

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월11일 10-0578298 2006년05월03일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-7002981	(65) 공개번호	10-2004-0039313
(22) 출원일자	2004년02월27일	(43) 공개일자	2004년05월10일
번역문 제출일자	2004년02월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/008839	(87) 국제공개번호	WO 2003/018653
국제출원일자	2002년08월30일	국제공개일자	2003년03월06일

(30) 우선권주장	JP-P-2001-00265033	2001년08월31일	일본(JP)
	JP-P-2002-00079129	2002년03월20일	일본(JP)
	JP-P-2002-00112352	2002년04월15일	일본(JP)

(73) 특허권자 쇼와 덴코 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고

 닛폰 호소 교카이
 일본국도쿄도시부야구진난2쵸메2-1

(72) 발명자 토키토시즈오
 일본국도쿄도세타가야쿠키누타1쵸메10-11, 닛폰 호소 교카이 호소기쥬츠
 켄큐쇼나이

 스즈키미츠노리
 일본국도쿄도세타가야쿠키누타1쵸메10-11, 닛폰 호소 교카이 호소기쥬츠
 켄큐쇼나이

 타나카이사오
 일본국도쿄도세타가야쿠키누타1쵸메10-11, 닛폰 호소 교카이 호소기쥬츠
 켄큐쇼나이

 이노우에유우지
 일본국도쿄도세타가야쿠키누타1쵸메10-11, 닛폰 호소 교카이 호소기쥬츠
 켄큐쇼나이

 시라네코로
 일본국치바켄치바시미도리쿠오오노다이1쵸메1-1, 쇼와덴코가부시키가
 이샤나이

 타케우치마사타카
 일본국치바켄치바시미도리쿠오오노다이1쵸메1-1, 쇼와덴코가부시키가
 이샤나이

 이토나오코
 일본국치바켄치바시미도리쿠오오노다이1쵸메1-1, 쇼와덴코가부시키가
 이샤나이

(74) 대리인

하상구
하영욱

심사관 : 손창호

(54) 인광발광성 화합물, 인광발광성 조성물 및 유기발광소자

요약

유기발광소자의 재료로서 사용되고, 안정적이며, 초고효율의 인광을 발광하는 유기고분자의 인광발광성 화합물을 제공한다. 또한, 유기고분자의 인광발광성 화합물을 사용한 유기발광소자를 제공한다. 본 발명의 인광발광성 화합물은, 유기발광소자에 사용되고, 인광을 발광하는 중성의 유기고분자의 인광발광성 화합물로서, 인광을 발광하는 반복단위인 인광발광성 단위와, 캐리어를 수송하는 반복단위인 캐리어 수송성 단위를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

명세서**기술분야**

본 발명은 유기발광소자의 재료로서 사용하는 유기고분자의 인광발광성 화합물, 인광발광성 조성물, 유기발광소자 및 표시장치에 관한 것이다.

배경기술

플랫 패널 디스플레이 등의 표시장치나 백라이트 등의 조명기구로서, 유기화합물로 이루어지는 박막으로부터 전계발광하는 유기발광소자가, 저전압으로 고휘도의 발광을 얻을 수 있는 소자로서 주목받고 있다.

유기발광소자에 있어서의 박막재료로서, 유기용매나 물에 가용인 발광성 유기고분자를 이용한 대면적화의 연구개발이, 스티렌계나 플루오렌계의 유기고분자로 활발하게 행해져 오고 있다. 이러한 유기고분자의 막형성법으로서는, 스핀코트법, 인쇄법, 잉크젯법 등의 습식법이 이용되고 있다. 특히 잉크젯법은, 풀컬러 디스플레이의 표시화면의 현실적인 화소형성법으로서 기대되며, 이미 소형의 풀컬러 시작(試作) 패널도 개시되어 있다.

한편, 진공증착법으로 막형성되는 저분자 화합물계로, 발광의 초고효율화의 연구가 활발하게 행해지고 있으며, 유기화합물의 삼중항 여기상태로부터의 발광인 인광을 활용하는 백금이나 이리듐의 유기금속 착체가 보고되어 있다. 이 인광발광성 화합물을 이용한 유기발광소자의 외부발광 양자효율은, 종래의 형광발광을 이용한 소자의 5%를 증가하여, 8%로 고효율이 얻어지며, 가장 최근에는, 소자의 구성을 연구함으로써 15%의 초고효율도 달성되고 있다(Appl. Phys. Lett., 77,904 (2000)).

이 저분자 인광화합물을 유기고분자에 분산시킨 도프형 유기고분자 발광소자의 연구보고도 있으며, 이리듐 착체를 폴리(N-비닐카르바졸)(PVK)에 도프한 소자에서는, 외부 발광 양자효율로서 4%정도의 값이 얻어져, 대폭적인 개선이 인정되고 있다(Jpn.J.Appl.Phys,39,L828(2000)). 또한, 루테튬 착체를 함유하는 유기고분자에서는, 전기화학적인 발광이 보고되고 있다(J.Mater. Chem.,9,2103(1999)).

그러나 대면적화를 저비용으로 실현하는 것을 의도한 종래의 유기고분자 발광소자에서는, 발광효율의 점에서 아직 충분하지 못하다. 그 원인은, 종래의 유기고분자의 일중항 여기상태로부터의 발광인 형광을 이용하고 있기 때문에, 이론적인 외

부 발광효율로서, 5%의 상한의 벽이 존재하는 것에 의한다. 유기고분자의 발광소자는, 유기고분자층이 유기용제나 수용액으로부터 습식법에 의해 성막할 수 있다라는 큰 특징을 갖지만, 새로운 발광효율의 개선이 장래의 실용화에 대한 과제로 되고 있다.

또 유기고분자의 발광소자에 저분자의 인광발광성 화합물을 분산시킴으로써, 발광의 초고효율화가 시도되고 있지만, 호스트로 되는 고분자내에 분산되어 있는 저분자는 안정적이지 못하여, 장기신뢰성을 견디어낼 수 있는 장수명의 표시장치는 실현될 수 없다.

따라서, 유기발광소자의 장래의 실용화를 고려하여, 유기용제나 수용액으로부터 습식법으로 막형성할 수 있고, 이것에 의해 대면적화가 저비용으로 실현될 수 있고, 또한 안정적 즉 장수명이며, 초고효율의 발광이 실현될 수 있는 새로운 유기고분자의 발광재료의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, 상기 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 유기발광소자의 재료로서 사용되며, 안정적이며, 초고효율의 인광을 발광하는 유기고분자의 인광발광성 화합물 및 인광발광성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또 본 발명은, 상기 유기고분자의 인광발광성 화합물 및 인광발광성 조성물을 사용한 유기발광소자 및 이 유기발광소자를 사용한 표시장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

이 목적을 달성하기 위해서, 청구항1에 기재된 발명은, 유기발광소자에 사용되는 인광을 발광하는 중성의 유기고분자의 인광발광성 화합물로서, 인광을 발광하는 반복단위인 인광발광성 단위와, 캐리어를 수송하는 반복단위인 캐리어 수송성 단위를 포함하는 것을 특징으로 한다.

청구항1에 기재된 발명에 따르면, 유기발광소자에 사용되는 인광을 발광하는 중성의 유기고분자의 인광발광성 화합물로서, 인광을 발광하는 반복단위인 인광발광성 단위와, 캐리어를 수송하는 반복단위인 캐리어 수송성 단위를 포함하므로, 유기발광소자의 재료로서 사용되며, 안정적이며, 초고효율의 인광을 발광하는 유기고분자의 인광발광성 화합물을 제공할 수 있다.

청구항2에 기재된 발명은, 청구항1에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 인광발광성 단위의 반복수 m 및 상기 캐리어 수송성 단위의 반복수 n 은, $m < n$ 의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 한다.

청구항2에 기재된 발명에 따르면, 상기 인광발광성 단위의 반복수 m 및 상기 캐리어 수송성 단위의 반복수 n 은, $m < n$ 의 관계를 만족시키므로, 인광의 발광효율을 보다 향상시킬 수 있다.

청구항3에 기재된 발명은, 청구항2에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 인광발광성 단위의 반복수 m 및 상기 캐리어 수송성 단위의 반복수 n 은, $0.0001 \leq m/(m+n) \leq 0.2$ 의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 한다.

청구항3에 기재된 발명에 따르면, 상기 인광발광성 단위의 반복수 m 및 상기 캐리어 수송성 단위의 반복수 n 은, $0.0001 \leq m/(m+n) \leq 0.2$ 의 관계를 만족시키므로, 더욱 효율적으로 인광을 발생시킬 수 있다.

청구항4에 기재된 발명은, 청구항1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 인광발광성 화합물이 유기용제 또는 물에 가용인 것을 특징으로 한다.

청구항4에 기재된 발명에 따르면, 상기 인광발광성 화합물이 유기용제 또는 물에 가용이므로, 용액으로부터의 습식법에 의한 막형성이 가능하게 된다.

청구항5에 기재된 발명은, 청구항1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 인광발광성 화합물의 중합도가 5~5000인 것을 특징으로 한다.

청구항5에 기재된 발명에 따르면, 상기 인광발광성 화합물의 중합도가 5~5000이므로, 유기용제에 가용이며, 균일하며 또한 안정적인 막을 형성할 수 있다.

청구항6에 기재된 발명은, 청구항1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 인광발광성 단위의 인광발광성 부위 및/또는 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 상기 인광발광성 화합물의 측쇄를 구성하고 있는 것을 특징으로 한다.

청구항6에 기재된 발명에 따르면, 상기 인광발광성 단위의 인광발광성 부위 및/또는 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 상기 인광발광성 화합물의 측쇄를 구성하고 있으므로, 합성하는 것이 용이하며, 유기용제에 용해되기 쉬운 인광발광성 화합물로 할 수 있다.

청구항7에 기재된 발명은, 청구항1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 인광발광성 단위의 인광발광성 부위 및 /또는 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 상기 인광발광성 화합물의 주쇄를 구성하고 있는 것을 특징으로 한다.

청구항7에 기재된 발명에 따르면, 상기 인광발광성 단위의 인광발광성 부위 및/또는 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 상기 인광발광성 화합물의 주쇄를 구성하고 있으므로, 착체부분의 운동이 억제되어 고온에서도 안정적인 인광발광성 화합물을 얻을 수 있다.

청구항8에 기재된 발명은, 청구항1 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 홀 수송성 부위인 것을 특징으로 한다.

청구항8에 기재된 발명에 따르면, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 홀 수송성 부위이므로, 인광발광성 부위와 홀 수송성 부위의 비율을 바꿈으로써, 캐리어 밸런스가 양호하며 발광효율이 높은 인광발광성 화합물을 얻을 수 있다.

청구항9에 기재된 발명은, 청구항1 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 전자 수송성 부위인 것을 특징으로 한다.

청구항9에 기재된 발명에 따르면, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 전자 수송성 부위이므로, 인광발광성 부위와 전자 수송성 부위의 비율을 바꿈으로써, 캐리어 밸런스가 양호하며 발광효율이 높은 인광발광성 화합물을 얻을 수 있다.

청구항10에 기재된 발명은, 청구항1 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 홀 수송성 부위 및 전자 수송성 부위로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

청구항10에 기재된 발명에 따르면, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 홀 수송성 부위 및 전자 수송성 부위로 이루어지므로, 발광성, 홀 수송성 및 전자 수송성의 모든 기능을 갖추어서, 다른 유기재료를 배합하는 일이 없으며, 열적으로 안정적이며 장수명이다.

청구항11에 기재된 발명은, 청구항1 내지 10 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 인광발광성 단위는, 인광발광성 부위가 천이금속 또는 희토류금속의 착체의 1가지 또는 2가지인 것을 특징으로 한다.

청구항11에 기재된 발명에 따르면, 상기 인광발광성 단위의 인광발광성 부위가 천이금속 또는 희토류금속의 착체의 1가지 또는 2가지이므로, 인광의 발광효율이 높은 인광발광성 부위로 할 수 있다.

청구항12에 기재된 발명은, 청구항11에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 천이금속 또는 희토류금속의 착체의 1가기는, 주쇄에 대하여 스페이서 부분을 개재해서 측쇄로서 결합하고, 상기 스페이서 부분은, 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 유기기 또는 탄소원자를 갖지 않는 헤테로 원자수 1~10의 무기기를 함유하는 것을 특징으로 한다.

청구항12에 기재된 발명에 따르면, 상기 천이금속 또는 희토류금속의 착체의 1가기는, 주쇄에 대하여 스페이서 부분을 개재해서 측쇄로서 결합하고, 상기 스페이서 부분은, 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 유기기 또는 탄소원자를 갖지 않는 헤테로 원자수 1~10의 무기기를 함유하므로, 착체부분의 운동의 자유도가 높아져 유기용제에의 용해성이 높아지며, 균일한 박막을 도포법에 의해 제작할 수 있음으로써, 안정적이며, 높은 발광효율을 얻을 수 있다.

청구항13에 기재된 발명은, 청구항1 내지 12 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 카르바졸의 1가지, 제3급 아민의 1가지, 이미다졸 유도체의 1가지, 트리아졸 유도체의 1가지, 옥사디아졸 유도체의 1가지, 스티렌의 2가지 및 플루오렌의 2가지로 이루어지는 기의 군 및 상기 기를 치환기로 치환한 기의 군으로부터 적어도 1종류이상 선택되는 기를 함유하는 것을 특징으로 한다.

청구항13에 기재된 발명에 따르면, 상기 캐리어 수송성 단위는, 캐리어 수송성 부위가 카르바졸의 1가지, 제3급 아민의 1가지, 이미다졸 유도체의 1가지, 트리아졸 유도체의 1가지, 옥사디아졸 유도체의 1가지, 스티렌의 2가지 및 플루오렌의 2가지로 이루어지는 기의 군 및 상기 기를 치환기로 치환한 기의 군으로부터 적어도 1종류이상 선택되는 기를 함유하므로, 캐리어를 수송하는 성능이 높은 캐리어 수송성 부위로 할 수 있다.

청구항14에 기재된 발명은, 청구항1 내지 13 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 소정의 1색으로 발광하는 1종류 또는 소정의 서로 다른 2색이상으로 발광하는 2종류이상의 인광발광성 단위를 갖는 것을 특징으로 한다.

청구항14에 기재된 발명에 따르면, 소정의 1색으로 발광하는 1종류 또는 소정의 서로 다른 2색이상으로 발광하는 2종류이상의 인광발광성 단위를 가지므로, 임의로 선택한 단색 또는 복수의 색으로 바람직하게 발광할 수 있다.

청구항15에 기재된 발명은, 청구항14에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 인광발광성 단위는, 청색 또는 녹색 및 황색 또는 적색으로 발광하는 2종류로 이루어지며, 전체적으로 백색으로 발광하는 것을 특징으로 한다.

청구항15에 기재된 발명에 따르면, 상기 인광발광성 단위는, 청색 또는 녹색 및 황색 또는 적색으로 발광하는 2종류로 이루어지고, 전체적으로 백색으로 발광하므로, 백색의 색으로 바람직하게 발광할 수 있다.

청구항16에 기재된 발명은, 청구항14에 기재된 인광발광성 화합물에 있어서, 상기 인광발광성 단위는, 청색, 녹색 및 적색으로 발광하는 3종류로 이루어지고, 전체적으로 백색으로 발광하는 것을 특징으로 한다.

청구항16에 기재된 발명에 따르면, 상기 인광발광성 단위는, 청색, 녹색 및 적색으로 발광하는 3종류로 이루어지고, 전체적으로 백색으로 발광하므로, 백색의 색으로 바람직하게 발광할 수 있다.

청구항17에 기재된 발명은, 청구항1 내지 16 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물이다.

청구항17에 기재된 발명에 따르면, 청구항1 내지 16 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물을 함유하므로, 바람직한 인광발광성 조성물을 제공할 수 있다.

청구항18에 기재된 발명은, 청구항14에 기재된 인광발광성 화합물이고, 서로 다른 색으로 발광하는 인광발광성 단위를 1 또는 2종류이상 갖는 것을 복수배합해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물이다.

청구항18에 기재된 발명에 따르면, 청구항14에 기재된 인광발광성 화합물이고, 서로 다른 색으로 발광하는 인광발광성 단위를 1 또는 2종류이상 갖는 것을 복수배합해서 이루어지므로, 바람직한 인광발광성 조성물을 제공할 수 있다.

청구항19에 기재된 발명은, 청구항18에 기재된 인광발광성 조성물에 있어서, 전체적으로 백색으로 발광하는 것을 특징으로 한다.

청구항19에 기재된 발명에 따르면, 전체적으로 백색으로 발광하므로, 바람직한 인광발광성 조성물을 제공할 수 있다.

청구항20에 기재된 발명은, 청구항18에 기재된 인광발광성 조성물에 있어서, 청색 또는 녹색으로 발광하는 인광발광성 단위를 갖는 인광발광성 화합물 및 황색 또는 적색으로 발광하는 인광발광성 단위를 갖는 인광발광성 화합물을 배합해서 이루어지며, 전체적으로 백색으로 발광하는 것을 특징으로 한다.

청구항20에 기재된 발명에 따르면, 청색 또는 녹색으로 발광하는 인광발광성 단위를 갖는 인광발광성 화합물 및 황색 또는 적색으로 발광하는 인광발광성 단위를 갖는 인광발광성 화합물을 배합해서 이루어지며, 전체적으로 백색으로 발광하므로, 바람직한 인광발광성 조성물을 제공할 수 있다.

