



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0121846
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2006년11월29일

(21) 출원번호 10-2006-7004124
(22) 출원일자 2006년02월28일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년02월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/012771 (87) 국제공개번호 WO 2005/021678
국제출원일자 2004년08월27일 국제공개일자 2005년03월10일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00306711 2003년08월29일 일본(JP)

(71) 출원인 쇼와 덴코 가부시카가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반 9고

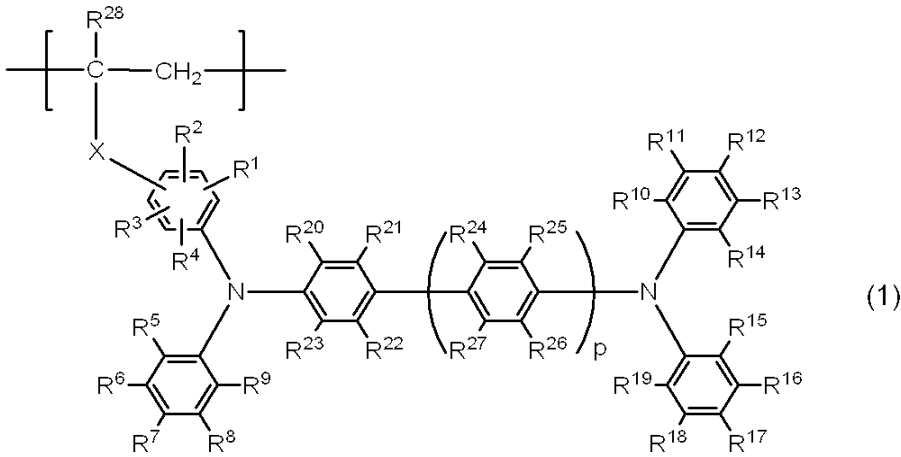
(72) 발명자 코야마 타마미
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1초메 1-1 쇼와 덴코가부시카
가이샤 켄큐카이하츠 센타 나이
이가라시 타케시
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1초메 1-1 쇼와 덴코가부시카
가이샤 켄큐카이하츠 센타 나이
콘도 쿠니오
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1초메 1-1 쇼와 덴코가부시카
가이샤 켄큐카이하츠 센타 나이
타구치 이사무
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1초메 1-1 쇼와 덴코가부시카
가이샤 켄큐카이하츠 센타 나이
몬텐 류지
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1초메 1-1 쇼와 덴코가부시카
가이샤 켄큐카이하츠 센타 나이

(74) 대리인 하상구
하영욱

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 인광성 폴리머 화합물 및 그것을 사용한 유기 발광 소자

(57) 요약



본 발명은 상기 일반식(1)(상기 일반식에 있어서, 기호는 본 명세서에 기재된 것과 동일한 의미를 갖는다.)으로 나타내어지는 트리페닐아민 구조를 갖는 정공 수송 모노머 단위 및 인광성 모노머 단위를 포함하는 인광성 폴리머 화합물 및 상기 화합물을 사용한 유기 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 인광성 폴리머 화합물의 사용은 발광 면적을 증가시키고, 대량 생산에 적합한 낮은 전압에서 높은 발광 효율을 지닌 유기 발광 소자를 제작할 수 있다.

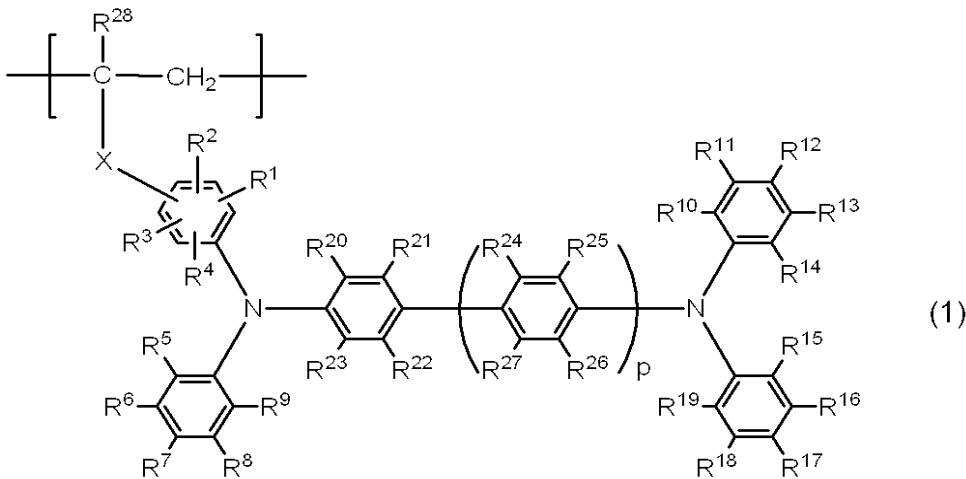
대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

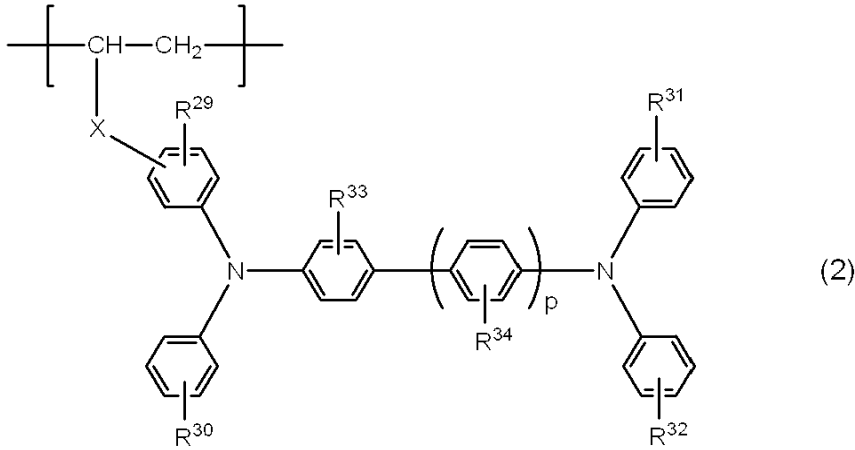
일반식(1)로 나타내어지는 모노머 단위 및 인광성 모노머 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.



(여기서, R¹~R²⁷은 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기를 나타내고, 동일한 페닐기의 인접 탄소 원자에 결합한 R¹~R¹⁹의 기는 서로 결합하여 축합 고리를 형성해도 좋고; R²⁸은 수소 원자 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내고; X는 단일 결합, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.), -CO-, 또는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2가의 유기기를 나타내고, 상기 유기기는 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다.) 및 -CO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 기로 치환되어도 좋으며; p는 0 또는 1을 나타낸다.)

청구항 2.

제 1항에 있어서, 일반식(2)로 나타내어지는 모노머 단위 및 인광성 모노머 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.



(여기서, R²⁹~R³⁴는 독립적으로 수소 원자, 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기를 나타내고; X는 단일 결합, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다), -CO-, 또는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2가의 유기기를 나타내고, 상기 유기기는 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다) 및 -CO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 기로 치환되어도 좋으며; p는 0 또는 1이다.)

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 전자 수송 모노머 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 전자 수송 모노머 단위의 전자 수송 부위는 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 이미다졸 유도체 및 퀴놀리놀 유도체 금속 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.

청구항 5.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 인광성 모노머 단위는 중합성 기 및 인광성 부위를 포함하고, 상기 인광성 부위는 상기 인광성 폴리머의 측쇄에 함유되는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.

청구항 6.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 인광성 모노머 단위는 천이 금속 착체를 포함하는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.

청구항 7.

애노드 및 캐소드 사이에 개재된 하나 이상의 폴리머 층을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 하나 이상의 폴리머 층은 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 기재된 상기 인광성 폴리머 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 8.

제 7항에 있어서, UV 오존 조사 처리 또는 고주파 플라즈마 처리가 실시된 애노드를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 상기 고주파 플라즈마 처리는 유기 물질을 함유하는 가스를 사용함으로써 행해지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10.

제 9항에 있어서, 유기 물질을 함유하는 상기 가스는 플루오로카본 및 메탄 중 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 11.

제 8항에 있어서, 상기 고주파 플라즈마 처리는 산소 및 아르곤 중 어느 하나를 함유하는 가스를 사용함으로써 행해지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서**기술분야**

본 발명은 인광성 폴리머 화합물 및 평면 디스플레이 패널 또는 여기에 사용되는 백라이트용 유기 발광 소자(organic light emitting device; OLED)에 관한 것이다.

배경기술

유기 발광 소자의 재료 및 구조는 1987년대에 Eastman Kodak Company의 C.W. Tang 등이 고휘도 장치에 대해 개재 (Appl. Phys. Lett., Vol. 51, 913페이지, 1987)한 이래, 급속히 개선되고 있고, 최근에는 상기 장치는 자동차 오디오 시스템 및 휴대 전화 등의 디스플레이에 실용되고 있다. 상기 유기 EL(electroluminescent; 전자 발광) 장치의 사용을 더욱 확대시키기 위해, 현재 발광 효율 및 내구성을 증가시키기 위한 재료, 풀컬러 디스플레이 시스템 등이 활발하게 개발되고 있다. 특히, 상기 장치를 중형 또는 대형 패널 및 조명기에 적용하는 점에 있어서, 더욱 고휘도를 달성하기 위해 발광 효율이 개선될 필요가 있다. 그러나, 통상의 유기 EL 소자는 여기 단항 상태(excited singlet state)로부터의 발광, 즉, 형광을 사용하고, 전기적여기(electroexcitation)에 있어서의 3중항 여기자(triplet excitons)에 대한 단항 여기자의 형성비가 1/3 이므로, 유기 발광 소자에서의 내부 양자 효율의 상한은 25%이다(라이트 아웃 커플링 효율이 20%인 경우, 5%의 외부 양자 효율에 상응함).

이러한 상황하에, M. A. Baldo 등은 실온에서의 여기 3중항 상태에서 인광을 발광할 수 있는 이리듐 착체 등이, 5%의 통상의 외부 양자 효율 상한을 초과하는 7.5%의 외부 양자 효율(라이트 아웃 커플링 효율이 20%인 경우, 37.5%의 내부 양자 효율에 상응함)을 달성할 수 있다는 것을 기재하였다. 또한, 20% 근방의 더욱 높은 효율이 장치의 구조 또는 호스트 재

료를 변형시킴으로써 달성되었고(Appl. Phys. Lett., Vol. 90, 5048페이지, 2001), 이것은 초고효율을 달성하기 위한 방법으로 주목되고 있다. 구체적으로, 상기 방법은 호스트 재료로서 4,4'-N,N'-디카르바졸 비페닐(CBP) 등을 사용한다(WO 01/45512호).

그러나, 상기 인광 이리듐 착체는 저분자량 화합물이고, 진공 증착법에 의해 필름으로 형성된다. 상기 진공 증착법은 저분자량 발광 재료의 필름을 형성하기 위해 광범위하게 사용되고 있고 있지만, 상기 방법은 증착 기구가 요구되고, 형성되는 상기 유기 필름의 면적이 클수록 균일한 두께 또는 고밀집 패턴으로 필름을 형성하기 곤란하다는 점에 있어서, 바람직하지 않다. 따라서, 상기 방법은 큰면적 패널의 대량 생산에 반드시 바람직한 것은 아니다.

상기 사항하에, 더욱 큰 발광 영역을 갖는 유기 발광 소자를 제조하기에 적절한 방법 및 그것의 대량 생산 방법에 관해서, 스핀 코팅법, 잉크젯법, 프린팅법 등에 발광 폴리머 재료를 필름으로 형성하는 방법이 개발되고 있다. 이들 기술은 형광 폴리머 재료에 광범위하게 사용되고 있고, 또한, 인광 폴리머 재료에 이와 같은 방법의 적용이 개발되고 있다. 인광 부위 및 캐리어 수송 부위를 함유하는 측쇄를 지닌 인광 폴리머 재료를 사용함으로써, 5% 이상의 외부 양자 효율이 얻어질 수 있다는 것이 보고되어 있다(Proceedings of The 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence(EL 2002), p.283-286, 2002). 상기 문헌에 있어서, 정공 수송 부위는 비닐카르바졸 구조를 갖는다.

그러나, 상기 인광 폴리머 재료는, 상기 형광 장치의 외부 양자 효율 한계 5% 보다 단지 약간 큰 약 6%의 외부 양자 효율을 나타낸다. 따라서, 상기 재료는 인광 장치의 기대되는 외부 양자 효율을 높게 달성할 수 없다.

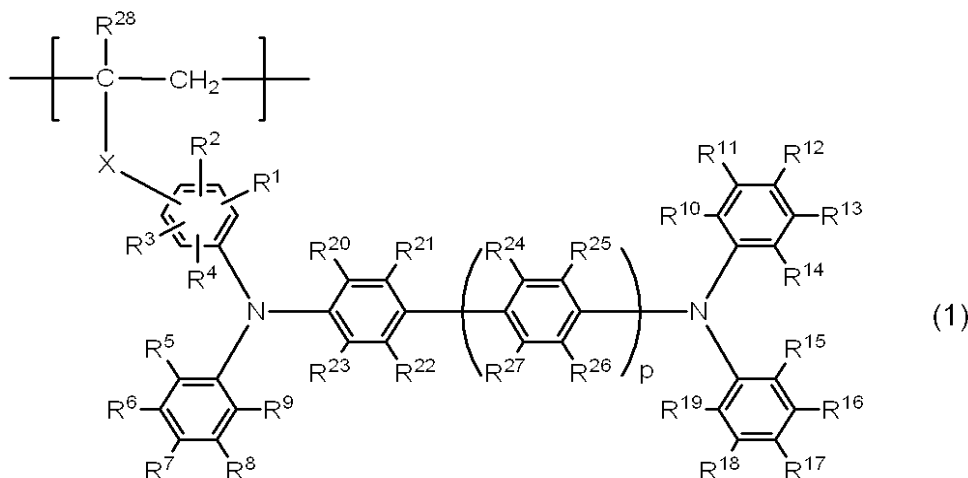
발명의 상세한 설명

발광 영역을 증가시키고, 대량 생산에 적절한 고효율 인광성 폴리머 재료가 개발되어 있지만, 낮은 전압에서 충분히 높은 효율을 나타낼 수 있는 상술의 것을 사용한 유기 발광 소자 및 인광 재료가 아직 얻어지지 않고 있다. 따라서, 본 발명의 목적은 낮은 전압에서 높은 발광효율을 나타낼 수 있고, 대형 화면 OLED 디스플레이의 제작과 대량 생산에 적절한 상술의 것을 사용한 인광 폴리머 재료 및 이것을 사용한 유기 발광 소자를 제공하는 것에 있다.

