트 결합은 포함하지 않는다.
- [0028] 관능기를 가지는 열가소성 수지로서는, 상기 관능기를 가지는 것이라면 제한은 없고, 단독 중합체여도 공중합체여도 된다. 예를 들면 관능기를 가지는 모노머를 이용해서 중합시켜서 얻어지는 열가소성 수지를 바람직한 것으로 들 수 있다. 관능기를 가지는 모노머로서는, 비닐 화합물 등의 올레핀류나, 폴리에스테르 원료가 되는 디카르복실산류와 디올류의 조합 등이 있다. 후자의 경우에는 적어도 1종이 관능기를 가지는 화합물이면 된다.
- [0029] 관능기를 가지는 열가소성 수지로서는, 비닐 화합물을 이용해서 중합시켜서 얻어지는 열가소성 수지를 바람직한 것으로 들 수 있다. 여기서 비닐 화합물은 1종 또는 2종 이상을 사용해도 되는데, 2종 이상 사용할 경우에는 적어도 1종이 관능기를 가지는 비닐 화합물이면 된다.
- [0030] 관능기를 가지는 비닐 화합물로서는 p-클로로메틸스티렌, p-브로모메틸스티렌, p-요오드메틸스티렌, o-클로로메틸스티렌, o-브로모메틸스티렌, p-요오드메틸스티렌, m-클로로메틸스티렌, m-브로모메틸스티렌, m-요오드메틸스티렌 등의 할로겐화 비닐 화합물이나 p-하이드록시스티렌, o-하이드록시스티렌, m-하이드록시스티렌, p-하이드록시메틸스티렌, 메타크릴산하이드록시에틸 등의 하이드록시기함유 비닐 화합물이 예시된다. 바람직하게는 할로겐화 메틸스티렌 등의 할로겐화 알킬 방향족 비닐 화합물, 하이드록시메틸스티렌 등의 하이드록시알킬 방향족 비닐 화합물이다.
- [0031] 관능기를 가지는 열가소성 수지로서는, 비용 및 범용적인 관점에서 클로로메틸스티렌을 모노머로서 사용해서 얻어지는 폴리클로로메틸스티렌 수지가 바람직하다. 보다 바람직하게는 폴리p-클로로메틸스티렌 수지이다.
- [0032] 본 발명의 고분자 발광재료는 열가소성 수지의 고분자쇄가 도펀트에 대한 호스트로서 작용한다. 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 충분한 호스트 기능을 가지는 고분자쇄를 가지는 열가소성 수지를 선택하는 것이 좋다. 이러한 열가소성 수지로서는 폴리스티렌쇄나 폴리올레핀쇄를 가지는 열가소성 수지가 적합하다. 호스트 부위가 되는 고분자쇄는 인광 발광 도펀트 부위보다 높은 삼중항 여기 에너지 준위(이하, T1이라고 함)를 가지면 되고, 이러한 고분자쇄를 가지는 열가소성 수지를 선택하는 것은 용이하다. 즉, T1값은 고분자쇄의 분자구조를 바탕으로, 화합물 고유의 값으로서 산출되는 여기 삼중항의 여기 에너지의 가장 낮은 값으로서 계산 가능하기 때문이다.
- [0033] 관능기를 가지는 열가소성 수지는 공지의 방법에 의해 관능기를 가지는 모노머를 중합해서 제조할 수 있다. 이 열가소성 수지의 중량평균 분자량은 2,000~1,000,000이고, 바람직하게는 10,000~300,000이다. 중량평균 분자량이 2,000 미만이면 균일한 막을 형성하기가 곤란해지고, 1,000,000보다 커지면 유기 용제에 대한 용해성이 극단적으로 나빠져 용액 도포가 곤란해진다.
- [0034] 관능기를 가지는 열가소성 수지와 반응시키는 인광 발광 도펀트 화합물은 상기 관능기와 반응성의 반응기를 가진다. 이 반응기는 상기 관능기와 조합에 따라 변화된다. 예를 들어 관능기가 클로로메틸기일 경우에는, 반응기가 하이드록시기 또는 알콕시기이면, 탈수 또는 탈알코올 반응하여 에테르 결합을 발생시켜 커플링이 일어난다. 관능기가 하이드록시기일 경우에는, 반응기가 클로로기나 클로로메틸기 등의 할로겐함유기이면, 마찬가지로 반응해서 커플링이 일어난다. 또한 한쪽이 방향족환을 가지고, 다른쪽이 비닐기와 같은 불포화기를 가지면, 알킬화 반응에 의해 커플링이 일어난다.
- [0035] 따라서 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물이 가지는 반응기는, 관능기를 가지는 열가소성 수지가 가지는 관능기와 동일한 기가 예시되는데, 열가소성 수지가 가지는 관능기와 인광 발광 도펀트 화합물이 가지는 반응기는 서로 반응하는 것일 필요가 있기 때문에, 동시에 같은 기인 경우는 없다. 반응기로서는 예를 들면 할로젠, 하이드록시기, 알콕시기, 알콕시드, 페녹시드, 티올기 등을 들 수 있다. 바람직한 반응기는 하이드록시기 또는 하이드록시기 전구체이다. 여기서 하이드록시기 전구체는 알콕시드 등의 가수분해 등에 의해 용이하게 하이드록시기가 될 수 있는 기를 말한다.

[0036] 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물로서는 인광 발광 도펀트로서의 기능을 가지는 화합물이면 제한은 없지만, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체가 좋다. 이러한 유기 금속 착체는 상기 특허문헌 등에서 공지된 유기 금속 착체로부터 선택하는 것이 가능한데, 공지의 유기 금속 착체가 반응기를 갖지 않을 경우에는 이것에 반응기를 부여한 화합물이 된다.

[0037] 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 Ir(ppy)₃나 IrBt₂·acac 등의 이리듐 착체 화합물에 반응기를 도입한 화합물이 바람직하다.

[0038] 이하에, 인광 발광 도펀트 화합물을 구체적으로 예시하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 한편 이하에 예시하는 인광 발광 도펀트 화합물은 반응기를 갖지 않는 상태의 화합물이다. 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물은 반응기를 갖지 않는 상태의 화합물이 가지는 벤젠환의 1개에 하이드록시기 등의 반응기를 1개도입하거나 한 것이기 때문에, 이러한 화합물은 이하에 예시하는 인광 발광 도펀트 화합물로부터 용이하게 이해할 수 있다.



[0039] 인광 발광 도펀트 화합물의 종류를 바꿈으로써 다양한 발광 파장을 가지는 고분자 발광재료로 할 수 있다.