청구항21에 기재된 발명은, 청구항1 내지 20 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물 또는 인광발광성 조성물 및 캐리어 수송성 고분자 화합물을 배합해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물이다.

청구항21에 기재된 발명에 따르면, 인광발광성 조성물이 청구항1 내지 20 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물 또는 인광발광성 조성물 및 캐리어 수송성 고분자 화합물을 배합해서 이루어지므로, 안정적이며 장수명이다. 또한, 인광발광성 화합물 및 캐리어 수송성 고분자 화합물의 비율을 바꿈으로써, 캐리어 밸런스가 양호하며 발광효율이 높은 인광발광성 조성물을 제공할 수 있다.

청구항22에 기재된 발명은, 청구항21에 기재된 인광발광성 조성물에 있어서, 상기 캐리어 수송성 고분자 화합물은 홀 수송성 고분자 화합물인 것을 특징으로 한다.

청구항22에 기재된 발명에 따르면, 상기 캐리어 수송성 고분자 화합물은 홀 수송성 고분자 화합물이므로, 안정적이며 장수명이다. 또한, 인광발광성 화합물 및 홀 수송성 고분자 화합물의 비율을 바꿈으로써, 캐리어 밸런스가 양호하며 발광효율이 높은 인광발광성 조성물을 제공할 수 있다.

청구항23에 기재된 발명은, 청구항21에 기재된 인광발광성 조성물에 있어서, 상기 캐리어 수송성 고분자 화합물은 전자 수송성 고분자 화합물인 것을 특징으로 한다.

청구항23에 기재된 발명에 따르면, 상기 캐리어 수송성 고분자 화합물은 전자 수송성 고분자 화합물이므로, 안정적이며 장수명이다. 또한, 인광발광성 화합물 및 전자 수송성 고분자 화합물의 비율을 바꿈으로써, 캐리어 밸런스가 양호하며 발광효율이 높은 인광발광성 조성물을 제공할 수 있다.

청구항24에 기재된 발명은, 청구항1 내지 20 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물 또는 인광발광성 조성물 및 캐리어 수송성 저분자 화합물을 배합해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물이다.

청구항24에 기재된 발명에 따르면, 인광발광성 조성물이 청구항1 내지 20 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물 또는 인광발광성 조성물 및 캐리어 수송성 저분자 화합물을 배합해서 이루어지므로, 안정적이며 장수명이다. 또한, 인광발광성 화합물 및 캐리어 수송성 저분자 화합물의 비율을 바꿈으로써, 캐리어 밸런스가 양호하며 발광효율이 높은 인광발광성 조성물을 제공할 수 있다.

청구항25에 기재된 발명은, 청구항24에 기재된 인광발광성 조성물에 있어서, 상기 캐리어 수송성 저분자 화합물은 홀 수송성 저분자 화합물인 것을 특징으로 한다.

청구항25에 기재된 발명에 따르면, 상기 캐리어 수송성 저분자 화합물은 홀 수송성 저분자 화합물이므로, 안정적이며 장수명이다. 또한, 인광발광성 화합물 및 홀 수송성 저분자 화합물의 비율을 바꿈으로써, 캐리어 밸런스가 양호하며 발광효율이 높은 인광발광성 조성물을 제공할 수 있다.

청구항26에 기재된 발명은, 청구항24에 기재된 인광발광성 조성물에 있어서, 상기 캐리어 수송성 저분자 화합물은 전자 수송성 저분자 화합물인 것을 특징으로 한다.

청구항26에 기재된 발명에 따르면, 상기 캐리어 수송성 저분자 화합물은 전자 수송성 저분자 화합물이므로, 안정적이며 장수명이다. 또한, 인광발광성 화합물 및 전자 수송성 저분자 화합물의 비율을 바꿈으로써, 캐리어 밸런스가 양호하며 발광효율이 높은 인광발광성 조성물을 제공할 수 있다.

청구항27에 기재된 발명은, 양극과 음극에 끼워진 1개 또는 복수의 유기고분자층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 유기고분자층의 적어도 1층은 청구항1 내지 26 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물 또는 인광발광성 조성물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

청구항27에 기재된 발명에 따르면, 상기 유기고분자층의 적어도 1층은 청구항1 내지 26 중 어느 한 항에 기재된 인광발광성 화합물 또는 인광발광성 조성물을 함유하므로, 안정적이며, 초고효율의 인광을 발광하는 유기발광소자를 제공할 수 있다.

청구항28에 기재된 발명은, 양극과 음극에 끼워진 1개 또는 복수의 유기고분자층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 양극과, 양극이 형성되는 투명기관 사이에 컬러필터가 설치되고, 상기 유기고분자층의 적어도 1층은 청구항15 또는 16에 기재된 인광발광성 화합물 또는 청구항19 또는 20에 기재된 인광발광성 조성물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

청구항28에 기재된 발명에 따르면, 양극과, 양극이 형성되는 투명기관 사이에 컬러필터가 설치되고, 상기 유기고분자층의 적어도 1층은 청구항15 또는 16에 기재된 인광발광성 화합물 또는 청구항19 또는 20에 기재된 인광발광성 조성물을 함유하므로, 안정적이며, 초고효율의 컬러 광을 발광하는 유기발광소자를 제공할 수 있다.

청구항29에 기재된 발명은, 청구항27 또는 28에 기재된 유기발광소자에 있어서, 상기 양극은 플라스틱기관상에 형성되는 것을 특징으로 한다.

청구항29에 기재된 발명에 따르면, 상기 양극은 플라스틱기관상에 형성되므로, 유연한 유기발광소자를 제공할 수 있다.

청구항30에 기재된 발명은, 청구항27 내지 29 중 어느 한 항에 기재된 유기발광소자에 있어서, 상기 유기고분자층은 잉크젯법 또는 인쇄법에 의해 형성되는 것을 특징으로 한다.

청구항30에 기재된 발명에 따르면, 상기 유기고분자층은 잉크젯법 또는 인쇄법에 의해 형성되므로, 대면적의 유기고분자층을 간편하게 제조할 수 있다.

청구항31에 기재된 발명은, 표시화면을 갖는 표시장치에 있어서, 상기 표시화면의 각 화소는, 청구항27 내지 29 중 어느 한 항에 기재된 유기발광소자로 이루어지며, 상기 각 화소는 2개 또는 그 이상의 트랜지스터에 의해 구동되는 것을 특징으로 한다.

청구항31에 기재된 발명에 따르면, 표시화면의 각 화소는, 청구항27 내지 29 중 어느 한 항에 기재된 유기발광소자로 이루어지며, 상기 각 화소는 2개 또는 그 이상의 트랜지스터를 가지므로, 액티브 매트릭스방식의 표시장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 유기고분자의 인광발광성 화합물의 전형적인 구조를 설명하는 도이다.

도2는 본 발명의 유기발광소자의 적층구조를 설명하는 도이다.

도3은 실시예6-3에서 제작한 유기발광소자의 발광 스펙트럼을 나타내는 도이다.

도4는 실시예7-2에서 제작한 유기발광소자의 발광 스펙트럼을 나타내는 도이다.

실시예

다음에, 본 발명의 실시형태에 대해서 도면과 함께 설명한다.

본 발명은, 유기발광소자의 재료로서 사용하는 유기고분자의 인광발광성 화합물의 발명으로서, 인광을 발광하는 반복단위(인광발광성 단위라고 한다)와 전자나 홀 등의 캐리어를 수송하는 반복단위(캐리어 수송성 단위라고 한다)를 포함한다. 본 발명의 유기고분자의 인광발광성 화합물은 인광발광성 단위와 캐리어 수송성 단위가 고분자쇄중에 불규칙적으로 배열되는 랜덤 공중합체이어도 좋고, 또 비이온성, 즉 중성의 고분자이다. 본 발명의 인광발광성 화합물에서는 인광발광성 단위와 캐리어 수송 단위가 고분자쇄에 연결되어 있어, 인광발광성 단위의 응집은 억제되므로, 안정적 즉 장수명이며, 또한 형광이 아닌 인광발광성 단위를 갖기 때문에, 초고효율의 발광을 실현할 수 있다.

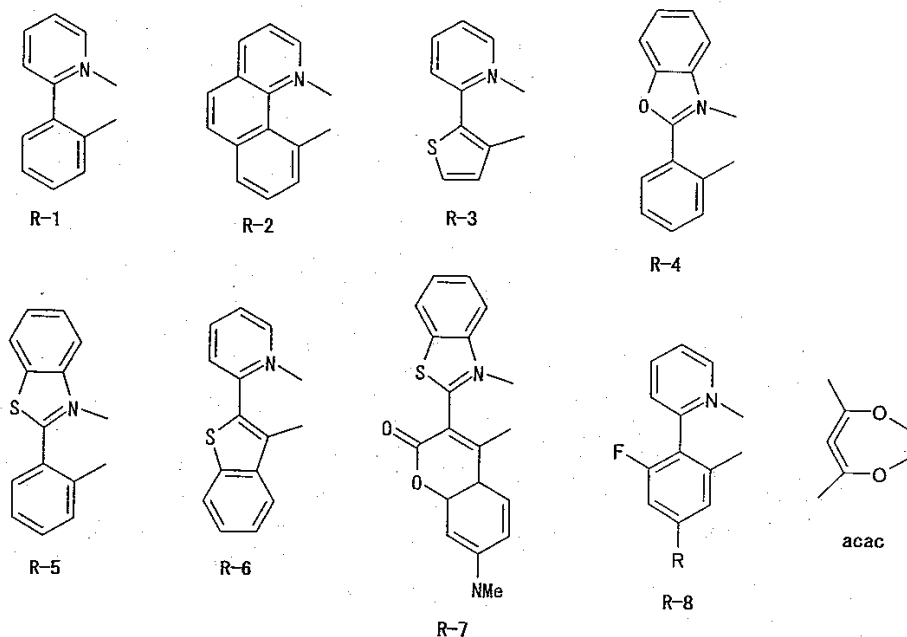
본 발명의 인광발광성 화합물의 구조는, 전형적으로는 도1에 나타난 바와 같이, 인광발광성 단위와 캐리어 수송성 단위를 형성하는 단량체의 종류에 따라, (a)인광발광성 부위와 캐리어 수송성 부위가 모두 고분자의 주쇄내에 있는 경우, (b)인광발광성 부위는 고분자의 측쇄에 있고, 캐리어 수송성 부위는 고분자의 주쇄내에 있는 경우, (c)인광발광성 부위는 고분자의 주쇄내에 있고, 캐리어 수송성 부위는 고분자의 측쇄에 있는 경우, (d)인광발광성 부위와 캐리어 수송성 부위가 모두 고분자의 측쇄에 있는 경우의 4가지가 있다. 단 인광발광성 부위란, 인광발광성 단위중에서 인광을 발광하는 기능을 갖는 부분을 나타내며, 캐리어 수송성 부위란, 캐리어 수송성 단위중에서 캐리어를 수송하는 기능을 갖는 부분을 나타낸다.

여기에서, 인광발광성 부위, 캐리어 수송성 부위 중 적어도 한쪽은 인광발광성 화합물의 고분자의 주쇄에, 측쇄로서 결합되어 있는 것이 바람직하다(도1의 (b)~(d)). 이 경우에는, 인광발광성 화합물을 합성하는 것이 용이하며, 또 유기용제에 용해되기 쉬운 인광발광성 화합물로 할 수 있다.

또한 인광의 발광효율이 높은 인광발광성 부위로 하기 위해서, 인광발광성 부위는, 천이금속 또는 희토류금속의 착체의 1가기 또는 2가기인 것이 바람직하다.

인광발광성 부위의 구체예로서는

화학식 1

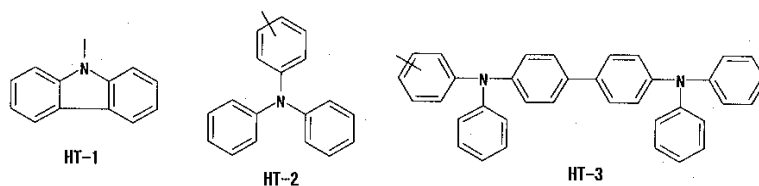


에 나타내는 군으로부터 선택되는 리간드를 함유하는, 천이금속 착체의 1가기 또는 2가기 또는 희토류금속 착체의 1가기 또는 2가기가 있다. 상기의 천이금속 착체에 사용되는 천이금속은 주기율표의 제1천이원소계열 즉 원자번호 21의 Sc부터 30의 Zn까지, 제2천이원소계열 즉 원자번호 39의 Y부터 48의 Cd까지, 제3천이원소계열 즉 원자번호 72의 Hf부터 80의 Hg까지를 포함한다. 또한 상기 희토류금속 착체에 사용되는 희토류금속은, 주기율표의 란타넘계열 즉 원자번호 57의 La부터 71의 Lu까지를 포함한다. 또 리간드는 상기의 리간드와 다른 리간드이어도 좋다.

캐리어를 수송하는 성능이 높은 캐리어 수송성 부위의 구체예는, 본 발명의 유기고분자의 인광발광성 화합물이 홀 수송성 고분자의 경우와 전자 수송성 고분자경우에서 다르다.

홀 수송성 고분자의 경우에는,

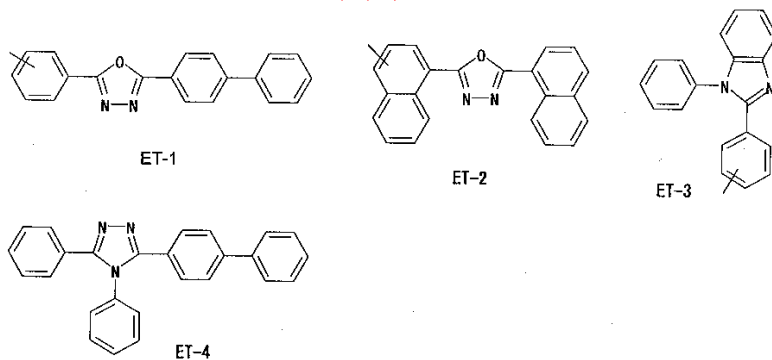
화학식 2



에 나타내는 제3급 아민인 카르바졸(HT-1), 트리페닐아민(HT-2), 이들의 다량체(HT-3) 등의 1가기가 대표적이며, 이들의 1가기는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.

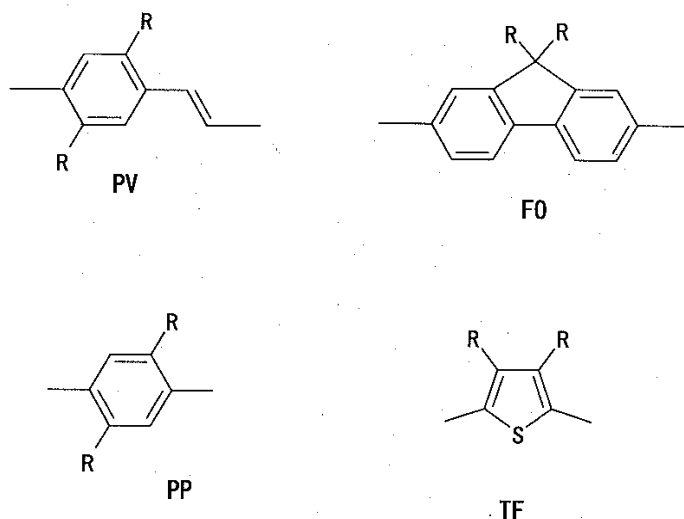
전자 수송성 고분자의 경우에는,

화학식 3



에 나타내는 옥사디아졸 유도체(ET-1, 2), 트리아졸 유도체(ET-4), 또는 이미다졸 유도체(ET-3)의 1가기를 들 수 있다. 이들 유도체의 1가기의 방향환은 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또,

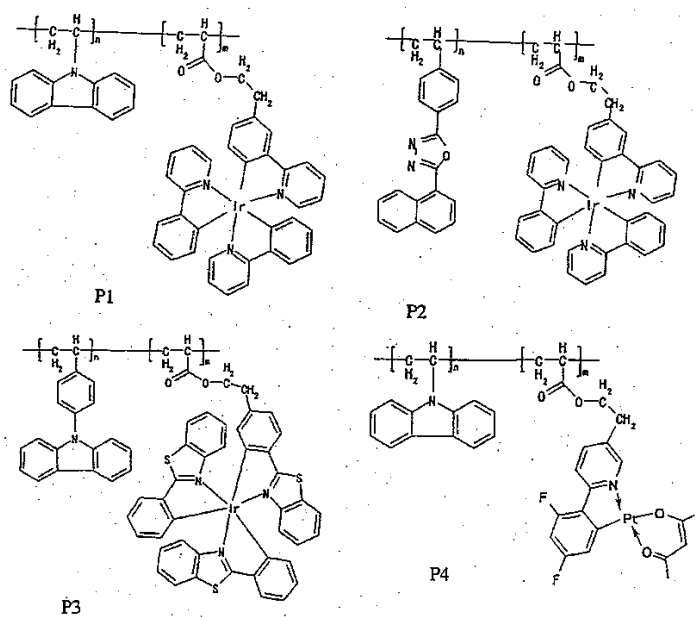
화학식 4



에 나타내는 형광성 고분자에 있어서 홀의 수송능력을 가지며 주쇄가 공역계로 되는 고분자를 형성하는, 치환기로 치환된, 티오펜의 2가기(TF), 벤젠의 2가기(PP), 스티렌의 2가기(PV), 또는 플루오렌의 2가기(FO)를 사용해도 좋다. 여기서 치환기 R은 알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다. 본 발명의 인광발광성 화합물에 있어서, 이들 2가기는 인광발광성 부위로서 고분자의 주쇄에 결합된다.

