



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년08월24일 10-0752464 2007년08월20일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-7014566	(65) 공개번호	10-2005-0005420
(22) 출원일자	2004년09월16일	(43) 공개일자	2005년01월13일
심사청구일자	2004년09월16일		
번역문 제출일자	2004년09월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/003616	(87) 국제공개번호	WO 2003/080687
국제출원일자	2003년03월25일	국제공개일자	2003년10월02일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00085662 2002년03월26일 일본(JP)

(73) 특허권자 캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고

(72) 발명자 카마타니준
일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤나이

오카다신지로
일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤나이

츠보야마아키라
일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤나이

타키구치타카오
일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤나이

이가와사토시
일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤나이

(74) 대리인 신중훈
 임옥순

(56) 선행기술조사문헌 JP2002-56975A JP2000-239318A

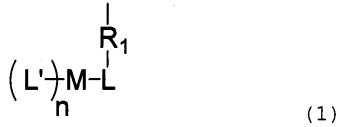
심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 고분자 화합물 및 전계발광소자

(57) 요약

고분자의 주쇄에, 금속착체를, 그들 사이에 소정의 간격을 부여하기 위한 치환기를 개재해서 결합시킨 고분자 화합물이 제공된다. 구체적으로는, 하기 일반식(1):



로 표시되는 부분구조를 지닌 고분자 화합물이 제공된다. 이것에 의해, 고분자 화합물의 합성수율이 향상되고, 또, 고분자 중에 소망의 금속착체를 소정의 양만큼 도입하는 것이 가능하게 된다. 따라서, 백색 발광재료의 실현이나 소정의 색채의 발광이 가능해진다.

대표도

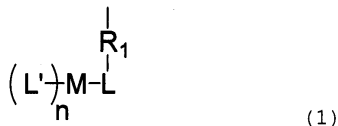
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

주쇄와 측쇄로 이루어진 고분자 화합물에 있어서,

상기 측쇄가, 하기 일반식(1):



{식중, R₁은 탄소원자수 2 내지 15의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬렌기(해당 알킬렌기중의 오직 1개의 메틸렌기 또는 인접하지 않는 2개이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또, 해당 알킬렌기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨), 또는 치환기를 지니고 있어도 되는 방향족 고리기[해당 치환기는 할로젠원자, 시아노기, 니트로기 또는 탄소원자수 1 내지 20의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기 혹은 알킬렌기(해당 알킬기 또는 알킬렌기중의 오직 1개의 메틸렌기 또는 인접하지 않는 2개이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또, 해당 알킬기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨)]이며;

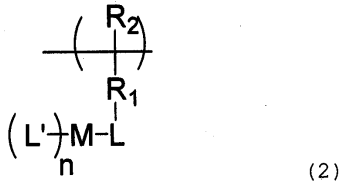
M은 Ir, Pt, Rh 또는 Pd의 금속원자이며;

L 및 L'(L ≠ L')는 각각 금속에 배위가능한 배위자이며;

또, n은 1 또는 2임}로 표시되는 부분구조를 지닌 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 2.

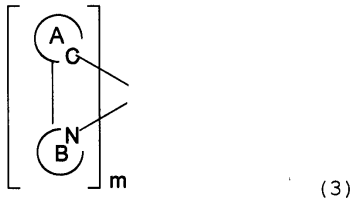
제 1항에 있어서, 하기 일반식(2):



(식중, R₂는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 방향족기임)로 표시되는 부분구조를 지닌 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 3.

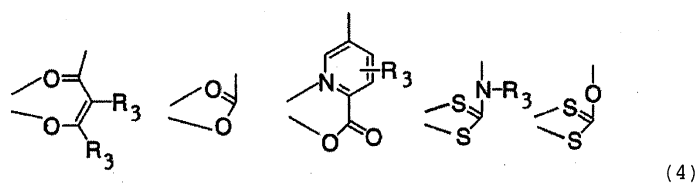
제 1항에 있어서, 상기 일반식(1)의 부분구조중의 L'가, 하기 일반식(3):



{식중, N은 질소원자이며; C는 탄소원자이고; A는 상기 탄소원자를 개재해서 금속원자 M에 결합한, 치환기를 지니고 있어도 되는 고리형상기이며; B는 상기 질소원자를 개재해서 금속원자 M에 결합한, 치환기를 지니고 있어도 되는 고리형상기[해당 치환기는, 할로젠원자, 시아노기, 니트로기, 트리알킬실릴기(해당 알킬기는 각각 독립해서 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기임), 탄소원자수 1 내지 20의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기(해당 알킬기중의 오직 1개의 메틸렌기 또는 인접하지 않는 2개이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또, 해당 알킬기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨) 또는 치환기를 지니고 있어도 되는 방향고리기(해당 치환기는, 할로젠원자, 시아노기, 니트로기 또는 탄소원자수 1 내지 20의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기(해당 알킬기중의 오직 1개의 메틸렌기 혹은 인접하지 않는 2개이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또는 해당 알킬기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨)임]}이며; A와 B는 공유결합하고 있거나, 또는 그들사이에 탄소원자를 1개 개재시켜서 서로 결합하고 있고; 또한 m은 1 또는 2임}으로 표시되는 부분구조를 지닌 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 4.

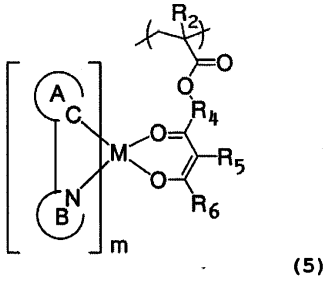
제 1항에 있어서, 상기 일반식(1)의 부분구조중의 L'가 하기 일반식(4):



(식중, R₃는 수소원자, 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기 혹은 알킬렌기를 포함하는 치환기, 또는 방향족 치환기를 표시함)로 표시되는 구조중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 5.

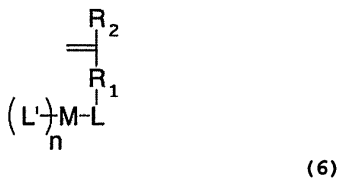
제 1항에 있어서, 하기 일반식(5):



{식중, M은 Ir, Pt, Rh 또는 Pd의 금속원자이며; m은 1 또는 2이며; R₂는 수소원자 또는 메틸기이며; R₄는 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기(해당 알킬기중의 오직 1개의 메틸렌기 또는 인접하지 않은 2개이상의 메틸렌기는, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또, 해당 알렌기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨)이며; R₅는 수소원자, 탄소원자수 1 내지 15의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기 혹은 알킬렌기를 포함하는 치환기, 또는 방향족 치환기이며; 또 R₆은 수소원자, 탄소원자수 1 내지 6의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기 또는 알킬렌기를 포함하는 치환기, 또는 방향족 치환기이고; A는 상기 탄소원자를 개재해서 금속원자 M에 결합한, 치환기를 지니고 있어도 되는 고리형상기이며; B는 상기 질소원자를 개재해서 금속원자 M에 결합한, 치환기를 지니고 있어도 되는 고리형상기[해당 치환기는, 할로젠원자, 시아노기, 니트로기, 트리알킬실릴기(해당 알킬기는 각각 독립해서 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기임), 탄소원자수 1 내지 20의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기(해당 알킬기중의 오직 1개의 메틸렌기 또는 인접하지 않은 2개이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또, 해당 알킬기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨) 또는 치환기를 지니고 있어도 되는 방향고리기(해당 치환기는, 할로젠원자, 시아노기, 니트로기 또는 탄소원자수 1 내지 20의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기(해당 알킬기중의 오직 1개의 메틸렌기 혹은 인접하지 않은 2개이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또는 해당 알킬기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨)임]임]이며; A와 B는 공유결합하고 있거나, 또는 그들사이에 탄소원자를 1개 개재시켜서 서로 결합하고 있음}로 표시되는 부분구조를 지닌 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 6.

제 2항에 있어서, 상기 고분자 화합물의 적어도 1종의 모노머구조가, 하기 일반식(6):



으로 표시되는 구조를 지닌 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 고분자 화합물이, 복수종의 모노머구조로 구성된 단일의 고분자 화합물인 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 8.

제 5항에 있어서, 상기 R₁이 탄소원자수 2 내지 11의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬렌기 또는 방향고리기인 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 9.

제 5항에 있어서, 상기 R₅가, 수소원자 또는 메틸기인 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 10.

제 5항에 있어서, 상기 R₅가 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기인 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 11.