통상의 인광 폴리머 재료는 상기 정공 수송 부위의 비닐카르바졸 구조로 인하여 높은 구동 전압을 요구하고, 낮은 전력 효율을 나타낸다는 점에 관하여 각종 연구를 한 결과, 본 발명자들은 상기 정공 수송 부위에 대하여 트리페닐아민 구조를 사용함으로써 외부 양자 효율을 높일 수 있고, 구동 전압을 감소시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이 발견에 의해 달성된다.

따라서, 본 발명은 이하의 인광성 폴리머 화합물 및 유기 발광 소자에 관한 것이다.

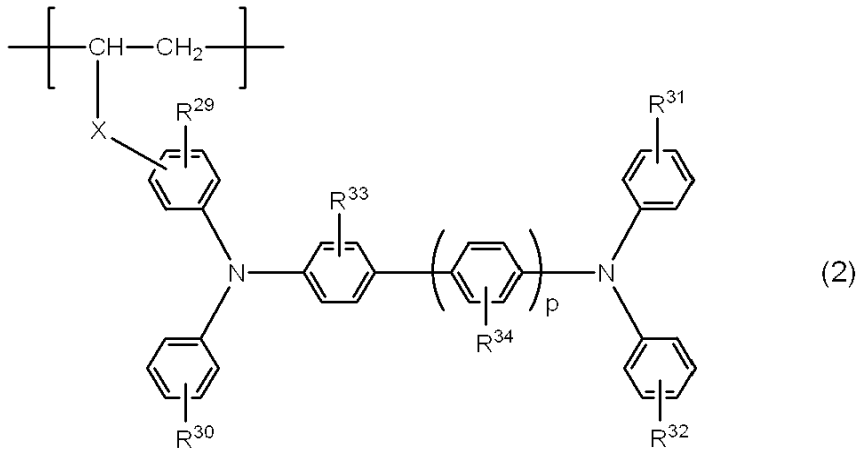
1. 일반식(1)로 나타내어지는 모노머 단위 및 인광성 모노머 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.



(여기서, R¹~R²⁷은 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기를 나타내고, 동일한 페닐기의 인접 탄소 원자에 결합한 R¹~R¹⁹의 기는 서로 결합하

여 축합 고리를 형성해도 좋고; R²⁸은 수소 원자 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내고; X는 단일 결합, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.), -CO-, 또는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2가의 유기기를 나타내고, 상기 유기기는 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다.) 및 -CO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 기로 치환되어도 좋으며; p는 0 또는 1을 나타낸다.)

2. 상기 1에 있어서, 일반식(2)로 나타내어지는 모노머 단위 및 인광성 모노머 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.



(여기서, R²⁹~R³⁴는 독립적으로 수소 원자, 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기를 나타내고; X는 단일 결합, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.), -CO-, 또는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2가의 유기기를 나타내고, 상기 유기기는 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.) 및 -CO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 기로 치환되어도 좋으며; p는 0 또는 1이다.)

3. 상기 1 또는 2에 있어서, 전자 수송 모노머 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.

4. 상기 3에 있어서, 상기 전자 수송 모노머 단위의 전자 수송 부위는 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 이미다졸 유도체 및 퀴놀리놀 유도체 금속 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.

5. 상기 1 또는 2에 있어서, 상기 인광성 모노머 단위는 중합성 기 및 인광성 부위를 포함하고, 상기 인광성 부위는 상기 인광성 폴리머의 측쇄에 함유되는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.

6. 상기 1 또는 2에 있어서, 상기 인광성 모노머 단위는 천이 금속 착체를 포함하는 것을 특징으로 하는 인광성 폴리머 화합물.

7. 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 하나 이상의 폴리머 층을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 하나 이상의 폴리머 층은 상기 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 상기 인광성 폴리머 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

8. 상기 7에 있어서, UV 오존 조사 처리 또는 고주파 플라즈마 처리가 실시된 애노드를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

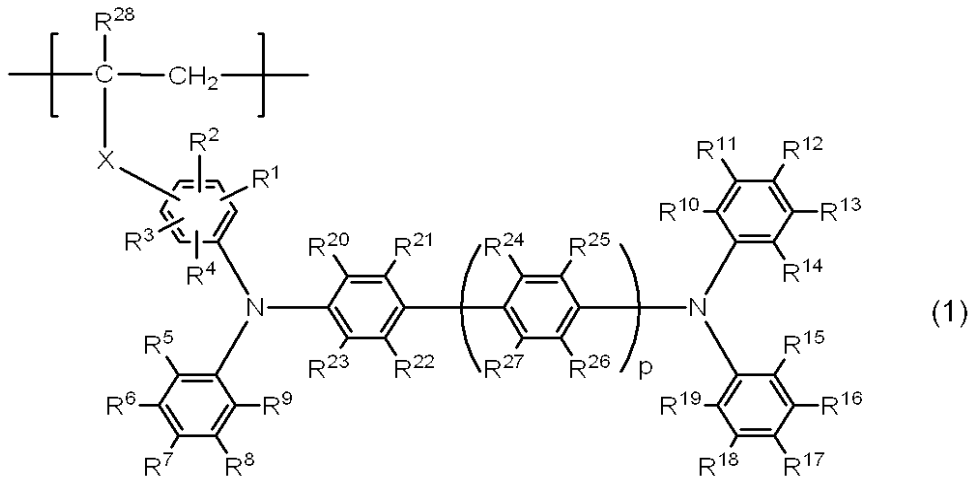
9. 상기 8에 있어서, 상기 고주파 플라즈마 처리는 유기 물질을 함유하는 가스를 사용함으로써 행해지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

10. 상기 9에 있어서, 유기 물질을 함유하는 상기 가스는 플루오로카본 및 메탄 중 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

11. 상기 8에 있어서, 상기 고주파 플라즈마 처리는 산소 및 아르곤 중 어느 하나를 함유하는 가스를 사용함으로써 행해지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

본 발명의 실시형태를 도면을 참조로 이하에 자세히 기재한다.

본 발명에 따라서, 일반식(1)로 나타내어지는 모노머 단위 및 인광 모노머 단위를 포함하는 인광 폴리머 화합물이 제공된다:



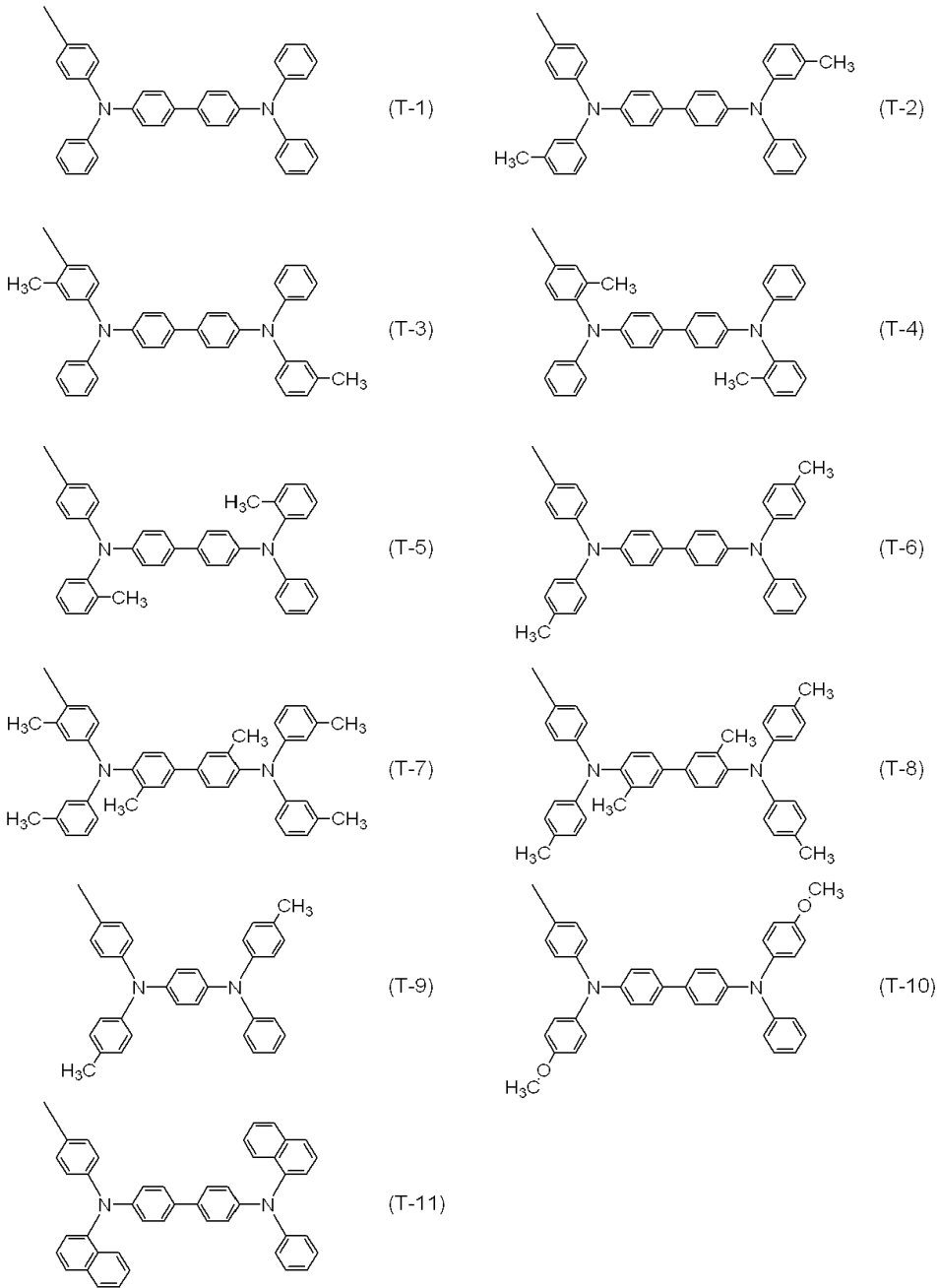
여기서, $R^1 \sim R^{27}$ 은 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기를 나타내고, 동일한 페닐기의 인접 탄소 원자에 결합한 $R^1 \sim R^{19}$ 의 기는 서로 결합하여 축합 고리를 형성해도 좋고; R^{28} 은 수소 원자 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내고; X는 단일 결합, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.), -CO-, 또는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2개의 유기기를 나타내고, 상기 유기기는 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다.) 및 -CO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 기로 치환되어도 좋으며; p는 0 또는 1을 나타낸다.

본 발명의 인광성 폴리머 화합물은 일반식(1)로 나타내어지는 모노머 단위 및 인광성 모노머 단위를 함유하는 코폴리머이다. 일반식(1)로 나타내어지는 모노머 단위는 트리페닐아민 구조를 지닌 부위, 탄소-탄소 이중 결합으로부터 유래된 중합 사슬(polymeric-chain)을 형성하는 부위 및 그들을 연결하는 연결기X로 이루어진다.

일반식(1)에서의 $R^1 \sim R^{27}$ 은 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기이어도 좋다. $R^1 \sim R^{27}$ 에 대한 할로겐 원자의 예로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자가 포함된다. $R^1 \sim R^{27}$ 에 대한 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 3차 부틸기, 아밀기 및 헥실기가 포함된다. $R^1 \sim R^{27}$ 에 대한 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기의 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 이소부톡시기 및 3차 부톡시기가 포함된다. $R^1 \sim R^{19}$ 중 동일한 페닐기의 인접 탄소 원자에 연결된 기는 서로 결합되어 축합 고리를 형성해도 좋다.

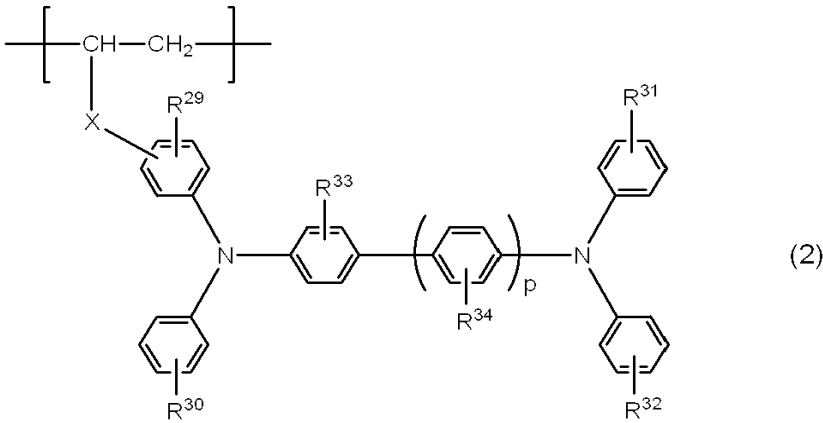
p는 0 또는 1이다.

상기 일반식(1)에서의 트리페닐아민 구조의 바람직한 예로는 상기 일반식(T-1)~(T-11)로 나타내어지는 구조가 포함된다.