상술의 반복단위를 포함하는 공중합 고분자의 예로서는,

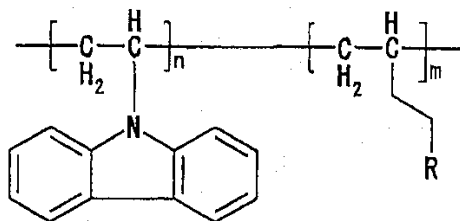
화학식 5



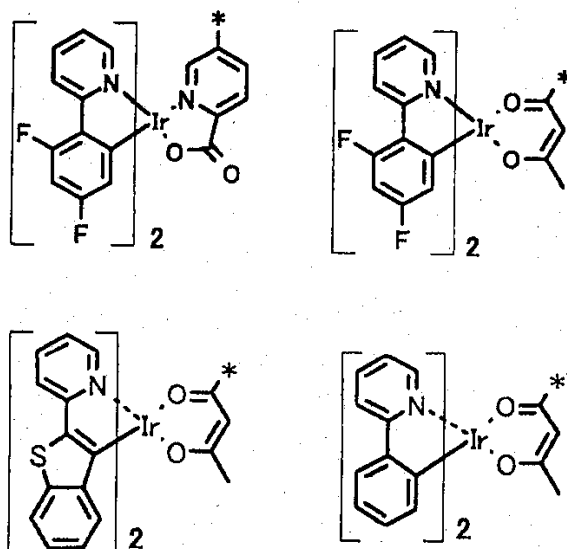
에 나타내는 주쇄인 비닐구조의 측쇄에 인광발광성 부위의 이리듐 착체 또는 백금착체의 1가기와, 홀(캐리어) 수송성 부위로서의 카르바졸, 또는 그 유도체의 1가기를 갖는 고분자(P1, P3, P4)가 있으며, 또 전자(캐리어) 수송성 부위로서, 측쇄에 옥사디아졸 유도체의 1가기를 사용한 고분자(P2)가 있다. 이들 공중합 고분자는 비닐화합물로부터 반응개시제를 사용한 라디컬 공중합으로 합성할 수 있다. 이리듐 착체의 리간드의 1개에 중합성 관능기를 도입한 단량체는, 예를 들면 이하와 같은 방법으로 합성된다. 그 합성방법은, 3개의 리간드에 각각 1개씩 반응성 치환기(수산기, 아미노기 등)를 도입한 중간체를 합성하고, 이 중간체와 중합성 관능기를 갖는 화합물(중합성 산할로겐화물, 중합성 이소시아네이트 등)을 1:1에 가까운 몰비로 반응시키고, 생성물을 정제해서 단관능의 단량체를 얻는 방법이다. 또, 상기의 반응후에는, 생성물에 잔류하는 반응성 치환기를 비반응성으로 하기 위해서, 생성물과 비중합성 화합물(알킬할라이드, 카르복실산 할로겐화물 등)을 반응시킨다.

또한,

화학식 6



R=



에 나타난 이리듐 착체의 리간드의 1개가 아세틸아세톤 또는 피콜린산으로서, 이 아세틸아세톤 등을 개재해서 이리듐 착체가 고분자의 주쇄에 결합된 구조의 공중합 고분자도 있다. 여기에서, 화학식중의 *표시는 고분자의 화학식중에 나타난 치환기 R에 접속하는 부분(결합)인 것을 나타낸다.

상기한 바와 같이 2종류의 리간드(이하, 2개 배위하고 있는 쪽을 제1리간드, 1개 배위하고 있는 쪽을 제2리간드라고 한다)를 1개 도입하고, 제2리간드에 중합성 관능기를 갖는 이리듐 착체의 단량체는, 예를 들면 이하와 같은 방법으로 합성된다. 그 합성방법은, 공지의 방법(S. Lamansky, et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704(2001))에 의해 합성한 이리듐의 2핵착체(제1리간드를 갖는 것)와, 중합성 관능기를 갖는 제2리간드를 반응시킴으로써, 중합성 관능기를 갖는 단핵의 이리듐 착체를 얻는 방법이다. 또, 2핵착체와, 반응성 치환기를 갖는 제2리간드를 반응시킴으로써, 반응성 치환기를 갖는 단핵 이리듐 착체를 얻고, 이것과 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써, 중합성 관능기를 갖는 단핵의 이리듐 착체를 얻어도 좋다.

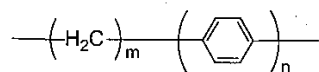
또, 상기 공중합 고분자와 같이, 인광발광성 부위로서의 이리듐 착체 등의 천이금속 착체부분 또는 희토류금속 착체부분이 고분자의 주쇄에 대하여 측쇄로서 결합되는 경우에는, 천이금속 착체 또는 희토류금속 착체의 1가기와 고분자의 주쇄 사이에 스페이서 부분을 개재시키는 것이 바람직하다.

스페이서 부분이란, 주쇄를 구성하는 고분자 화합물에 있어서의 치환가능한 원자가 결합하고 있는 다가원자와, 인광발광성 부위의 기초가 되는 저분자 화합물에 있어서의 치환가능한 원자가 결합하고 있는 다가원자 사이를 결합하는 부분을 말한다. 이러한 스페이서 부분은, 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 유기기 또는 탄소원자를 갖지 않는 헤테로원자수 1~10의 무기기를 함유하는 구조인 것이 바람직하다.

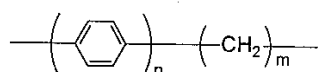
스페이서 부분으로서, 예를 들면, 탄소수 1~20의 알킬렌기나,

화학식 7

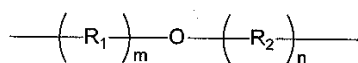
(S-1)



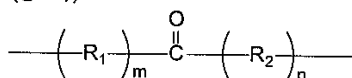
(S-2)



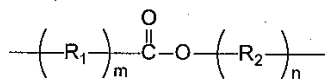
(S-3)



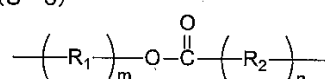
(S-4)



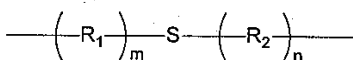
(S-5)



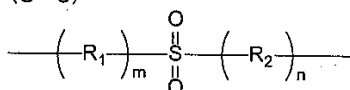
(S-6)



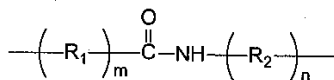
(S-7)



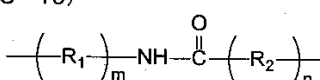
(S-8)



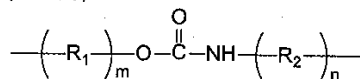
(S-9)



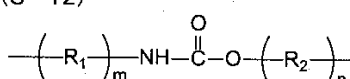
(S-10)



(S-11)

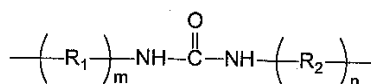


(S-12)

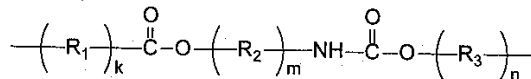


화학식 8

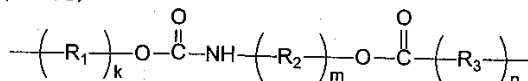
(S-13)



(S-14)



(S-15)

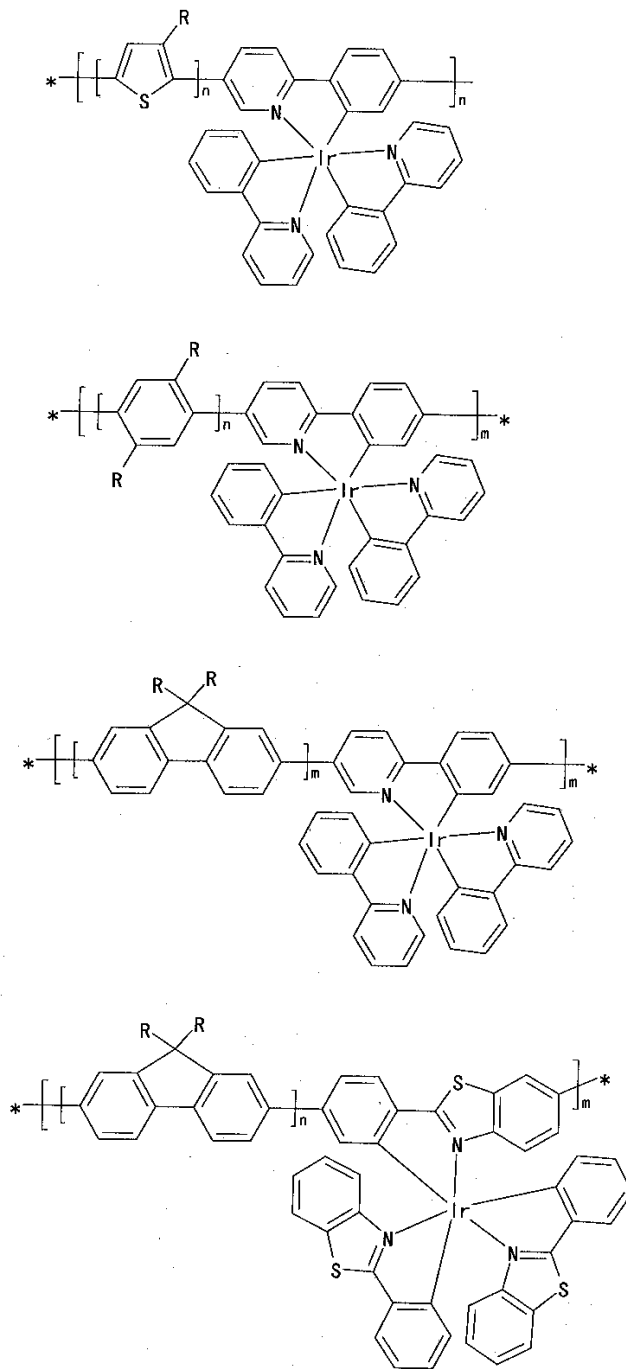


에 나타내는 (S-1)부터 (S-15)와 같은 연결기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

또, (S-1)부터 (S-15)에 있어서, R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 메틸렌기 또는 치환 또는 미치환의 페닐렌기를 나타내며, k , m 및 n 은 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2이다.

또, 인광발광성 부위 및 캐리어 수송성 부위를 측쇄가 아닌, 주쇄에 결합한 구조의 공중합 고분자도 있다.

화학식 9



에 나타낸 바와 같이 치환된 티오펴, 벤젠, 플루오렌의 2가기와 이리듐 착체의 2가기가 중합해서 주쇄를 형성하고 있다.

이상, 공중합 고분자의 예로서, 홀 수송성 부위 또는 전자 수송성 부위 중 어느 한 쪽과 인광발광성 부위의 공중합체를 들었지만, 본 발명의 인광발광성 화합물은 홀 수송성 부위, 전자 수송성 부위 및 인광발광성 부위의 공중합체이어도 좋다. 이 경우, 홀 수송성 부위, 전자 수송성 부위 및 인광발광성 부위는, 각각 독립적으로 공중합체의 주쇄를 구성하고 있어도 좋고, 측쇄를 구성하고 있어도 좋다.

인광발광성 단위의 반복수를 m , 캐리어 수송성 단위의 반복수를 n 으로 하면, 본 발명에 있어서는, 인광의 발광효율을 향상시키기 위해서는, $m < n$ 의 관계, 즉 인광발광성 단위의 반복수가 캐리어 수송성 단위의 반복수보다 작은 것이 바람직하다. 단 m, n 은 양자 모두, 1 또는 그 이상의 자연수이다. 반대로 $m \geq n$ 인 경우에는, 농도소광에 의해 인광의 발광이 억제되어 버린다. 또 인광의 초고효율의 발광을 실현하기 위해서는, 인광발광성 단위 및 캐리어 수송성 단위의 총수 중, 인광발광성 단

위의 반복수의 비율은 0.2이하가 바람직하다. 또, 인광발광성 단위의 반복수의 비율이 지나치게 작으면, 인광발광성 부위가 적어져서 발광효율이 떨어진다. 이 때문에, 인광발광성 단위의 반복수의 비율은 너무 적어서는 안되고, 0.0001이상인 것이 바람직하다. 즉,

$$0.0001 \leq m/(m+n) \leq 0.2$$

인 것이 바람직하다.

본 발명의 인광발광성 화합물은, 1색으로 발광하는 1종류의 인광발광성 단위를 가져도 좋고, 또, 서로 다른 2색이상으로 발광하는 2종류이상의 인광발광성 단위를 가져도 좋다.

본 발명의 인광발광성 화합물은 서로 다른 2색이상으로 발광하는 2종류이상의 인광발광성 단위를 도입함으로써, 1색으로 발광하는 1종류의 인광발광성 단위만을 갖는 인광발광성 화합물에서는 얻을 수 없는 발광색을 얻을 수 있다.

예를 들면, 각각 청색, 녹색 및 적색으로 발광하는 3종류의 인광발광성 단위를 적당한 비율로 1개의 화합물에 도입함으로써, 백색발광용의 인광발광성 화합물이 얻어진다. 여기에서, 청색, 녹색 또는 적색으로 발광하는 인광발광성 단위란, 각각 단독으로 사용해서 1개의 인광발광성 화합물을 형성한 경우에, 광루미네선스의 발광색이 각각 청색, 녹색 또는 적색을 나타내는 것이나, 또는 다시 후술하는 유기발광소자를 제작해서 발광시킨 경우에, 그 발광색이 각각 청색, 녹색 또는 적색을 나타내는 것을 말한다.

또, 여기에서 말하는 발광색의 청색은 발광 스펙트럼에 있어서의 피크파장이 400~490nm인 것을 말한다. 마찬가지로, 녹색은 피크파장이 490~570nm인 것을 말하며, 적색은 피크파장이 570~700nm인 것을 말한다.

또, 백색발광용의 인광발광성 화합물은, 각각 청색 또는 녹색 및 황색 또는 적색으로 발광하는 2종류의 인광발광성 단위를 적당한 비율로 1개의 화합물에 도입 함으로써도 얻어진다.

또, 여기에서 말하는 발광색의 청색 또는 녹색은 발광 스펙트럼에 있어서의 피크파장이 400~570nm인 것을 말하고, 마찬가지로, 황색 또는 적색은 피크파장이 570~700nm인 것을 말한다.

또, 백색발광용의 인광발광성 재료는, 상기와 같은 단일의 인광발광성 화합물로서 뿐만 아니라, 서로 다른 발광색을 나타내는 1종류이상의 인광발광성 단위를 갖는 복수의 인광발광성 화합물을 배합한 조성물로서도 얻을 수 있다.

예를 들면, 청색으로 발광하는 인광발광성 단위 및 녹색으로 발광하는 인광발광성 단위의 2종류의 인광발광성 단위를 갖는 제1 인광발광성 화합물과, 적색으로 발광하는 1종류의 인광발광성 단위를 갖는 제2 인광발광성 화합물을 배합한 인광발광성 조성물, 각각 청색, 녹색 및 적색으로 발광하는 인광발광성 단위를 1종류씩 갖는 3개의 인광발광성 화합물을 배합한 인광발광성 조성물, 각각 청색 및 주황색으로 발광하는 인광발광성 단위를 1종류씩 갖는 2개의 인광발광성 화합물을 배합한 인광발광성 조성물 등을 들 수 있지만, 하등 이들에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 유기고분자의 인광발광성 화합물은, 습식법에 의해 막형성할 수 있는 것이 바람직하다. 습식법에서는 인광발광성 화합물을 용액으로 하므로, 유기용제 또는 물에 가용인 것이 필요하다. 특히 인광발광성 화합물을 유기용매에 가용으로 하는 위해서는, 인광발광성 부위에 알킬기 또는 알콕시기 등의 비교적 긴 탄소쇄로 치환한 금속 착체를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기고분자의 인광발광성 화합물은 중합도가 5~5000인 것이 바람직하다. 중합도가 5보다 작으면, 균일한 막형성이 곤란해지고, 또 결정화가 일어나기 쉬워 막의 안정성이 나빠진다. 또 중합도가 5000보다 큰 유기고분자는 생성이 곤란하며, 유기용제에 녹기 어려워진다. 따라서 중합도를 5~5000으로 함으로써, 균일하며 안정적인 막을 형성할 수 있다.

다음에, 본 발명의 유기발광소자에 대해서 설명한다.

본 발명의 유기발광소자는, 이상 설명한 본 발명의 유기고분자의 인광발광성 화합물을 발광재료로서 사용할 수 있다.

또, 본 발명의 유기발광소자는, 본 발명의 인광발광성 화합물의 캐리어 수송성을 더욱 높이기 위해서, 본 발명의 인광발광성 화합물과 캐리어 수송성 화합물을 배합한 조성물을 발광재료로서 사용할 수 있다.