제 5항에 있어서, 상기 R₅가 탄소원자수 2 내지 10의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기 혹은 알킬렌기를 적어도 1개 포함하는 치환기, 또는 방향족 치환기인 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 12.

제 1항에 있어서, 수평균분자량이 2,000 내지 1,000,000의 범위내인 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 13.

제 1항에 있어서, 이온성 기를 지닌 모노머단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 14.

기관상에 설치된 1쌍의 전극과, 해당 전극사이에 설치된 적어도 1종의 유기화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 전계발광소자에 있어서, 상기 유기화합물이 청구항 제 1항에 기재된 고분자 화합물의 적어도 1종을 함유하는 것을 특징으로 하는 전계발광소자.

청구항 15.

기관상에 설치된 1쌍의 전극과, 해당 전극사이에 설치된 적어도 1종의 유기화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 전계발광소자에 있어서, 상기 유기화합물이 청구항 제 5항에 기재된 고분자 화합물의 적어도 1종을 함유하는 것을 특징으로 하는 전계발광소자.

청구항 16.

기관상에 설치된 1쌍의 전극과, 해당 전극사이에 설치된 적어도 1종의 유기화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 전계발광소자에 있어서, 상기 유기화합물이 청구항 제 7항에 기재된 고분자 화합물의 적어도 1종을 함유하는 것을 특징으로 하는 전계발광소자.

청구항 17.

기관상에 설치된 1쌍의 전극과, 해당 전극사이에 설치된 적어도 1종의 유기화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 전계발광소자에 있어서, 상기 발광층이 청구항 제 1항에 기재된 고분자 화합물의 적어도 1종만으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전계발광소자.

명세서

기술분야

본 발명은, 평면광원이나 평면형상 디스플레이 등에 사용되는 전계발광소자에 관한 것이다. 본 발명은, 특히 발광재료로서 고분자 화합물을 이용한 발광소자에 관한 것이며, 보다 상세하게는, 금속결합을 지닌 고분자 화합물을 발광재료로서 이용함으로써 안정성 및 발광효율이 향상된 발광소자에 관한 것이다.

배경기술

전계발광소자중에서도, 발광재료로서 유기물질을 이용하는 것은, 유기 일렉트로루미네스cent(electroluminescent) 소자 또는 유기EL소자라 칭한다. 이러한 유기EL소자는, 무기EL소자에 비해서 대면적화가 용이한 점과, 각종 신재료의 개발에 의해서 소망의 발색이 얻어지는 것 및 저전압으로 구동가능한 점 등의 이점을 지니는 것에 가해서, 고속응답성이나 고발광효율의 발광소자로서 유망하다는 점으로부터, 재료개발을 포함해서, 그 소자를 실현하기 위한 연구가 정력적으로 행해지고 있다.

여기서, 이하의 설명중에서 이용하는 각종 재료의 약칭의 정식명은 이하와 같으며, 그 구조식은 하기 화학식 I에 표시한 바와 같다:

Alq3: 알루미늄-퀴놀리논 착체;

α -NPD: N4, N4'-디-나프탈렌-1-일-N4,N4'-디페닐-비페닐-4,4'-디아민;

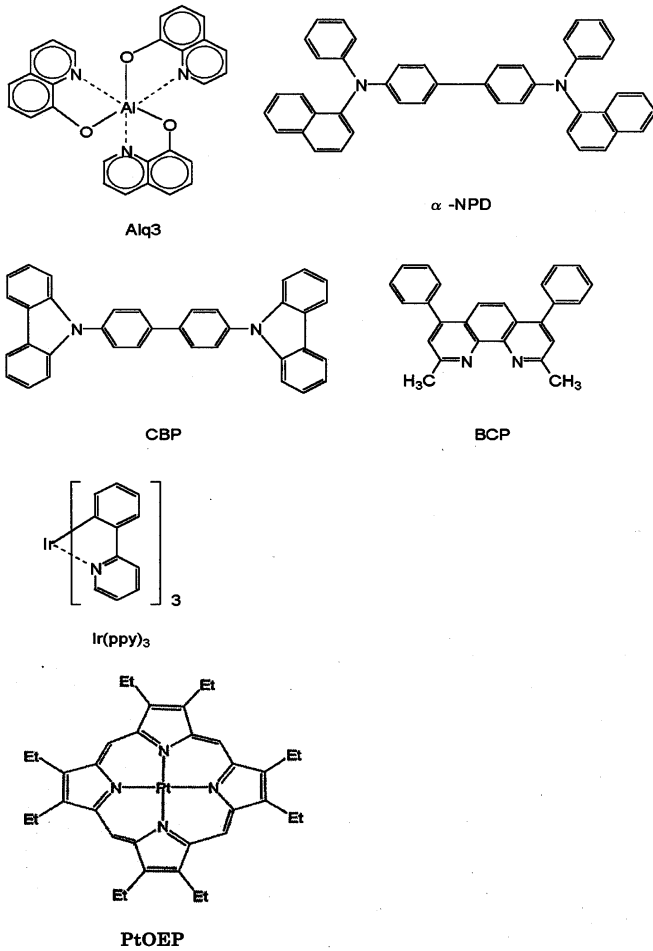
CBP: 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐;

BCP: 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린;

PtOEP: 백금-옥타에틸포르필린 착체;

Ir(ppy)3: 이리듐-페닐피리딘 착체;

화학식 I



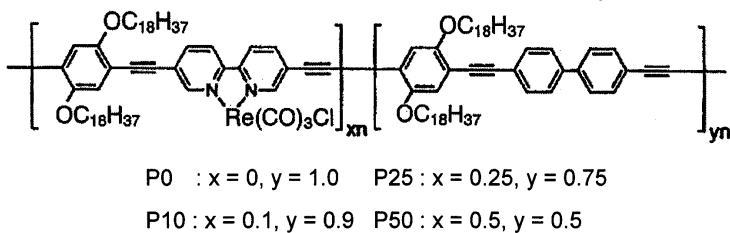
현재, 유기EL소자의 발광휘도를 올리기 위해, 유기 EL소자용의 신규한 발광재료의 개발이 요구되고 있다. 이러한 관점에서부터는, 종래의 형광발광재료에 가해서, 원리적으로 고발광효율이 기대될 수 있는 인광발광재료가 현재 주목되고 있다.

또한, 전계를 인가하면 발광가능한 금속착체 등을 고분자 재료중에 병합시킴으로써 형성된 발광물질의 제안도 되어 있다.

본 발명은, 발광물질로서 금속착체를 함유하는 고분자 화합물을 이용하는 것을 특징으로 하고 있으나, 이러한 금속착체를 함유하는 고분자 화합물로서는, 종래, 하기 문헌 1에 개시되어 있는 고분자 발광재료가 알려져 있다:

문헌 1: Photophysics of metal-organic π -conjugated polymers, K. D. Ley et al., Coordination Chemistry Reviews, 171 (1998), pp. 287-307.

문헌 1에서는, 하기 화합물을 이용해서 포토루미네스스(photoluminescence)를 측정하고 있고, 또 유기EL소자에의 응용도 제안하고 있다:



현재 개발의 주류인 저분자형 유기 EL소자에 있어서는, 진공증착에 의해 발광재료를 기판상에 형성하고 있다. 그러나, 만약 이와 같은 고분자 화합물을 얻을 수 있다면, 유기 EL소자를 도포법에 의해 제조하는 것도 가능해짐으로써, 대폭적인 비용삭감을 가져올 수 있다.

그러나, 상기 문헌 1에 기재된 화합물에 대해서는, 본 발명자들의 경험상, 상기 Re착체중에 함유된 C=O결합의 불안정성 때문에, 안정성이 부족한 것으로 추정된다. 또, 고분자 화합물의 주쇄에도 3중결합을 함유하므로, 광안정성도 부족한 것으로 추정된다.

또, C. L. Lee 등에 의한 하기 문헌 2에 있어서의 O-17의 발표에 의하면, 측쇄에 페닐피리딘기를 지닌 고분자 화합물을 합성한 후, 금속착체를 부가하여, 측쇄에 금속착체를 지닌 고분자 화합물의 합성을 행하고 있는 예가 있다:

문헌 2: C. L. Lee et al., "Polymer electrophotoluminescent devices using a copolymer of Ir(ppy)₂-bound 2-(4-vinylphenyl)pyridine with N-vinylcarbazole"; 3rd International Conference on Electro-luminescence of Molecular materials and Related Phenomena(September 5th-8th, 2001).