[0040] 관능기를 가지는 열가소성 수지와 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물을 반응시켜서 고분자 발광재료를 얻는데, 이러한 반응은 저분자의 인광 발광 도펀트 화합물과 열가소성 수지와 고분자 반응을 이용한다. 여기서 고분자 반응은, 관능기를 가지는 열가소성 수지의 관능기와 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물의 반응기가 반응하여, 인광 발광 도펀트 화합물로부터 생기는 인광 발광 도펀트 부위가 열가소성 수지에 결합하는 (커플링) 반응을 의미한다. 이 반응은 부가 반응이어도, 탈수 등이 생기는 축합 반응이어도, 치환 반응이어도 되지만, 축합 반응이 적합하다. 축합 반응의 경우, 인광 발광 도펀트 부위는 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물로부터 축합 반응에서 제외된 기를 뺀 부위를 의미한다고 이해된다. 바꿔 말하면, 고분자 발광재료 중의 인광 발광 도펀트 부위는 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물에 유래하는 부위(잔기)라고 이해된다.

[0041] 관능기를 가지는 열가소성 수지와 상기 관능기와 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물과의 반응은 비(非)프로톤성 극성 용매 중에서 실시하는 것이 바람직하고, 용매로서는 예를 들면 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈 등이 사용된다. 그 중에서도 디메틸포름아미드가 바람직하다. 반응 온도는 특별히 제한은 없지만, 높은 전환율의 수지를 얻기 위해서는 40℃ 이상이 바람직한데, 겔화를 방지하기 위해서는 70℃ 이하가 바람직하고, 반응 시간은 1~72시간이 좋다.

[0042] 관능기를 가지는 열가소성 수지와 상기 관능기와 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물과의 반응은 비(非)프로톤성 극성 용매 중에서 실시하는 것이 바람직하고, 용매로서는 예를 들면 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈 등이 사용된다. 그 중에서도 디메틸포름아미드가 바람직하다. 반응 온도는 특별히 제한은 없지만, 높은 전환율의 수지를 얻기 위해서는 40℃ 이상이 바람직한데, 겔화를 방지하기 위해서는 70℃ 이하가 바람직하고, 반응 시간은 1~72시간이 좋다.

[0043] 본 발명의 고분자 발광재료 중에 존재하는 금속 함유량은 0.001~20중량%, 바람직하게는 0.1~20중량%, 보다 바람직하게는 1~15중량%인 것이 좋다. 금속 함유량이 0.001중량%보다 작으면, 발광 물질의 농도가 낮아져 충분한 발광 성능이 얻어지지 않고, 20중량%보다 크면 농도 소광에 의해 안정된 발광 성능이 얻어지지 않는다. 이 금속 함유량은 관능기를 가지는 열가소성 수지와 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물과의 반응 비율 등으로 적절히 조정할 수 있다. 이 금속 함유량은 금속함유 인광 발광 도펀트 화합물로부터 형성되는 인광 발광 도펀트

화합물 부위에 존재하는 상기 금속분을 금속으로 환산한 양이기 때문에, 이 금속 함유량을 측정함으로써 고분자 발광재료 중에 존재하는 인광 발광 도펀트 화합물 부위의 함유량을 계산할 수 있다.

[0044] 관능기를 가지는 열가소성 수지와 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물의 사용 비율은, 관능기를 가지는 열가소성 수지의 관능기의 적어도 일부가, 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물과 반응하는 비율인데, 관능기와 반응하는 반응기의 양을 이론량의 0.01~1.0, 바람직하게는 0.05~0.5의 범위(이론물비를 1.0로 했을 때)로 하는 것이 바람직하다. 열가소성 수지의 관능기가 잔존하는 경우로서, 관능기가 불안정할 경우에는 이것을 발광재료에 대하여 불활성인 화합물(예를 들어 관능기가 할로메틸기인 경우에는 페놀성 화합물 등)로 관능기를 안정된 기로 하는 안정화 처리를 하는 것이 바람직하다.

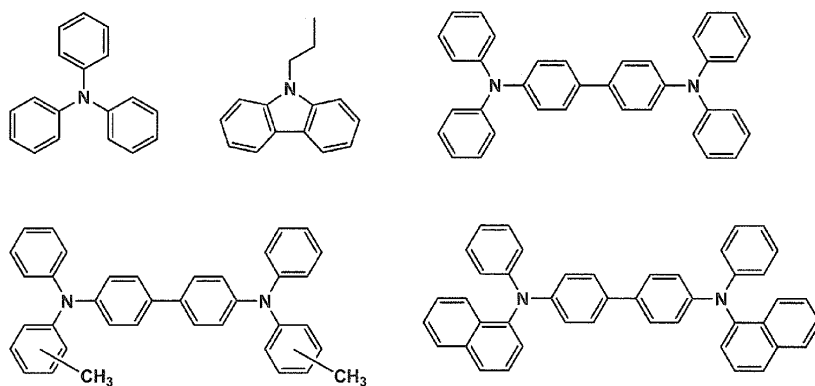
[0045] 또한 본 발명의 고분자 발광재료는 관능기를 가지는 열가소성 수지에, 상기 관능기와 반응성을 가지는 인광 발광 화합물, 및 상기 관능기와 반응성을 가지는 캐리어 수송성 화합물을 고분자 반응을 이용해서 고분자쇄에 도입함으로써, 보다 발광 효율이 뛰어나고, 농도 소광이 적어 안정된 발광재료가 얻어진다.

[0046] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료는 관능기를 가지는 열가소성 수지의 관능기에 반응성의 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물과 캐리어 수송성 화합물을, 고분자 반응을 이용해서 열가소성 수지의 주쇄를 구성하는 단위 중에 인광 발광 도펀트 화합물로부터 생기는 인광 발광 도펀트 부위와 캐리어 수송성 화합물로부터 생기는 캐리어 수송성 화합물 부위를 결합시킴으로써 얻어지는 고분자 발광재료를 포함한다.

[0047] 여기서 관능기를 가지는 열가소성 수지와, 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물로서는 상기와 동일한 것이 사용된다. 관능기를 가지는 열가소성 수지의 관능기와 반응성의 반응기를 가지는 캐리어 수송성 화합물(이하, 반응기를 가지는 캐리어 수송성 화합물 또는 캐리어 수송성 화합물이라고 함)에는, 반응기를 가지는 정공 수송성 화합물과 반응기를 가지는 전자 수송성 화합물이 있다. 여기서 정공 수송성 화합물 및 전자 수송성 화합물이 가지는 반응기는, 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물이 가지는 반응기와 동일한 것을 들 수 있다.

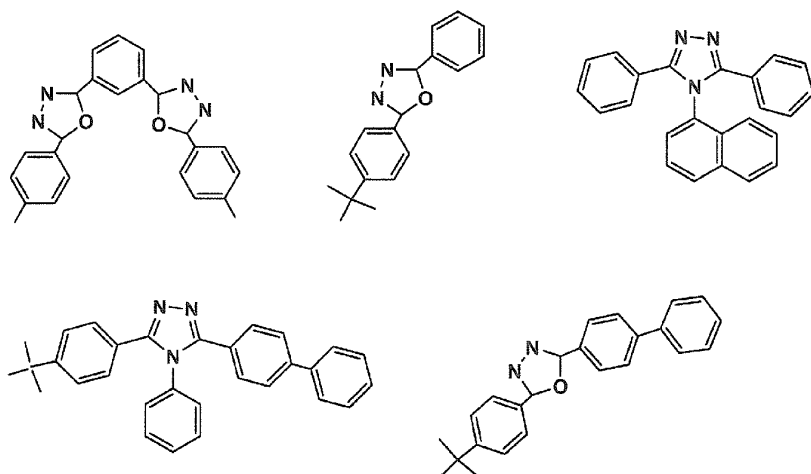
[0048] 반응기를 가지는 정공 수송성 화합물로서는 제3급 아민의 트리페닐아민 유도체, 카르바졸 유도체 등이 예시된다. 반응기를 가지는 전자 수송성 화합물로서는 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 트리아졸 유도체 등이 예시된다.