즉, 본 발명의 인광발광성 화합물이 홀 수송성인 경우에는 전자 수송성 화합물을 혼합할 수 있고, 또한, 본 발명의 인광발광성 화합물이 전자 수송성인 경우에는 홀 수송성 화합물을 혼합할 수 있다. 이 때, 전자 수송성 화합물 및 홀 수송성 화합물은, 각각 저분자 화합물이어도 좋고, 또한, 고분자 화합물이어도 좋다.

본 발명의 인광발광성 화합물에 배합하는 저분자의 홀 수송성 화합물로서는, TPD(N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민), α -NPD(4,4'-비스 [N-(1-나프틸)-N-페닐아미노] 비페닐), m-MTDATA(4,4',4"-트리스 (3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민) 등의 트리페닐아민 유도체, CBP(4,4'-N-N'-디카르바졸-비페닐) 등의 카르바졸 유도체를 비롯한 기지의 홀 수송재료를 사용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

또, 본 발명의 인광발광성 화합물에 배합하는 고분자의 홀 수송성 화합물로서는, 폴리비닐카르바졸, 트리페닐아민계의 저분자 화합물에 중합성 관능기를 도입해서 고분자화한 것, 예를 들면, 일본 특허공개 평8-157575호 공보에 개시되어 있는 트리페닐아민 골격의 고분자 화합물 등을 사용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

한편, 본 발명의 인광발광성 화합물에 배합하는 저분자의 전자 수송성 화합물로서는, Alq_3 (트리스알루미늄퀴놀리놀) 등의 퀴놀리놀 유도체 금속 착체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 트리아진 유도체 등을 사용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

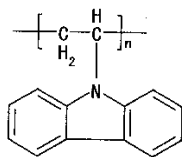
또, 본 발명의 인광발광성 화합물에 배합하는 고분자의 전자 수송성 화합물로서는, 상기 저분자의 전자 수송성 화합물에 중합성 관능기를 도입해서 고분자화한 것, 예를 들면, 일본 특허공개 평10-1665호 공보에 개시되어 있는 폴리PBD 등을 사용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

또, 막형성해서 얻어지는 막의 물성 등을 더욱 개량할 목적으로, 본 발명의 인광발광성 화합물 또는 인광발광성 조성물에, 발광특성에는 관여하지 않는 고분자 화합물을 혼합해서 조성물로 하고, 이것을 발광재료로서 사용할 수도 있다. 예를 들면, 막에 유연성을 부여하기 위해서 PMMA(폴리메틸메타크릴레이트)를 혼합할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

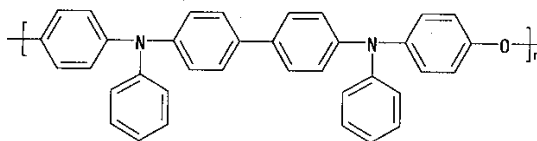
본 발명은 또, 적어도 1층에 상술의 유기고분자의 인광발광성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자를 제공한다. 본 발명의 유기발광소자는 인광발광성 화합물의 인광발광성 단위와 캐리어 수송성 단위가 고분자쇄에 연결되어 있으므로, 유기발광소자의 연속구동이나 과열에 의한 인광발광성 화합물의 인광발광성 단위의 응집이 억제되어, 안정적인 표시장치를 제공할 수 있고, 또한 형광이 아닌 인광발광성 단위를 갖기 때문에 초고효율의 발광을 실현할 수 있다.

본 발명의 인광발광성 화합물을 사용한 유기발광소자는, 도2의 (a)에 나타난 바와 같이, 본 발명의 인광발광성 화합물을 한 쌍의 양극과 음극에 끼운 1층구성으로도 기능하지만, 인광의 발광효율을 높이기 위해서는, 도2의 (b)와 같은 전자 수송성 고분자를 사용한 전자수송층과의 적층구성, 또는 도2의 (c)와 같은 홀 수송성 고분자를 사용한 홀 수송층과의 적층구성이 바람직하다. 이들 캐리어(전자, 홀) 수송성 고분자로서는,

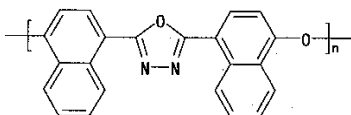
화학식 10



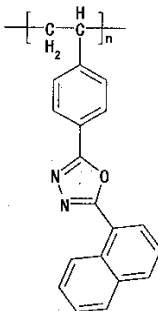
HTP 1



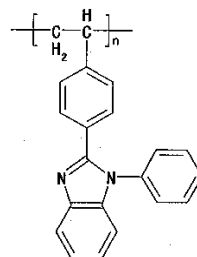
HTP 2



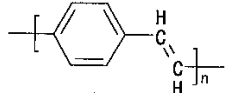
ETP 1



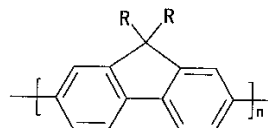
ETP 2



ETP 3



CP 1



CP 2

와 같은 제3급 아민 및 그 유도체(HTP1, 2), 옥사디아졸 유도체(ETP1, 2), 이미다졸 유도체(ETP3)의 기를 함유하는 고분자, 폴리파라페닐렌비닐렌(CP1), 폴리디알킬플루오렌(CP2) 등을 들 수 있다.

도2의 (b)의 적층구성을 갖는 발광소자에 있어서, 인광발광성 화합물로서 상기 P1의 고분자를 사용하고, 전자 수송성 고분자로서 옥사디아졸 유도체의 기를 함유하는 고분자 ETP2를 사용한 유기발광소자로, 발광기구를 간단하게 설명한다. 금속 음극으로부터 주입된 전자는 전자 수송층을 통해서 수송되어, 인광발광성 화합물 P1의 층에 주입되는 한편, ITO 양극 으로부터 주입된 홀은 인광발광성 화합물 P1의 카르바졸환을 포함하는 반복단위를 전도한다. 주입된 전자가 카르바졸환 상에서 홀과 재결합함으로써, 카르바졸환의 반복단위의 여기상태가 생성되고, 다음에 이리듬 착체의 반복단위로 에너지가 이동한다. 그 결과, 이리듬 착체의 반복단위에 있어서 여기 삼중항상태가 형성되고, 에너지완화에 의해 인광의 발광이 관찰된다. 단, 주입된 홀과 전자의 재결합이 이리듬 착체의 반복단위상에서 일어나는 기구도 생각되어진다.

양극은, 일반적으로는 투명기관인 유리기관상에 형성되고, 발광투과성 재료를 사용한다. ITO(산화주석인듐), 산화인듐, 산화주석, 또는 산화인듐 산화아연 합금이 바람직하다. 금, 백금, 은, 마그네슘 등의 금속의 박막을 사용해도 좋다. 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 및 이들의 유도체로 이루어지는 도전성 고분자도 사용가능하다.

음극에는, 일함수가 낮은 Li, K 등의 알칼리금속이나 Mg, Ca 등의 알칼리토류금속을 사용하는 것이 전자주입 효율의 관점에서 바람직하다. 또, 이들 금속과 비교해서 화학적으로 안정된 Al 등을 사용하는 것도 바람직하다. 전자주입 효율과 화학적 안정성을 양립시키기 위해서 2종이상의 재료를 함유하는 층으로 해도 좋다. 이들 재료에 대해서는 일본 특허공개 평2-15595, 일본 특허공개 평5-121172 등에 기재되어 있으며, 세슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 알칼리금속이나 알칼리토류 금속의 박층(0.01~10 μ m 정도)을 Al층의 아래에(음극층을 상층, 양극층을 하층으로 함) 끼워도 좋다.

양극과 음극은, 진공증착법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법 등의 공지의 방법으로 형성할 수 있다. 또, 전극(특히 발광투과성 재료의 전극)의 패터닝은 포토리소그래피 등에 의한 화학적 에칭, 레이저 등을 사용한 물리적 에칭 등에 의해 행하는 것이 바람직하다. 또, 마스크를 겹쳐서 진공증착이나 스퍼터링 등을 행해서 패터닝해도 좋다.

본 발명에 있어서, 투명기관으로서 통상의 유리기관 이외에 플라스틱기관을 사용할 수 있다. 기관으로서 사용하는 플라스틱은 내열성, 치수안정성, 내용제성, 전기절연성, 가공성, 저통기성 및 저흡습성이 우수한 것이 필요하다. 이러한 플라스틱으로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리에테르설폰, 폴리알릴레이트, 폴리이미드 등을 들 수 있다. 이들 유연한 기관을 사용함으로써, 유연한 유기발광소자를 제공할 수 있다. 기관의 전극층의 면, 전극과 반대층의 면, 또는 그 양쪽의 면에 투습방지층(가스배리어층)을 형성하는 것이 바람직하다. 투습방지층을 구성하는 재료로서는 질화규소나 산화규소 등의 무기물이 바람직하다. 투습방지층은 고주파 스퍼터링법에 의해 막형성할 수 있다. 또한, 필요에 따라 하드코트층이나 언더코트층을 형성해도 좋다.

인광발광성 화합물, 전자 수송성 고분자, 홀 수송성 고분자 등의 유기고분자층의 막형성법으로서의 용액으로부터의 스핀 코팅법이 일반적이며, 그 외에도 대면적의 유기고분자층을 간편하게 제조할 수 있는 방법으로서 인쇄법, 잉크젯법, 스프레이법, 디스펜서법 등을 들 수 있지만, 하등 이들에 한정되는 것은 아니다. 이것에 의해 표시화면의 각 화소가 본 발명의 유기발광소자로 이루어지는 표시장치에 있어서, 화소마다 유기고분자를 분리해서 도포할 수 있어 표시장치의 표시화면을 풀 컬러화할 수 있다. 특히 잉크젯법은 이 화소마다의 분리 도포, 표시화면의 풀 컬러화를 용이하게 행할 수 있다.

표시화면의 각 화소가 본 발명의 유기발광소자로 이루어지는 표시장치에 있어서, 화소마다 2개 이상의 트랜지스터를 배치하고, 이들 트랜지스터에 의한 화소의 어드레스와 구동에 의해, 액티브 매트릭스 방식의 표시장치를 제공할 수 있다. 최저한으로 필요한 2개의 트랜지스터 중, 1개는 화소를 구성하는 유기발광소자에 전류를 주입하는 구동용 트랜지스터이며, 다른 한개는, 이 구동용 트랜지스터에의 전류주입의 온/오프를 제어하는 전환용 트랜지스터이다. 또한 이들 트랜지스터를 유기 트랜지스터로 함으로써, 플라스틱기관에의 적용도 가능하게 된다.

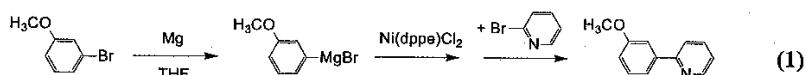
(실시예)

이하에 본 발명의 인광발광성 화합물의 실시예 및 그 합성법을 설명한다. 이들 실시예는, 설명을 위한 단순한 예시이며, 본 발명은, 이들 실시예에 제한되지 않는다.

(실시예1-1) 인광발광성 화합물의 단량체 : [2-(3-메타크릴페닐)피리딘]비스[2-(3-프로피오닐페닐)피리딘]이리듐(III) (이하 간단히 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂라고 한다)의 합성

먼저, 스킴(1)의 통상적인 방법에 따라 2-(3-메톡시페닐)피리딘(MeOPPy)을 합성했다.

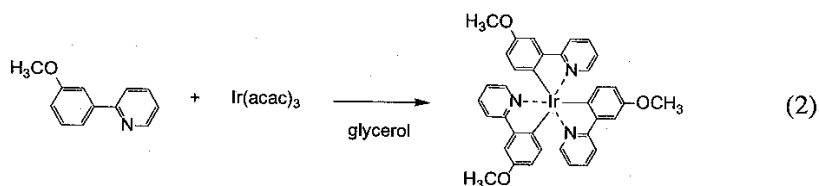
화학식 11



구체적으로는, 3-브로모아니솔 8.98g(48mmol)을 탈수 테트라히드로푸란(THF) 60ml중에서 Mg를 사용해서 3-메톡시페닐마그네슘브로마이드를 합성했다. 또한, 2-브로모피리딘 6.32g(40mmol), [1,2-비스(디페닐포스피노)에탄]디클로로니켈(0) (Ni(dppe)Cl₂) 0.74g을 탈수 THF 40ml에 용해한 용액에, 앞서 얻어진 3-메톡시페닐마그네슘브로마이드를 첨가하여 실온에서 12시간 반응시킴으로써 무색투명의 2-(3-메톡시페닐)피리딘(MeOPPy)을 6.03g(32.4mmol)얻었다. 동정(同定)은 CHN 원소분석, NMR, IR로 행했다.

다음에, 스킴(1)에서 얻어진 MeOPPy와 트리스(아세틸아세토나토) 이리듐(III)(Ir(acac)₃)을 스킴(2)에 나타낸 바와 같이, 고온으로 반응시켜 트리스(2-(3-메톡시페닐)피리딘)이리듐(III)(Ir(MeOPPy)₃)을 합성했다.

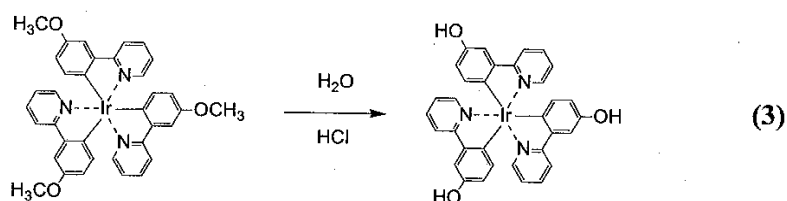
화학식 12



구체적으로는, MeOPPy 0.50g(2.70mmol)과 Ir(acac)₃ 0.20g(0.41mmol)을 클리세올 20mℓ중, 250℃에서 9시간 반응시켜, 칼럼으로 정제함으로써, 형광성 황색분말로서 Ir(MeOPPy)₃ 0.020g(0.027mmol)을 얻었다. 동정은 CHN 및 Ir 원소분석, IR로 행했다.

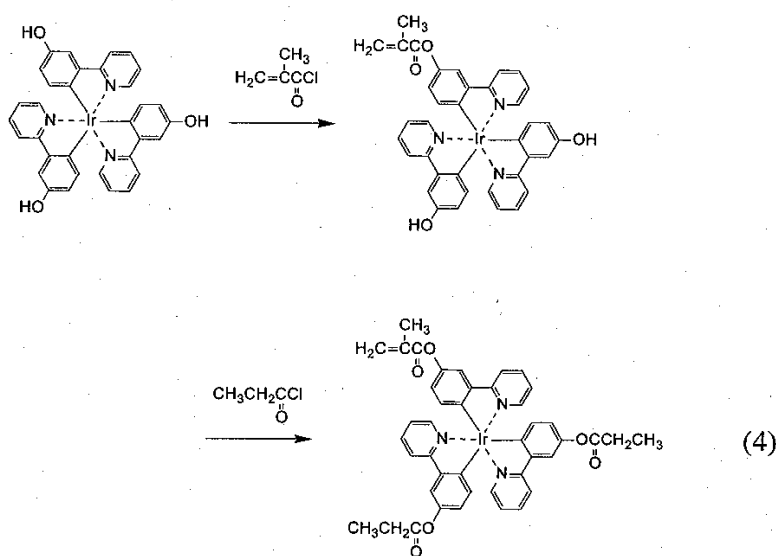
스킴(2)에서 얻어진 Ir(MeOPPy)₃을 스킴(3)의 통상적인 방법에 따라, 염산수용액중에서 MeO기를 가수분해해서 OH기로 하고, 분말의 트리스(2-(3-히드록시페닐)피리딘)이리듐(III)(Ir(HOPPy)₃)을 얻었다.

화학식 13



스킴(3)에서 얻어진 Ir(HOPPy)₃을 스킴(4)에 따라, 메타크릴산클로라이드와 몰비 1:1로 반응시킴으로써, OH기의 일부분을 메타크릴화시켜 Ir(MPPy)(HOPPy)₂가 주성분으로 되는 착체를 합성했다. 계속해서 나머지의 OH기를 프로피온산클로라이드(PrCOCl)와 반응시켜 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂가 주성분으로 되는 착체를 얻었다.