그러나, 이 수법에서는 착체를 부가시키는 비율(이것을 도입물이라 칭함)의 제어가 곤란한 데다가, 복수 종류의 금속착체를 고분자중에 동시에 도입하는 것이 곤란하므로, 소망의 고분자의 제작이 곤란한 것으로 여겨진다.

그리고, 본 발명의 목적은, 안정성이 높고, 발광물질로서 금속착체를 포함하는 고분자 화합물을 재현성 좋고, 높은 수율로 제공하는 데 있다.

또, 본 발명의 다른 목적은, 발광성의 금속착체를 고분자 화합물중에 임의의 구조로 부가하여, 소정의 구조를 얻어 발광효율을 높이고, 또한 소정의 발광색을 얻는 것에 있다.

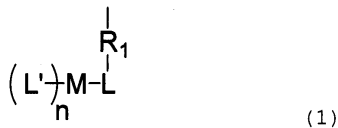
발명의 상세한 설명

발명의 개시

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에서는, 발광성의 금속착체를 고분자 화합물에 부가시킬 때, 어떤 길이를 지닌 치환기(편의상 여기서는 "스페이서"라 칭함)를 개재해서 고분자 화합물의 주쇄에 결합시키는 방법을 이용하였다.

먼저, 본 발명자들은, 먼저 스페이서를 지닌 모노머를 합성하고, 축합반응에 의해 고분자의 형성을 용이하게 함으로써, 합성수율을 올리는 것을 목표로 하고 있다.

본 발명은, 주쇄와 측쇄로 이루어진 신규의 고분자 화합물에 있어서, 상기 측쇄가, 하기 일반식(1):



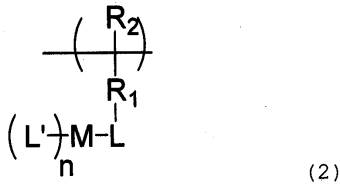
{식중, R₁은 탄소원자수 2 내지 15의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬렌기(해당 알킬렌기중의 오직 1개의 메틸렌기 또는 인접하지 않는 2개이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또, 해당 알킬렌기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨), 또는 치환기를 지니고 있어도 되는 방향족 고리기[해당 치환기는 할로젠원자, 시아노기, 니트로기 또는 탄소원자수 1 내지 20의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기 혹은 알킬렌기(해당 알킬기 또는 알킬렌기중의 오직 1개의 메틸렌기 또는 인접하지 않는 2개이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또, 해당 알킬기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨)임]}이며;

M은 Ir, Pt, Rh 또는 Pd의 금속원자이며;

L 및 L'(L ≠ L')는 각각 금속에 배위가능한 배위자이며;

또, n은 1 또는 2임}로 표시되는 부분구조를 지닌 것을 특징으로 하는 신규한 고분자 화합물을 제공한다.

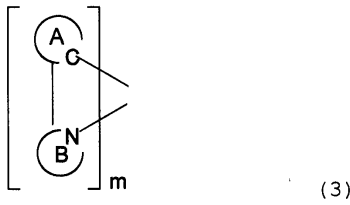
보다 구체적으로는, 본 발명은, 하기 일반식(2):



(식중, R₂는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 방향족기임)로 표시되는 부분구조를 지닌 고분자 화합물을 제공한다.

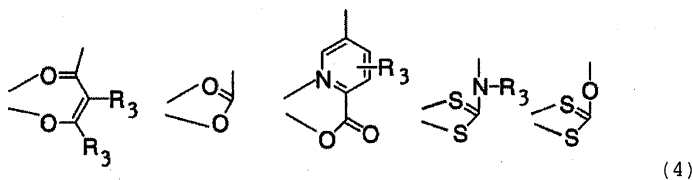
본 발명은, 또한, 기관상에 설치된 1쌍의 전극과, 해당 전극사이에 설치된 적어도 1종의 유기화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 전계발광소자에 있어서, 상기 유기화합물이 본 발명의 상기 고분자 화합물의 적어도 1종을 함유하는 것을 특징으로 하는 전계발광소자를 제공한다.

본 발명에 있어서, 상기 일반식(1)의 부분구조중의 L'가, 하기 일반식(3):



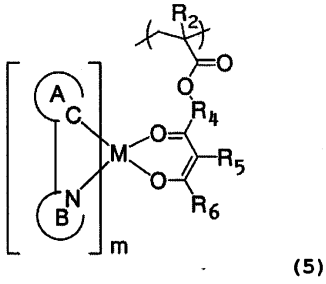
{식중, N은 질소원자이며; C는 탄소원자이고; A는 상기 탄소원자를 개재해서 금속원자 M에 결합한, 치환기를 지니고 있어도 되는 고리형상기이며; B는 상기 질소원자를 개재해서 금속원자 M에 결합한, 치환기를 지니고 있어도 되는 고리형상기[해당 치환기는, 할로젠원자, 시아노기, 니트로기, 트리알킬실릴기(해당 알킬기는 각각 독립해서 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기임), 탄소원자수 1 내지 20의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기(해당 알킬기중의 오직 1개의 메틸렌기 또는 인접하지 않는 2개이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또, 해당 알킬기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨) 또는 치환기를 지니고 있어도 되는 방향고리기(해당 치환기는, 할로젠원자, 시아노기, 니트로기 또는 탄소원자수 1 내지 20의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기(해당 알킬기중의 오직 1개의 메틸렌기 혹은 인접하지 않는 2개이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또는 해당 알킬기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨)임]이며; A와 B는 공유결합하고 있거나, 또는 그들사이에 탄소원자를 1개 개재시켜서 서로 결합하고 있고; 또한 m은 1 또는 2임}으로 표시되는 부분구조인 것이 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서, 상기 일반식(1)의 부분구조중의 L'가 하기 일반식(4):



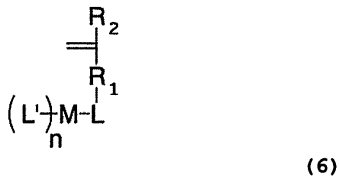
(식중, R₃는 수소원자, 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기 혹은 알킬렌기를 포함하는 치환기, 또는 방향족 치환기를 표시함)로 표시되는 구조의 어느 하나인 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 본 발명의 고분자 화합물이, 하기 일반식(5):



[식중, M은 Ir, Pt, Rh 또는 Pd의 금속원자이며; m은 1 또는 2이며; R₂는 수소원자 또는 메틸기이며; R₄는 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기(해당 알킬기중의 오직 1개의 메틸렌기 또는 인접하지 않은 2개이상의 메틸렌기는, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환되어 있어도 되고, 또, 해당 알킬기중의 수소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 됨)이며; R₅는 수소원자, 탄소원자수 1 내지 15의 직쇄 혹은 분기쇄의 알킬기 혹은 알킬렌기를 포함하는 치환기, 또는 방향족 치환기이며; 또 R₆은 수소원자, 탄소원자수 1 내지 6의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기 또는 알킬렌기를 포함하는 치환기, 또는 방향족 치환기이고; A 및 B는 상기 일반식(3)에 정의되어 있는 것과 동일함]로 표시되는 부분구조를 지닌 것이 보다 바람직하다.

또, 본 발명의 고분자 화합물에 있어서, 상기 고분자 화합물의 적어도 1종의 모노머구조가, 하기 일반식(6):



으로 표시되는 구조를 지닌 것이 바람직하다.

바람직한 실시형태의 설명

본 발명은, 본 발명자들에 의한, 인광발광성 금속착체를 스페이서에 의해서 고분자 화합물중에 적절한 농도로 고정함으로써, 여기 다량체의 형성을 억제하여, 고효율 발광이 실현가능하다고 하는 발견에 의거해서 이루어진 것이다.

본 발명의 고분자 화합물은, 그 분자내에 고분자의 주쇄를 구성하는 원자와 상기 스페이서를 개재해서 직접 결합한 금속착체를 지니고, 또한, 인광을 발하는 것이다. 그 최저여기상태로서는, 3중항 상태의 MLCT*(Metal-to-Ligand Charge Transfer)여기상태와 π-π*여기상태가 존재하는 것으로 여겨진다.

이하, 여기서 이용하는 형광 및 인광에 관한 물성은 이하의 방법으로 측정된 것이다.