[0049] 이하에, 반응기를 가지는 정공 수송성 화합물을 구체적으로 예시하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 한편 이하에 예시하는 정공 수송성 화합물은 반응기를 갖지 않는 상태의 화합물이다. 반응기를 가지는 정공 수송성 화합물은 반응기를 갖지 않는 상태의 화합물이 가지는 벤젠환의 1개에 하이드록시기 등의 반응기를 1개 도입하거나 한 것이기 때문에, 이러한 화합물은 이하에 예시하는 정공 수송성 화합물로부터 용이하게 이해할 수 있다.



[0050]

[0051] 이하에, 반응기를 가지는 전자 수송성 화합물을 구체적으로 예시하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 한편 이하에 예시하는 전자 수송성 화합물은 반응기를 갖지 않는 상태의 화합물이다. 반응기를 가지는 전자 수송성 화합물은 반응기를 갖지 않는 상태의 화합물이 가지는 벤젠환의 1개에 하이드록시기 등의 반응기를 1개 도입하거나 한 것이기 때문에, 이러한 화합물은 이하에 예시하는 전자 수송성 화합물로부터 용이하게 이해할 수 있다.



[0052]

[0053]

관능기를 가지는 열가소성 수지와 반응기를 가지는 캐리어 수송성 화합물의 반응은, 관능기를 가지는 열가소성 수지와 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물의 반응과 동일하게 실시할 수 있다. 그리고 캐리어 수송성 화합물과의 고분자 반응은, 관능기를 가지는 열가소성 수지의 관능기와 반응기를 가지는 캐리어 수송성 화합물의 반응기가 반응하여, 캐리어 수송성 화합물로부터 생기는 캐리어 수송성 화합물 부위가 열가소성 수지에 결합하는 (커플링) 반응을 의미한다. 이 반응은 부가 반응이어도, 탈수 등이 생기는 축합 반응이어도, 치환 반응이어도 되지만, 축합 반응이 적합하다. 축합 반응의 경우, 캐리어 수송성 화합물 부위는 반응기를 가지는 캐리어 수송성 화합물로부터 축합 반응에서 제외된 기(반응기 중의 일부 원자)를 뺀 부위를 의미한다고 이해된다. 바꿔 말하면, 고분자 발광재료 중의 캐리어 수송성 화합물 부위는, 반응기를 가지는 캐리어 수송성 화합물에 유래하는 부위(잔기)라고 이해된다.

[0054]

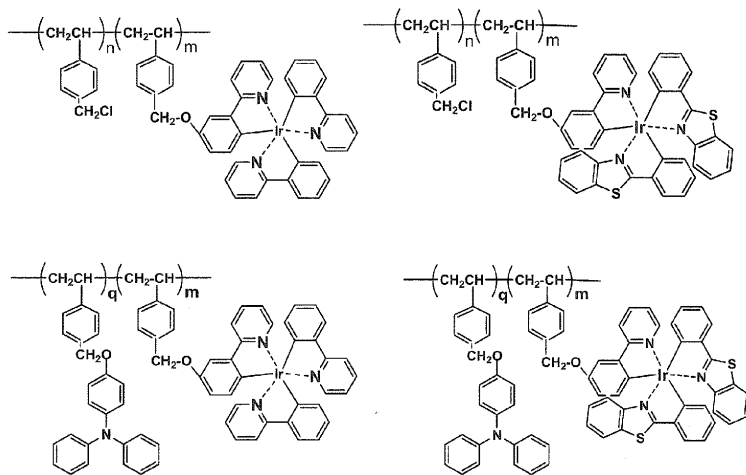
상기 반응은 관능기를 가지는 열가소성 수지에, 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물을 부분적으로 반응시키고, 이어서 반응기를 가지는 캐리어 수송성 화합물을 반응시켜도 되고, 먼저 반응기를 가지는 캐리어 수송성 화합물을 부분적으로 반응시켜도 되지만, 먼저 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물을 반응시키는 방법이 바람직하다. 반응기를 가지는 인광 발광 도펀트 화합물과 캐리어 수송성 화합물의 비율은 인광 발광 도펀트 화합물 1몰에 대하여 캐리어 수송성 화합물 0.1~20몰의 범위가 바람직하다.

[0055]

반응기를 가지는 캐리어 수송성 화합물과 관능기를 가지는 열가소성 수지의 반응 용매로서는 비프로톤성 용매가 바람직하고, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, N-메틸피롤리돈 등이 사용된다. 그 중에서도 디메틸포름아미드가 바람직하다. 반응 온도는 특별히 제한은 없지만, 높은 치환율의 수지를 얻기 위해서는 각각의 반응에 있어서 40℃ 이상이 바람직한데, 겔화를 방지하기 위해서는 70℃ 이하인 것이 바람직하고, 반응 시간은 1~72시간이 좋다.

[0056]

이하에, 본 발명의 고분자 발광재료의 일례를 제시하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 먼저, 인광 발광 도펀트 부위를 가지는 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료를 나타내고, 다음으로 인광 발광 도펀트 부위와 캐리어 수송성 화합물 부위를 가지는 유기 전계 발광 소자용 고분자 발광재료를 나타낸다. 한편 관능기인 클로로메틸기는 어느 고분자 발광재료 중에 잔존하고 있어도 되고, 필요하다면 공지의 방법으로 안정화 처리해도 된다. 또한 식 중, n은 클로로메틸기 함유 단위, m은 도펀트 부위 함유 단위 및 q는 캐리어 수송성기 함유 단위의 각 존재물비를 나타내며, 블록을 의미하는 것은 아니다. 그리고 거의 등간격으로 인광 발광 도펀트 부위, 또는 인광 발광 도펀트 부위와 캐리어 수송성 화합물 부위가 결합한다.



[0057]

[0058]

본 발명의 고분자 발광재료는 주쇄 고분자가 호스트 기능을, 결합시킨 금속 착체가 도펀트로서 기능하기 때문에 그대로 유기 전계 발광 소자용 발광층 재료로서 사용할 수 있다. 또한 캐리어 수송 성능이 부족한 경우에는 캐리어 수송성기를 고분자 측쇄에 도입함으로써 그 기능을 보완할 수 있다. 또한 필요에 따라, 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서, 저분자 정공 수송성 화합물 또는 저분자 전자 수송성 화합물 등을 첨가체로서 1종 또는 2종 이상 배합하여 조성물로서 사용해도 된다.