화학식 14

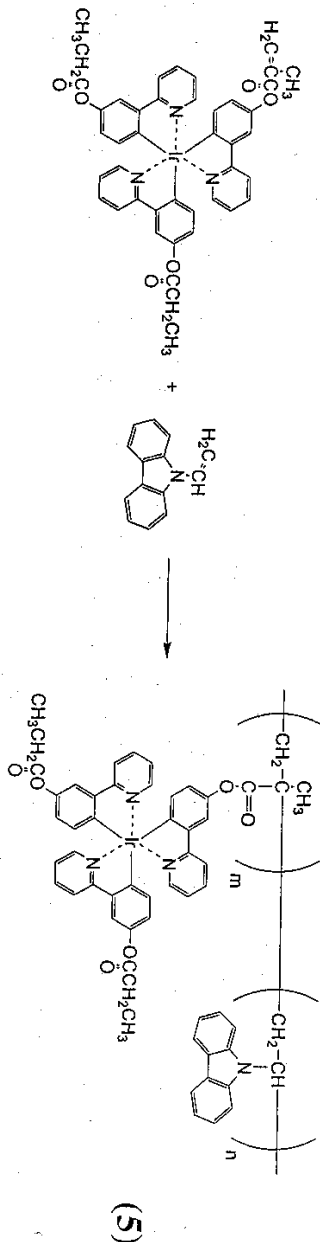


구체적으로는, 반응용기에 탈수 THF 8mℓ, Ir(HOPPy)₃ 0.706g(1mmol), 탈산제로서 트리에틸아민 0.600g(5.9mmol)을 넣은 후, 메타크릴산클로라이드 0.106g(1mmol)을 탈수 THF 4mℓ에 용해한 용액을 30분에 걸쳐 적하하고, 20℃에서 5시간 반응시켰다. 이 반응용액에 다시 프로피온산클로라이드 0.370g(4mmol)을 탈수 THF 4mℓ에 용해한 용액을 30분에 걸쳐 적하하고, 20℃에서 5시간 반응시킴으로써 나머지의 OH기를 반응시켜서 트리에틸아민의 염산염을 여과분별했다. 여과액의 용매를 증발건고하고, 얻어진 고형성분은 클로로포름/메탄올 혼합용매로 재결정을 2회 함으로써 정제하여 목적으로 하는 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂ 0.523g(0.59mmol)을 분말로서 얻었다. 이 착체의 동정은 CHN 및 Ir의 원소분석, IR로 행했다.

(실시예1-2) 인광발광성 화합물: [2-(3-메타크릴페닐)피리딘]비스[2-(3-프로피오닐페닐)피리딘]이리듐(III)/N-비닐카르바졸 공중합체(이하 간단히 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 공중합체라고 함)의 합성

스킴(5)에 따라, 반응용기에 실시예1에서 합성한 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂ 착체 0.222g(0.25mmol), N-비닐카르바졸(VCz) 0.918g(4.75mmol)(Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂와 VCz가 몰비로 5:95), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g (0.061mmol), 초산부틸 10ml를 넣어서 질소치환을 행한 후, 80℃에서 10시간 반응시켰다.

화학식 15



반응후, 생성물을 아세톤에 투입해서 재침전을 행하고, 여과에 의해 공중합체를 회수했다. 회수한 공중합체의 클로로포름 용액을 메탄올중에 투입해서 재침전시키는 것을 다시 2회 행함으로써 정제하고, 침전회수후에 진공건조하여 목적으로 하는 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 공중합체 0.946g을 분말로서 얻었다. 얻어진 공중합체의 CHN 및 Ir의 원소분석은, Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂와 VCz가 5:95의 몰비로 공중합하고 있는 것을 지지하고 있었다. 즉 인광발광성 단위의 반복수 m/캐리어 수송성 단위의 반복수 n=5/95라고 생각되어진다. 또, 공중합체의 클로로포름중의 GPC로부터, 중량평균분자량은 폴리스티렌 환산으로 12000이었다(중량평균분자량으로부터 계산되는 평균 중합도는 37). 또한 본 발명의 인광발광성 화합물은 클로로포름 등의 유기용제에 가용이다.

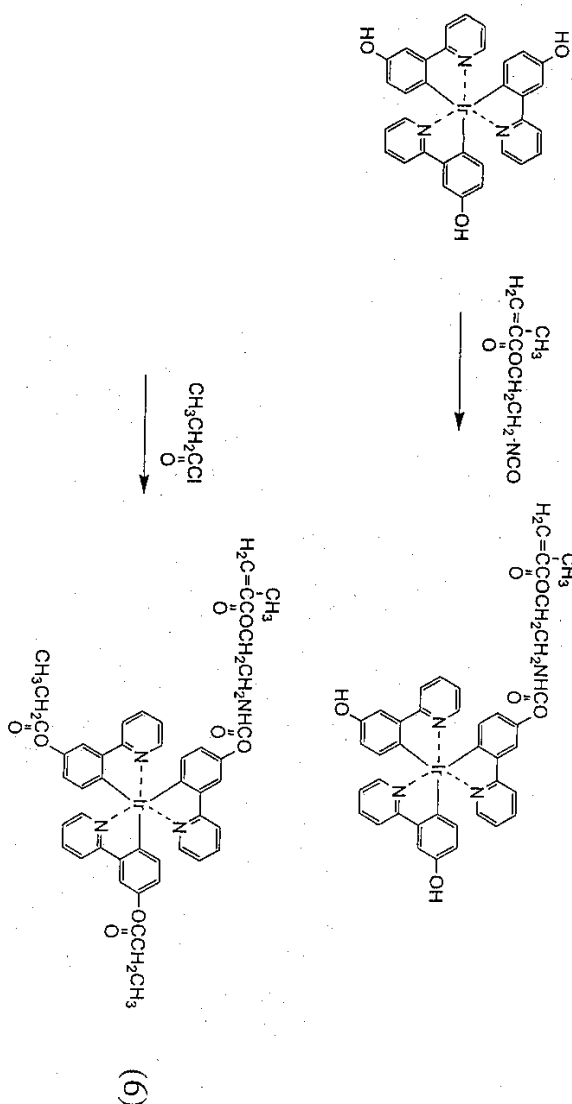
(실시예1-3) 유기발광소자의 시작

Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 공중합체와 전자수송재료인 옥사디아졸 유도체(tBu-PBD)의 클로로포름 용액을 조제했다. 비율은, Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 공중합체가 65중량%에 대해서 tBu-PBD를 35중량%로 했다. 이 용액을 투명전극인 산화주석인듐(ITO)이 형성된 유리기관상에 스핀코트하여 두께 100nm의 막을 형성하고, 그 위에 진공증착법으로 Ca를 10nm, Al을 100nm증착해서 음극으로 했다. 이 유기발광소자의 ITO측에 플러스의, Al측에 마이너스의 전압을 인가한 결과, 이리듐 착체에 기인한 녹색의 발광이 관찰되었다. 발광 양자효율은 약 4%였다.

(실시예2-1) 인광발광성 화합물의 단량체: {2-[3-(2-메타크릴로일옥시에틸)카르바모일옥시페닐]피리딘}비스[2-(3-프로피오닐페닐)피리딘]이리듐(III)(이하 간단히 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂라고 함)의 합성

실시예1-1에서 합성한 단량체의 중간체 Ir(HOPPy)₃을 스킴(6)에 나타낸 바와 같이, 메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트(MOI, 쇼와덴코 제품)와 1:1로 반응시키고, 계속해서 나머지의 OH기를 PrCOCl과 반응시켜 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂가 주성분으로 되는 착체를 얻었다.

화학식 16



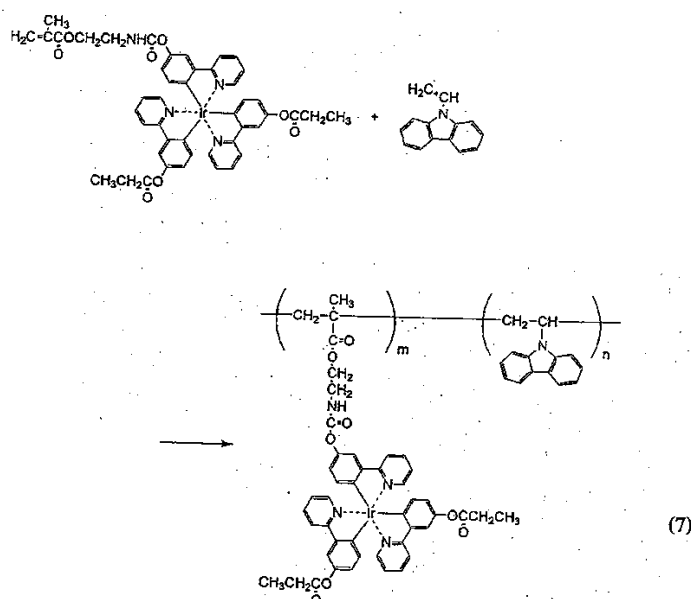
구체적으로는, 반응용기에 탈수 THF 8ml, Ir(HOPPy)₃ 0.706g(1mmol), MOI 0.106g(1mmol)을 넣고, 20℃에서 5시간 반응시켰다. 이 반응용액에 탈산제로서 트리에틸아민 0.600g(5.9mmol)을 첨가한 후, 프로피오닐클로라이드 0.370g(4mmol)을 탈수 THF 4ml에 용해시킨 용액을 30분에 걸쳐 적하하고, 다시 20℃에서 5시간 반응시킴으로써 나머지의 OH

기를 반응시켜, 트리에틸아민의 염산염을 여과분별했다. 여과액의 용매를 증발건고하고, 얻어진 고형성분은 클로로포름/메탄올 혼합용매로 재결정을 2회 행함으로써 정제하여 목적으로 하는 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂ 0.613g(0.63mmol)을 분말로서 얻었다. 이 동정은 CHN 및 Ir의 원소분석, IR로 행했다.

(실시예2-2) 인광발광성 화합물: {2-[3-(2-메타크릴로일옥시에틸)카르바모일옥시페닐]피리딘}비스[2-(3-프로피오닐페닐)피리딘]이리듐(III)/N-비닐카르바졸 공중합체(이하 간단히 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 공중합체라고 함)의 합성

스킴(7)에 따라, 반응용기에 실시예3에서 합성한 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂ 착체 0.243g(0.25mmol), N-비닐카르바졸(VCz) 0.918g(4.75mmol)(Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂와 VCz가 몰비로 5:95), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol), 초산부틸 10ml를 넣어서 질소치환을 행한 후, 80℃에서 10시간 반응시켰다.

화학식 17



반응후, 아세톤에 투입해서 재침전을 행하고, 여과에 의해 공중합체를 회수했다. 회수한 공중합체의 클로로포름용액을 메탄올중에 투입해서 재침전시키는 것을 다시 2회 행함으로써 정제하고, 침전회수후에 진공건조하여 목적으로 하는 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 공중합체 1.053g을 분말로서 얻었다. 얻어진 공중합체의 CHN 및 Ir의 원소분석은 Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂와 VCz가 5:95의 몰비로 공중합하고 있는 것을 지지하고 있었다. 즉 인광발광성 단위의 반복수 m/캐리어 수송성 단위의 반복수 n=5/95이다라고 생각되어진다. 또, 공중합체의 클로로포름중의 GPC로부터, 중량평균분자량은 폴리스티렌 환산으로 23000이었다(중량평균분자량으로부터 계산되는 평균 중합도는 64). 또한 본 발명의 인광발광성 화합물은 클로로포름 등의 유기용제에 가용이다.

(실시예2-3) 유기발광소자의 시작

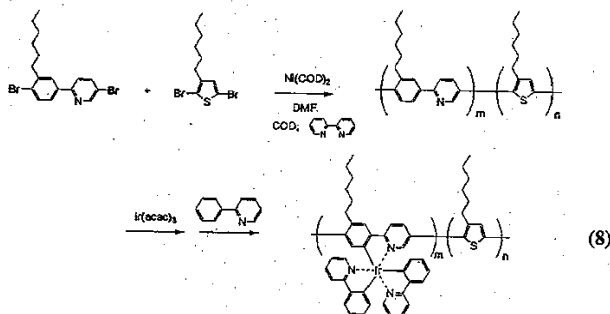
Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 공중합체와 tBu-PBD의 클로로포름 용액을 조제했다. 비율은, Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 공중합체가 65중량%에 대하여 tBu-PBD를 35중량%로 했다. 이 용액을 ITO가 형성된 유리기관상에 스핀코트해서 두께 100nm의 막을 형성하고, 그 위에 진공증착법으로 Ca를 10nm, Al을 100nm증착해서 음극으로 했다. 이 유기발광소자의 ITO 측에 플러스의, Al측에 마이너스의 전압을 인가한 결과, 이리듐 착체에 기인한 녹색의 발광이 관찰되었다. 발광 양자효율은 약 3%였다.

(실시예3-1) 인광발광성 화합물:[2-(3-헥실페닐)피리딘]비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)/3-헥실티오펜 공중합체(이하 간단히 Ir(HPPy)PPy₂/HT 공중합체라고 함)의 합성

스킴(8)에 나타낸 바와 같이, 5-브로모-2-(4-브로모-3-헥실페닐)피리딘 (HPPyBr₂) 0.099g(0.25mmol)과 3-헥실-2,5-디브로모티오펜(HTBr₂) 1.549g(4.75mmol) ((HPPyBr₂) 과 (HTBr₂)가 몰비로 5:95)을 통상적인 방법에 따라, 디메

틸포름아미드(DMF) 10ml 중에서 $\text{Ni}(\text{COD})_2(0)$ (단 COD는 시클로옥타디에닐기를 나타낸다)촉매로 공중합하고, 2-(3-헥실페닐)피리딘/3-헥실티오펜 공중합체(HPPy/HT 공중합체)를 합성했다. 다음에, 이 HPPy/HT 공중합체 0.625g (4mmol)과 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 0.099g(0.2mmol)을 메타크레졸중에서 용해하여, 250℃에서 10시간 반응시켰다. 또한 이 용액에 페닐피리딘(PPy)을 0.062g(0.4mmol)을 첨가하여, 250℃에서 10시간 반응시켰다.

화학식 18



반응후, 아세톤에 투입해서 재침전을 행하고, 여과에 의해 공중합체를 회수했다. 회수한 공중합체의 DMF용액을 아세톤중에 투입해서 재침전을 다시 2회 행함으로써 정제하고, 침전회수후에 진공건조해서 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{HPPy})\text{PPy}_2/\text{HT}$ 공중합체 0.564g을 분말로서 얻었다.

공중합체의 CHN 및 Ir의 원소분석은 추정구조를 지지하고 있었다. 즉 인광발광성 단위의 반복수 m/캐리어 수송성 단위의 반복수 n=5/95이다라고 생각되어진다. 또, 헥사플루오로이소프로판올중의 공중합체의 GPC로부터, 중량평균분자량은 폴리스티렌 환산으로 18000이었다(중량평균분자량으로부터 계산되는 평균 중합도는 68). 또한 본 발명의 인광발광성 화합물은 DMF 등의 유기용제에 가용이다.

(실시예3-2) 유기발광소자의 시작

$\text{Ir}(\text{HPPy})\text{PPy}_2/\text{HT}$ 공중합체와 tBu-PBD의 클로로포름 용액을 조제했다. 비율은 $\text{Ir}(\text{HPPy})\text{PPy}_2/\text{HT}$ 공중합체가 65중량%에 대하여 tBu-PBD를 35중량%로 했다. 이 용액을 ITO가 형성된 유리기관상에 스핀코트해서 두께 100nm의 막을 형성하고, 그 위에 진공증착법으로 Ca를 10nm, Al을 100nm 증착해서 음극으로 했다. 이 유기발광소자의 ITO층에 플러스의, Al층에 마이너스의 전압을 인가한 결과, 이리듐 착체에 기인한 황색의 발광이 관찰되었다. 발광 양자효율은 약 1%였다.

(실시예4-1) 전자 수송성 화합물의 단량체:2-(4-tert-부틸-페닐)-(4'-(비닐-비페닐-4-일)-[1,3,4]옥사디아졸(이하 간단히 VPBD라고 함)의 합성

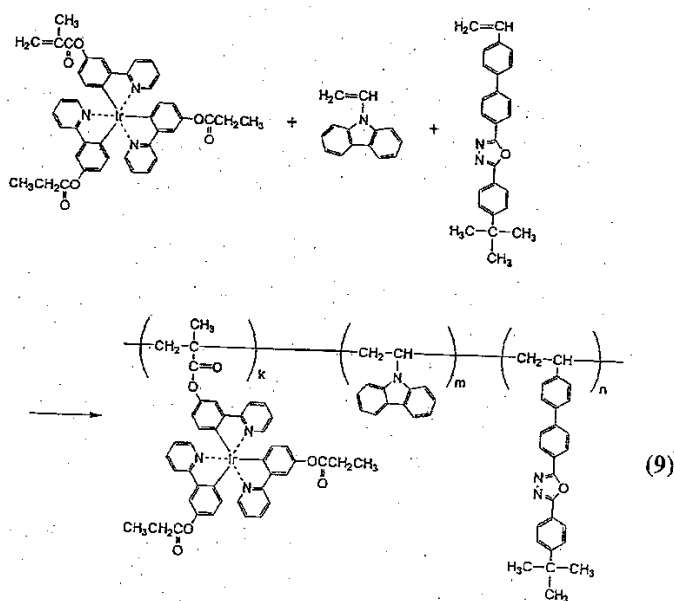
일본 특허공개 평10-1665호 공보에 개시되어 있는 방법에 따라, VPBD를 합성했다.

(실시예4-2) 인광발광성 화합물: [2-(3-메타크릴페닐)피리딘]비스[2-(3-프로피오닐페닐)피리딘]이리듐(III)/N-비닐카르바졸/2-(4-tert-부틸-페닐)-5-(4'-(비닐-비페닐-4-일)-[1,3,4]옥사디아졸 공중합체 (이하 간단히 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2/\text{VCz}/\text{VPBD}$ 공중합체라고 함)의 합성

하기 스킴(9)에 따라, 실시예1-1에서 합성한 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ 착체 0.222g(0.25mmol), VCz 0.628g(3.25mmol), 상기 실시예4-1에서 합성한 VPBD 0.571g(1.50mmol)(몰비가 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2:\text{VCz}:\text{VPBD}=5:65:30$), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol), 벤젠 10ml를 반응용기에 넣어서 질소치환을 행한 후, 80℃에서 10시간 반응시켰다.