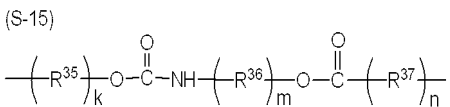
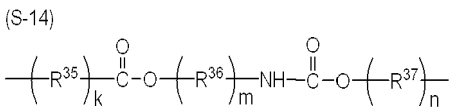
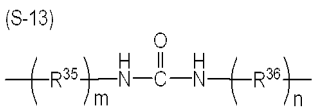
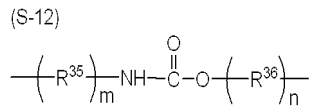
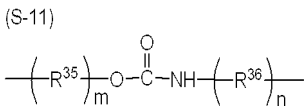
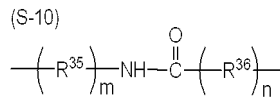
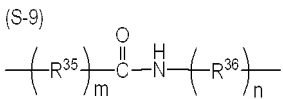
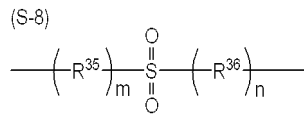
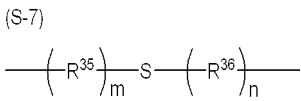
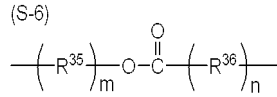
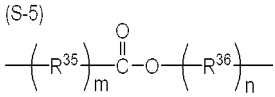
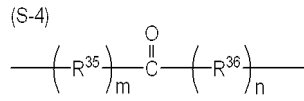
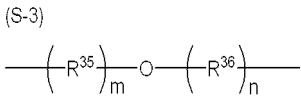
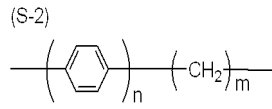
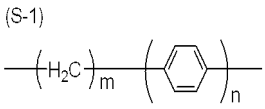
일반식(1)에서의 R²⁸은 수소 원자 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이어도 좋다. R²⁸에 대한 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기의 예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 3차 부틸기, 아밀기 및 헥실기가 포함된다.

특히, 일반식(1)의 모노머 단위는 일반식(2)로 나타내어지는 구조를 갖는 것이 바람직하다.



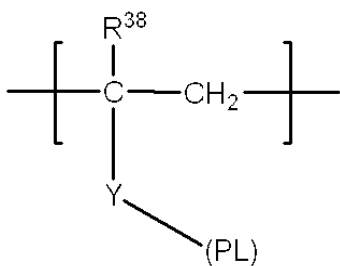
여기서, R²⁹~R³⁴는 독립적으로 수소 원자, 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기를 나타낸다. X는 단일 결합, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다), -CO-, 또는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2가의 유기기를 나타내고, 상기 유기기는 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다) 및 -CO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환원자 또는 치환기를 가져도 좋으며; p는 0 또는 1이다.

상기 일반식(1) 및 (2)에서의 연결기X는 단일 결합, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다), -CO- 또는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기기 이어도 좋고, 상기 유기기는 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다), 및 -CO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 기로 치환되어도 좋다. 상기 모노머 단위는 상기 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다), 또는 -CO-의 연결기 중 하나 이상을 단독으로 함유해도 좋고, 또는 다른 기와 조합으로 함유해도 좋다. 상기 연결기X의 예로는 식(S-1)~(S-15)로 나타내어지는 구조를 지닌 기가 포함된다.



상기 일반식에 있어서, R³⁵, R³⁶ 및 R³⁷은 독립적으로 메틸렌기, 또는 치환이나 미치환의 페닐렌기를 나타낸다. k, m 및 n 은 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타낸다.

본 발명의 인광성 폴리머의 인광성 모노머 단위는 인광성 부위, 탄소-탄소 이중 결합으로부터 유래되는 중합 사슬을 형성 하는 부위 및 이들을 연결하는 연결기로 이루어지고, 즉, 상기 구조는 하기 식으로 일반적으로 나타내어진다.

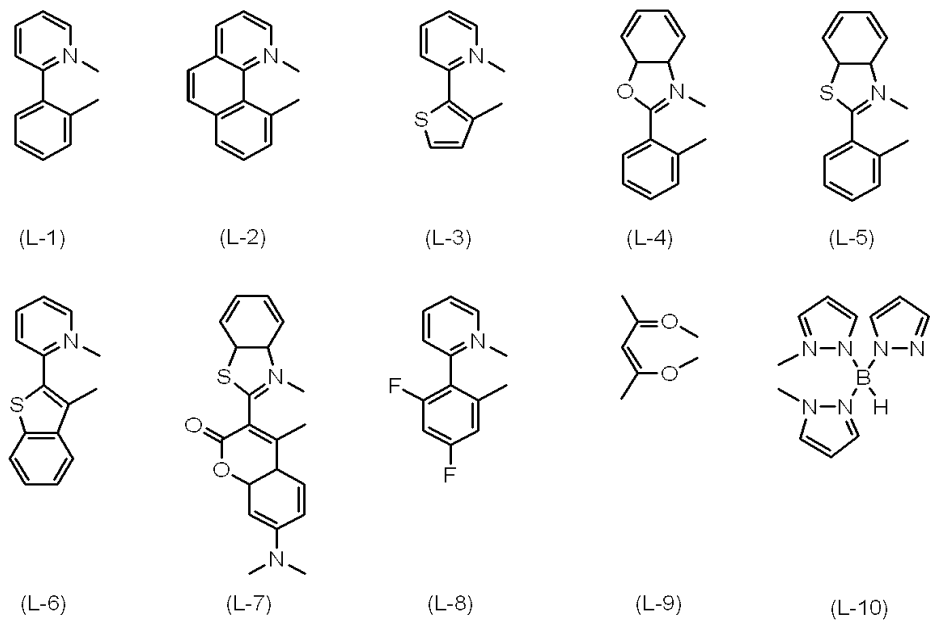


여기서, (PL)은 인광성 부위이고, Y는 일반식(1)로 정의되는 X와 동일한 의미를 지닌 연결기이고, R³⁸은 R²⁸과 동일한 의미를 갖는다.

상기 인광성 모노머 단위의 인광성 부위(PL)는, 실온에서 인광을 발할 수 있는 화합물의 1가기이어도 좋고, 천이 금속 착체의 1가기가 바람직하다. 즉, 하나 이상의 리간드가 중앙 원자 M과 배위 결합되고, 상기 리간드 중 임의의 하나는 상기 연결기 Y에 결합되는 인광성 부위이어도 좋다. 상기 천이 금속 착체에 사용되는 천이 금속(M)은 원소의 주기율표에 있어서, 원자번호 21인 SC~원자번호 30인 Zn의 제1천이 원소 시리즈, 원자번호 39인 Y~원자번호 48인 Cd의 제2천이 원소 시리즈, 또는 원자번호 72인 Hf~원자번호 80인 Hg의 제3천이 원소 시리즈의 금속이다. 이들 천이 금속 중, Pd, Os, Ir, Pt 및 Au가 바람직하고, Ir 및 Pt가 특히 바람직하다.

상기 천이 금속 착체의 리간드는 G. Wilkinson(Ed.), Comprehensive Coordination Chemistry, Plenum Press, 1987, Akio Yamamoto, Yuki Kinzoku Kagaku Kisoto Oyo, Shokabo publishing Co., Ltd., 1982 등에 기재되어 있는 리간드로부터 선택되어도 좋다. 바람직한 리간드는, 할로젠 리간드; 페닐피리딘 리간드, 벤조티에닐피리딘 리간드, 벤조퀴놀린 리간드, 퀴놀리놀 리간드, 비피리딘 리간드, 테르피리딘 리간드 및 페난트롤린 리간드 등의 질소-함유 헤테로 고리상 리간드; 아세틸아세톤 리간드 및 디피발로일메탄 리간드 등의 디케톤 리간드; 아세트산 리간드 등의 카르복실산 리간드; 트리페닐포스핀 리간드 및 포스파이트 리간드 등의 포스포러스 리간드; 일산화 탄소 리간드; 이소니트릴 리간드; 및 시아노 리간드이다. 또한, 피라졸릴보레이트 리간드(히드로트리스피라졸릴보레이트 및 테트라키스피라졸릴보레이트 등)를 사용해도 좋다.

상기 천이 금속 착체에 대해 특히 바람직한 리간드의 구체예로는 하기 일반식(L-1)~(L-10)의 구조를 갖는 것이 포함된다.



상기 천이 금속 착체는 여러 종의 리간드를 함유해도 좋다. 또한, 상기 천이 금속 착체는 이핵 또는 다핵 착체를 사용해도 좋다.

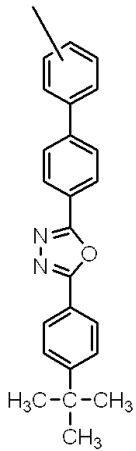
상기 인광성 모노머 단위의 연결기(Y)는 상기 천이 금속 착체(PL)를 상기 탄소-탄소 이중 결합으로부터 유래된 중합 사슬에 연결시킨다. 상기 연결기는 단일 결합, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다.), -CO- 또는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기기이어도 좋고, 상기 유기기는 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다.) 및 -CO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 기로 치환되어도 좋다. 상기 연결기에 대해 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기기는 일반식(1)에서의 연결기X로서의 일반식(S-1)~(S-15)의 구조를 가져도 좋다.

일반식(1)로 나타내어지는 모노머 단위 및 인광성 모노머 단위를 포함하는 코폴리머는 랜덤 코폴리머, 블록 코폴리머 또는 교호(alternating) 코폴리머의 모노머 배열을 가져도 좋다.

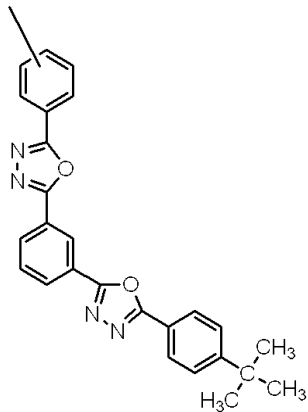
본 발명의 인광성 코폴리머는 일반식(1)로 나타내어지는 모노머 단위 및 인광성 모노머 단위 이외에 제3의 단위로서 다른 모노머 단위를 포함해도 좋다. 상기 제3의 모노머 단위는 다른 인광성 모노머 단위, 정공 수송 모노머 단위, 전자 수송 모노머 단위 또는 양극성 모노머 단위이어도 좋고, 특히, 전자 수송 모노머 단위가 바람직하다.

제3의 모노머 단위로서 유용한 전자 수송 모노머는 전자 수송 부위, 탄소-탄소 2중 결합으로부터 유래된 중합 사슬을 형성하는 부위 및 그들을 연결하는 연결기로 구성된다.

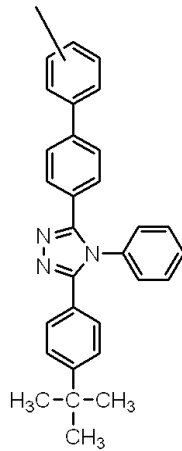
상기 전자 수송 모노머 단위에서의 전자 수송 부위는 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 이미다졸 유도체, 퀴놀리놀 유도체 금속 착체의 1가기 등이어도 좋고, 그것의 구체예로는 하기 일반식(E-1)~(E-5)로 나타내어지는 구조가 포함된다.



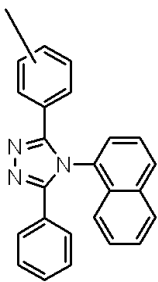
(E-1)



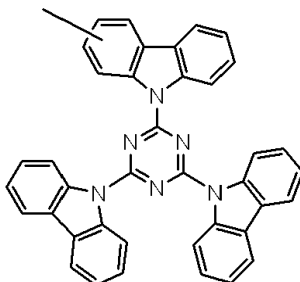
(E-2)



(E-3)



(E-4)



(E-5)

상기 전자 수송 모노머 단위에서의 연결기는 상기 전자 수송 부위와 상기 탄소-탄소 2중 결합으로부터 유래된 중합 사슬을 연결한다. 상기 연결기는 단일 결합, 산소 원자(-O-), 황 원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다.), -CO- 또는 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2가의 유기기이어도 좋고, 상기 유기기는 산소 원자(-O-), 황원자(-S-), -SO-, -SO₂-, -NR-(여기서, R은 수소 원자, 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다.), 및 -CO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 기로 치환되어도 좋다. 상기 연결기에 대한 1~20개의 탄소 원자를 갖는 2가의 유기기는 일반식(1)에서의 연결기X로서의 일반식(S-1)~(S-15)의 구조를 가져도 좋다.

본 발명에 사용되는 폴리머의 중합도는 5~10,000이 바람직하고, 10~5,000이 더욱 바람직하다.

상기 폴리머의 분자량은 그 분자량과 상기 폴리머를 구성하는 모노머의 중합도에 따라 달라지므로, 본 발명에 사용되는 폴리머의 바람직한 분자량 범위를 확실하게 측정하는 것은 곤란하다. 본 발명의 폴리머의 중량 평균 분자량은 상기 중합도와 관계없이, 바람직하게는 1,000~2,000,000이고, 더욱 바람직하게는 5,000~1,000,000이면 충분하다.

상기 분자량을 측정하기 위한 방법의 예로는 GPC법(겔투과크로마토그래피법), 삼투압법, 광산란법 및 초원심법 등의 The Society of Polymer Science, Japan, Tokyo Kagaku Dozin Co., Ltd., 1978에 의해 편찬된 Kobunshi Kagaku no Kiso 에 기재된 방법이 포함된다.

본 발명의 인광성 폴리머에 있어서, r이 상기 인광성 모노머 단위의 반복수를 나타내는 경우, s는 상기 캐리어 수송 모노머 단위의 반복수(정공 수송 모노머 단위 및 전자 수송 모노머 단위의 반복수 전체)를 나타내고, 각각의 r과 s는 1이상의 정수이고, 모든 모노머 단위의 반복수에 대한 인광성 모노머 단위의 반복수의 비율인 $r/(r+s)$ 값은 0.0001~0.2가 바람직하다. 또한, 상기 비율은 0.001~0.1이 더욱 바람직하다. 상기 일반식(1)의 모노머 단위는 일반적으로 정공 수송 모노머 단위라는 것에 주의해야 한다.