[0059]

다음으로 본 발명의 고분자 발광재료를 이용한 유기 전계 발광 소자에 대하여 설명한다.

[0060]

본 발명의 고분자 발광재료를 이용한 유기 전계 발광 소자는 한쌍의 양극과 음극 사이에 복수의 유기층을 가지며, 특히 정공 수송층/발광층/전자 수송층, 정공 수송층/발광층/전자 수송층, 또는 정공 수송층/발광층/전자 수송층으로 이루어지는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 정공 수송층/발광층/전자 수송층의 층 구조이다. 또한 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 또한 각 유기층을 형성한 후, 각각에 보호층을 마련할 수도 있다. 또한 소자 전체를 수분이나 산소로부터 보호하기 위해 보호막을 마련해도 된다.

[0061]

정공 수송층을 형성하는 정공 수송 재료로서는 트리페닐아민 유도체, PVK(폴리비닐카르바졸) 등을, 또한 전자 수송 재료로서는 알루미늄옥시퀴놀린 착체(AlQ_3), 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체 등의 이미 알려진 재료를 사용할 수 있다.

[0062]

또한 양극으로부터의 정공 주입 효율을 향상시키기 위해 양극과 정공 수송층 또는 발광층의 사이에 정공 주입층을 넣어도 된다. 정공 주입층을 형성하는 정공 주입 재료로서는 폴리티오펜 유도체, 폴리피롤 유도체 등의 도전성 고분자를 사용할 수 있다. 그 중에서도 폴리티오펜 유도체의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌술폰산(PEDOT/PSS)이 정공 주입 효율의 점에서 바람직하다. 정공 주입층을 사용할 경우, 그 두께는 바람직하게는 200nm 이하, 보다 바람직하게는 100nm 이하이다.

[0063]

양극은 정공 주입층, 정공 수송층 또는 발광층 등에 정공을 공급하는 것이며, 일반적으로 유리 기판상에 형성된다. 본 발명에 사용되는 양극재료는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 인듐-주석 산화물(ITO), 주석 산화물 등의 도전성 금속 산화물이나 금, 은, 백금 등의 금속을 들 수 있다. 또한 시판되는 ITO 부착 유리를 사용할 수도 있다. 시판되는 ITO 부착 유리는 통상 세정제 수용액, 용제 세정 후, UV 오존조사장치 또는 플라즈마 조사장치로 청정해서 사용된다.

[0064]

음극은 전자 수송층 또는 발광층에 전자를 공급하는 것이며, 본 발명에 사용되는 양극재료는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 Li, Mg, Ca, Al 등의 금속이나 그들의 합금, 예를 들면 Mg-Ag 합금, Mg-Al 합금 등을 들 수 있다.

[0065]

음극 및 양극은 공지의 방법, 즉 진공 증착법이나 스퍼터링법으로 형성할 수 있다. 음극의 두께는 바람직하게는 300nm 이하, 보다 바람직하게는 200nm 이하이고, 한편 양극의 두께는 바람직하게는 200nm 이하, 보다 바람직하게는 100nm 이하이다.

[0066]

고분자 발광재료, 정공 수송층용 고분자재료 또는 전자 수송층용 고분자재료 등의 고분자층의 제막법으로서 일반적으로 스핀 코팅법이 이용되고 있으며, 그 밖에도 대면적의 유기 고분자층을 제막하는 수법으로서 잉크젯법, 인쇄법, 스프레이 코팅법, 디스펜서법 등을 들 수 있지만, 이들에 전혀 한정되지 않는다.

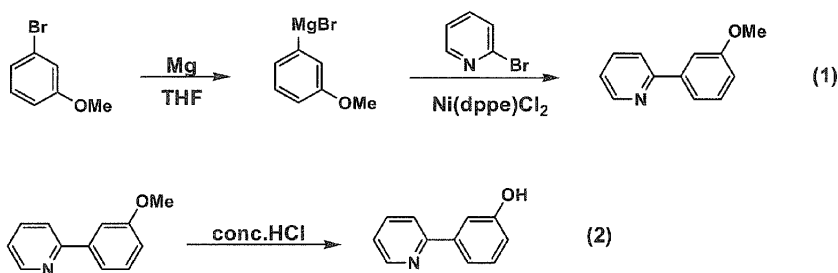
[0067] [실시예]

[0068] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0069] 합성예 및 실시예에서 합성한 화합물은 ¹H-NMR(용매:중클로로포름, 중THF, 중DMF), FD-MS, GPC, TGA, UV, PL 및 IR 분석에서 선택되는 1종류 이상의 분석법에 의해 식별되었다.

[0070] <합성예 1>

[0071] 스킴(1)에 따라 2-(3-메톡시페닐피리딘)을 합성한다. 이어서 스킴(2)에 따라 2-(3-메톡시페닐피리딘)을 통상의 방법에 따라 가수분해하여 2-(3-하이드록시페닐피리딘)을 합성한다.



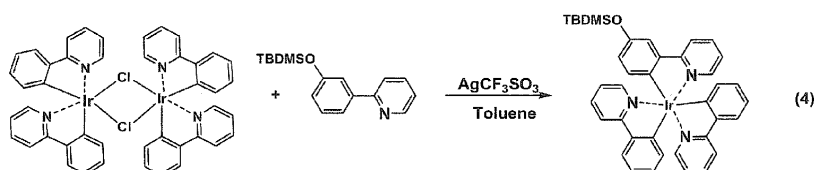
[0072]

[0073] 이어서 스킴(3)에 따라 2-(3-하이드록시페닐피리딘)을 tert-부틸디메틸실릴클로라이드(TBDMSCl)를 사용함으로써, 2-(3-하이드록시페닐피리딘)의 OH기를 tert-부틸디메틸실릴기로 보호한 2-(3-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐피리딘)을 합성한다.



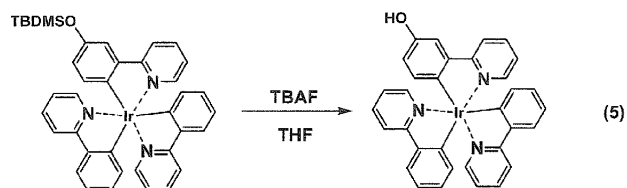
[0074]

[0075] 이어서 스킴(4)에 따라 비스(μ-클로로)테트라키스(2-페닐피리딘)다이리듐(III) 9.3g(8.7mmol), 2-(3-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐피리딘) 9.6g(33.5mmol) 및 AgCF₃SO₃ 4.9g(17.1mmol)을 탈수 톨루엔 300ml 중 3시간 환류시켜서 반응을 행한다. 반응액으로부터 불용물을 여과 분별하고, 농축한 후 실리카겔을 충전한 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 황색 분말로서 2-(3-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐피리딘)비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)을 5.0g, 54% 얻었다.