(1) 인광과 형광의 관정방법

인광은, 산소에 의한 불활성화에 의해 관정하였다. 화합물을 클로로포름에 용해시키고, 산소로 치환한 용액과 질소로 치환한 용액에 광조사해서 포토루미네스스를 비교하면, 인광성 물질의 경우, 산소치환후의 용액에서는 해당 화합물에 유래하는 발광을 거의 볼 수 없게 되는 데 대해서, 질소치환후의 용액에서는 포토루미네스스를 확인할 수 있는 사실에 의해서 구별할 수 있다. 이하에 표시하는 본 발명의 각 화합물에 대해서는, 특히 다른 언급이 없는 한, 모두 이 방법에 의해 인광인 것을 확인하고 있다.

(2) 또, 여기서 이용하는 인광수율은 다음식에 의해 구하는 것이 가능하다.

$$\Phi(\text{sample})/\Phi(\text{st}) = [\text{Sem}(\text{sample})/\text{Iabs}(\text{sample})]/[\text{Sem}(\text{st})/\text{Iabs}(\text{st})]$$

$\Phi(\text{sample})$: 시료의 발광수율

$\Phi(\text{st})$: 표준시료의 발광수율

$I_{\text{abs}}(\text{st})$: 표준시료의 여기 파장에서의 흡수계수

$S_{\text{em}}(\text{st})$: 동일한 파장에서 여기한 때의 표준시료의 발광스펙트럼의 면적 강도

$I_{\text{abs}}(\text{sample})$: 목적 시료의 여기 파장에서의 흡수계수

$S_{\text{em}}(\text{sample})$: 동일한 파장에서 여기한 때의 목적 시료의 발광스펙트럼의 면적 강도.

여기서 말하는 인광수율이란, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 의 Φ 를 1(표준)로 한 경우의 상대값을 나타내고 있다.

(3) 또, 여기서 이용한 인광 발광 수명의 측정방법은 이하와 같다.

먼저, 화합물을 클로로포름에 용해시키고, 석영기판상에 약 $0.1\mu\text{m}$ 의 두께로 스펀코팅한다. 이것에 하마마츠 포토닉스사 제품인 발광수명측정장치를 이용해서, 실온에서 여기파장 337nm 의 질소레이저광을 펄스조사한다. 여기펄스의 인가후의 발광강도의 감쇄시간을 측정한다.

초기의 발광강도를 I_0 , 발광수명을 τ 라 한 때, t 초후의 발광강도 I 는, 이하의 식으로 정의된다:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau).$$

본 발명에 관한 고분자 화합물의 인광수율은, 0.15에서 0.9로 높은 값을 표시하고, 또, 인광수명은 0.1 내지 $100\mu\text{s}$ (마이크로초)로 인광물질로서는 오히려 단수명이었다.

이 인광수명이 지나치게 길면, 에너지포화상태가 일어나므로, 발광효율이 현저하게 저하하여, 발광소자에 이용하기에는 부적합하다. 또, 발광대기상태인 3중항 여기상태의 분자가 많아지면, 에너지 실활(失活)을 수반하는 각종 경쟁반응이 일어남으로써, 발광효율을 저하시켜 버리는 요인으로 된다. 특히, 발광물질이 고농도로 존재할 때, 발광강도가 저하한다고 하는 문제가 있었다. 이 현상은, 농도소광으로 불리며, 여기상태에 있는 발광물질의 분자가 인접하는 다른 분자에 여기에너지를 인도함으로써 실활한다고 하는 모델에 의해 일어나는 것으로 여겨진다. 따라서, 그러한 인접분자의 수가 많아질수록 실활이 일어나기 쉽게 되어, 발광물질의 양은 많음에도 불구하고 발광강도가 올라가지 않게 된다.

본 발명은, 인광물질을 착체의 형태로 고분자 화합물중에 일정 비율로 고정화함으로써, 전술한 농도소광을 감소시키고, 안정한 발광특성을 기대할 수 있으며, 인광효율이 높고, 또한 인광수명이 비교적 짧은 특성을 지닌 유기 EL 소자용의 신규한 발광재료를 특징으로 하고 있다.

또, 본 발명의 재료는, 금속착체 부위의 구조에 의해서도 다양한 발광파장을 지니므로, 구조가 다른 복수종의 금속착체 부위를 고분자 화합물중에 편입시킴으로써, 그들 각 금속착체 부위에 의해 얻어지는 복수종의 발광스펙트럼의 조합을 통해서 넓은 발광파장을 지니는 재료로 될 것으로 기대된다.

이하, 본 발명의 고분자 화합물의 특징을 설명한다.

본 발명의 고분자 화합물에 있어서, 상기 일반식(2)중의 R_2 는, 상술한 바와 같은 정의를 지니고, 그 바람직한 예로서는, 중합반응의 용이성을 고려해서, 수소원자, 메틸기, 시아노기, 메틸에스테르기 등을 들 수 있으나, 이러한 예로 한정되지 않는다.

또, 상기 금속착체부분의 배위자 L'의 예로서는, 하기 화학식 2로 표시한 바와 같이, 페닐피리딘, 티에닐피리딘, 페닐이소퀴놀린, 아세틸아세톤, 피콜린산(2-피리딘카르복실산), 이들 골격을 지닌 유도체, 페닐기골격을 지닌 유도체 및 피리딘 골격을 지닌 유도체 등을 들 수 있다.

스페이스터 R₁과 결합하고 있는 배위자 L의 예로서는, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이나 이들 유도체 등을 들 수 있다.

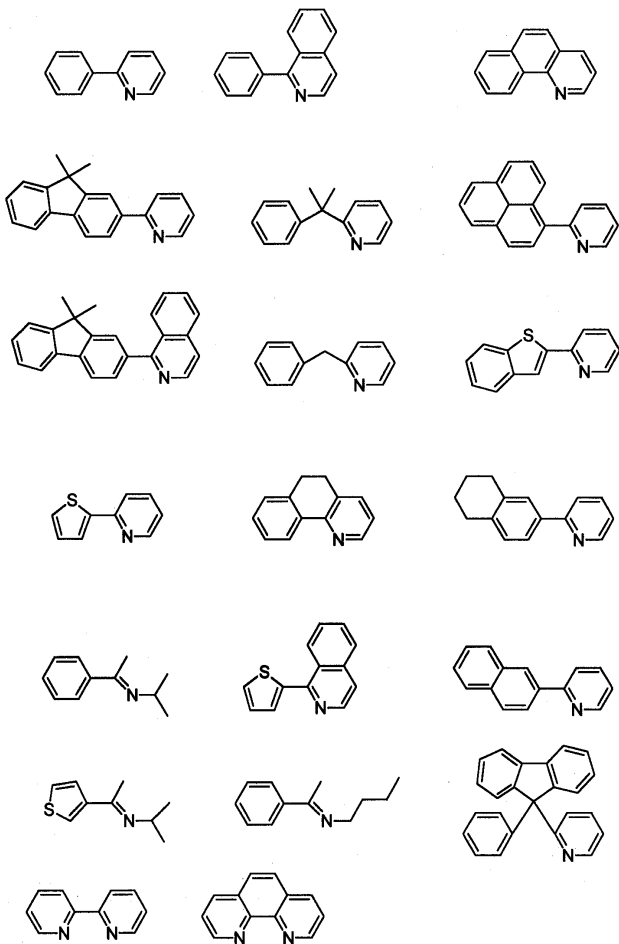
또, 본 발명에 있어서는, 각 배위자에 치환기를 도입해서 배위자 끼리의 거리를 크게 함으로써, 보다 농도소광을 억제하는 것이 가능하다.

또한, 복수종의 인광성 재료를 동일 분자내에 편입시킨 고분자 화합물을 단독으로, 혹은 인광부를 지닌 복수종의 고분자 화합물을 혼합 혹은 분산시켜서 이용하는 것도 가능하다. 이러한 경우, 발광과장이 긴 발광부위로부터 발광과장이 짧은 발광부위로 여기에너지가 이동하는 것에 의한 에너지 실향을 억제하기 위해, 배위자 L 또는 L'에 입체장애작용이나 전기적 반발작용 등을 지니는 알킬기나 불소원자와 같은 치환기를 도입하는 것도 효과적이다.

여기서, "배위자"란, 금속착체와 결합하고 있는 원자와 공역(共役)할 수 있는 원자를 함유하는 원자단을 의미하는 한편, "스페이스터"란, 배위자와 공역을 하고 있지 않고, 또, 중합시에 주쇄에 포함되는 것으로 되는 원자단 이외의 금속착체내의 원자단을 의미하는 것으로 한다.