도 1은 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 구조의 예를 나타내는 단면도이고, 상기 구조는 투명 기판(1)상에 위치한 애노드(2) 및 캐소드(6) 사이에 정공 수송층(3), 발광층(4) 및 전자 수송층(5)이 이 순서대로 형성된 것이다. 본 발명의 유기 발광 소자의 구조는 도 1의 예로 한정되지 않고, 애노드 및 캐소드 사이에, 1)정공 수송층과 발광층이나 2)발광층 및 정공 수송층을 가져도 좋고, 또는 3)정공 수송 재료, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 함유하는 층, 4)정공 수송 재료 및 발광 재료를 함유하는 층, 5)발광 재료 및 전자 수송 재료를 함유하는 층, 또는 6)발광 재료만을 함유하는 층만을 단독으로 가져도 좋다. 또한, 상기 유기 발광 소자는 도 1에 나타난 구조가 하나의 발광층을 갖지만, 2개 이상의 발광층을 가져도 좋다.

본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 상기 발광층은 상술의 인광성 폴리머 화합물만으로 이루어져도 좋다. 또한, 상기 인광성 폴리머 화합물의 캐리어 수송성을 숨기기 위해, 상기 발광층은 다른 캐리어 수송 화합물과 상기 인광성 폴리머 화합물을 혼합시킴으로써 제작된 조성물로 구성되어도 좋다. 따라서, 본 발명의 인광성 폴리머의 정공 수송성을 숨기기 위해 정공 수송 화합물이 첨가되어도 좋고, 상기 전자 수송성을 숨기기 위해, 전자 수송 화합물이 첨가되어도 좋다. 상기 인광성 폴리머 화합물과 혼합되는 캐리어 수송 화합물은 저분자량 또는 고분자량 화합물이어도 좋다.

상기 인광성 폴리머 화합물과 혼합되는 저분자량 정공 수송 화합물의 예로는, TPD(N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘), α -NPD(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐) 및 m-MTDATA(4,4',4''-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민) 등의 트리페닐아민 유도체가 포함된다. 상기 인광성 폴리머 화합물과 혼합되는 고분자량 정공 수송 화합물의 예로는, JP-A-8-157575호에 기재된 트리페닐아민 구조를 지닌 폴리머 화합물 등의 중합성 관능기가 트리페닐아민계 저분자량 화합물에 도입됨으로써 제조된 폴리머 및 폴리비닐카르바졸이 포함된다.

상기 인광성 폴리머 화합물과 혼합되는 저분자량 전자 수송 화합물의 예로는, Al(q)ⁿ(트리스(퀴놀리놀)알루미늄, q는 퀴놀리놀 또는 그 유도체를 나타낸다.), 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체 및 트리아진 유도체 등의 퀴놀리놀 유도체 금속 착체가 포함된다. 상기 인광성 폴리머 화합물과 혼합되는 고분자량 전자 수송 화합물의 예로는, JP-A-10-1665호에 기재된 폴리(PBD) 등의 중합성 관능기가 상기 저분자량 전자 수송 화합물에 도입됨으로써 제조된 폴리머가 포함된다.

또한, 상기 인광성 폴리머 화합물로 이루어지는 필름의 물리적 특성 등을 개선시키기 위해, 상기 인광성 폴리머 화합물의 발광 특성에 직접적인 영향을 주지 않는 폴리머 화합물이 첨가되고, 이와 같이 얻어진 조성물이 발광 재료로서 사용되어도 좋다. 예컨대, PMMA(폴리메틸메타크릴레이트)가 첨가되어 필름 유연성이 얻어진다.

본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 상기 정공 수송층을 형성하는 상기 정공 수송 재료의 예로는, TPD(N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘), α -NPD(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐) 및 m-MTDATA(4,4',4''-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민) 등의 트리페닐아민 유도체 및 폴리비닐카르바졸이 포함된다. 다른 예로는, JP-A-8-157575호에 기재된 트리페닐아민 골격을 지닌 폴리머 화합물 등의 트리페닐아민계 저분자량 화합물에 중합성 관능기를 도입함으로써 제조된 폴리머 및 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 및 폴리디알킬플루오렌 등의 폴리머 재료가 포함된다. 이들 정공 수송 재료는 단독으로 또는 다른 정공 수송 재료와 혼합되거나 또는 적층되어 사용되어도 좋다. 상기 정공 수송층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1nm~5 μ m가 바람직하고, 5nm~1 μ m가 더욱 바람직하며, 10nm~500nm가 가장 바람직하다.

본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 전자 수송층을 형성하는 전자 수송 재료의 예로는 Al(q₃)(트리스(퀴놀리놀)알루미늄), 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체 및 트리아진 유도체 등의 퀴놀리놀 유도체 금속 착체가 포함된다. 또한, 상기 전자 수송 재료는 JP-A-10-1665호에 기재된 폴리(PBD)(2-(4-tert-부틸페닐)-5-(4-비페닐릴)-1,3,4-옥사디아졸 등의 상술의 저분자량 전자 수송 화합물에 중합성 관능기를 도입함으로써 제조된 폴리머이어도 좋다. 이들 전자 수송 재료는 단독으로 사용되어도, 다른 전자 수송 재료와 혼합되거나, 적층되어 사용되어도 좋다. 상기 전자 수송층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1nm~5 μ m가 바람직하고, 5nm~1 μ m가 더욱 바람직하며, 10nm~500nm가 가장 바람직하다.

각각의 상기 발광층용 인광성 폴리머 화합물, 상기 정공 수송층용 정공 수송 재료 및 상기 전자 수송층용 전자 수송 재료는 단독으로 층으로 형성되거나, 또는 바인더로서의 폴리머 재료를 사용함으로써 층으로 형성되어도 좋다. 상기 바인더용 폴리머 재료의 예로는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트 폴리에스테르, 폴리술폰 및 폴리페닐렌옥시드가 포함된다.

상기 발광층, 정공 수송층 및 전자 수송층은 내열 증착법(resistance heating deposition method), 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 잉크젯법, 스프인코팅법, 프린팅법, 스프레이법, 디스펜서법 등에 의해 형성될 수 있다. 층을 형성하기 위해 저분자량 화합물을 사용하는 경우, 내열 증착법 및 전자빔 증착법이 주로 사용되고, 고분자량을 사용하는 경우, 잉크젯법, 프린팅법 및 스프인코팅법이 주로 사용된다.

상기 발광층에 있어서, 전자와 정공을 효율적으로 재결합시키기 위해, 정공이 상기 발광층을 통과하는 것을 방지할 수 있도록 상기 정공 블로킹층이 상기 발광층의 캐소드측상에 위치되어도 좋다. 상기 정공 블로킹층용 재료의 예로는 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체 및 페난트롤린 유도체가 포함된다.

본 발명의 유기 발광 소자의 애노드는 공지의 투명 도전 재료를 포함해도 좋고, 상기 재료의 예로는 ITO(산화 인듐 주석), 산화 주석, 산화 아연 및 폴리티오펜, 폴리피롤 및 폴리아닐린 등의 도전성 폴리머가 포함된다. 상기 투명 도전 재료를 포함하는 전극은 1~50 Ω /□의 표면 저항을 갖는 것이 바람직하다. 상기 재료는 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 화학 반응법, 코팅법 등에 의해 필름으로 형성되어도 좋다. 상기 애노드는 50~300nm의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

상기 애노드 버퍼층은 상기 애노드 및 정공 수송층 또는 상기 애노드에 인접한 유기층 사이에 위치되어 상기 정공에 대한 주입 장벽이 완화될 수 있다. 구리 프탈로시아닌, 폴리에틸렌 디옥시티오펜(PEDOT) 및 폴리스티렌 술포네이트(PPS) 등의 혼합물이 상기 버퍼층에 사용될 수 있다. 상기 애노드는 사용되기 전에 각종 표면 처리가 실시되어도 좋다. 여기서, 상기 "애노드 표면 처리"란, 애노드가 투명 기판상에 형성된 후에 행해지는 것을 말한다. 여기서, 사용되는 표면 처리의 구체 예로는, UV 오존 조사 처리 및 고주파 플라즈마 처리가 포함된다. 또한, 고주파 플라즈마 처리의 예로는 (1)플루오로카본 또는 메탄을 함유하는 가스를 사용하는 에칭 처리 또는 코팅 처리 및 (2)산소 가스 또는 아르곤 가스를 사용하는 에칭 처리가 포함된다. 상기 애노드는 상기 처리법으로부터 선택되는 하나 이상이 실시되어도 좋고, 2개 이상의 상기 처리가 행해지는 경우, 상기 처리의 순서는 한정되지 않는다.

여기서, 언급된 고주파 플라즈마를 사용한 코팅처리는 "플라즈마 중합법"으로서 언급된다. 코팅 처리 또는 에칭 처리에서의 처리 정도는 온도, 전압 및 진공도 등의 처리 조건을 조절함으로써 제어될 수 있다. 구체적으로는, 코팅 처리인 경우, 형성된 코팅의 필름 두께, 발수성, 박리 강도 및 경도 등의 필름 특성을 제어 할 수 있고, 에칭 처리인 경우, 처리 정도는 표면을 세정하는 정도, 표면을 평활화하는 정도 및 표면을 부식시키는 정도에 의해 제어되어도 좋다.

본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 상기 애노드 표면은 고주파 플라즈마 처리에 의해 처리되는 것이 바람직하고, 플루오로카본 가스를 사용한 플라즈마 중합 처리에 의한 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 전자 주입 효율의 관점으로부터 작은 일함수(work function)를 갖는 재료, 예컨대, Li 및 K 등의 알칼리 재료 및 Mg, Ca 및 Ba 등의 알칼리 토류 금속이 바람직하다. 또한, 상기 재료 보다 더욱 화학적으로 안정된 재료로서, Al, Mg-Ag 합금, Al-Li 합금 및 Al-Ca 합금 등의 Al-알칼리 금속 합금 등이 캐소드 재료로서 사용된다. 상기 전자 주입 효율 및 화학적 안정성 모두를 달성하기 위해, JP-A-2-15595호 및 JP-A-5-121172호에 기재된 바와 같이 약 0.01~10 μ m의 두께를 갖는 Cs, Ca, Sr 및 Ba 등의 알칼리 또는 알칼리 토류 금속의 박막층이 상기 Al층 아래(캐소드는 상부측에 있는 반면에, 애노드는 하부측에 있다고 가정함)에 위치되어도 좋다. 상기 캐소드는 내열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 이온플레팅법 등에 의한 재료로부터 형성될 수 있다. 상기 캐소드의 두께는 10nm~1 μ m가 바람직하고, 50~500nm가 더욱 바람직하다.

본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 상기 기판은 상기 발광 재료의 방출 파장에 대하여 투명한 절연성 기판이 사용되어도 좋다. 유리 및 PEF(폴리에틸렌테레프탈레이트), 폴리카보네이트 및 PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트)를 포함한 투명 플라스틱이 기판으로 사용될 수 있다.

실시예

본 발명은 대표적인 예를 참조로 이하에 더욱 자세히 설명된다. 상기 예는 실례가 되는 모든 점에서 고려되고, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

상기 예에서 사용되는 측정 장치는 이하와 같다.

1) ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR

JEOL Ltd. 제작 JUM EX270

270 Mz

용매: 클로로포름-d

2) GPC 측정(분자량 측정)

컬럼: Shodex KF-G + KF804L + KF802 + KF801

용질: 테트라히드로푸란(THF)

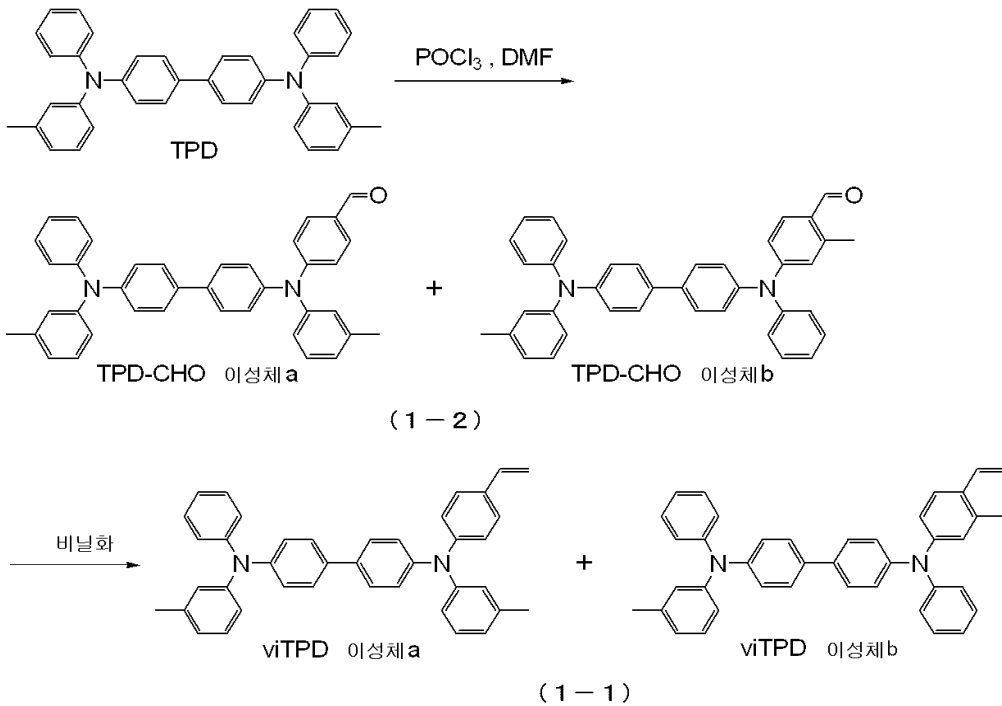
온도: 40°C

검출기: RI(Shodex RI-71)

3) ICP 원소 분석기

Shimadzu Corporation 제작의 ICPS 8000

실시예 1: 중합성 화합물 viTPD(1-1)의 합성



하기 조작에 의해 중합성기(비닐기)가 TPD(N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘)에 결합되어 이하에 viTPD로서 언급되는 상기 화합물(1-1)이 합성되었다.