[0076]

[0077] 이어서 스킴(5)에 따라 2-(3-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐피리딘)비스(2-페닐피리딘)이리듐(III) 3.5g(4.5mmol)의 THF 용액에 테트라-n-부틸암모늄플루오라이드(TBAF)의 1MTHF 용액 9ml를 첨가해서 실온하 1시간 반응시켰다. 반응액으로부터 불용물을 여과 분별하고, 농축한 후 실리카겔을 충전한 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 황색 분말로서 2-(3-하이드록시페닐피리딘)비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)을 2.7g, 90%로 얻었다.



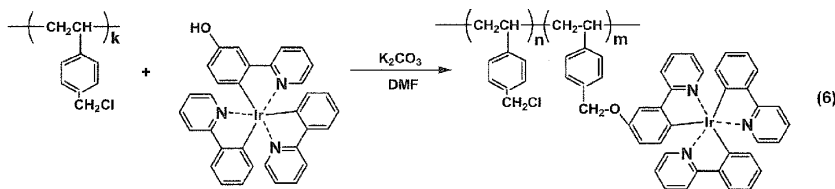
[0078]

[0079] <합성예 2>

[0080] 시판되는 p-클로로메틸스티렌을, 알루미늄을 충전한 칼럼관을 통해서 함유된 중합 금지제를 제거한다. 이 p-클로로메틸스티렌 13g을 에틸벤젠 3.3g에 용해하고, 질소 치환 후 120℃, 4시간 중합하였다. 중합액을 회석한 후, 메탄올을 이용해서 재침전 정제함으로써 폴리클로로메틸스티렌 5.8g을 얻었다. 중량평균 분자량(Mw)은 GPC(THF)의 폴리스티렌 환산으로 97,000, 분자량 분포는 2.8이었다.

[0081] <실시예 1>

[0082] 합성예 2에서 얻은 폴리클로로메틸스티렌(이하, PCMS라고 함)과, 합성예 1에서 얻은 2-(3-하이드록시페닐피리딘)비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, Ir(ppy)₃라고 함)을 반응시켜서 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS를 합성하였다. 구체적으로는 스킴(6)에 나타내는 바와 같이, Ir(ppy)₃ 0.11g(0.17mmol)을 DMF 25ml에 용해하고, PCMS 0.5g, 촉매로서 K₂CO₃ 0.27g을 첨가하고, 질소 치환 후 50℃, 44시간 반응시켰다. 반응액을 회석한 후, 촉매를 여과 분별하고, 물을 이용해서 재침전 정제시켰다. 정제한 폴리머분을 회수하고 이것을 메탄올에 투입해서 반복 리슬러리함으로써, Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-1)을 0.68g 얻었다. Ir(ppy)₃ 함유 PCMS는 스킴(6)의 우측 끝에 나타내는 폴리머이다. 얻어진 폴리머는 GPC, TGA 및 IR로 식별되었다. Mw는 GPC(클로로포름)의 폴리스티렌 환산으로 93,000, 분자량 분포는 2.6이었다. 또한 도입한 Ir 금속의 함유량은 폴리머에 대하여 5.3중량%였다. 한편 Ir 금속의 함유량은 TGA 분석의 잔사량으로부터 구하였다. Ir 금속의 함유량은 폴리머, 즉 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS 중에 포함되는 Ir의 양을 금속 Ir로서 측정한 것이다.



[0083]

[0084] 이 폴리머의 발광 특성 평가는 용액 중에서의 PL 평가와 유기 전계 발광 소자를 제작하여 소자로서의 발광 특성으로부터 평가하였다.

[0085] <실시예 2>

[0086] 실시예 1에서 얻은 폴리머의 PL 평가는 1mg/ml의 폴리머/DMF 용액을 조제하여, UV 분광 광도계로 최대 발광 파장을 확인, 이것을 여기 파장으로 하고, PL 분광 광도계로 다양한 농도로 측정하여, 그 때의 최대 발광강도를 구하였다. 최대 발광강도는 1650이었다. 표 1에 이것을 100으로 했을 때의 PL 상대강도를 나타냈다.

[0087] <실시예 3>

[0088] 실시예 1에서 얻은 폴리머의 소자 평가는 먼저 용매 세정, UV 오존 처리한 막두께 150nm로 이루어지는 ITO 부착 유리 기판에, 정공 주입층으로서 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌술포산(PEDOT/PSS):(H. C. Starck(주) 제품, 상품명:클레비오스 PCH8000)을 막두께 25nm로 제작하였다. 다음으로 합성한 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-1)를 테트라클로로에탄에 용해하여 2wt% 용액으로 조제하고, 스핀 코팅법에 의해 발광층으로서 70nm를 제작하였다. 다음으로 진공 증착장치를 이용해서 Alq₃를 35nm, 음극으로서 LiF/Al을 막두께 170nm로 제작하고, 이 소자를 글러브 박스 내에서 봉지(封止)함으로써 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0089] 이렇게 해서 얻어진 유기 전계 발광 소자에 외부 전원을 접속하여 10V의 직류 전압을 인가한 결과, 표 1과 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 표 1에 나타내는 휘도는 20mA/cm²에서의 값이다. 한편 소자발광 스펙트럼의 극대 파장은 550nm이며, 이리듐 착체 유래의 녹색 발광이 관측되었다.

[0090] <실시예 4>

[0091] Ir(ppy)₃의 양을 0.22g(0.34mmol)으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-2)를 얻었다. 이 폴리머의 Mw는 92,000, 분자량 분포는 2.6이었다. 또한 도입한 Ir 금속의 함유량은 9.2중량%였다.

[0092] <실시예 5>

[0093] Ir(ppy)₃의 양을 0.66g(1.02mmol)으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-3)를

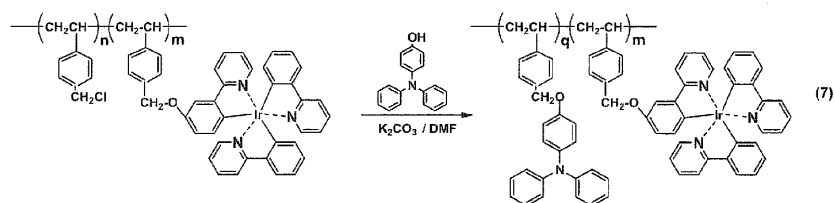
얻었다. 이 폴리머의 Mw는 90,000, 분자량 분포는 2.5였다. 또한 도입한 Ir 금속의 함유량은 15.9중량%였다.

[0094] <실시예 6>

[0095] 폴리클로로메틸스티렌을 Mw가 27,000, 분자량 분포가 1.8인 폴리클로로메틸스티렌으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-4)를 얻었다. 이 폴리머의 Mw는 29,000, 분자량 분포는 2.5였다. 또한 도입한 Ir 금속의 함유량은 8.8중량%였다.