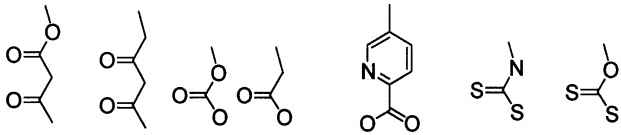
상기 스페이스터부분에 이용되는 R₂의 예로서는, 하기 화학식 4로 표시한 바와 같은 구조를 지니는 것을 들 수 있다:

화학식 2

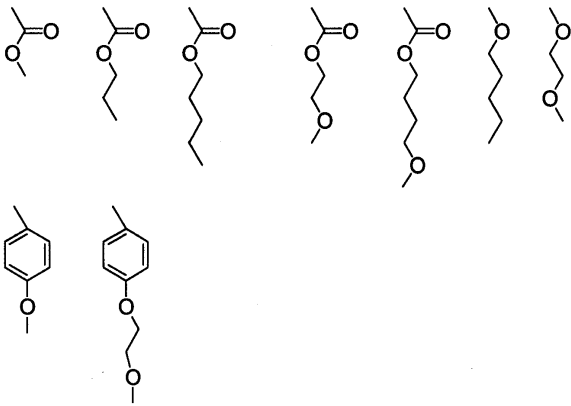


이들 구조에 있어서, 상기 각 수소원자는, F, CF₃, OCF₃, OCH₃, 알킬기 또는 알케닐기로 치환되어 있어도 된다.

화학식 3

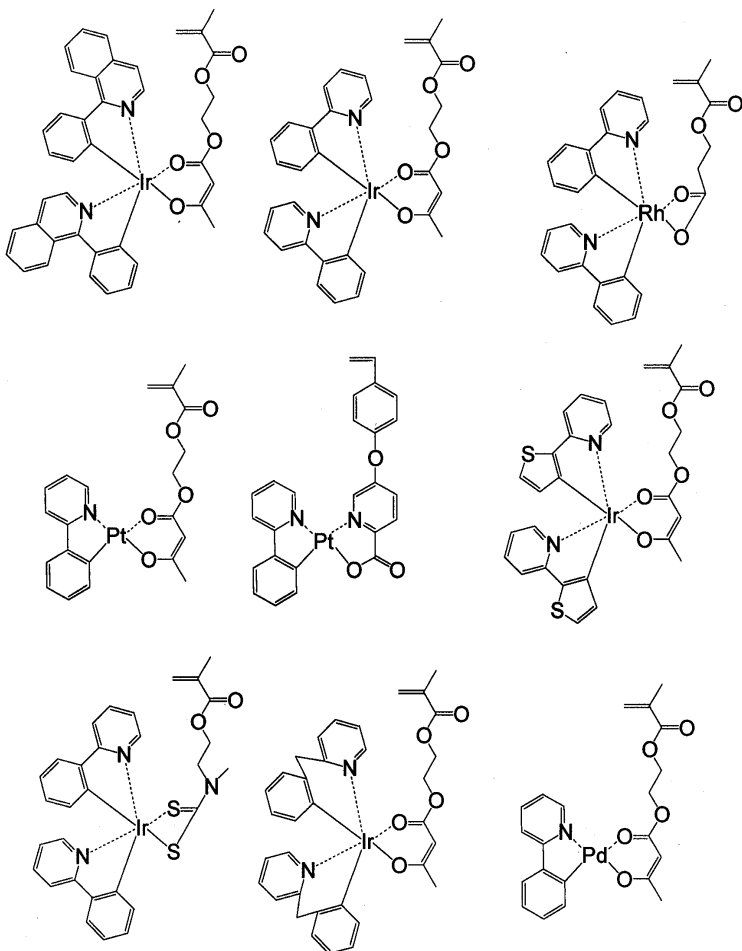


화학식 4



또, 이들 배위자를 이용해서 형성된 금속착체구조를 지닌 모노머의 예를 하기 화학식 5에 표시한다:

화학식 5



이들 모노머에 있어서, 각 수소원자는, F, CF₃, OCF₃, OCH₃, 알킬기 또는 알케닐기로 치환되어 있어도 된다.

또, 본 발명은, 상술한 금속착체를 지닌 고분자 화합물뿐만 아니라, 다른 배위자를 지닌 금속착체를 가진 고분자 화합물이나, 복수종의 배위자를 지닌 고분자 화합물도 내포하는 것이다.

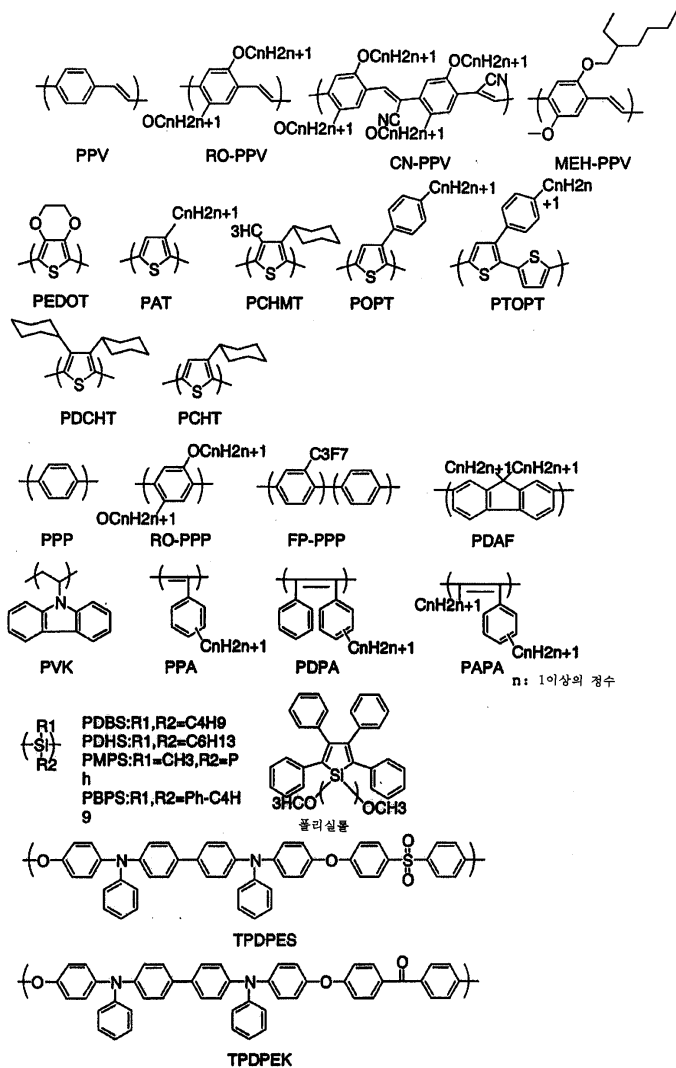
또한, 본 발명에 있어서는, 본 발명의 고분자 화합물을 다른 유기물과 혼합한 혼합물을 발광재료로서 이용하는 것도 가능하다.

또, 본 발명의 고분자 화합물은, 이동층에 통상 이용되는 고분자 화합물 등과의 혼합물로서 이용하는 것도 가능하며, 이것에 의해서, 넓은 발광과장영역을 지닌 발광소자 혹은 보다 발광효율이 높은 발광소자의 작성이 가능해진다.

이와 같이, 다른 구조의 화합물을 혼합해서 이용하면, 소자작성시에 있어서의 조성물중의 결정석출을 방지할 수 있는 등, 막형성성(성막성(成膜性))의 향상에도 기여할 수 있다.