(1)TPD의 포르밀화

아르곤 분위기 하에, 11.2ml의 포스포러스 옥시클로라이드가 200ml의 탈수 N,N-디메틸포름아미드에 첨가되었고, 30분 동안 교반된 후, 여기에, 51.7g의 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘(TPD)이 첨가되었고, 2시간 동안 80°C에서 교반되었다. 상기 반응 후, 상기 반응액이 2.5L의 1.0M 탄산 나트륨 수용액에 적하 첨가되었고, 발생된 침전물은 여과로 분리되었다. 상기 침전물은 500mL의 디클로로메탄에 용해되었고, 500mL의 순수한 물이 첨가되었다. 유기층이 황산 마그네슘위에서 건조되었고, 감압하에 농축되어 디클로로메탄-헥산 혼합 용매의 전개 용매(developing solvent)를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 상기 용매는 증류 제거되어 40%의 수율로 21.6g의 황색 고형물 TPD-CHO (1-2)를 얻었다. ¹H-NMR 동정의 결과로서, 상기 생성물이 두개의 다른 이성체 a 및 b의 혼합물이라는 것이 확인되었다. ¹H-NMR 스펙트럼의 적분값으로부터, 상기 이성체 a/이성체 b의 비율은 28/72라는 것이 추정되었다.

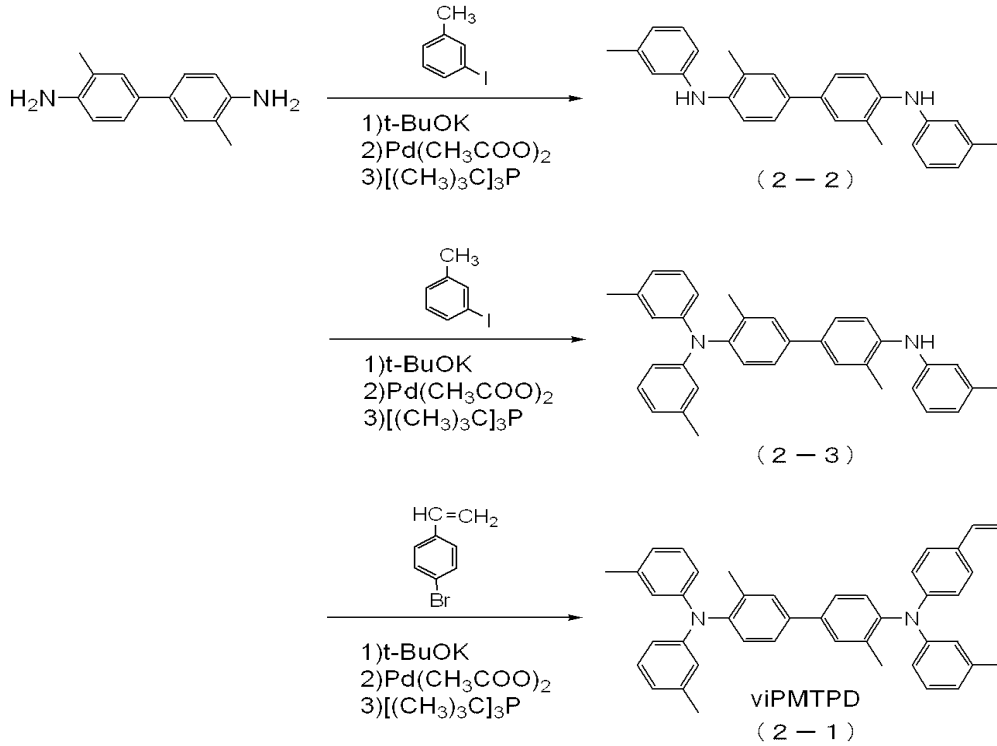
¹H-NMR(270MHz, CDCl₃, ppm): 10.06(s, 1H, -CHO(이성체 b)), 9.82(s, 1H, -CHO(이성체 a)), 7.7-6.8(m, 25H, ArH(이성체 a 및 b)), 2.54(s, 3H, -CH₃(이성체 b)), 2.32(s, 3H, -CH₃(이성체 a)), 2.28(s, 3H, -CH₃(이성체 a 및 b)).

(2)TPD-CHO의 비닐화

아르곤 분위기 하에, 100ml의 탈수 벤젠 및 50ml의 탈수 THF가 7.86g의 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드에 첨가되었고, 0°C까지 냉각되었다. 여기에, 주사기를 사용하여 13.8mL의 1.6M 부틸리튬헥산 용액이 적하 첨가되었고, 10분 동안 교반되어 포스포란 용액이 얻어졌다. 아르곤 분위기 하, 10.89g의 TPD-CHO(1-2)가 100ml의 탈수 벤젠에 첨가된 후, 여기에 주사기를 사용하여 상기 포스포란 용액이 첨가되었다. 상기 반응액이 2시간 동안 실온에서 교반되어 반응이 행해졌다. 상기 반응액이 TLC로 분석되었고, 그 결과, 상기 용액 중에 TPD-CHO의 원료가 남아 있었다. 따라서, 상기 포스포란 용액과 동일한 용액이 상기 포스포란 용액의 절반량으로 첨가되었고, 2시간 동안 실온에서 교반되었다. 상기 반응액이 순수한 물과 디클로로메탄에 첨가되었고, 수층(water layer)이 디클로로메탄으로 2번 추출되었다. 유기층이 황산 마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되어 디클로로메탄-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 그 얻어진 것을 벤젠 용액으로부터 동결 건조시켜 72%의 수율로 8.26g의 소량의 생성물이 얻어졌다. ¹H-NMR 동정의 결과로서, 상기 생성물은 2개의 다른 viTPD 이성체 a 및 b의 혼합물(1-1)이라는 것이 확인되었다.

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5-6.8(m, 25H(이성체 a 및 b)) + 1H(이성체 b), ArH(이성체 a 및 b) + $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (이성체 b)), 6.67(dd, 1H, $J = 17.4, 11.2\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (이성체 a)), 5.64(d, 1H, $J = 17.8\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (cis)(이성체 a)), 5.58(d, 1H, $J=17.6\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (cis)(이성체 b)), 5.21(d, 1H, $J=11.1\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (trans)(이성체 b)), 5.16(d, 1H, $J=15.4\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (trans)(이성체 a)), 2.26(s, 6H, $-\text{CH}_3$ (이성체 a 및 b)).

실시예 2: 중합성 화합물 viPMTPD(2-1)의 합성



(1) 3,3'-디메틸벤지딘의 디톨릴화

아르곤 분위기 하에 80mL의 탈수 크실렌이 5g의 3,3'-디메틸벤지딘 및 11.30g의 3-요오드톨루엔에 첨가되었고, 약 50°C까지 가열되었다. 여기에, 6.82g의 포타슘 tert-부톡시드, 230mg의 팔라듐아세테이트 및 460mg의 트리-tert-부틸 포스핀이 순서대로 첨가되었고, 얻어진 액이 4시간 동안 120°C에서 교반되었다. 상기 반응액이 실온까지 냉각되었고, 여기에 50mL의 순수한 물이 첨가된 후, 상기 액이 에틸아세테이트로 2번 추출되었다. 유기층이 황산마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되었고, 에틸아세테이트-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 상기 용매가 증류 제거된 후, 남은 것은 메탄올로부터 재결정화되어 49%의 수율로 4.00g의 3,3'-디메틸-N,N'-디-m-톨릴벤지딘(2-2)이 얻어졌다. 상기 생성물은 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정되었다.

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.42(d, 2H, $J=1.6\text{Hz}$, ArH), 7.46(dd, 2H, $J=8.2, 2.0\text{Hz}$, ArH), 7.28(d, 2H, $J=8.1\text{Hz}$, ArH), 7.16(t, 2H, $J=8.0\text{Hz}$, ArH), 6.81(m, 4H, ArH), 6.73(d, 2H, $J=7.6\text{Hz}$, ArH), 5.37(s, 2H, $-\text{NH}$), 2.31(s, 12H, $-\text{CH}_3$).

(2) 3,3'-디메틸-N,N'-디-m-톨릴벤지딘의 톨릴화

아르곤 분위기 하에 50mL의 탈수 크실렌이 4.00g의 3,3'-디메틸-N,N'-디-m-톨릴벤지딘(2-2) 및 2.64g의 3-요오드벤젠에 첨가되었고, 약 50°C까지 가열되었다. 여기에, 1.27g의 포타슘 tert-부톡시드, 225mg의 팔라듐아세테이트 및 200mg의 트리-tert-부틸 포스핀이 순서대로 첨가되었고, 얻어진 액이 4시간 동안 120°C에서 교반되었다. 상기 반응액이 실온까지 냉각되었고, 여기에 30mL의 순수한 물이 첨가된 후, 상기 액이 에틸아세테이트로 2번 추출되었다. 유기층이 황산마

그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되었고, 톨루엔-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 상기 용매가 증류 제거된 후, 남은 것은 헥산으로부터 재결정화되어 70%의 수율로 지닌 3.37g의 3,3'-디메틸-N,N,N'-트리-m-톨릴벤지딘(2-3)이 얻어졌다. 상기 생성물은 ¹H-NMR로 동정되었다.

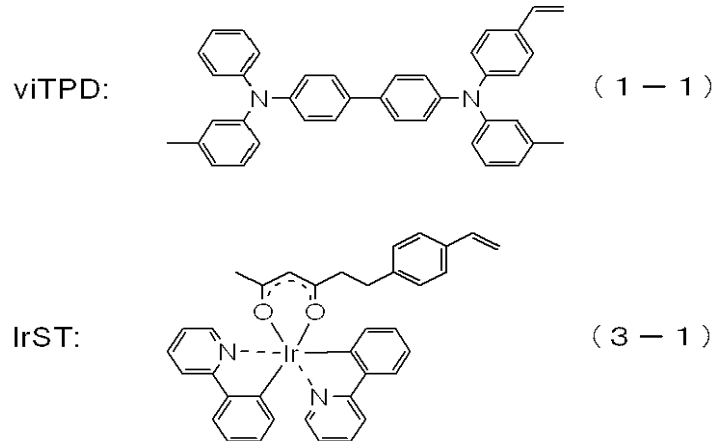
¹H-NMR(270MHz, CDCl₃, ppm): 7.45(d, 2H, J=2.7Hz, ArH), 7.43(d, 2H, J=8.1Hz, ArH), 7.4-7.0(m, 6H, ArH), 6.9-6.7(m, 8H, ArH), 5.40(s(br), 1H, -NH), 2.32(s, 6H, -CH₃), 2.25(s, 6H, -CH₃), 2.08(s, 3H, -CH₃).

(3)스틸화

아르곤 분위기 하에, 20mL의 탈수 톨루엔이 1.93g의 3,3'-디메틸-N,N,N'-트리-m-톨릴벤지딘(2-3) 및 589mg의 포타슘 tert-부톡시드에 첨가되었고, 여기에 0.58ml의 4-브로모스티렌, 9.0mg의 팔라듐아세테이트 및 28.3mg의 트리-tert-부틸포스핀이 순서대로 첨가되었고, 얻어진 혼합액이 교반되면서 3.5시간 동안 환류되었다. 상기 혼합물이 실온까지 냉각되었고, 여기에 20mL의 순수한 물 및 20mL의 에틸아세테이트가 첨가되었고, 수층이 디클로로메탄으로 2번 추출되었다. 유기층은 황산 마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되어 톨루엔-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 상기 용매가 증류 제거된 후, 남은 것은 벤젠으로부터 동결 건조되어 71%의 수율로 1.66g의 백색 고형물 viPMPD(2-1)이 얻어졌다. 상기 생성물은 ¹H-NMR에 의해 동정되었다.

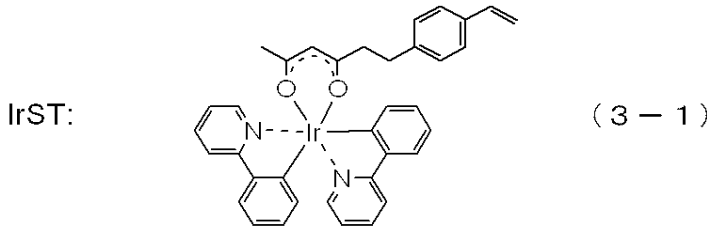
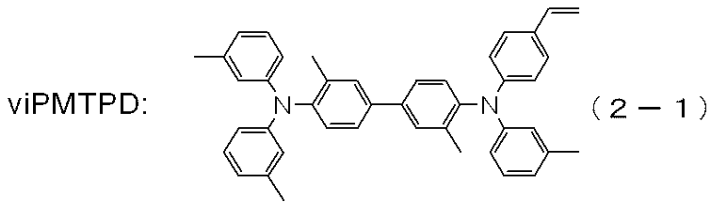
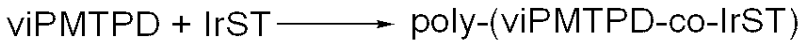
¹H-NMR(270MHz, CDCl₃, ppm): 7.5-6.7(m, 22H, ArH), 6.65(dd, 1H, J=17.4, 10.9Hz, -CH=CH₂), 5.61(d, 1H, J=17.6Hz, -CH=CH₂(cis)), 5.12(d, 1H, J=11.1Hz, -CH=CH₂(trans)), 2.25(s, 9H, -CH₃), 2.08(s, 6H, -CH₃).