[0096] <실시예 7>

[0097] 실시예 4에서 얻은 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-2)를 이용해서, 잔존 클로로메틸기에 정공 수송성 화합물인 하이드록시트리페닐아민(HTPA)을 도입한 HTPA 변성 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS를 합성하였다. 구체적으로는 스킴(7)에 나타내는 바와 같이, Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-2) 0.3g을 DMF 20ml에 용해하고, 이것에 HTPA 0.92g, 촉매로서 K₂CO₃ 0.29g을 첨가하여, 질소 치환 후 50℃, 68시간 반응시켰다. 반응액을 회석한 후 촉매를 여과 분별하고, 물을 이용해서 재침전 정제시켰다. 정제한 폴리머분을 회수하고 이것을 메탄올에 투입해서 반복 리슬러리함으로써, HTPA 변성 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-5)를 0.39g 얻었다. 얻어진 폴리머는 GPC, TGA 및 IR로 식별하였다. Mw는 94,000, 분자량 분포는 2.5였다. 또한 도입한 Ir 금속의 함유량은 4.8중량%였다. 또한 ¹H-NMR로부터 잔존 클로로메틸기의 메틸렌프로톤을 추적함으로써, 거의 정량적으로 HTPA가 도입되어 있음을 확인하였다.



[0098]

[0099] <실시예 8>

[0100] HTPA와 반응시키는 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-2)를 실시예 1에서 얻은 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-1)로 변경한 것 외에는 실시예 7과 동일한 방법으로 HTPA 변성 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-6)를 얻었다. 얻어진 폴리머의 Mw는 90,000, 분자량 분포는 2.4였다. 또한 도입한 Ir 금속의 함유량은 2.7중량%였다. 또한 거의 정량적으로 HTPA가 도입되어 있음을 확인하였다.

[0101] <실시예 9>

[0102] Ir(ppy)₃ 함유 PCMS의 종류를 변화시킨 것 외에는 실시예 7과 동일하게 해서 HTPA 변성 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-7)~(E-9)를 얻었다.

[0103] · 예 9-1

[0104] HTPA 변성 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-7)는 Ir 함유량:1.8중량%, Mw 93,000, 분자량 분포 2.5이다. 사용한 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS는 Ir 금속의 함유량:3.5중량%, Mw 88,000, 분자량 분포 2.4이다.

[0105] · 예 9-2

[0106] HTPA 변성 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-8)는 Ir 함유량:7.8중량%, Mw 94,000, 분자량 분포 2.6이다. 사용한 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS는 Ir 금속의 함유량:12.9중량%, Mw 96,000, 분자량 분포 2.6이다.

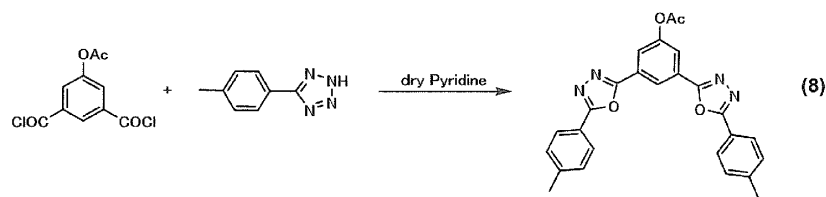
[0107] · 예 9-3

[0108] HTPA 변성 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-9)는 Ir 함유량:9.8중량%, Mw 91,000, 분자량 분포 2.5이다. 사용한 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS는 Ir 금속의 함유량:16.2중량%, Mw 90,000, 분자량 분포 2.5이다.

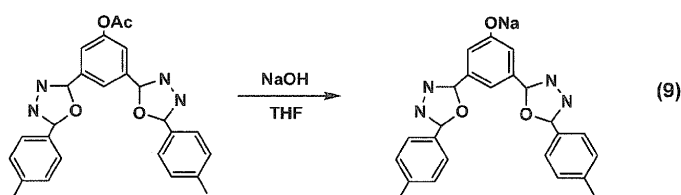
[0109] <실시예 10>

[0110] 실시예 4에서 합성한 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-2)를 사용하고, 잔존 클로로메틸기에 전자 수송성 화합물인 옥사디

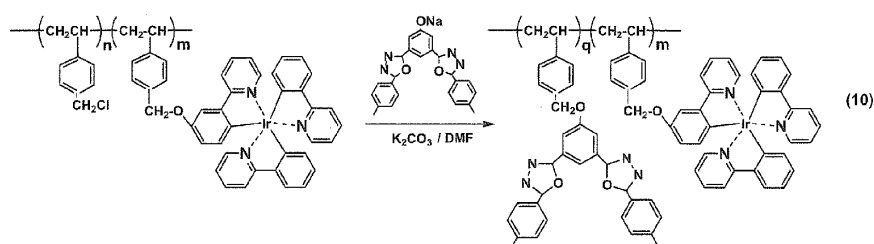
아졸(OXD)을 도입한 OXD 변성 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-10)를 합성하였다.



먼저 스킴(8)에 따라 1-아세톡시-3,5-비스[5-(p-톨릴)-2-옥사디아졸릴]벤젠을 합성하였다. 즉, 5-아세톡시이소프탈산클로라이드 0.58g(2.2mmol)과 5-(p-톨릴)-1H-테트라졸 0.71g(4.5mmol)을 피리딘 중 90℃로 18시간 반응시켰다. 반응액을 염산 수용액에 투입한 후 여과 분별 건조하여 1-아세톡시-3,5-비스[5-(p-톨릴)-2-옥사디아졸릴]벤젠을 0.91g, 91%로 얻었다.



다음으로 스킴(9)에 따라 3,5-비스[5-(p-톨릴)-2-옥사디아졸릴]페놀의 나트륨염(OXD-Na)을 합성하였다. 즉, 1-아세톡시-3,5-비스[5-(p-톨릴)-2-옥사디아졸릴]벤젠 0.1g(0.22mmol)과 400g/l NaOH 수용액 0.71g(4.5mmol)을 THF 중, 120℃ 2시간 반응시킨 후 여과 분별 건조하여 3,5-비스[5-(p-톨릴)-2-옥사디아졸릴]페놀의 나트륨염을 0.09g(0.22mmol) 얻었다.

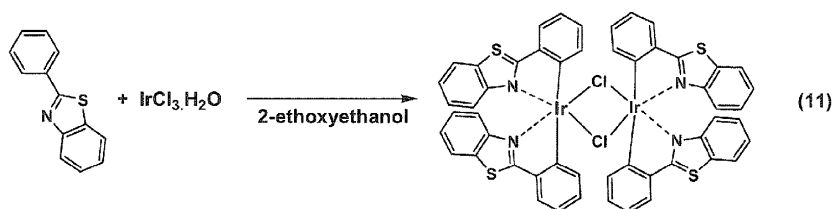


다음으로 스킴(10)에 나타내는 바와 같이, Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-2) 0.3g을 DMF 20ml에 용해하고, 이것에 OXD-Na염 0.3g, 촉매로서 K₂CO₃ 0.1g을 첨가하여 질소 치환한 후 50℃, 47시간 반응시켰다. 반응액을 회석한 후 촉매를 여과 분별하고, 물을 이용해서 재침전 정제시켰다. 정제한 폴리머분을 회수하고 이것을 메탄올에 투입해서 반복 리슬러리함으로써, OXD 변성 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-10)를 0.1g 얻었다. 얻어진 폴리머의 Mw는 102,000, 분자량 분포는 3.0이었다. 또한 도입한 Ir 금속의 함유량은 3.6중량%였다.