이와 같은 고분자 화합물의 예로서는, 하기 화학식 6으로 표시한 PPV(폴리파라페닐렌비닐렌) 및 그 유도체인 RO-PPV, CN-PPV, MEH-PPV; PAT(폴리티오펜) 및 그 유도체인 PEDOT, PCHMT, POPT, PTOPT, PDCHT, PCHT; PPP(폴리파라페닐렌) 및 그 유도체인 RO-PPP, FP-PPP; PDAF(폴리디알킬플루오렌); PVK(폴리비닐카르바졸); 폴리아세틸렌 유도체인 PPA, PDPA, PAPA; 폴리실란계의 시그마공액계 폴리머인 PDBS, PDHS, PMPS, PBPS; 폴리실롤; 또는 트리페닐아민계의 폴리머인 TPDPEs, TPDPEK 등을 들 수 있다:

화학식 6



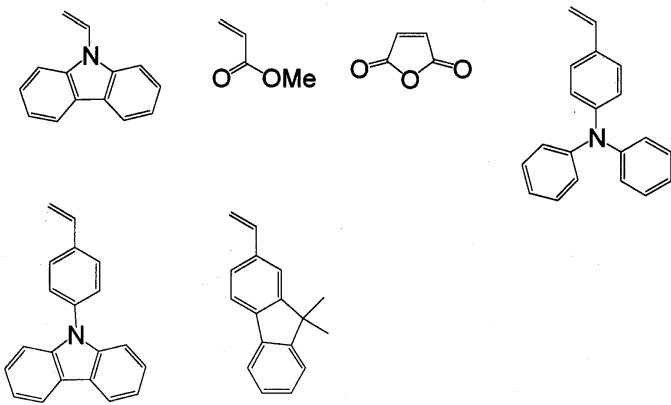
또, 고분자 반응의 일반적인 특징으로서, 상기 모노머와 금속착체의 결합시에는, 각종 결합의 형성이 예상되므로, 반응생성물의 구조는 상술한 특징의 것에 한정되는 것이 아닌 것은 말할 것도 없다.

마찬가지로, 중합도는 반응조건에 따라서 변화하므로, 분자량이 수천정도인 것으로부터 수백만정도까지 변화시키는 것도 가능하며, 그들 생성물도 모두 본 발명의 범위에 포함된다.

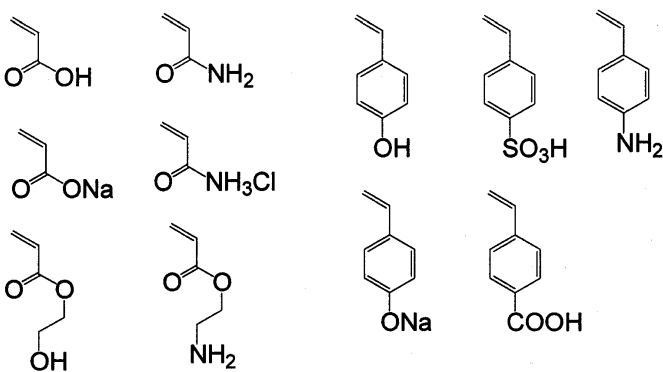
단, 본 발명의 유기 EL소자를 제작할 경우, 본 발명의 고분자 화합물을 함유하는 발광층은 기판상에 막으로서 형성하는 일이 필요하게 된다. 이 때, 분자량이 지나치게 작으면, 스핀코팅이나 잉크젯을 이용한 도포작업시에 젖음성이 부족하거나, 도포후에 막박리가 일어나게 되는 경향 등의 문제가 생기므로 바람직하지 않다. 한편, 분자량이 1,000,000을 초과하면, 도포에 이용하는 용매에 용해되기 어려워져 석출해 버리거나, 용액의 점성이 지나치게 커져서 도포성능이 악화하거나 하는 등의 폐해가 생긴다. 따라서, 일반적으로, 2,000 내지 1,000,000정도의 분자량인 것이 사용하기 쉬워, 바람직하고, 보다 바람직한 범위는, 3,000 내지 200,000정도의 범위이다.

또, 발광에 관여하는 금속착체와 공중합하는 모노머는, 중합성이 있는 모노머이면 특히 제한은 없으나, 예를 들면, 하기 화학식 7로 표시한 바와 같은 비닐카르바졸이나 메틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 수용성 모노머인, 하기 화학식 8로 표시하는 바와 같은 알콜, 카르복시산, 술폰산, 아민 및 그 염과 같은 이온성 기를 지닌 모노머를 1종류 이상 이용함으로써, 폴리머에 친수성을 부여하는 것이 가능하여, 도포에 예를 들면 잉크젯방식을 이용할 때에 간편하게 이용할 수 있다.

화학식 7



화학식 8



이들 모노머에 있어서, 각 수소원자는, CF₃, F, CF₃, OCF₃, OCH₃, 알킬기 또는 알케닐기로 치환되어 있어도 되나, 본 발명은 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

또, 본 발명의 고분자 화합물은, 다른 고분자 화합물과 혼합해서 이용하는 것도 가능하다. 이러한 다른 고분자 화합물로서는, 본 발명의 화합물과 유사한 화합물이나, PVK 또는 PPV 등의 캐리어 전송능을 지닌 고분자 화합물, 혹은 막형성성을 향상시킬 수 있는 고분자 화합물이 바람직하다.

이하, 본 발명의 고분자 화합물의 특징인 스페이서부분 R₁에 대해서 설명한다.

금속착체 부분을 지닌 모노머를 중합시키는 경우, 금속착체 부분은, 반응점을 구성하는 반응기보다도 훨씬 크다. 따라서, 그 스페이서부분이 지나치게 짧으면 반응점이 배위자에 의해서 은폐되어 버리므로 중합하지 않게 됨으로써, 반응수율이 떨어진다. 반대로, 스페이서가 지나치게 길어도, 스페이서를 구성하는 메틸렌기가 반응용액중의 분자운동에 의해 엉클어지게 되어, 반응점의 반응성이 저하해 버린다.

따라서, 반응기를 형성하는 부위인 스페이서 R₁은, 배위자와 공액하지 않는 기이며, 또한 적절한 길이를 지닌 것이 필요하게 된다. 이들 이유로부터, R₁의 메틸렌기의 길이(수)는, 바람직하게는, 2 내지 15정도이며, 보다 바람직하게는, 2 내지 10 정도이다. 또한, 배위자는, 금속에 배위할 수 있는 것이면 특히 한정되지 않는다.

또, 본 발명에 의하면, 상기 이론에 의거해서, 스페이서 부분 R₁을 도입함으로써, 금속착체를 지닌 모노머를 이용해서, 공중합반응에 의해 고분자 화합물중에 소정의 금속착체를 소정의 몰비로 도입하는 것이 용이하게 되었다.

또한, 본 발명의 고분자 화합물을 이용해서 유기 EL소자를 제작한 경우에는, 발광층이 단일종의 화합물로만 구성되어 있는 경우에도, 농도소광을 일으키기 어려우므로, 그 발광능을 충분히 발휘할 수 있는 발광층을 형성하는 것이 가능하다.

또, 본 발명의 고분자 화합물에 의하면, 측쇄에 부가하는 발광성 착체의 종류에 따라서 발광과장을 자유로이 선택하는 것이 가능하며, 또한, 복수종의 발광부위를 도입함으로써, 복수색의 발광을 얻는 것이 가능하다. 즉, 화합물 레벨에서의 색조정이 가능하다고 하는 이점을 얻을 수 있다.

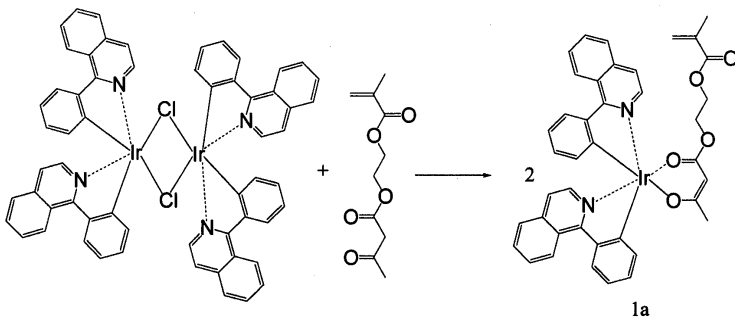
이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하나, 여기서는 대표예를 나타내는 데 불과하고, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

실시예

하기 실시예에서는, 주로 금속착체로서 이리듐(Ir)착체를 이용하였다.