실시에 3: 코폴리머 poly-(viTPD-co-IrST)의 합성



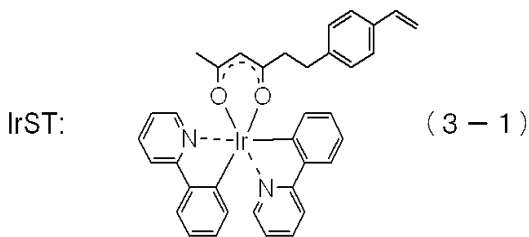
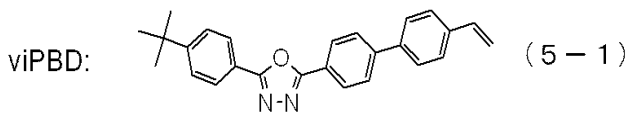
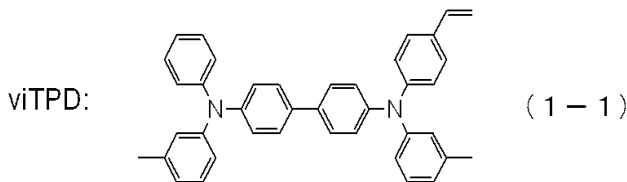
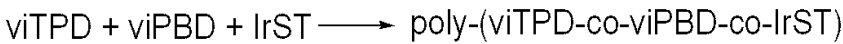
실시에 1에서 제조된 920mg의 viTPD(1-1) 및 80mg의 IrST(일반식(3-1), JP-A-2003-113246호에 기재된 방법에 따라서 합성됨)가 밀폐 용기에 위치되었고, 여기에 9.0ml의 탈수 톨루엔이 첨가되었다. 이것에 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제조의 V-601의 181μl의 0.1M 톨루엔 용액이 첨가되었고, 얻어진 액은 동결 탈기(freeze deaeration)가 5번 실시되었다. 진공하에 상기 용기가 폐쇄되었고, 상기 액이 72시간 동안 60°C에서 교반되었다. 상기 반응 후에, 상기 반응액이 300ml의 아세톤에 적하첨가되어 침전물이 발생되었다. 상기 침전물이 톨루엔-아세톤 용매에 증에서 재결정이 2번 반복됨으로써 정제되었고, 50°C에서 하룻밤 동안 진공 건조되어 750mg의 옅은 황색 고형분의 poly-(viTPD-co-IrST)가 얻어졌다. GPC측정에 의해, 얻어진 코폴리머는 폴리스티렌 환산으로 19,700의 수평균분자량(Mn), 50,300의 중량평균분자량, 및 2.55의 분자량 분포 지수(Mw/Mn)를 갖는다는 것이 추정되었다. ICP원소 분석에 의해 측정된 코폴리머의 이리듐 함량은 1.5질량%이었다. 따라서, 상기 코폴리머는 94.4/5.6의 공중합 질량비 viTPD/IrST를 갖는다는 것이 추정되었다.

실시에 4: 코폴리머 poly-(viPMPD-co-IrST)의 합성



실시에 2에서 제조된 920mg의 viPMTPD(2-1) 및 80mg의 IrST(3-1)가 밀폐 용기에 위치되었고, 여기에 8.4ml의 탈수 톨루엔이 첨가되었다. 여기에 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제조의 V-601의 169 μ l의 0.1M 톨루엔 용액이 첨가되었고, 얻어진 액은 동결 탈기가 5번 실시되었다. 진공하에 상기 용기가 폐쇄되었고, 상기 액이 72시간 동안 60 $^{\circ}$ C에서 교반되었다. 상기 반응 후에, 상기 반응액이 300ml의 아세톤에 적하첨가되어 침전물이 발생되었다. 상기 침전물이 톨루엔-아세톤 용매 중에서 재결정이 2번 반복됨으로써 정제되었고, 50 $^{\circ}$ C에서 하룻밤 동안 진공 건조되어 812mg의 옅은 황색 고형분의 poly-(viPMTPD-co-IrST)가 얻어졌다. GPC측정에 의해, 얻어진 코폴리머는 폴리스티렌 환산으로 24,300의 수평균분자량(Mn), 59,400의 중량평균분자량, 및 2.44의 분자량 분포 지수(Mw/Mn)를 갖는다는 것이 추정되었다. ICP원소 분석에 의해 측정된 코폴리머의 이리듐 함량은 1.6질량%이었다. 따라서, 상기 코폴리머는 94.0/6.0의 공중합 질량비 viPMTPD/IrST를 갖는다는 것이 추정되었다.

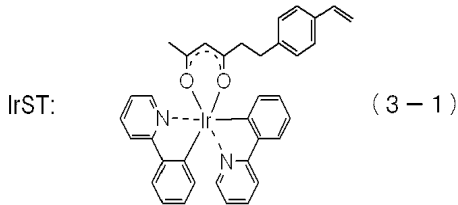
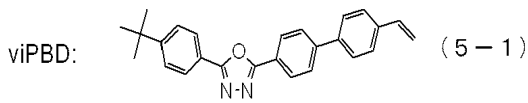
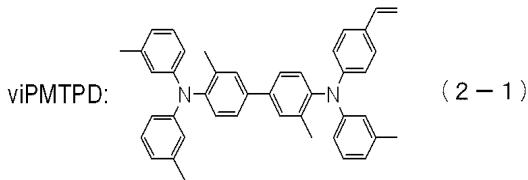
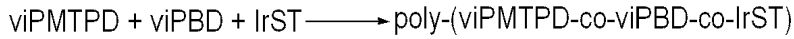
실시에 5: 코폴리머 poly-(viTPD-co-viPBD-co-IrST)의 합성



460mg의 viTPD(1-1), 460mg의 viPBD((5-1), JP-A-10-1665호에 기재된 방법에 따라서 합성됨), 및 80mg의 IrST (3-1)가 밀폐 용기에 위치되었고, 여기에 10.8ml의 탈수 톨루엔이 첨가되었다. 여기에 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제조의 V-601의 217 μ l의 0.1M 톨루엔 용액이 첨가되었고, 얻어진 액은 동결 탈기가 5번 실시되었다. 진공하에 상기 용기가 폐쇄되었고, 상기 액이 96시간 동안 60 $^{\circ}$ C에서 교반되었다. 상기 반응 후에, 상기 반응액이 300ml의 아세톤에 적하

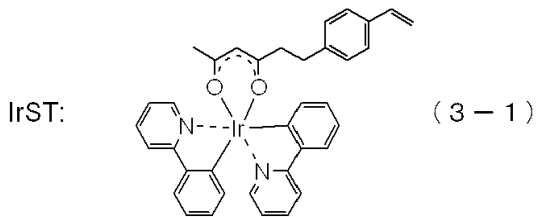
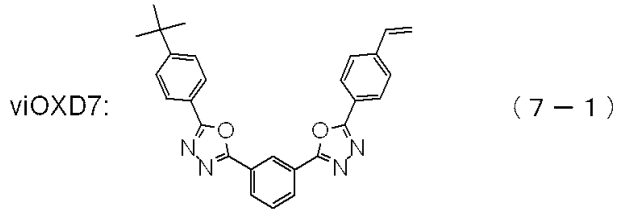
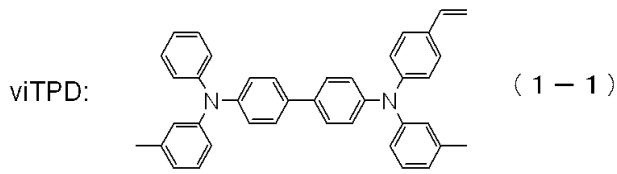
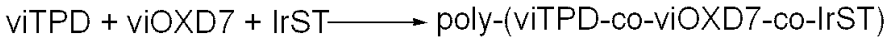
첨가되어 침전물이 발생되었다. 상기 침전물이 톨루엔-아세톤 용매 중에서 재결정이 2번 반복됨으로써 정제되었고, 50℃에서 하룻밤 동안 진공 건조되어 789mg의 옅은 황색 고형분의 poly-(viTPD-co-viPBD-co-IrST)가 얻어졌다. GPC측정에 의해, 얻어진 코폴리머는 폴리스티렌 환산으로 21,400의 수평균분자량(Mn), 46,600의 중량평균분자량, 및 2.17의 분자량 분포 지수(Mw/Mn)를 갖는다는 것이 추정되었다. ICP원소 분석에 의해 측정된 코폴리머의 이리듐 함량은 1.5질량%이었다. 상기 이리듐 함량 및 ¹³C-NMR 측정 결과로부터, 상기 코폴리머는 43.1/51.3/5.6의 공중합 질량비 viTPD/viPBD/IrST를 갖는다는 것이 추정되었다.

실시예 6: 코폴리머 poly-(viPMTPD-co-viPBD-co-IrST)의 합성



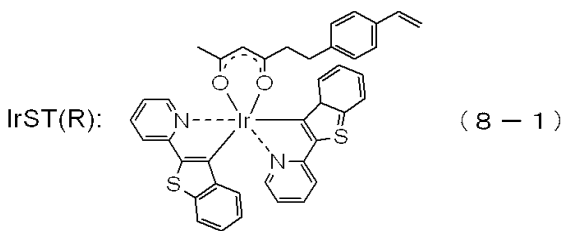
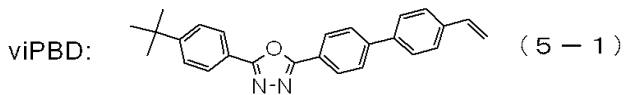
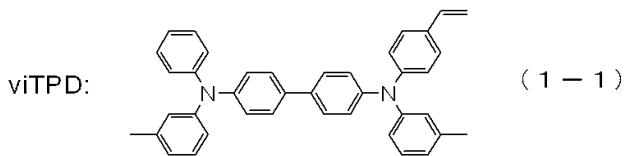
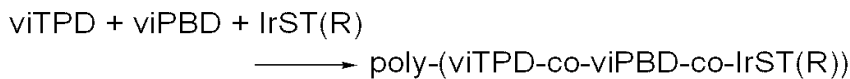
460mg의 viPMTPD(2-1), 460mg의 viPBD(5-1) 및 80mg의 IrST(3-1)가 밀폐 용기에 위치되었고, 여기에 10.5ml의 탈수 톨루엔이 첨가되었다. 이것에 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제작의 V-601의 211μl의 0.1M 톨루엔 용액이 첨가되었고, 얻어진 액은 동결 탈기가 5번 실시되었다. 진공하에 상기 용기가 폐쇄되었고, 상기 액이 96시간 동안 60℃에서 교반되었다. 상기 반응 후에, 상기 반응액이 300ml의 아세톤에 적하첨가되어 침전물이 발생되었다. 상기 침전물이 톨루엔-아세톤 용매 중에서 재결정이 2번 반복됨으로써 정제되었고, 50℃에서 하룻밤 동안 진공 건조되어 810mg의 옅은 황색 고형분의 poly-(viPMTPD-co-viPBD-co-IrST)가 얻어졌다. GPC측정에 의해, 얻어진 코폴리머는 폴리스티렌 환산으로 26,600의 수평균분자량(Mn), 62,200의 중량평균분자량, 및 2.34의 분자량 분포 지수(Mw/Mn)를 갖는다는 것이 추정되었다. ICP원소 분석에 의해 측정된 코폴리머의 이리듐 함량은 1.5질량%이었다. 상기 이리듐 함량 및 ¹³C-NMR 측정 결과로부터, 상기 코폴리머는 44.2/50.2/5.6의 공중합 질량비 viPMTPD/viPBD/IrST를 갖는다는 것이 추정되었다.

실시예 7: 코폴리머 poly-(viTPD-co-viOXD7-co-IrST)의 합성



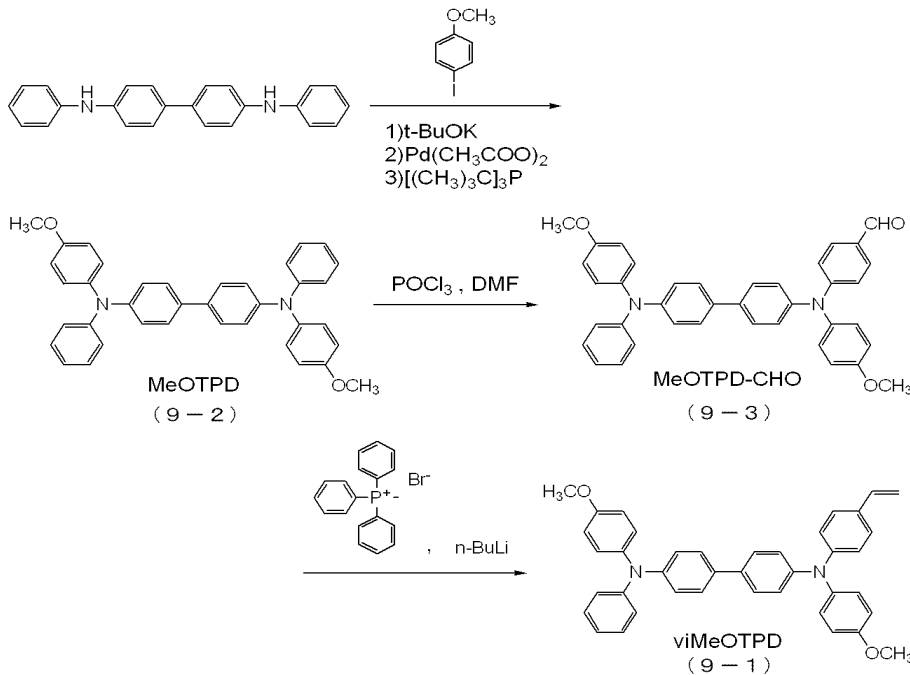
460mg의 viTPD(1-1), 460mg의 viOXD7((7-1) 및 80mg의 IrST(3-1)가 밀폐 용기에 위치되었고, 여기에 11.7ml의 탈수 톨루엔이 첨가되었다. 이것에 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제작의 V-601의 235 μ l의 0.1M 톨루엔 용액이 첨가되었고, 얻어진 액은 동결 탈기가 5번 실시되었다. 진공하에 상기 용기가 폐쇄되었고, 상기 액이 96시간 동안 60 $^{\circ}$ C에서 교반되었다. 상기 반응 후에, 상기 반응액이 300ml의 아세톤에 적하첨가되어 침전물이 발생되었다. 상기 침전물이 톨루엔-아세톤 용매 중에서 재결정이 2번 반복됨으로써 정제되었고, 50 $^{\circ}$ C에서 하룻밤 동안 진공 건조되어 750mg의 옅은 황색 고형분의 poly-(viTPD-co-viOXD7-co-IrST)가 얻어졌다. GPC측정에 의해, 얻어진 코폴리머는 폴리스티렌 환산으로 19,700의 수평균분자량(Mn), 67,300의 중량평균분자량, 및 3.42의 분자량 분포 지수(Mw/Mn)를 갖는다는 것이 추정되었다. ICP원소 분석에 의해 측정된 코폴리머의 이리듐 함량은 1.5질량%이었다. 상기 이리듐 함량 및 13 C-NMR 측정 결과로부터, 상기 코폴리머는 46.4/48.0/5.6의 공중합 질량비 viTPD/viOXD7/IrST를 갖는다는 것이 추정되었다.