<합성에 3>

2-(3-하이드록시페닐피리딘)비스(2-페닐벤조티아졸)이리듐(III)(이하, Bt₂Ir(ppy)라고 함)의 합성

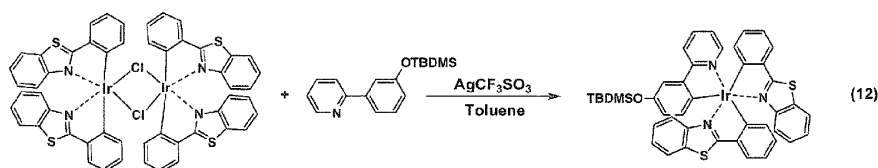
스킴(11)에 따라, 염화이리듐 n수화물 8.8g(14.9mmol)을 2-에톡시에탄올 450ml 중에 용해시킨 후, 질소 분위기 하에 2-페닐벤조티아졸 15.5g(73.4mmol)을 첨가해서 120℃, 6시간 반응시킨다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 여과, 건조시켜 적갈색 분말로서 비스(μ-클로로)테트라키스(2-페닐벤조티아졸)다이리듐(III)을 13.7g, 85%로 얻었다.



[0120]

[0121]

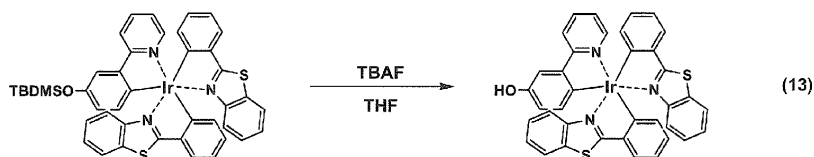
다음으로 스킴(12)에 따라 상기에서 합성한 비스(μ -클로로)테트라키스(2-페닐벤조티아졸)디이리듐(III) 4.9g(3.8mmol), 2-(3-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐피리딘) 5.1g(19.0mmol) 및 AgCF_3SO_3 2.5g(9.8mmol)을 탈수 톨루엔 25ml 중 120°C , 3시간 환류시켰다. 반응액으로부터 불용물을 여과 분별하고 농축한 후 실리카겔을 충전한 칼럼 크로마토그래피로 정제를 반복하여, 황색 분말로서 2-(3-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐피리딘)비스(2-페닐벤조티아졸)이리듐(III)을 2.5g 얻었다.



[0122]

[0123]

다음으로 스킴(13)에 따라 2-(3-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐피리딘)비스(2-페닐피리딘)이리듐(III) 0.5g(0.56mmol)의 THF 용액에 테트라-n-부틸암모늄플루오라이드(TBAF)의 1MTHF 용액 1.2ml를 첨가하여 실온하 1시간 반응시켰다. 반응액으로부터 불용물을 여과 분별하고 농축한 후, 실리카겔을 충전한 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 황색 분말로서 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 를 0.4g, 92%로 얻었다.



[0124]

[0125]

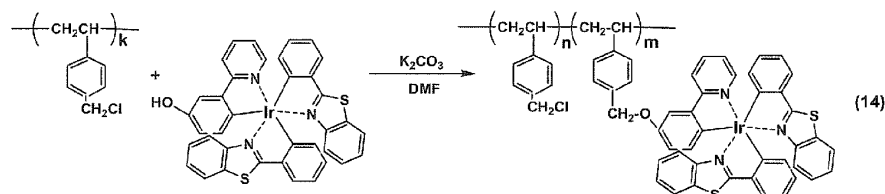
<실시예 11>

[0126]

합성예 3에서 얻은 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 와 합성예 2에서 얻은 폴리클로로메틸스티렌 으로부터 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 함유 PCMS(E-11)를 합성한다.

[0127]

스킴(14)에 따라 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 0.26g(0.33mmol)을 DMF 25ml에 용해하고, 합성예 2에서 얻은 폴리클로로메틸스티렌 0.5g, 촉매로서 K_2CO_3 0.27g을 첨가하여, 질소 치환 후 50°C , 21시간 반응시켰다. 반응액을 희석한 후 촉매를 여과 분별하고, 물을 이용해서 재침전 정제시켰다. 정제한 폴리머분을 회수하고 이것을 메탄올에 투입해서 반복 리슬러리함으로써, $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 함유 PCMS(E-11)를 0.67g 얻었다. 얻어진 폴리머의 Mw는 96,000, 분자량 분포는 2.6이었다. 또한 도입한 Ir 금속의 함유량은 8.7중량%였다.



[0128]

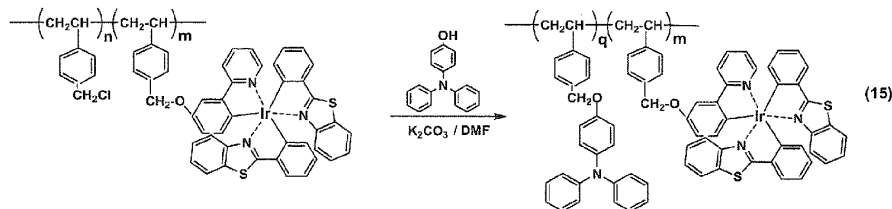
[0129]

<실시예 12>

[0130]

실시예 11에서 얻은 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 함유 PCMS(E-11)를 이용해서, 잔존 클로로메틸기에 하이드록시트리페닐아민 (HTPA)을 도입한 HTPA 변성 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 함유 PCMS(E-12)를 합성한다. 스킴(15)에 따라 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 함유 PCMS(E-11) 0.2g을 DMF 20ml에 용해하고, 이것에 HTPA 0.62g, 촉매로서 K_2CO_3 0.2g을 첨가하여, 질소 치환 후 50°C , 45

시간 반응시켰다. 반응액을 회석한 후 촉매를 여과 분별하고, 물을 이용해서 재침전 정제시켰다. 정제한 폴리머 분을 회수하고 이것을 메탄올에 투입해서 반복 리슬러리함으로써, HTPA 변성 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 함유 PCMS(E-12)를 0.38g 얻었다. 얻어진 폴리머의 Mw는 101,000, 분자량 분포는 2.8이었다. 또한 도입한 Ir 금속의 함유량은 4.1 중량%였다. 또한 $^1\text{H-NMR}$ 로부터 잔존 클로로메틸기의 메틸렌프로톤을 추적함으로써, 거의 정량적으로 HTPA가 도입되어 있음을 확인하였다.