반응후, 생성물을 아세톤에 투입해서 재침전을 행하고, 여과에 의해 공중합체를 회수했다. 회수한 공중합체의 클로로포름 용액을 메탄올중에 투입해서 재침전시키는 것을 다시 2회 행함으로써 정제하고, 침전회수후에 진공건조하여 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2/\text{VCz}/\text{VPBD}$ 공중합체 0.080g을 분말로서 얻었다.

화학식 19



얻어진 공중합체(인광발광성 화합물)의 CHN 및 Ir의 원소분석은 몰비가 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂:VCz:VPBD=5:65:25로 공중합하고 있는 것을 지지하고 있었다. 즉, (인광발광성 단위의 반복수:k)/(캐리어 수송 단위의 반복수 m+n)=5/90이다라고 생각되어진다. 또, 공중합체의 클로로포름중의 GPC로부터, 공중합체의 중량 평균분자량은 폴리스티렌 환산으로 30000이었다(중량평균분자량으로부터 계산되는 평균 중합도는 2.5). 이 공중합체는 클로로포름 등의 유기용제에 가용이다.

(실시예4-3) 유기발광소자의 제작

실시예4-2에서 얻어진 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz/VPBD 공중합체의 클로로포름 용액을 조제했다. 이 용액을 투명전극인 산화주석인듐(ITO)이 형성된 유리기판상에 스핀코트해서 두께 100nm의 막을 형성하고, 그 위에 진공증착법으로 Ca를 10nm, Al을 100nm 증착해서 음극으로 하여 유기발광소자를 얻었다. 이 유기발광소자의 ITO측을 플러스로 하고, Al측을 마이너스로 하여 전압을 인가한 결과, 이리듐 착체에 기인한 녹색의 발광이 관찰되었다. 발광 양자효율은 약 3%였다.

(실시예5-1) 전자 수송성 고분자 화합물:폴리-VPBD(이하 간단히 PVPBD라고 함)의 합성

일본 특허공개 평10-1655호 공보에 개시되어 있는 방법에 따라 PVPBD를 합성했다.

(실시예5-2)

실시예1-2에서 얻어진 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 공중합체와 실시예5-1에서 얻어진 PVPBD의 클로로포름 용액을 조제했다. 비율은 Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂/VCz 공중합체가 65중량%에 대하여 PVPBD를 35중량%로 했다. 이 용액을 투명전극인 산화주석인듐(ITO)이 형성된 유리기판상에 스핀코트해서 두께 100nm의 막을 형성하고, 그 위에 진공증착법으로 Ca를 10nm, Al을 100nm 증착해서 음극으로 하여 유기발광소자를 얻었다. 이 유기발광소자의 ITO측을 플러스로 하고, Al측을 마이너스로 하여 전압을 인가한 결과, 이리듐 착체에 기인한 녹색의 발광이 관찰되었다. 발광 양자효율은 약 4.5%였다.

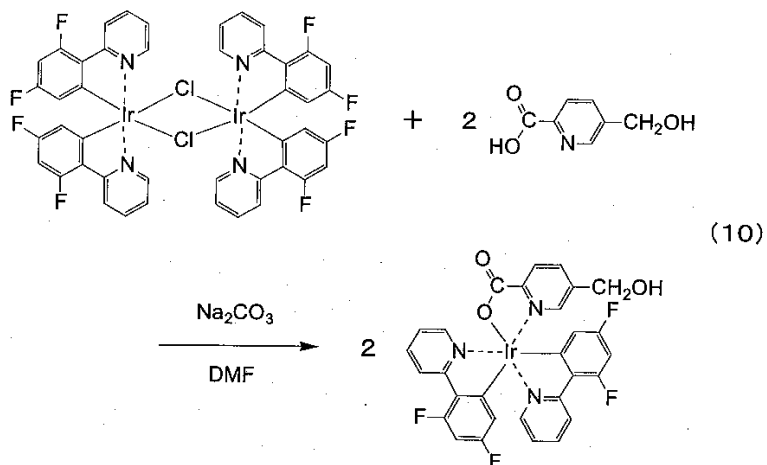
(실시예6-1) 청색 인광발광성 부위를 갖는 단량체: 이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디나토)(5-메타크릴로일옥시메틸피콜리나토) (이하 간단히 Ir(2,4-F-ppy)₂(5-CH₂MA-pic)라고 함)의 합성

스킴(10)에 나타낸 바와 같이, 이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디나토)(5-(히드록시메틸)피콜리나토)(이하 간단히 Ir(2,4-F-ppy)₂(5-CH₂OH-pic)라고 함)를 합성했다. 즉, [Ir(2,4-F-ppy)₂Cl]₂ 121.6mg(0.1mmol), 5-히드록시메틸피콜린산 45.9mg(0.3mmol), 탄산나트륨 106.0mg(1.0mmol)에 아르곤 기류하에서 탈수 N,N-디메틸포름아미드 10ml를 첨가하여, 80℃에서 2시간 교반했다. 반응액에 50ml의 물을 첨가한 후, 초산에틸로 추출했다. 그 용액을 황산마그네슘

으로 건조후, 농축하여, 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=1:19(체적비))로 정제했다. 다시 그것을 헥산/클로로포름으로부터 재결정함으로써 황색의 결정으로서 Ir(2,4-F-ppy)₂(5-CH₂OH-pic) 108.7mg을 얻었다. 수율 75%.

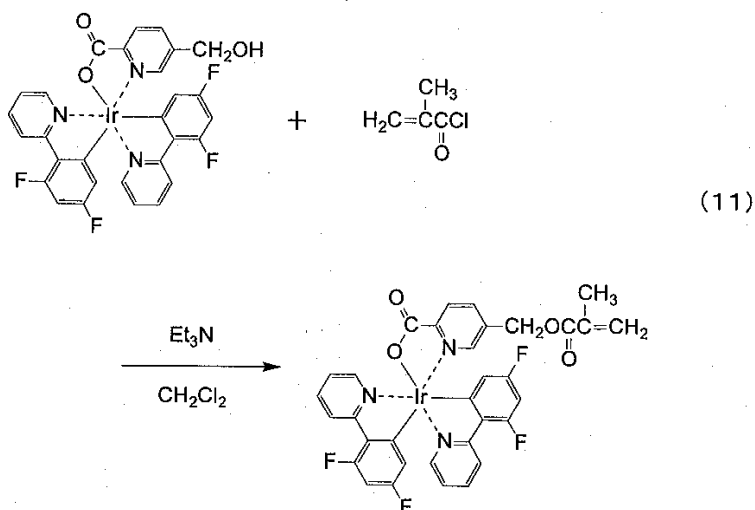
동정은 ¹H-NMR과 CHN 원소분석으로 행했다. ¹H-NMR(270 MHz, DMSO-d₆), ppm:8.54(d, 1H, J=4.6), 8.3-8.2(m, 2H), 8.1-8.0(m, 4H), 7.70(s, 1H), 7.61(d, 1H, J=4.9), 7.49(dd, 1H, J=6.6, .6.6), 7.32(dd, 1H, J=6.6, .6.6), 6.9-6.7(m, 2H), 5.71(dd, 1H, J=8.9, 2.4), 5.46(dd, 1H, J=8.5, 2.3), 5.42(t, 1H, J=4.6), 4.49(d, 2H, J=4.6). Anal. Found: C 48.05, H 2.54, N 5.86. Calcd: C 48.06, H 2.50, N 5.80.

화학식 20



계속해서, 스킴(11)에 나타낸 바와 같이, Ir(2,4-F-ppy)₂(5-CH₂MA-pic)를 합성했다. 즉, Ir(2,4-F-ppy)₂(5-CH₂OH-pic) 72.5mg(0.1mmol)과 2,6-디-tert-4-메틸페놀 0.2mg을 아르곤 기류하에서 탈수 디클로로메탄 10ml에 용해하고, 트리에틸아민 101.2mg(1.0mmol)과 메타크릴산클로라이드 52.3mg(0.5mmol)을 첨가하여, 실온에서 2시간 교반했다. 반응액에 물 50ml를 첨가하여, 클로로포름으로 추출했다. 그 용액을 황산마그네슘으로 건조후, 농축하여, 칼럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=3:97(체적비))로 정제했다. 다시 그것을 헥산/클로로포름으로부터 재결정함으로써 황색의 결정으로서 Ir(2,4-F-ppy)₂(5-CH₂MA-pic) 70.6mg을 얻었다. 수율 89%. 동정은 ¹H-NMR과 CHN 원소분석으로 행했다. ¹H-NMR(270 MHz, DMSO-d₆), ppm:8.53(d, 1H, J=5.1), 8.28(d, 1H, J=8.4), 8.22(d, 1H, J=8.6), 8.1-8.0(m, 4H), 7.70(s, 1H), 7.66(d, 1H, J=4.9), 7.48(dd, 1H, J=6.5, .6.5), 7.31(dd, 1H, J=6.5, .6.5), 6.9-6.7(m, 2H), 5.84(s, 1H), 5.7-5.6(m, 2H), 5.47(dd, 1H, J=8.8, 2.6), 5.24(d, 2H, J=2.7), 1.78(s, 3H). Anal. Found: C 49.92, H 2.87, N 5.28. Calcd: C 50.00, H 2.80, N 5.30.

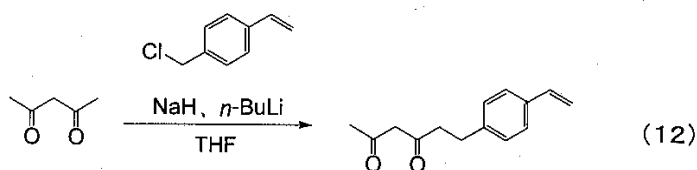
화학식 21



(실시예6-2) 녹색의 인광발광성 부위를 갖는 단량체: [6-(4-비닐페닐)-2,4-헥사디오나토]비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하 간단히 Ir(ppy)₂[1-(StMe)-acac]라고 함)의 합성

스킴(12)에 나타난 바와 같이, 아세틸아세톤과 4-비닐벤질클로라이드를 반응시켜서 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥사디온을 합성했다. 즉, 수소화나트륨 1.23g(60% in oil)(31mmol)을 질소분위기하에서 칭량하고, 이것에 건조 테트라히드로푸란(이하 간단히 THF라고 함) 60ml를 첨가해서 빙욕에서 0℃로 냉각했다. 이 현탁액에 아세틸아세톤 2.5g(24mmol)과 헥사메틸포스포리크트리아미드 1ml의 혼합용액을 적하하면 무색의 침전이 생성되었다. 0℃에서 10분간 교반한 후, n-부틸리튬의 헥산용액(1.6M) 17.5ml(28mmol)를 적하하면 침전이 용해되고, 다시 0℃에서 20분간 교반했다. 얻어진 열은 황색의 용액에 4-비닐벤질클로라이드 4.0g(26mmol)을 적하하고, 반응액을 실온으로 되돌려서 20분간 교반후, 회염산을 첨가하여 물층을 산성으로 했다. 유기층을 포화염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조한 후, 회전증발기(rotary evaporator)로 용매를 증류제거했다. 얻어진 반응 혼합물을 실리카겔 칼럼에 첨가하여 헥산/디클로로메탄의 1:1(체적비) 혼합용매로 전개하고, 주생성물을 분별하였다. 얻어진 용액으로부터 감압으로 용매를 증류제거함으로써, 목적으로 하는 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥사디온 3.0g(14mmol)을 갈색의 액체로서 얻었다. 수율 56%. 동정은 CHN 원소분석, ¹H-NMR로 행했다. ¹H NMR(CDCl₃):enol; δ7.33(d, J=8.1Hz, 2H, aromatic), 7.14(d, J=8.4Hz, 2H, aromatic), 6.68(dd, J=8.1Hz, 1H, vinylic), 5.70(d, J=17.0Hz, 1H, vinylic), 5.46(s, 1H, diketone-methine), 5.20(d, J=11.1Hz, 1H, vinylic), 2.91(t, J=5.7Hz, 2H, methylene), 2.58(t, J=7.3Hz, 2H, methylene), 2.03(s, 3H, methyl). keto; δ7.33(d, J=8.1Hz, 2H, aromatic), 7.14(d, J=8.4Hz, 2H, aromatic), 6.68(dd, J=8.1Hz, 1H, vinylic), 5.70(d, J=17.0Hz, 1H, vinylic), 5.20(dd, J=11.1Hz, 1H, vinylic), 3.53(s, 2H, C(=O)CH₂C(=O)), 2.89(m, 4H, ethylene), 2.19(s, 3H, methyl). enol:keto=6:1. E.A.:Calcd for C₁₄H₉O₂:C, 77.75; H, 7.46. Found: C, 77.49; H, 7.52.

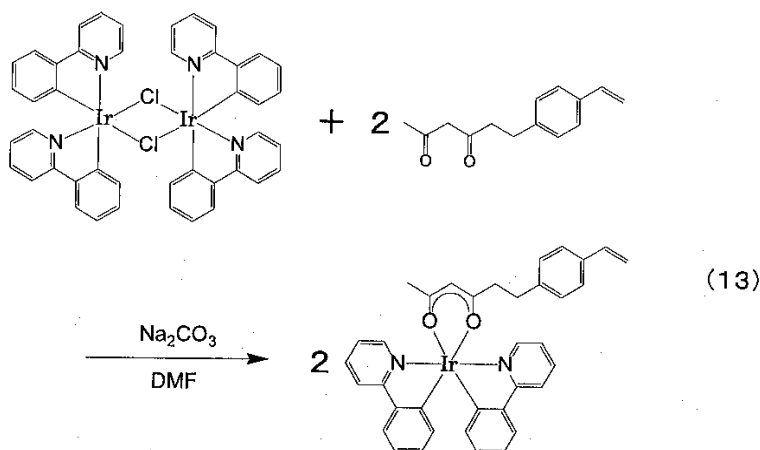
화학식 22



계속해서, 스킴(13)에 나타난 바와 같이, 이 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥사디온과 통상적인 방법에 따라 합성한 [Ir(ppy)₂Cl]₂를 반응시켜서 Ir(ppy)₂[1-(StMe)-acac]를 합성했다. 즉, [Ir(ppy)₂Cl]₂ 342mg(0.32mmol), 탄산나트륨 158mg(1.5mmol) 및 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 5mg(0.023mmol)을 5ml의 N,N-디메틸포름아미드(이하 간단히 DMF라고 함)에 용해하고, 이것에 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥사디온 210mg(0.97mmol)을 첨가해서 65℃에서 1시간 가열교반했다. 다음에 실온까지 냉각한 반응용액에 회염산 수용액을 첨가한 후, 열은 황색의 성분을 클로로포름으로 추출했다. 회전증발기를 사용해서 용매를 증류제거후, 잔사를 소량의 디클로로메탄에 용해하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개액:디클로로메탄)로 황색의 주생성물을 분별했다. 이 용액을 감압건고하고, 디클로로메탄-헥산 혼합용액을 첨가하여 -20℃에서 재결정을 행하여, 목적으로 하는 Ir(ppy)₂[1-(StMe)-acac] 354mg(0.49mmol)을 열은 황색결정으로서 얻었다. 수율 78%.

동정은 CHN 원소분석, ¹H-NMR로 행했다. ¹H NMR(CDCl₃): δ8.47(d, J=5.7Hz, 1H, ppy), 8.21(d, J=5.7Hz, 1H, ppy), 7.9_7.5(m, 6H, ppy), 7.18(d, J=8.1Hz, 2H, stylyl-aromatic), 7.00(m, 2H, ppy), 6.89(d, J=8.1Hz, 2H, stylyl-aromatic), 6.75(m, 5H, ppy and vinylic), 6.28(t, J=7.3Hz, 2H, ppy), 7.67(d, J=17.6Hz, 1H, vinylic), 5.19(d, J=9.5Hz, 1H, vinylic), 5.17(s, 1H, diketone-methine), 2.60(t, J=7.3Hz, 2H, ethylene), 2.36(m, 2H, ethylene), 1.75(s, 3H, methyl). E.A.:Calcd for C₃₆H₃₁IrN₂O₂: C, 60.40; H, 4.36; N, 3.91. Found: C, 61.35; H, 4.34; N, 3.83.