실시에 8: 코폴리머 poly-(viTPD-co-viPBD-co-IrST(R))의 합성



460mg의 viTPD(1-1), 460mg의 viPBD(5-1) 및 80mg의 IrST(R)(8-1)(JP-A-2003-147021호에 기재된 방법에 따라서 합성됨)가 밀폐 용기에 위치되었고, 여기에 10.8ml의 탈수 톨루엔이 첨가되었다. 여기에 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제작의 V-601의 235 μ l의 0.1M 톨루엔 용액이 첨가되었고, 얻어진 액은 동결 탈기가 5번 실시되었다. 진공하에 상기 용기가 폐쇄되었고, 상기 액이 96시간 동안 60 $^{\circ}$ C에서 교반되었다. 상기 반응 후에, 상기 반응액이 300ml의 아세톤에 적하첨가되어 침전물이 발생되었다. 상기 침전물이 톨루엔-아세톤 용매 중에서 재결정이 2번 반복됨으로써 정제되었고, 50 $^{\circ}$ C에서 하룻밤 동안 진공 건조되어 773mg의 옅은 붉은색 고형분의 poly-(viTPD-co-viPBD-co-IrST(R))가 얻어졌다. GPC측정에 의해, 얻어진 코폴리머는 폴리스티렌 환산으로 22,100의 수평균분자량(Mn), 50,100의 중량평균분자량, 및 2.27의 분자량 분포 지수(Mw/Mn)를 갖는다는 것이 추정되었다. ICP원소 분석에 의해 측정된 코폴리머의 이리듐 함량은 1.6질량%이었다. 상기 이리듐 함량 및 13 C-NMR 측정 결과로부터, 상기 코폴리머는 42.9/50.2/6.9의 공중합 질량비 viTPD/viPBD/IrST(R)를 갖는다는 것이 추정되었다.

실시에 9: 중합성 화합물 viMeOTPD(9-1)의 합성



(1)N,N'-디페닐벤지딘의 비스-메톡시페닐화

아르곤 분위기 하, 160ml의 탈수 톨루엔이 11.30g의 N,N'-디페닐벤지딘 및 17.30g의 4-요오드아니솔에 첨가되었고, 약 50 $^{\circ}$ C까지 가열되었다. 여기에, 9.05g의 포타슘 tert-부톡시드, 302mg의 팔라듐 아세테이트 및 816mg의 트리-tert-부틸 포스핀이 순서대로 첨가되었고, 얻어진 혼합물이 교반되면서, 4시간 동안 환류되었다. 상기 반응액이 실온까지 냉각되었고, 여기에 100ml의 순수한 물이 첨가된 후, 상기 액이 에틸 아세테이트로 2번 추출되었다. 유기층은 황산 마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되었으며, 에틸아세테이트-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 상기 용매를 증류 제거한 후, 남은 것을 헥산으로부터 재결정하여 65%의 수율로 11.98g의 MeOTPD (9-2)가 얻어졌다. 상기 생성물이 1 H-NMR로 동정되었다.

1 H-NMR(270MHz, CDCl₃, ppm): 7.40(d, 4H, J=8.6Hz, ArH), 7.21(d, 4H, J=7.3Hz, ArH), 7.2-7.0(m, 12H, ArH), 6.95(t, 2H, J=7.4, ArH), 6.85(d, 4H, J=8.9Hz, ArH), 3.81(s, 6H, -OCH₃).

(2)MeOTPD의 포르밀화

아르곤 분위기하, 1.12ml의 포스포러스 옥시클로라이드가 20ml의 탈수 N,N-디메틸포름아미드에 첨가되었고, 30분 동안 교반된 후, 여기에 5.49g의 MeOTPD(9-2)가 첨가되었고, 2시간 동안 80 $^{\circ}$ C에서 교반되었다. 상기 반응 후, 상기 반응액이 250ml의 1.0M 탄산 나트륨 수용액에 적하 첨가되었고, 발생된 침전물이 여과로 분리되었다. 상기 침전물이 50ml의 디클

로로메탄에 용해되었고, 여기에 50ml의 순수한 물이 첨가되었다. 유기층이 황산 마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되었으며, 디클로로메탄-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 상기 용매가 증류 제거되어 46%의 수율로 2.65g의 황색 고형분 MeOTPD-CHO(9-3)이 얻어졌다. 상기 생성물은 ¹H-NMR로 동정되었다.

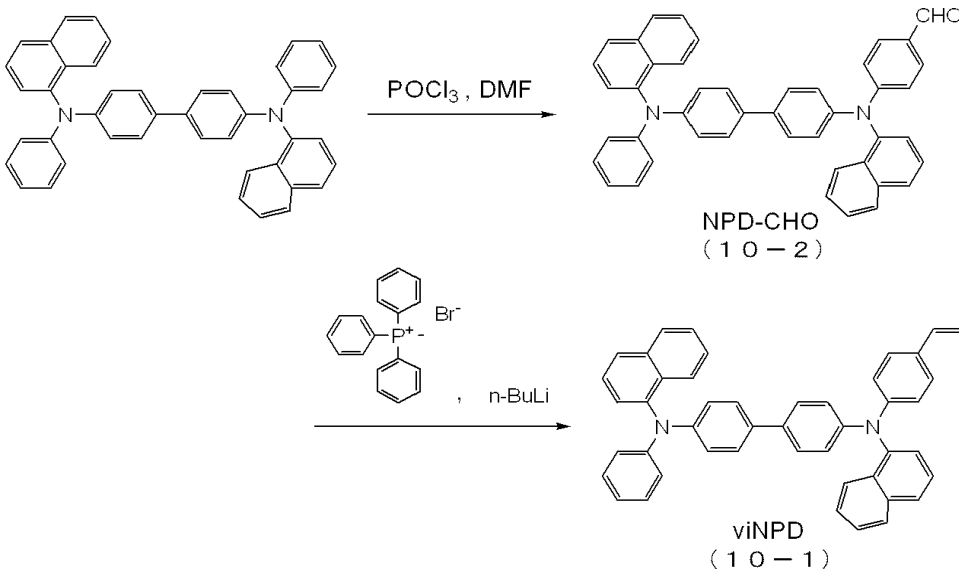
¹H-NMR(270MHz, CDCl₃, ppm): 10.08(s, 1H, -CHO), 7.7-6.8(m, 25H, ArH), 3.85(s, 6H, -OCH₃).

(3)MeOTPD-CHO의 비닐화

아르곤 분위기 하, 20ml의 탈수 벤젠 및 10ml의 탈수 THF가 2.14g의 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드에 첨가되었고, 0℃까지 냉각되었다. 여기에, 주사기를 사용하여 3.75ml의 1.6M 부틸리튬 헥산이 적하 첨가되었고, 10분 동안 교반되어 포스포란 용액이 얻어졌다. 아르곤 분위기 하, 2.31g의 MeOTPD-CHO(9-3)에 20ml의 탈수 벤젠이 첨가된 후, 여기에 주사기를 사용하여 상기 포스포란 용액을 첨가하였다. 상기 반응액이 2시간 동안 실온에서 교반되었고, 여기에 20ml의 순수한 물과 디클로로메탄을 첨가하였고, 수층이 디클로로메탄으로 2번 추출되었다. 유기층이 황산 마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되었으며 디클로로메탄-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 그 결과물이 벤젠 용액으로부터 동결 건조되어 75%의 수율로 1.72g의 viMeOTPD가 얻어졌다. 상기 생성물이 ¹H-NMR로 동정되었다.

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃, ppm): 7.5-6.8(m, 25H, ArH), 6.65(dd, 1H, J=17.6, 10.9Hz, -CH=CH₂), 5.62(d, 1H, J=17.3Hz, -CH=CH₂(cis)), 5.12(d, 1H, J=11.1Hz, -CH=CH₂(trans)), 3.80(s, 6H, -OCH₃).

실시에 10: 중합성 화합물 viNPD(10-1)의 합성



(1)4,4'-비스(N-나프틸-N-페닐-아미노)비페닐의 포르말화

아르곤 분위기 하, 2.24ml의 포스포러스 옥시클로라이드가 40ml의 탈수 N,N-디메틸포름아미드에 첨가되었고, 30분 동안 교반된 후, 여기에 11.77g의 4,4'-비스(N-나프틸-N-페닐-아미노)비페닐이 첨가되었고, 2시간 동안 80℃에서 교반되었다. 상기 반응 후, 상기 반응액이 500ml의 1.0M 탄산 나트륨 수용액에 첨가되었고, 발생된 침전물은 여과로 분리되었다. 상기 침전물이 100ml의 디클로로메탄에 용해되었고, 여기에, 100ml의 순수한 물이 첨가되었다. 유기층이 황산 마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되었으며, 디클로로메탄-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 상기 용매가 증류 제거되어 26%의 수율로 3.21g의 황색 고형분 NPD-CHO(10-2)가 얻어졌다. 상기 생성물은 ¹H-NMR로 동정되었다.

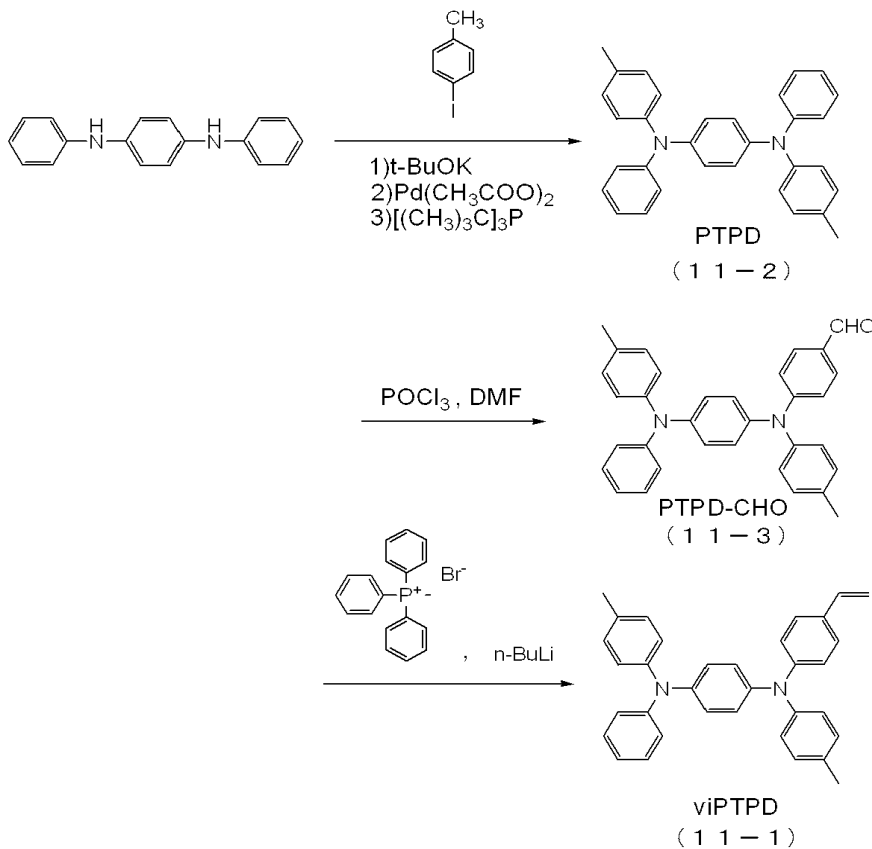
¹H-NMR(270MHz, CDCl₃, ppm): 9.90(s, 1H, -CHO), 7.8-6.8(m, 31H, ArH)

(2)NPD-CHO의 비닐화

아르곤 분위기하, 20ml의 탈수 벤젠 및 10ml의 탈수 THF가 2.68g의 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드에 첨가되어 0℃까지 냉각되었다. 여기에, 주사기를 사용하여 4.69ml의 1.6M 부틸리튬헥산 용액이 적하 첨가되었고, 10분 동안 교반되어 포스포란 용액이 얻어졌다. 아르곤 분위기 하, 3.08g의 NPD-CHO(10-2)에 20ml의 탈수 벤젠이 첨가된 후, 여기에 주사기를 사용하여 상기 포스포란 용액을 첨가하였다. 상기 반응액이 2시간 동안 실온에서 교반되었고, 여기에 20ml의 순수한 물과 디클로로메탄이 첨가되었고, 수층이 디클로로메탄으로 2번 추출되었다. 유기층이 황산 마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되었으며, 디클로로메탄-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 그 결과물은 벤젠 용액으로부터 동결 건조되어 79%의 수율로 2.43g의 viNPD(10-1)이 얻어졌다. 상기 생성물이 ¹H-NMR로 동정되었다.

