



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년05월02일
(11) 등록번호 10-1032036
(24) 등록일자 2011년04월22일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
C08F 30/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7020006
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년04월28일
심사청구일자 2009년02월27일
(85) 번역문제출일자 2005년10월21일
(65) 공개번호 10-2006-0006819
(43) 공개일자 2006년01월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/006180
(87) 국제공개번호 WO 2004/096947
국제공개일자 2004년11월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00125777 2003년04월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
EP01245659 A1
전체 청구항 수 : 총 18 항

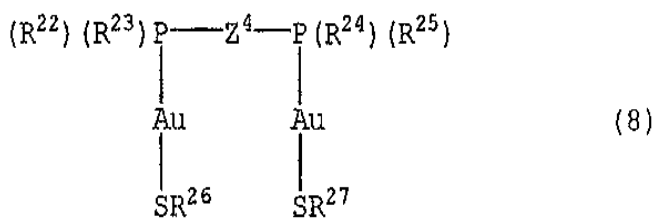
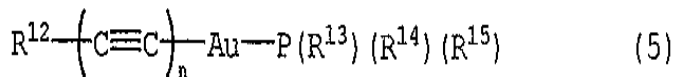
(73) 특허권자
쇼와 덴코 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반 9고
(72) 발명자
타카하시 요시아키
일본 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1초메 1-1 쇼와덴코가부시키키가이샤 켄큐카이하츠 센터 나이 타구찌 이사무
일본 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1초메 1-1 쇼와덴코가부시키키가이샤 켄큐카이하츠 센터 나이 시라네 코로
일본 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1초메 1-1 쇼와덴코가부시키키가이샤 켄큐카이하츠 센터 나이
(74) 대리인
하영욱, 하상구

심사관 : 오현식

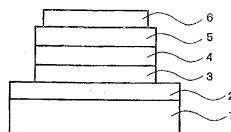
(54) 금속체 구조를 갖는 유기 폴리머 발광소자 재료 및 유기폴리머 발광소자

(57) 요약

본 발명은 식(5) 및 (8)에 의해 나타낸 측쇄 또는 가교기의 일부로서 금속체 구조를 갖는 유기 폴리머 발광 소자 재료 및 유기 폴리머 발광 소자재료를 포함하는 층을 포함하는 유기 폴리머 발광소자를 제공한다. 본 발명은 높은 발광 효율을 갖고 대면적화 및 대량생산이 가능한 다색 또는 백색 발광 유기 EL소자에 유용한 폴리머계 인광 재료를 제공한다.



대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금착체 구조를 측쇄 또는 가교기의 일부로서 갖는 유기 폴리머 발광소자재료로서, 1개 이상의 리간드가 탄소-탄소 이중결합을 갖는 유기기를 치환기로 갖는 리간드인 중합성 금착체를 함유한 조성물을 라디칼 중합함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기 폴리머의 분자량이 1,000~1,000,000인 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금착체구조가 1개 이상의 리간드로서 유기 인화합물을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.

청구항 5

제1항에 있어서, 중합성 금착체의 1개 이상의 리간드가 유기 인화합물인 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 리간드로서 1개 이상의 유기 인화합물이 치환기로서 중합성 기능기를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.

청구항 7

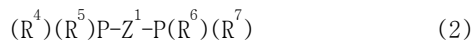
제4항에 있어서, 상기 유기 인화합물이 식(1)로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자재료:



$R^1 \sim R^3$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타낸다.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 유기 인화합물이 식(2)로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자재료:



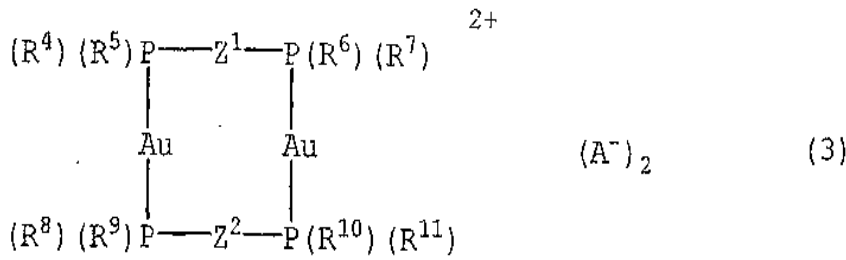
$R^4 \sim R^7$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타내고,

Z^1 은 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 알킬렌기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬렌기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타낸다.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 중합성 금착체는 식(3)으로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소

자재료:



R⁴~R⁷ 및 Z¹은 제8항과 동일한 의미이고, R⁸~R¹¹은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아틸기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아틸기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아틸옥시기를 나타내고,