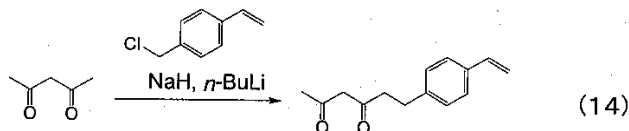
화학식 23



(실시예6-3) 적색의 인광발광성 부위를 갖는 단량체:[6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온아토]비스[2-(2-피리딜)벤조티에닐]이리듐(III){이하 간단히 Ir(btp)₂[1-(StMe)-acac]라고 함}의 합성

스킴(14)에 나타낸 바와 같이, 아세틸아세톤과 4-비닐벤질클로라이드를 반응시켜서 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온을 합성했다. 즉, 수소화나트륨 1.23g(60% in oil)(31mmol)을 질소분위기하에서 칭량하고, 이것에 건조 테트라히드로푸란(이하 간단히 THF라고 함) 60ml를 첨가해서 빙욕에서 0℃로 냉각했다. 이 현탁액에 아세틸아세톤 2.5g(24mmol)과 헥사메틸포스포리크트리아미드(이하 간단히 HMPA라고 함) 1ml의 혼합용액을 적하하면 무색의 침전이 생성되었다. 0℃에서 10분간 교반한 후, n-부틸리튬의 헥산용액(1.6M) 17.5ml(28mmol)를 적하하면 침전이 용해되어, 다시 0℃에서 20분간 교반했다. 얻어진 옅은 황색의 용액에 4-비닐벤질클로라이드 4.0g(26mmol)을 적하하고, 반응액을 실온으로 되돌려서 20분간 교반후, 회염산을 첨가해서 물층을 산성으로 했다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조한 후, 회전증발기로 용매를 증류제거했다. 얻어진 반응 혼합물을 실리카겔 칼럼에 첨가하여 헥산/디클로로메탄의 1:1 (체적비) 혼합용매로 전개하고, 주생성물을 분별했다. 얻어진 용액으로부터 감압에 의해 용매를 증류제거함으로써, 목적으로 하는 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온 3.0g(14mmol)을 갈색의 액체로서 얻었다. 수율 56%. 동정은 CHN 원소분석, ¹H-NMR로 행했다. ¹H NMR:enol; δ7.33(d, J=8.1Hz, 2H, aromatic), 7.14(d, J=8.4Hz, 2H, aromatic), 6.68(dd, J=8.1Hz, 1H, vinylic), 5.70(d, J=17.0Hz, 1H, vinylic), 5.46(s, 1H, enol-methine), 5.20(d, J=11.1Hz, 1H, vinylic), 2.91(t, J=5.7Hz, 2H, methylene), 2.58(t, J=7.3Hz, 2H, methylene), 2.03(s, 3H, methyl). keto;δ7.33(d, J=8.1Hz, 2H, aromatic), 7.14(d, J=8.4Hz, 2H, aromatic), 6.68(dd, J=8.1Hz, 1H, vinylic), 5.70(d, J=17.0Hz, 1H, vinylic), 5.20(d, J=11.1 Hz, 1H, vinylic), 3.53(s, 2H, C(=O)CH₂C(=O)), 2.89(m, 4H, ethylene), 2.19(s, 3H, methyl). enol:keto=6:1. E.A.:Calcd for C₁₄H₉O₂: C, 77.75; H, 7.46. Found: C, 77.49; H, 7.52.

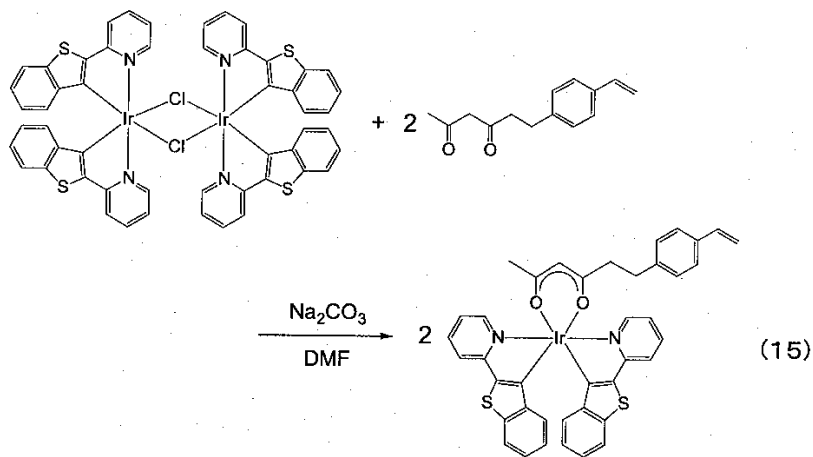
화학식 24



rPthrgotj, 스킴(15)에 나타낸 바와 같이, 이 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온과 상법(예를 들면 S. Lamansky, et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704(2001)에 기재)에 따라 합성한 디(μ-클로로)테트라키스[2-(2-피리딜)벤조티에닐]다이리듐(이하 간단히, [Ir(btp)₂Cl]₂라고 함)을 반응시켜서 Ir(btp)₂[1-(St-Me)-acac]를 합성했다. 즉, [Ir(btp)₂Cl]₂ 253mg (0.20mmol)을 10ml의 N,N-디메틸포름아미드(이하 간단히 DMF라고 함)에 현탁시키고, 161mg의 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온(0.74mmol)과 64mg의 탄산나트륨 및 1.9mg의 2,6-디-tert-부틸-4-, 메틸페놀(이하 간단히 BHT라고 함) (0.0086mmol)을 첨가하여 80℃에서 1시간 가열교반했다. 얻어진 반응 혼합물에 100ml의 물과 50ml의 클로로포름을 첨가해서 잘 흔들고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조후, 회전증발기로 감압건조했다. 다음에 디클로로메탄을 용출액으로서, 거친 정제물을 실리카겔 칼럼으로 정제하여 적갈색의 용액을 얻었다. 이 용액을 감압하에서 농축하고, 헥산을 첨가해서 -20℃에서 재결정함으로써 목적으로 하는 Ir(btp)₂[1-(StMe)-acac] 153mg(0.18mmol)을 적갈색의 고체로서 얻었다

(수율 47%). 동정은 CHN 원소분석, ^1H -NMR로 행했다. ^1H NMR: δ 8.40(d, $J=5.4\text{Hz}$, 1H, btp), 7.97(d, $J=5.4\text{Hz}$, 1H, btp), 7.65(m, 6H, btp), 7.1_6.7(m, 10H, aromatic), 6.63(dd, $J=17.8$, 11.1Hz, 1H, vinylic), 6.24(d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, btp), 6.16(d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H, btp), 5.65(d, $J=17.8\text{Hz}$, 1H, vinylic), 5.22(s, 1H, diketone-methine), 5.18(d, $J=11.1\text{Hz}$, 1H, vinylic), 2.56(m, 2H, ethylene), 2.37(m, 2H, ethylene), 1.75(s, 3H, methyl). E.A.: Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 58.02, H, 3.77; N, 3.38. Found: C, 57.79; H, 3.81; N, 3.55

화학식 25



(실시예6-4) 백색 인광발광성 화합물의 합성

실시예6-1~6-3에서 합성한 발광기능을 갖는 3종류의 단량체 및 홀 수송기능을 갖는 N-비닐카르바졸을 함유하는 공중합체를 합성했다.

N-비닐카르바졸 1.55g(8.0mmol), $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})$ 58.0mg (0.08mmol), $\text{Ir}(\text{ppy})_2[1\text{-(St-Me)-acac}]$ 1.1mg (0.0015mmol), $\text{Ir}(\text{btp})_2[1\text{-(StMe)-acac}]$ 1.2mg(0.0015mmol), AIBN 13mg(0.08mmol)을 탈수 톨루엔 40ml에 용해시키고, 다시 1시간 아르곤을 불어넣었다. 이 용액을 80℃까지 승온시키고, 중합반응을 개시시켜서 그대로 8시간 교반했다. 냉각후, 반응액을 메탄올 250ml중에 적하해서 중합물을 침전시키고, 여과에 의해 회수했다. 또한, 회수한 중합물을 클로로포름 25ml에 용해시키고, 이 용액을 메탄올 250ml중에 적하해서 재침전시킴으로써 정제한 후, 60℃에서 12시간 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 청색, 녹색 및 적색으로 발광하는 3종류의 인광발광성 단위를 갖는 백색 인광발광성 화합물 116.3mg을 얻었다.

얻어진 공중합체(인광발광성 화합물)의 Ir의 원소분석 결과, Ir 착체(인광발광성 단위)의 함유량은 1.07mol%였다. 또한, 공중합체의 클로로포름중의 GPC로부터 중량평균분자량은 폴리스티렌 환산으로 12400이었다.

(실시예6-5) 유기발광소자의 시작

$\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2/\text{VCz}$ 공중합체로 바꾸고, 실시예6-2에서 합성한 공중합체를 사용하는 것 이외는 실시예1-3과 마찬가지로 해서 유기발광소자의 시작을 행했다.

이 유기발광소자의 ITO측에 플러스의, Al측에 마이너스의 전압을 인가한 결과, 육안으로 백색의 발광이 관찰되었다.

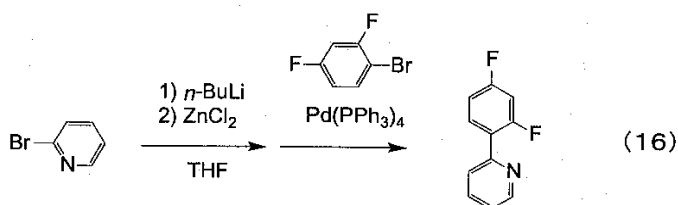
유기발광소자의 발광 스펙트럼을 도3에 나타낸다. 3종류의 인광발광성 단위(청색, 녹색, 적색)에 대응하는 발광피크가 각각, 480nm, 520nm, 620nm로 관측되었다. 발광색의 색도는 (0.32, 0.33)이었다.

(실시예7-1) 청색의 인광발광성 부위를 갖는 단량체: 이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디나토)(3-(4-비닐페닐)메톡시피콜리나토)(이하 간단히 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})$ 라고 함)의 합성

스킴(16)에 나타낸 바와 같이, 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘을 합성했다. 즉, 아르곤 기류하에서 2-브로모피리딘 8.69g (55.0mmol)을 탈수 테트라히드로푸란 200ml에 용해해서 -78℃까지 냉각하고, 1.6M n-부틸리튬의 헥산용액 38.7ml

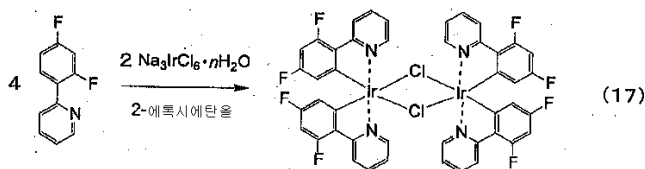
(61.9mmol)를 30분에 걸쳐 적하했다. 적하후, 다시 염화아연 7.5g(55.0mmol)을 탈수 테트라히드로푸란(THF) 50ml에 용해한 용액을 30분에 걸쳐 적하했다. 적하후, 0℃까지 천천히 승온시키고, 1-브로모-2,4-디플루오로벤젠 9.65g(55.0mmol)과 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 2.31g(2.0mmol)을 첨가하여 환류하에 6시간 교반한 후, 반응액에 포화 식염수 200ml를 첨가하여 디에틸에테르로 추출했다. 추출액을 건조후, 농축하여 칼럼 크로마토그래피(실리카겔; 클로로포름:헥산=1:1(체적비))로 정제함으로써, 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘을 무색 투명의 오일로서 얻었다. 수량 6.00g. 수율 63%. 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 CHN 원소분석으로 행했다. $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3), ppm:8.71(d, 1H, $J=4.6\text{Hz}$), 8.00(td, 1H, $J=8.9, 65\text{Hz}$), 7.8-7.7(m, 2H), 7.3-7.2(over wrapped with CHCl_3 , 1H), 7.1-6.8(m, 2H). Anal. Found: C 68.98, H 3.80, N 7.31. Calcd: C 69.11, H 3.69, N 7.33.

화학식 26



계속해서, 스킴(17)에 나타난 바와 같이, 이리듐의 2핵착체, 비스(μ -클로로)테트라키스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘)다이리듐(III) (이하 간단히 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$ 라고 한다)을 합성했다. 즉, 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘 0.96g(5.0mmol)과 헥사클로로이리듐(III)산나트륨 n수화물(와코순야쿠고교 제품) 1.00g을 2-에톡시 에탄올:물=3:1의 혼합용매 40ml에 용해하고, 30분간 아르곤가스를 불어넣은 후, 환류하에 5시간 교반했다. 생성된 침전을 여과하고, 에탄올과 소량의 아세톤으로 세정하고, 진공하에서 5시간 건조함으로써, $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$ 을 황색분말로서 얻었다. 수량 0.79g. 수율 86%. 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 CHN 원소분석으로 행했다. $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3), ppm: 9.12(d, 4H, $J=5.7\text{Hz}$), 8.31(d, 4H, $J=8.6\text{Hz}$), 7.83(dd, 4H, $J=7.6, 7.6\text{Hz}$), 6.82(dd, 4H, $J=7.3, 7.3\text{Hz}$), 6.34(ddd, 4H, $J=11.6, 10.0, 2.4\text{Hz}$), 5.29(dd, 4H, $J=9.5, 2.4\text{Hz}$). Anal. Found: C 43.69, H 3.53, N 3.54. Calcd: C 43.88, H 3.45, N 3.56.

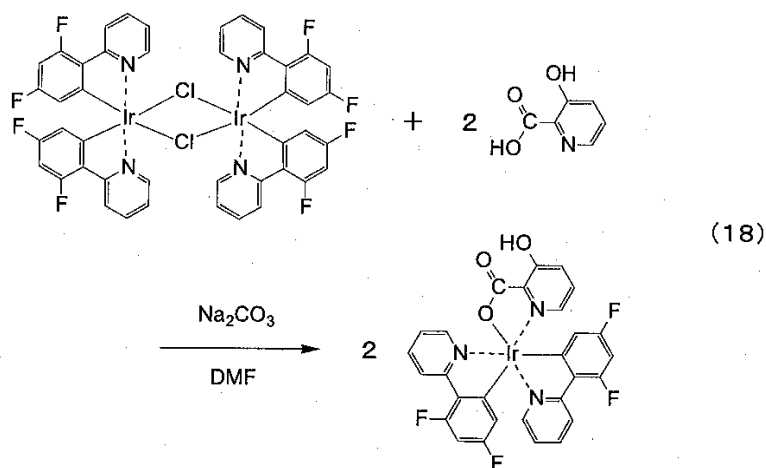
화학식 27



계속해서, 스킴(18)에 나타난 바와 같이, 이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디나토)(3-히드록시피콜리나토)(이하 간단히 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-OH-pic})]$ 라고 한다)를 합성했다. 즉, $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2\text{Cl}]_2$ 121.6mg(0.1mmol), 3-히드록시피콜린산 41.7mg(0.3mmol), 탄산나트륨 106.0mg(1.0mmol)에 아르곤기류하에서 탈수 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 10ml를 첨가하여, 80℃에서 2시간 교반했다. 반응액에 50ml의 물을 첨가한 후, 초산에틸로 추출했다. 그 용액을 황산마그네슘으로 건조후, 농축하고, 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=3:97(체적비))로 정제했다. 또한 그것을 헥산/클로로포름으로부터 재결정함으로써 황색의 결정으로서 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-OH-pic})]$ 101.0mg을 얻었다. 수율 71%.

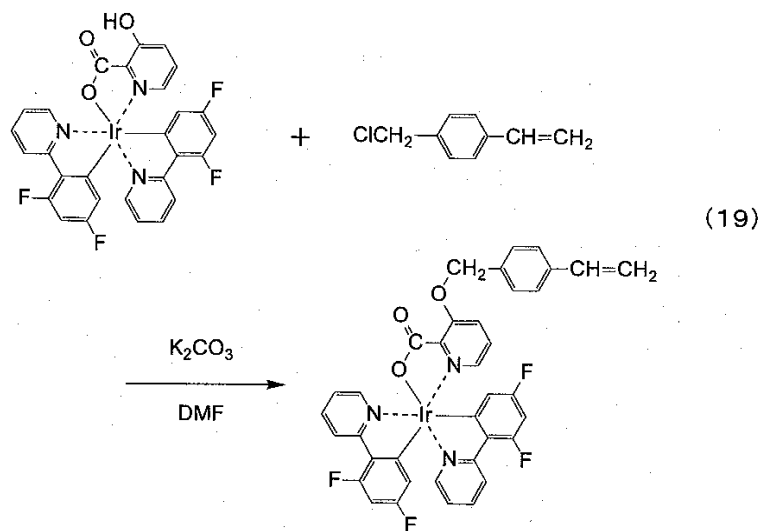
동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 CHN 원소분석으로 행했다. $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, DMSO-d_6), ppm: 13.6(br, 1H), 8.50(d, 1H, $J=5.9\text{Hz}$), 8.25(d, 2H, $J=11.1\text{Hz}$), 8.1-8.0(m, 2H), 7.69(d, 1H, $J=5.7\text{Hz}$), 7.62(d, 1H, $J=8.1\text{Hz}$), 7.53(d, 1H, $J=4.6\text{Hz}$), 7.50(d, 1H, $J=5.7\text{Hz}$), 7.36(t, 1H, $J=4.5\text{Hz}$), 7.24(d, 1H, $J=5.1\text{Hz}$), 6.9-6.7(m, 2H), 5.66(dd, 1H, $J=8.6, 2.4\text{Hz}$), 5.48(dd, 1H, $J=8.6, 2.4\text{Hz}$). Anal. Found: C 47.29, H 2.33, N 5.86. Calcd: C 47.32, H 2.27, N 5.91.