(실시예 1)

이하에 표시하는 합성경로를 통해서, 본 발명의 Ir모노머 금속착체 화합물을 얻는 것이 가능하다:



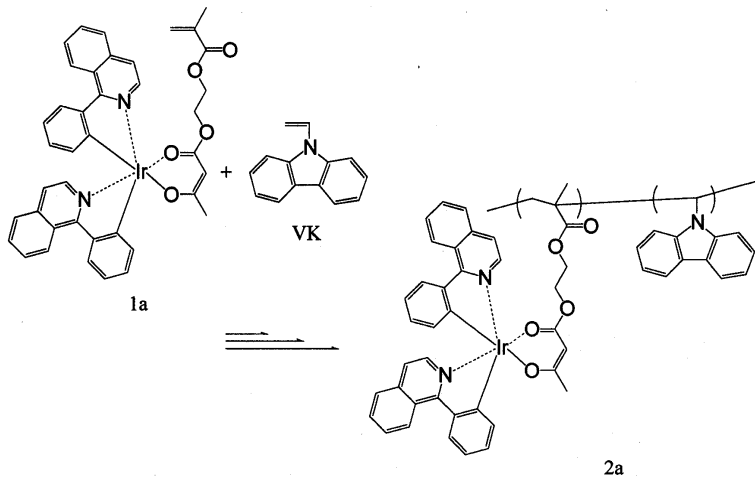
구체적으로는, 200ml의 3입구 플라스크에, 에톡시에탄올 60ml, 테트라키스[1-페닐이소퀴놀린-C², N](μ-디클로로)디리듐(III) 0.76g(0.6몰), 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트(토요 카세이사 제품) 0.38g(1.8밀리몰), 탄산나트륨 0.84g 및 벤젠-1,4-디올(하이드로퀸) 0.0005g을 주입하고, 질소흐름하 실온에서 1시간 교반하고, 그 후 4시간 100℃에서 가

열교반하였다. 반응물을 냉각하고, 물 50ml를 가한 후에 침전물을 여과에 의해 분리해서 수세하였다. 이 침전물을 에탄올 30ml로 세정후, 클로로포름에 용해시키고, 불용물을 제거한 후에 클로로포름/메탄올로 재결정해서 정제를 행하고, 상기 화합물 1a인 적색분말 0.55g(수율 54%)을 얻었다.

질량분석장치(MALDI-TOF MS)에 의해 이 화합물의 M+ 값 813을 확인하였다.

또, 이 화합물을 톨루엔에 용해시켜, 히타치 F-4500을 이용해서 포토루미네스스의 측정을 행한 결과, 얻어진 발광스펙트럼은, λ_{max} 625nm였다.

[중합 반응]



중합관중에, N,N'-디메틸포름아미드 2ml, 상기 화합물 1a 83mg(0.1밀리몰), VK(비닐카르바졸) 174mg(0.9밀리몰), AIBN(2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)) 1.64mg(0.001밀리몰)을 주입하고, 탈기밀봉후, 60℃에서 20시간 가열교반을 행하였다. 반응종료후, 반응혼합물에 대해서 에테르 100ml로부터 재침전을 3회 행한 후, 얻어진 분말을 가열감압건조하고, 상기 화합물 2a를 0.2g($M_n = 40,000$; $M_w/M_n = 1.4$ (THF중, 폴리스티렌 표준환산))을 얻었다. 또, 화합물 1a와 VK와의 도입률의 몰비는, $^1\text{H-NMR}$ 에 의하면 1:29정도였다.

(실시예 2)

실시예 1에서 이용한 1-페닐이소퀴놀린 대신에 1-(4-옥틸페닐)이소퀴놀린을 이용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 절차에 의해 모노머의 합성을 행하였다. 수율은 50%이며, MALDI-TOF MS에 의해, 이 화합물의 M+ 값 1038을 확인하였다. 이 화합물의 톨루엔용액의 발광스펙트럼의 λ_{max} 는 624nm였다.

이 화합물에 대해서 실시예 1과 마찬가지로 몰비로 중합을 행하여, 고분자 화합물($M_n = 52,000$; $M_w/M_n = 1.4$ (THF중, 폴리스티렌 표준환산))을 얻었다.

(실시예 3)

실시예 1에서 이용한 1-페닐이소퀴놀린 대신에 2-페닐피리딘을 이용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 절차에 의해 모노머의 합성을 행하였다. 수율은 60%이며, MALDI-TOF MS에 의해, 이 화합물의 M+ 값 714를 확인하였다. 이 화합물의 톨루엔용액의 발광스펙트럼의 λ_{max} 는 520nm였다.

이 화합물에 대해서 실시예 1과 마찬가지로 몰비로 중합을 행하여, 고분자 화합물($M_n = 39,000$; $M_w/M_n = 1.3$ (THF중, 폴리스티렌 표준환산))을 얻었다.

(실시예 4)

실시예 1에서 이용한 1-페닐이소퀴놀린 대신에 2-(4-옥틸페닐)피리딘을 이용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 절차에 의해 모노머의 합성을 행하였다. 수율은 50%이며, MALDI-TOF MS에 의해, 이 화합물의 M+ 값 938을 확인하였다. 이 화합물의 톨루엔용액의 발광스펙트럼의 λ_{\max} 는 518nm였다.

이 화합물에 대해서 실시예 1과 마찬가지로 몰비로 중합을 행하여, 고분자 화합물을 얻었다.

(실시예 5)

실시예 1에서 이용한 1-페닐이소퀴놀린 대신에 2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리딘을 이용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 절차에 의해 모노머의 합성을 행하였다. 수율은 60%이며, MALDI-TOF MS에 의해, 이 화합물의 M+ 값 814를 확인하였다. 이 화합물의 톨루엔용액의 발광스펙트럼의 λ_{\max} 는 470nm였다.

이 화합물에 대해서 실시예 1과 마찬가지로 몰비로 중합을 행하여, 고분자 화합물($M_n = 35,000$; $M_w/M_n = 1.3$ (THF중, 폴리스티렌 표준환산))을 얻었다.

(실시예 6)

실시예 1에서 이용한 1-페닐이소퀴놀린 대신에 2-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-피리딘을 이용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 절차에 의해 모노머의 합성을 행하였다. 수율은 40%이며, MALDI-TOF MS에 의해, 이 화합물의 M+ 값 946을 확인하였다. 이 화합물의 톨루엔용액의 발광스펙트럼의 λ_{\max} 는 550nm였다.

이 화합물에 대해서 실시예 1과 마찬가지로 몰비로 중합을 행하여, 고분자 화합물($M_n = 35,000$; $M_w/M_n = 1.3$ (THF중, 폴리스티렌 표준환산))을 얻었다.

(실시예 7)

실시예 1에서 이용한 1-페닐이소퀴놀린 대신에 2-벤질피리딘을 이용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 절차에 의해 모노머의 합성을 행하였다.

(실시예 8)

실시예 1에서 이용한 1-페닐이소퀴놀린 대신에 1-(4-플루오로페닐)이소퀴놀린을 이용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 절차에 의해 모노머의 합성을 행하였다.

(실시예 9)

실시예 1에서 이용한 모노머 1a인 1-페닐이소퀴놀린 대신에 1-(4-옥틸페닐)이소퀴놀린을 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 절차에 의해 얻어진 모노머와, 모노머 1a인 1-페닐이소퀴놀린 대신에 2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리딘을 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 절차에 의해 얻어진 모노머를 8:2의 몰비로 합계 0.1밀리몰로 되도록 하고, 다른 재료는 마찬가지로 해서 중합을 행하여, 고분자 화합물($M_n = 28,000$; $M_w/M_n = 1.3$ (THF중, 폴리스티렌 표준환산))을 얻었다.

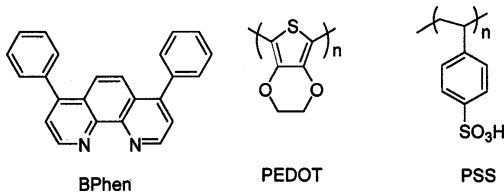
(실시예 10)

실시예 1에 있어서 비닐카르바졸 대신에, 아크릴산 65mg(0.9밀리몰)을 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 몰비로 중합반응을 행하여, 고분자 화합물($M_n = 15,000$; $M_w/M_n = 1.3$ (THF중, 폴리스티렌 표준환산))을 얻었다.

(실시예 11)

상기 실시예 1에서 얻어진 화합물을 이용해서, 유기층이 3층, 즉, 정공전송층, 발광층 및 전자전송층으로 이루어진 단일 비트의 유기 EL소자를 제작하고, 그 소자특성을 측정하였다.

이 소자를 도 1에 개략적으로 표시한다. 여기에서, 투명기관(11)으로서는 무알칼리 유리기관을 이용하고, 그 기관 위에, 양극으로 기능하는 투명전극(12)으로서 100nm 두께의 산화 주석인듐(ITO)을 스퍼터링법으로 형성하고, 3mm폭의 스트라이프형상으로 패터닝하였다.