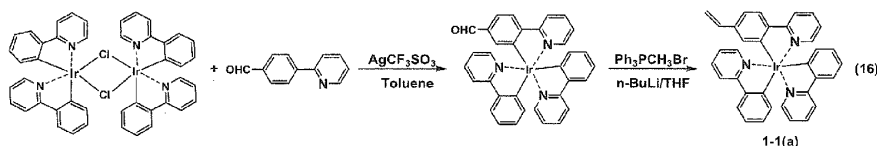


<실시예 13>

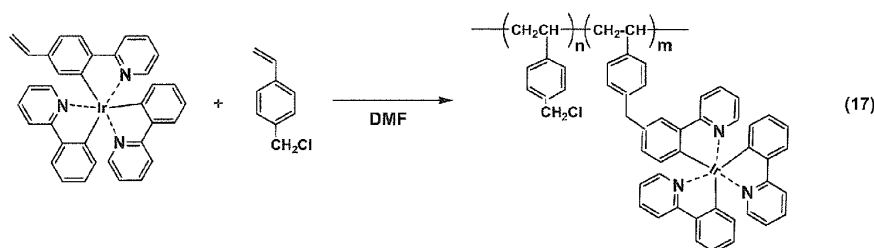
$\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 함유 PCMS(E-11)를, $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 함유 PCMS(E-13)(Ir 금속 함유량:5.8중량%, Mw 92,000, 분자량 분포 2.5)로 변경한 것 외에는 실시예 10과 동일한 방법으로 HTPA 변성 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 함유 PCMS(E-14)를 합성하였다. 얻어진 폴리머의 Mw는 95,000, 분자량 분포는 2.6이었다. 또한 도입한 Ir 금속의 함유량은 2.1중량%였다.

<비교예 1>

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 함유 PCMS의 합성법으로서 공중합에 의한 수법을 이용하였다. 먼저 일본국 공개특허공보 2006-8996호의 실시예 1에 개시된 스킴(16)에 따라 이리듐 착체 함유 모노머 1-1(a)를 합성하였다.



다음으로 스킴(17)에 따라 이리듐 착체 함유 모노머 1-1(a) 0.4g, 중합 금지제를 제거한 p-클로로메틸스티렌 3.0g을 DMF 3.0g에 투입하고, 질소 치환 후 120℃, 6시간 중합하였다. 중합액을 회석한 후 메탄올을 이용해서 재침전 정제함으로써 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 함유 PCMS(E-15) 1.4g을 얻었다. Mw는 36,000, 분자량 분포는 2.6이었다. 얻어진 폴리머 중의 Ir 금속의 함유량은 5.2중량%였다.



<비교예 2>

공중합하는 이리듐 착체 함유 모노머 1-1(a)와 p-클로로메틸스티렌의 투입 조성을 바꾸어서 Ir 금속의 함유량 9 중량% 상당으로 비교예 1과 동일한 방법으로 실시했지만, 이리듐 착체 함유 모노머 1-1(a)의 용해성이 매우 낮아 불균일계가 되어 소망하는 중합체가 얻어지지 않았다.

<비교예 3>

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 함유 PCMS(E-16)(Ir 금속의 함유량:8.8중량%, Mw 1,800, 분자량 분포 1.8)로 변경한 것 외에는 실시예 7과 동일하게 해서 HTPA 변성 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 함유 PCMS(E-17)을 합성하였다. 얻어진 폴리머 중의 Ir 금속의 함유량은 4.3중량%, Mw는 1,700, 분자량 분포는 1.8이었지만, 막은 매우 약하고, 소자 제작시에 균일한 막을 형성할 수 없었다.

[0143] <비교예 4>

[0144] Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-18)(Ir 금속 함유량:8.6중량%, Mw 1,150,000, 분자량 분포 3.6)로 변경한 것 외에는 실시예 7과 동일하게 해서 HTPA 변성 Ir(ppy)₃ 함유 PCMS(E-19)를 합성하였다. 얻어진 폴리머 중의 Ir 금속의 함유량은 4.2중량%였지만, 용해성이 매우 낮고 제막할 수 없었다.

[0145] 실시예 및 비교예에서 합성한 폴리머의 특성 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 변성제는 잔존 클로로메틸기의 변성에 사용한 변성제이다.

표 1

실시예	Ir 착체	변성제	Mw (×10 ⁴)	Ir 함유량 (wt%)	P L 상대강도	휘도 (cd/m ²)
1	Ir(ppy) ₃	없음	9.3	5.3	100	2200
4	Ir(ppy) ₃	없음	9.2	9.2	91	1900
5	Ir(ppy) ₃	없음	9.0	15.9	131	3400
6	Ir(ppy) ₃	없음	2.9	8.8	89	2000
7	Ir(ppy) ₃	HTPA	9.4	4.9	86	2400
8	Ir(ppy) ₃	HTPA	9.0	2.7	139	2500
9-1	Ir(ppy) ₃	HTPA	9.3	1.8	81	1800
9-2	Ir(ppy) ₃	HTPA	9.4	7.8	164	2500
9-3	Ir(ppy) ₃	HTPA	9.1	9.8	202	3500
10	Ir(ppy) ₃	OXD	10.2	3.6	97	2100
12	Bt ₂ Ir(ppy)	HTPA	10.1	4.1	241	4000
13	Bt ₂ Ir(ppy)	HTPA	9.5	2.1	151	3600
비교예						
1	Ir(ppy) ₃	없음	3.6	5.2	46	900
2	Ir(ppy) ₃	없음	—	—	—	—
3	Ir(ppy) ₃	HTPA	0.17	4.3	92	—
4	Ir(ppy) ₃	HTPA	115.0	4.2	—	—

[0146]

산업상 이용가능성

[0147] 본 발명의 고분자 발광재료는 발광 효율이 뛰어나고 제막성이 뛰어나다. 또한 도포 성막법 등에 의한 대면적 소자가 용이하게 제작 가능하게 된다. 이 고분자 발광재료를 사용한 유기 전계 발광 소자는 발광 효율이 뛰어나다.

专利名称(译)	聚合物发光材料，其制造方法以及有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101699008B1	公开(公告)日	2017-01-23
申请号	KR1020117022490	申请日	2010-02-25
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
[标]发明人	TANAKA HIROSHIGE 타나카히로시게 ISHIYAMA TAKAYA 이시야마타카야 SHIRAISHI KAZUTO 시라이시카즈토 ASARI TOHRU 아사리토루 HAYASHIDA HIROYUKI 하야시다히로유키 YOSHIMURA KAZUAKI 요시무라카즈아키		
发明人	타나카히로시게 이시야마타카야 시라이시카즈토 아사리토루 하야시다히로유키 요시무라카즈아키		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C08F8/42 H01L51/004 H01L51/0043 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 C09K2211/1425 C09K2211/1408 C09K2211/185 H01L51/0084 H01L51/5012		
代理人(译)	Yundongyeol		
优先权	2009046474 2009-02-27 JP		
其他公开文献	KR1020110137323A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

虽然辐射效率优异，但是在湿法中公开了用于适用的有机电致发光器件的高分子发光材料。通过使用聚合物反应在由构成热塑性树脂的主链的单元中结合由含金属的磷光发光掺杂剂化合物产生的磷光发光掺杂剂位点，该种类是含金属的磷光发光掺杂剂化合物的功能性在该热塑性树脂中得到的基团和反应器，其中在该有机电致发光器件的高分子发光材料构成主链的单元中具有官能团的Mw为2,000~1,000,000，并且衍生自高分子发光的金属含金属的磷光发光掺杂剂化合物中的材料含量为0.001~20% (重量)。