화학식 28



계속해서, 스킴(19)에 나타난 바와 같이, $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})$ 를 합성했다. 즉, $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-OH-pic})$ 106.5 mg(0.15mmol), 탄산칼륨 207.3mg(1.5mmol), 2,6-디-*t*-부틸히드록시톨루엔 0.3mg에 아르곤기류하에서 탈수 N,N-디메틸포름아미드 15ml를 첨가하고, 다시 4-비닐벤질클로라이드 91.5mg(0.6mmol)을 첨가하여 80℃에서 4시간 교반했다. 반응액에 물 100ml를 첨가해서 생성물을 침전시켜 여과하고, 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=3:97(체적비))로 정제했다. 또한 그것을 헥산/클로로포름으로부터 재결정함으로써 황색의 결정으로서 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})$ 72.0mg을 얻었다. 수율 58%. 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 CHN 원소분석으로 행했다. $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, DMSO-d_6), ppm: 8.59(d, 1H, $J=5.1\text{Hz}$), 8.3-8.2(m, 2H), 8.1-8.0(m, 2H), 7.9(d, 1H, $J=8.6\text{Hz}$), 7.67(d, 1H, $J=5.1\text{Hz}$), 7.6-7.3(m, 7H), 6.9-6.7(m, 3H), 5.85(d, 1H, $J=17.8\text{Hz}$), 5.67(dd, 1H, $J=8.9, 2.4\text{Hz}$), 5.45(dd, 1H, $J=8.9, 2.4\text{Hz}$), 5.29(s, 2H), 5.27(d, 1H, $J=11.1\text{Hz}$). Anal. Found: C 53.71, H 2.90, N 5.03, Calcd: C 53.75, H 2.93, N 5.08.

화학식 29



(실시예7-2) 청색 인광발광부위를 갖는 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})$ 와 홀 수송성 기능을 갖는 비닐카르바졸의 공중합체(이하 간단히 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 공중합체라고 함)의 합성

N-비닐카르바졸 966mg(5.0mmol) 및 실시예7-1에서 합성한 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})$ 41mg(0.05mmol), AIBN 8.2mg(0.05mmol)을 탈수 톨루엔 25ml에 용해시키고, 다시 1시간 아르곤을 불어넣었다. 이 용액을 80℃까지 승온시키고, 중합 반응을 개시하여 그대로 8시간 교반했다. 냉각후, 반응액을 메탄올 250ml중에 적하해서 중합물을 침전시키고, 여과에 의

해 회수했다. 또한, 회수한 중합물을 클로로포름 25ml에 용해시키고, 이 용액을 메탄올 250ml중에 적하해서 재침전시킴으로써 정제한 후, 60℃에서 12시간 진공건조시킴으로써 목적물인 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 공중합체 722mg을 얻었다.

얻어진 공중합체(인광발광성 화합물)의 Ir의 원소분석 결과로부터, Ir 착체(인광발광성 단위)의 함유량은 1.04mol%였다. 또한, 공중합체의 클로로포름중의 GPC로부터 중량평균분자량은 폴리스티렌 환산으로 11400이었다.

(실시예7-3) 적색 인광발광성 부위를 갖는 [6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디오나토]비스[2-(2-피리딜)벤조티에닐]이리듐(III)과 홀 수송성 기능을 갖는 비닐카르바졸의 공중합체(이하 간단히 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})\text{-acac}]/\text{VCz}$ 공중합체라고 한다)의 합성

N-비닐카르바졸 1.55g(8.0mmol), 실시예6-3에서 합성한 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})\text{-acac}]$ 33.1mg(0.04mmol), AIBN 13mg(0.08mmol)을 탈수 톨루엔 40ml에 용해시키고, 다시 1시간 아르곤을 불어넣었다. 이 용액을 80℃까지 승온시키고, 중합 반응을 개시하여 그대로 8시간 교반했다. 냉각후, 반응액을 메탄올 250ml중에 적하해서 중합물을 침전시키고, 여과에 의해 회수했다. 또한, 회수한 중합물을 클로로포름 25ml에 용해시키고, 이 용액을 메탄올 250ml중에 적하해서 재침전시킴으로써 정제한 후, 60℃에서 12시간 진공건조시킴으로써 목적물인 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})\text{-acac}]/\text{VCz}$ 공중합체 1.12g을 얻었다.

얻어진 공중합체(인광발광성 화합물)의 Ir의 원소분석 결과로부터, Ir 착체(인광발광성 단위)의 함유량은 0.59mol%였다. 또한, 공중합체의 클로로포름중의 GPC로부터 중량평균분자량은 폴리스티렌 환산으로 10800이었다.

(실시예7-4) 유기발광소자의 시작

실시예7-2에서 합성한 $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 공중합체, 실시예7-3에서 합성한 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})\text{-acac}]/\text{VCz}$ 공중합체 및 tBu-PBD의 클로로포름 용액을 조제했다. 비율은, $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 공중합체가 66.85질량%, $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})\text{-acac}]/\text{VCz}$ 공중합체가 3.15질량%, tBu-PBD가 30.00질량%로 했다.

이 용액을 ITO가 형성된 유리기관상에 스핀코트해서 두께 100nm의 막을 형성하고, 그 위에 진공증착법으로 Ca를 10nm, Al을 100nm증착해서 음극으로 했다.

얻어진 유기발광소자의 ITO측에 플러스의, Al측에 마이너스의 전압을 인가한 결과, 육안으로 백색의 발광이 관찰되었다.

유기발광소자의 발광 스펙트럼을 도4에 나타낸다. $\text{Ir}(2,4\text{-F-ppy})_2(3\text{-ST-pic})/\text{VCz}$ 공중합체 및 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})\text{-acac}]/\text{VCz}$ 공중합체에 대응하는 발광피크가 각각 480nm부근과 620nm부근에 관측되었다. 색도좌표는 (0.30, 0.35)였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

인광을 발광하는 중성의 유기고분자의 인광발광성 화합물로서,

인광을 발광하는 반복단위인 인광발광성 단위; 및

캐리어를 수송하는 반복단위인 캐리어 수송성 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 인광발광성 단위의 반복수 m 및 상기 캐리어 수송성 단위의 반복수 n은,

$$m < n$$

의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 인광발광성 단위의 반복수 m 및 상기 캐리어 수송성 단위의 반복수 n 은,

$$0.0001 \leq m/(m+n) \leq 0.2$$

의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유기용제 또는 물에 가용인 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합도가 5~5000인 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 인광발광성 단위의 인광발광성 부위 및/또는 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 측쇄를 구성하고 있는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 7.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 인광발광성 단위의 인광발광성 부위 및 /또는 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 주쇄를 구성하고 있는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 8.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 홀 수송성 부위인 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 9.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 전자 수송성 부위인 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 10.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 홀 수송성 부위 및 전자 수송성 부위로 이루어지는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 11.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 인광발광성 단위의 인광발광성 부위가 천이금속 또는 희토류금속의 착체의 1가기 또는 2가기인 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 천이금속 또는 희토류금속의 착체의 1가기는, 주쇄에 대하여 스페이서 부분을 개재해서 측쇄로서 결합하고,

상기 스페이서 부분은, 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 유기기 또는 탄소원자를 갖지 않는 헤테로 원자수 1~10의 무기기를 함유하는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 13.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캐리어 수송성 단위의 캐리어 수송성 부위가 카르바졸의 1가기, 제3급 아민의 1가기, 이미다졸 유도체의 1가기, 트리아졸 유도체의 1가기, 옥사디아졸 유도체의 1가기, 스티렌의 2가기 및 플루오렌의 2가기로 이루어지는 기의 군 및 상기 기를 치환기로 치환한 기의 군으로부터 1종류이상 선택되는 기를 함유하는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 소정의 1색으로 발광하는 1종류 또는 소정의 서로 다른 2색이상으로 발광하는 2종류이상의 인광발광성 단위를 갖는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 인광발광성 단위는, 청색 또는 녹색 및 황색 또는 적색으로 발광하는 2종류로 이루어지며, 전체적으로 백색으로 발광하는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 16.

제14항에 있어서, 상기 인광발광성 단위는, 청색, 녹색 및 적색으로 발광하는 3종류로 이루어지고, 전체적으로 백색으로 발광하는 것을 특징으로 하는 인광발광성 화합물.

청구항 17.

제1항에 기재된 인광발광성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물.

청구항 18.

제14항에 기재된 인광발광성 화합물이고, 서로 다른 색으로 발광하는 인광발광성 단위를 1 또는 2종류이상 갖는 것을 복수배합해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물.

청구항 19.

제18항에 있어서, 전체적으로 백색으로 발광하는 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물.

청구항 20.

제18항에 있어서, 청색 또는 녹색으로 발광하는 인광발광성 단위를 갖는 인광발광성 화합물 및 황색 또는 적색으로 발광하는 인광발광성 단위를 갖는 인광발광성 화합물을 배합해서 이루어지며, 전체적으로 백색으로 발광하는 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물.

청구항 21.

제1항에 기재된 인광발광성 화합물 또는 제17항에 기재된 인광발광성 조성물 및 캐리어 수송성 고분자 화합물을 배합해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물.

청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 캐리어 수송성 고분자 화합물은 홀 수송성 고분자 화합물인 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물.

청구항 23.

제21항에 있어서, 상기 캐리어 수송성 고분자 화합물은 전자 수송성 고분자 화합물인 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물.

청구항 24.

제1항에 기재된 인광발광성 화합물 또는 제17항에 기재된 인광발광성 조성물 및 캐리어 수송성 저분자 화합물을 배합해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물.

청구항 25.

제24항에 있어서, 상기 캐리어 수송성 저분자 화합물은 홀 수송성 저분자 화합물인 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물.

청구항 26.

제24항에 있어서, 상기 캐리어 수송성 저분자 화합물은 전자 수송성 저분자 화합물인 것을 특징으로 하는 인광발광성 조성물.

청구항 27.

양극과 음극에 끼워진 1개 또는 복수의 유기고분자층을 포함하는 유기발광소자에 있어서,

상기 유기고분자층의 1층이상은 제1항에 기재된 인광발광성 화합물 또는 제17항에 기재된 인광발광성 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 28.

양극과 음극에 끼워진 1개 또는 복수의 유기고분자층을 포함하는 유기발광소자에 있어서,

양극과, 양극이 형성되는 투명기관 사이에 컬러필터가 설치되고,

상기 유기고분자층의 1층이상은 제15항 또는 제16항에 기재된 인광발광성 화합물 또는 제19항 또는 제20항에 기재된 인광발광성 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 29.

제27항에 있어서, 상기 양극은 플라스틱기관상에 형성되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 30.

제27항에 있어서, 상기 유기고분자층은 잉크젯법 또는 인쇄법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 31.

표시화면을 갖는 표시장치에 있어서,

상기 표시화면의 각 화소는, 제27항에 기재된 유기발광소자로 이루어지며,

상기 각 화소는 2개 또는 그 이상의 트랜지스터를 갖는 것을 특징으로 하는 표시장치.

청구항 32.

제28항에 있어서, 상기 양극은 플라스틱기관상에 형성되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 33.

제28항에 있어서, 상기 유기고분자층은 잉크젯법 또는 인쇄법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

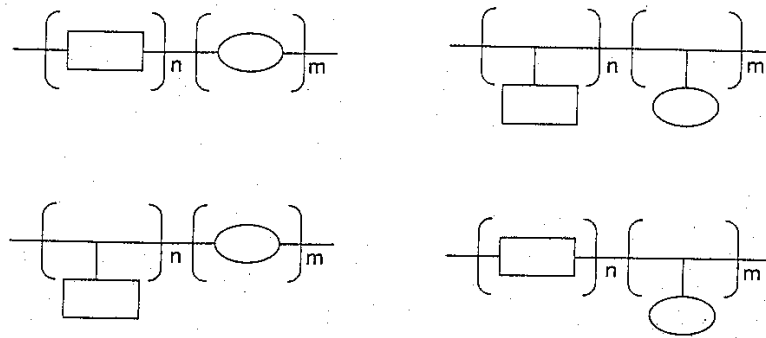
청구항 34.

표시화면을 갖는 표시장치에 있어서,

상기 표시화면의 각 화소는, 제28항에 기재된 유기발광소자로 이루어지며,
상기 각 화소는 2개 또는 그 이상의 트랜지스터를 갖는 것을 특징으로 하는 표시장치.

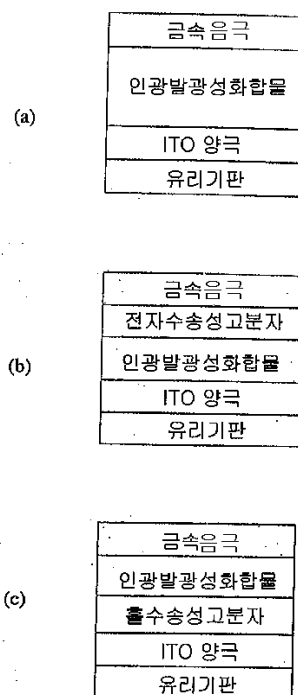
도면

도면1

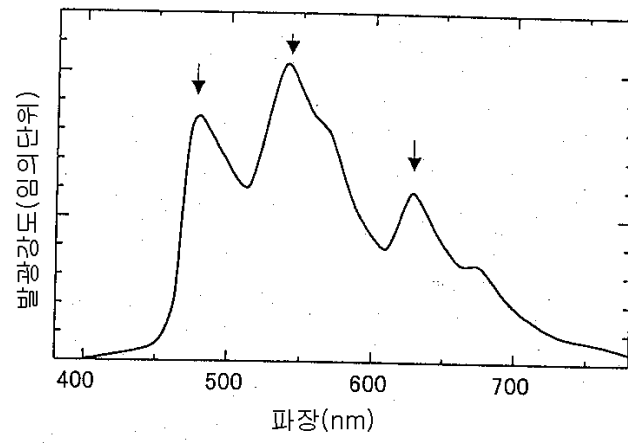


○ : 인광발광성부위
□ : 캐리어수송성부위

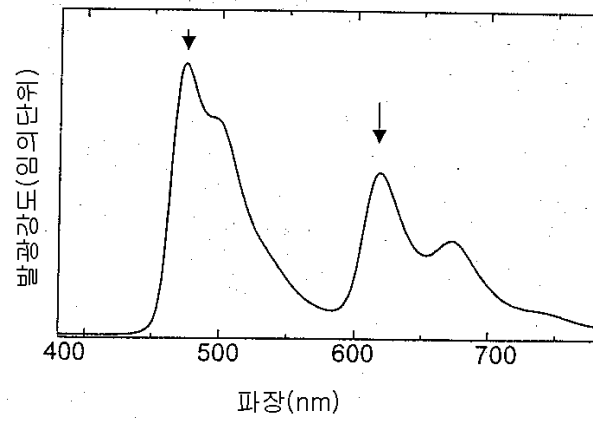
도면2



도면3



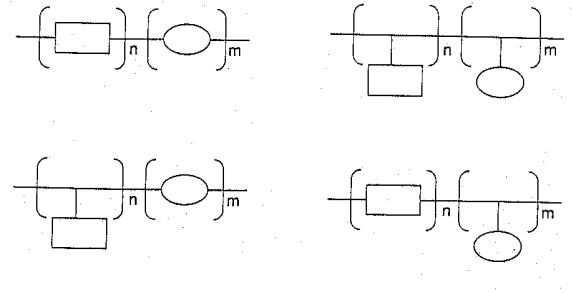
도면4



专利名称(译)	磷光化合物，磷光组合物和有机发光元件		
公开(公告)号	KR100578298B1	公开(公告)日	2006-05-11
申请号	KR1020047002981	申请日	2002-08-30
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社 日本放送协会 日本呼吁学校.		
申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司 日本呼吁学校.		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司 日本呼吁学校.		
[标]发明人	TOKITO SHIZUO 토키토시즈오 SUZUKI MITSUNORI 스즈키미츠노리 TANAKA ISAO 타나카이사오 INOUE YOUJI 이노우에유우지 SHIRANE KORO 시라네코로 TAKEUCHI MASATAKA 타케우치마사타카 ITO NAOKO 이토나오코		
发明人	토키토시즈오 스즈키미츠노리 타나카이사오 이노우에유우지 시라네코로 타케우치마사타카 이토나오코		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08F30/04 C08G61/02 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0036 C08L65/00 H01L51/0034 C09K2211/1458 H01L51/007 C08G2261/5242 C08G2261/312 C09K2211/1048 C09K2211/1416 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/0038 C09K2211/1466 C09K2211/1014 H01L51/004 C08G2261/1526 H01L51/5016 C08G61/10 C09K2211/1425 H01L51/0059 C09K2211/1029 H01L51/0087 C09K2211/1037 H01L51/0039 H01L51/0035 C09K2211/185 C08G61/02 H01L51/0085 C08L65/02 H01L51/005 C09K2211/1408 H01L51/0084 C08G61/126 C09K2211/1483 H01L51/0043 C09K2211/14 H01L51/0042 C08G61/122		
代理人(译)	HA，桑KU HA，杨郁		
优先权	2001265033 2001-08-31 JP 2002079129 2002-03-20 JP 2002112352 2002-04-15 JP		
其他公开文献	KR1020040039313A		

摘要(译)

它用作有机发光器件的材料。它很稳定。并且提供了辐射超高效磷光的有机聚合物的磷光体发光化合物。此外，提供了使用有机聚合物的磷光体发光化合物的有机发光装置。本发明的磷光体发光化合物包括磷光发光单元，其被称为辐射磷光的重复单元，作为用于有机发光器件并辐射磷光的中性有机聚合物的磷光发光化合物。并且载体可运输性单元称为传送载体的重复单元。



○ : 인광발광성부위

□ : 캐리어수송성부위