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃, ppm): 7.8-6.8(m, 31H, ArH), 6.68(dd, 1H, J=17.4, 10.9Hz, -CH=CH₂), 5.63(d, 1H, J=17.6Hz, -CH=CH₂(cis)), 5.15(d, 1H, J=11.1Hz, -CH=CH₂(trans)).

실시에 11: 중합성 화합물 viPTPD(11-1)의 합성



(1)N,N'-디페닐-1,4-페닐렌디아민의 디톨릴화

아르곤 분위기 하, 100ml의 탈수 톨루엔이 5.21g의 N,N'-디페닐-1,4-페닐렌디아민 및 9.59g의 4-요오드톨루엔에 첨가되었고, 약 50℃까지 가열되었다. 여기에, 5.39g의 포타슘 tert-부톡사이드, 90mg의 팔라듐 아세테이트 및 243mg의 트리-tert-부틸포스핀이 순서대로 첨가되었고, 얻어진 혼합물이 교반되면서, 4시간 동안 환류되었다. 상기 반응액이 실온까지 냉각되었고, 여기에 50ml의 순수한 물이 첨가된 후, 상기 액이 에틸 아세테이트로 2번 추출되었다. 유기층은 황산 마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되었고, 톨루엔-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 상기 용매를 증류 제거한 후, 남은 것을 헥산으로부터 재결정하여 73%의 수율로 6.43g의 PTPD(11-2)가 얻어졌다. 상기 생성물이 ¹H-NMR로 동정되었다.

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5-6.8(m, 22H, ArH), 2.25(s, 6H, $-\text{CH}_3$).

(2)PTPD의 포르밀화

아르곤 분위기하, 1.12ml의 포스포러스 옥시클로라이드가 20ml의 탈수 N,N-디메틸포름아미드에 첨가되었고, 30분 동안 교반된 후, 여기에 4.41g의 PTPD가 첨가되었고, 2시간 동안 80°C에서 교반되었다. 반응 후, 상기 반응액이 250ml의 1.0M 탄산 나트륨 수용액에 적하 첨가되었고, 발생된 침전물이 여과로 분리되었다. 상기 침전물이 50ml의 디클로로메탄에 용해되었고, 50ml의 순수한 물이 첨가되었다. 유기층이 황산 마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되었으며, 디클로로메탄-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 상기 용매가 증류 제거되어 44%의 수율로 2.06g의 황색 고형분 PTPD-CHO(11-3)이 얻어졌다. 상기 생성물은 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정되었다.

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 9.99(s, 1H, $-\text{CHO}$), 7.7-6.8(m, 21H, ArH), 2.28(s, 6H, $-\text{CH}_3$).

(3)PTPD-CHO의 비닐화

아르곤 분위기 하, 20ml의 탈수 벤젠 및 10ml의 탈수 THF가 2.14g의 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드에 첨가되었고, 0°C까지 냉각되었다. 여기에, 주사기를 사용하여 3.75ml의 1.6M 부틸리튬 헥산 용액이 적하 첨가되었고, 10분 동안 교반되어 포스포란 용액이 얻어졌다. 아르곤 분위기 하, 1.87g의 PTPD-CHO(11-3)에 20ml의 탈수 벤젠이 첨가된 후, 여기에 주사기를 사용하여 상기 포스포란 용액을 첨가하였다. 상기 반응액이 2시간 동안 실온에서 교반되었고, 여기에 20ml의 순수한 물과 디클로로메탄을 첨가하였고, 수층이 디클로로메탄으로 2번 추출이 행해졌다. 유기층이 황산 마그네슘 위에서 건조되었고, 감압하에 농축되었으며 디클로로메탄-헥산 혼합 용매의 전개 용매를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제되었다. 그 결과물이 벤젠 용액으로부터 동결 건조되어 78%의 수율로 1.46g의 viPTPD(11-1)가 얻어졌다. 상기 생성물이 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정되었다.

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 , ppm): 7.5-6.9(m, 21H, ArH), 6.66(dd, 1H, $J=17.6, 11.1\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.62(d, 1H, $J=17.3\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{cis})$), 5.14(d, 1H, $J=10.8\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{trans})$).

비교예 1: 코폴리머 poly-(VCz-co-viPBD-co-IrST)의 합성

460mg의 N-비닐카르바졸(VCz), 460mg의 viPBD((5-1) 및 80mg의 IrST(3-1)이 밀폐 용기에 위치되었고, 여기에 5.60ml의 탈수 톨루엔이 첨가되었다. 이것에 V-601(저 VOC형 라디칼 개시제, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제작)의 3.70ml의 0.1M 톨루엔 용액이 첨가되었고, 얻어진 액은 동결 탈기가 5번 실시되었다. 진공하에 상기 용기가 폐쇄되었고, 상기 액이 72시간 동안 60°C에서 교반되었다. 상기 반응 후에, 상기 반응액이 500ml의 메탄올에 적하첨가되어 침전물이 발생되었다. 상기 침전물이 톨루엔-아세톤 용매 중에서 재결정이 2번 반복됨으로써 정제되었고, 50°C에서 하룻밤 동안 진공 건조되어 953mg의 열은 황색 고형물의 poly-(VCz-co-viPBD-co-IrST)가 얻어졌다. GPC측정에 의해, 얻어진 코폴리머는 폴리스티렌 환산으로 4,700의 수평균분자량(Mn), 12,500의 중량평균분자량, 및 2.64의 분자량 분포 지수(Mw/Mn)를 갖는다는 것이 추정되었다. ICP원소 분석에 의해 측정된 코폴리머의 이리듐 함량은 1.9질량%이었다. 따라서, 상기 코폴리머는 45.7/47.2/7.1의 공중합 질량비를 갖는다는 것이 추정되었다.

실시에 12: 유기 발광 소자의 제작 및 EL 성능의 평가

기판의 한쪽면상에 애노드로서 줄무늬 형상으로 형성된 2개의 4-mm-폭 ITO전극을 지닌 25mm 정사각형 유리 기판인 ITO(산화 인듐 주석)-코팅 기판(Nippo Electric Co.,Ltd.제작)을 사용하여 유기 발광 소자가 제작되었다. 우선, 3,500rpm 회전 속도 및 40초 코팅 시간의 조건하에 스핀 코팅법에 의해 ITO를 갖는 기판의 ITO 애노드 상에, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리스티렌술포네이트(Bayer Co.제작의 BAYTRON P(상품명))가 코팅되었고, 진공 건조 장치 중에서 2시간 동안 60°C에서의 감압하에 건조시켜 애노드 버퍼층을 형성하였다. 상기 얻어진 애노드 버퍼층은 약 50nm의 두께를 갖는다.

그런 후, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 포함하는 층을 형성하기 위한 코팅액이 제작되었다. 따라서, 실시에 3에서 합성된 45mg의 poly-(viTPD-co-IrST) 및 JP-A-10-1665호에 기재된 방법에 의해 합성된 45mg의 poly-vinylPBD가

2,910mg의 툴루엔(특급, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제작)에 용해되었고, 얻어진 용액이 0.2 μ m의 미세공을 갖는 필터를 통과하여 코팅액이 얻어졌다. 다음에, 상기 제작된 코팅액이 회전 속도 3,000rpm 및 코팅 시간 30초의 조건 하에 스핀 코팅법에 의해 애노드 버퍼층에 코팅되었고, 30분 동안 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 건조되어 발광층이 형성되었다. 얻어진 발광층은 약 100nm의 두께를 갖는다. 그런 후, 상기 발광층을 지닌 기판이 증착 장치에 위치되었고, 0.01nm/s의 증착 속도로 세슘이 2nm의 두께로 증착되었고(세슘원으로서 Saes Getters SpA에 의해 제작된 알칼리 금속 디스펜서를 사용함), 1nm/s의 증착 속도로 알루미늄이 250nm의 두께로 캐소드로서 증착되어 소자 1이 제작되었다. 여기서, 상기 세슘층 및 알루미늄층이 상기 애노드의 길이 방향과 직각인 2개의 3mm 폭 스트라이프 형상으로 각각 형성되었고, 하나의 유리 기판 당 4개의 4mm 길이 및 3mm 폭 유기 발광 소자가 제조되었다.

상기 유기 EL 소자는 Advantest Corporation 제작의 프로그래머블(programmable) 직류 전압/전류원 TR6143를 사용한 인가 전압에 의해 구동되었고, 상기 소자의 휘도는 Topcon Corporation 제작의 휘도계 BM-8에 의해 측정되었다. 이와 같이 얻어진 상기 발광 개시 전압, 최대 휘도 및 100cd/m²의 휘도에 상응하는 외부 양자 효율이 표 2에 각각 나타내어졌다(각각의 값은 하나의 기판에 형성된 4개의 소자의 평균값이다).

표 1에 나타낸 바와 같이 실시예 4~8, 비교예 1에서 합성된 발광 재료 및 기타 재료를 사용하는 것을 제외하고는 소자 1과 동일한 방법으로 소자 2~7이 제조되었다. 이들 소자는 소자 1과 동일한 방법으로 상기 EL 성능에 대하여 평가되었다. 상기 결과는 표 2에 나타내었다.

[표 1]

소자 No.	발 광 재 료	기타 재료
1(실시예 3)	poly-(viTPD-co-IrST) 45mg	poly-viPBD 45mg
2(실시예 4)	poly-(viPMTPD-co-IrST) 45mg	poly-viPBD 45mg
3(실시예 5)	poly-(viTPD-co-viPBD-co-IrST) 90mg	없음
4(실시예 6)	poly-(viPMTPD-co-viPBD-co-IrST) 90mg	없음
5(실시예 7)	poly-(viTPD-co-viOXD7-co-IrST) 90mg	없음
6(실시예 8)	poly-(viTPD-co-viPBD-co-IrST(R)) 90mg	없음
7(비교예 1)	poly-(VCz-co-viPBD-co-IrST) 90mg	없음

[표 2]

소자 No.	발광개시전압 [V]	최대 휘도 [cd/m ²]	외부 양자 효율 [%]
1 (실시에 3)	2.5	32500	8.7
2 (실시에 4)	2.5	36800	9.8
3 (실시에 5)	2.6	29100	7.6
4 (실시에 6)	2.6	33400	8.3
5 (실시에 7)	3.3	8900	3.2
6 (실시에 8)	3.5	13100	3.0
7 (비교예 1)	3.6	7800	2.7

표 1 및 2로부터 명백하듯이, 상기 비닐카르바졸 정공 수소 부위를 갖는 인광성 폴리머를 사용한 비교용 발광 소자에 비하여 트리페닐아민 구조를 지닌 정공 수소 부위를 갖는 인광성 폴리머를 사용한 본 발명의 발광 소자는 낮은 발광 개시 전압, 높은 최대 휘도 및 높은 외부 양자 효율을 나타내었다.

산업상 이용 가능성

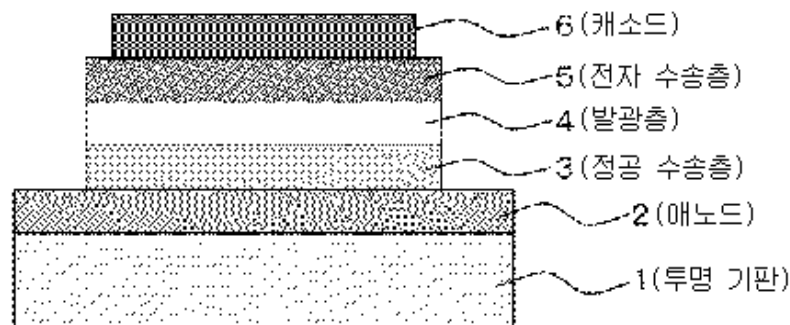
본 발명에 따른 인광성 폴리머 화합물을 사용함으로써, 낮은 전압으로 높은 발광 효율을 나타낼 수 있고, 발광 영역을 증가시키고, 대량 생산에 적당한 인광성 폴리머 재료 및 이것을 사용한 유기 발광 소자가 제공된다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 유기 발광 소자의 예를 나타내는 단면도이다.

도면

도면1



专利名称(译)	磷光聚合物化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020060121846A	公开(公告)日	2006-11-29
申请号	KR1020067004124	申请日	2004-08-27
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司		
[标]发明人	KOYAMA TAMAMI 코야마타마미 IGARASHI TAKESHI 이가라시타케시 KONDOH KUNIO 콘도쿠니오 TAGUCHI ISAMU 타구치이사무 MONDEN RYUJI 문덴류지		
发明人	코야마타마미 이가라시타케시 콘도쿠니오 타구치이사무 문덴류지		
IPC分类号	C09K11/06 C08F212/32 C08F246/00 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1425 H01L51/0059 C09K2211/1475 H01L51/006 C08F226/00 H01L51/0085 C07B2200/11 H01L51/007 C09K2211/1048 C09K2211/185 C07F15/0033 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0043 C09K2211/1466 H01L51/5206 C09K2211/1014 H01L51/004 C08F246/00 C08F212/32 H01L51/5016		
代理人(译)	HA, 桑KU HA, 杨郁		
优先权	2003306711 2003-08-29 JP		
其他公开文献	KR101119982B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及使用磷光聚合物的有机发光装置和包含空穴传输单体单元的化合物和具有由上述通式(1)表示的三苯胺结构的磷光单体单元(其含义与所述相同)在关于上述一般等式的符号中,是本说明书。)。使用本发明的磷光聚合物增加了发射面积;并且可以制造适合于大规模生产的低功率发光效率高的有机发光器件。