그 위에, 정공전송층(13)으로서, 상기 구조식으로 표시되는 PEDOT와 PSS로 이루어진 혼합물의 1.3중량% 수용액을, 알드리치사제의 형번호 48309-5를 이용해서, 스프인코팅법에 의해 막두께 30nm로 형성하였다. 그 위에, 발광층(14)으로서, 실시예 1의 고분자 화합물 2a의 1.0% 클로로포름용액을 다수회 스프인코팅하고, 60°C의 오븐속에서 60분간 건조해서, 막두께 30nm의 층을 얻었다. 또, 전자전송층(15)은, 상기 구조의 Bphen화합물을, 10⁻⁴Pa의 진공도로 저항가열증착을 행하여, 막두께 40nm로 형성하였다.

그 위에, 금속전극층의 하지층으로서, 불화칼륨(KF)을 5nm의 두께로 배치하였다. 또, 음극으로 기능하는 금속전극(16)은, 100nm의 막두께의 알루미늄(Al)막을 증착하고, 투명전극과 직교하도록 3mm폭으로 패터닝해서 형성함으로써, 전극면적이 9mm²인 유기 EL소자를 제작하였다.

제작한 유기 EL소자의 특성을 조사하기 위해, 그 전류전압특성을 휴렛패커드사제의 미소전류계 4140B로 측정하고, 또 발광휘도를 토폰사제의 모델 BM7로 측정하였다. 그 결과, 실시예 1의 화합물을 이용해서 제작한 본 실시예의 소자는 양호한 정류성을 나타내었다.

또, 15V의 전압의 인가시에, 본 EL소자로부터의 발광이 확인되었다. 본 실시예에 있어서는, 실시예 1의 화합물 1a에 유래하는 것으로 여겨지는, 1-페닐이소퀴놀린-Ir착체에 유래하는 최대발광파장을 지닌 적색발광을 확인하였다.

또한, 본 발명의 고분자 화합물을 이용한 인광발광소자는, 고분자 화합물의 발광능을 충분히 발휘할 수 있는 상태에서 발광층에 이용하는 것이 가능하며, 호스트재료에 도핑해서 제조한 종래의 저분자 발광재료와 달리, 발광층의 조성이 안정하여, 작성한 소자의 휘도편차가 작아지는 이점이 있다.

이것은, 본 발명의 고분자 화합물에 있어서는, 발광부위가 고분자중에 분산상태로 배치되어 있으므로, 인접하는 발광부위와의 사이의 에너지이동이 적으므로, 발광능이 충분한 상태에서 이용하는 것이 가능해지는 것이다.

(실시예 12)

실시예 11에서 이용한 실시예 1의 화합물 대신에 실시예 3의 화합물을 이용한 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로 유기 EL소자를 제작하였다. 발광을 검사한 결과, 2-페닐피리딘-Ir착체에 유래하는 최대발광파장을 지닌 녹색발광을 확인하였다.

(실시예 13)

실시예 11에서 이용한 실시예 1의 화합물 대신에 실시예 5의 화합물을 이용한 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로 유기 EL소자를 제작하였다. 발광을 검사한 결과, 2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리딘-Ir착체에 유래하는 최대발광파장을 지닌 청색발광을 확인하였다.

(실시예 14)

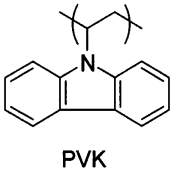
실시예 11에서 이용한 실시예 1의 화합물 대신에, 실시예 5의 화합물과 실시예 6의 화합물을 중량비 9:1로 혼합한 용액을 이용한 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로 유기 EL소자를 제작하였다. 발광을 검사한 결과, 2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리딘-Ir착체 및 2-(2,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-피리딘-Ir착체에 유래하는 최대발광파장을 지닌 백색발광을 확인하였다.

(실시예 15)

실시예 11에서 이용한 실시예 1의 화합물 대신에 실시예 9의 화합물을 이용한 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로 유기 EL 소자를 제작하였다. 발광을 검사한 결과, 1-(4-옥틸페닐)이소퀴놀린-Ir착체 및 2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리딘-Ir착체에 유래하는 최대발광파장을 지닌 발광을 확인하였다.

(실시예 16)

실시예 11에서 이용한 실시예 1의 화합물 대신에, 실시예 1의 화합물과 하기 구조의 폴리비닐카르바졸을 중량비 1:1로 혼합한 것을 이용한 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로 유기 EL 소자를 형성하였다. 그 결과, 화합물 1a에 유래하는 것으로 여겨지는, 1-페닐이소퀴놀린-Ir착체에 유래하는 최대발광파장을 지닌 적색발광을 확인하였다:



얻어진 발광이 인광인 것을 확인하기 위해, 실시예 9에서 이용한 고분자 화합물을 클로로포름에 용해시키고, 산소치환한 용액과 질소치환한 용액으로 포토루미네스스를 비교하였다. 그 결과, 산소치환후의 용액에서는 이리듐착체에 유래하는 발광이 거의 보이지 않았던데 대해서, 질소치환후의 용액에서는 이리듐착체에 유래하는 포토루미네스스가 확인되었다. 이들 결과로부터, 본 발명의 고분자 화합물은 인광발광성을 지닌 고분자 화합물인 것을 확인하였다.

또, 형광재료의 발광수명은, 일반적으로 수 ns(나노초) 내지 수십ns인 데 대해서, 본 발명의 고분자 화합물의 인광수명은, 어느 것도 100ns이상이었다.

또한, 본 발명에 있어서는, 고분자 화합물에 발광파장이 다른 발광재료를 도핑함으로써 발광파장범위가 넓은 발광소자로 하는 것도 가능하다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 전계발광소자는 고발광 효율을 나타내고, 에너지절약이나 고휘도가 필요한 제품에 응용이 가능하다. 이러한 응용에로서는, 백색조명장치나 풀컬러의 표시장치 등을 들 수 있다.

표시장치에의 응용에서는, XY메트릭스소자와, 박막 트랜지스터(TFT)를 구비한 액티브 매트릭스방식의 소자가 적합하다. 또, 액티브소자에는 특히 한정은 없고, 단결정 실리콘기관이나 MIM소자, 비정질 실리콘(a-Si)형 TFT 등에도 응용하는 것이 가능하다.

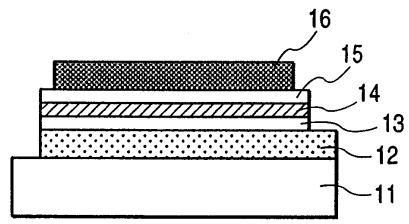
또, 본 발명의 신규한 고분자-금속착체를 이용한 인광발광재료를 발광층으로서 이용한 경우, 스펀코팅법이나, 잉크젯 방식을 이용함으로써, 간편하게, 높은 발광효율을 지니고, 청색에서 적색, 혹은 백색의 발광을 나타내는 유기EL소자를 얻는 것이 가능하다. 특히, 복수의 금속착체를 단일의 고분자 화합물중에서 특정의 비율로 도입하는 것이 가능하여, 백색발광을 얻거나, 혹은 소량의 색채의 발광을 달성하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 재료의 평가에 이용된 발광소자의 개략단면도.

도면

도면1



专利名称(译)	高分子化合物和电致发光器件		
公开(公告)号	KR100752464B1	公开(公告)日	2007-08-24
申请号	KR1020047014566	申请日	2003-03-25
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能sikki有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	佳能sikki有限公司		
[标]发明人	KAMATANI JUN 카마타니준 OKADA SHINJIRO 오카다신지로 TSUBOYAMA AKIRA 츠보야마아키라 TAKIGUCHI TAKAO 타키구치타카오 IGAWA SATOSHI 이가와사토시		
发明人	카마타니준 오카다신지로 츠보야마아키라 타키구치타카오 이가와사토시		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08F30/04 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C08G2261/1526 C08G2261/5242 C09K11/06 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1425 C09K2211/1466 C09K2211/185 C09K2211/188 H01L51/004 H01L51/0042 H01L51/0043 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/5012 Y02B20/181 Y10S428/917 Y10T428/31855 Y10T428/31938		
代理人(译)	SHIN , JOONG HOON		
优先权	2002085662 2002-03-26 JP		
其他公开文献	KR1020050005420A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种高分子化合物，其中金属络合物通过取代基与聚合物的主链键合，以在它们之间赋予给定的距离。具体地，提供具有由通式(1)表示的部分结构的聚合物化合物：因此可以提高聚合物化合物的合成产率并以预定量引入所需的金属络合物。进入高分子化合物。因此，可以实现白色发光材料或所需颜色的发光。