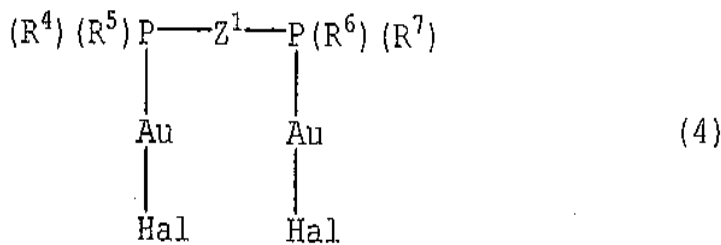
Z²은 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 알킬렌기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬렌기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~20의 아틸렌기를 나타내고,

A⁻는 1가 음이온을 나타내고,

단, R⁴~R¹¹, Z¹, 및 Z² 중 1개 이상은 중합성 기능을 갖는다.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 중합성 금속체는 식(4)로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자 재료:



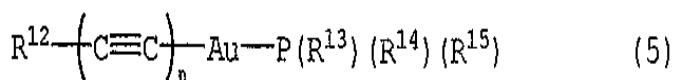
R⁴~R⁷ 및 Z¹은 제8항과 동일한 의미이고, Hal은 할로젠 원자를 나타내고, 단, R⁴~R⁷ 및 Z¹ 중 1개 이상은 중합성 기능을 갖는다.

청구항 11

제1항, 제2항 또는 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속체 구조는 1개 이상의 알킬닐 리간드를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자 재료.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 중합성 금속체는 식(5)로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자 재료:



R^{12} 는 수소원자, 시아노기, 탄소수 3~20의 실일기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기, 탄소수 1~15의 아실기, 카르복실기, 또는 탄소수 2~15의 알콕시카르보닐기를 나타내고,

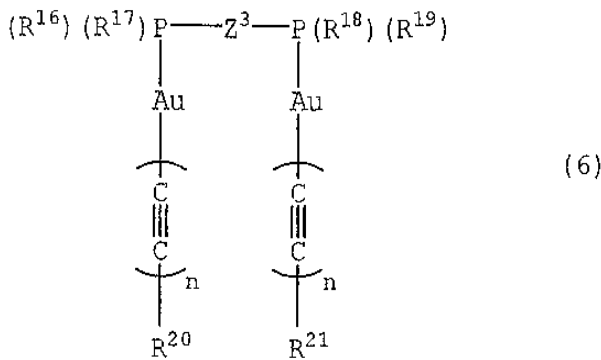
R^{13} ~ R^{15} 은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타내고,

n 은 1~5의 정수를 나타내고,

단, R^{12} ~ R^{15} 중 1개 이상은 중합성 기능을 갖는다.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 중합성 금속체는 식(6)으로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자재료:



R^{16} ~ R^{19} 은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타내고,

R^{20} ~ R^{21} 은 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 탄소수 3~20의 실일기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기, 탄소수 1~15의 아실기, 카르복실기, 또는 탄소수 2~15의 알콕시카르보닐기를 나타내고, R^{20} 및 R^{21} 는 가교기를 통해 서로 결합해도 좋고,

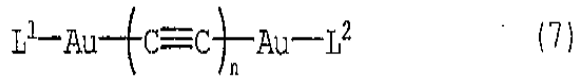
Z^3 은 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 알킬렌기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬렌기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타내고,

n 은 1~5의 정수를 나타내고,

단, R^{16} ~ R^{21} 및 Z^3 중 1개 이상은 중합성 기능을 갖는다.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 중합성 금속체가 식(7)로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자 재료:



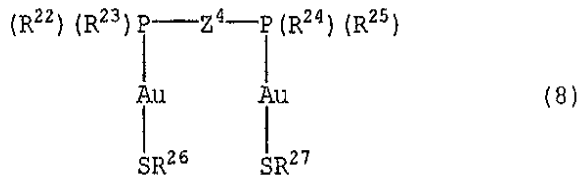
L¹ 및 L²는 각각 한자리 또는 두자리 리간드를 나타내고, L¹ 및 L²중 1개 이상은 제7항 또는 8항에 기재된 유기 인화합물이고, n은 1~5의 정수를 나타낸다.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 중합성 금착체가 1개 이상의 티올라토 리간드를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자 재료.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 중합성 금착체가 식(8)로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자 재료:



R²²~R²⁵은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타내고,

R²⁶~R²⁷은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기를 나타내고, R²⁶, R²⁷는 가교기를 통해서 결합해도 좋고,

Z⁴는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 알킬렌기, 치환기를 가져도 좋은 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬렌기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타내고,

단, R²²~R²⁷ 및 Z⁴ 중 1개 이상은 중합성 기능을 갖는다.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

한 쌍의 전극층 사이에 제1항, 제2항 또는 제4항 중 어느 한 항에 기재된 유기 폴리머 발광 소자 재료를 포함하는 1층 이상을 삽입하는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자.

청구항 20

한 쌍의 전극층 사이에, 제1항, 제2항 또는 제4항 중 어느 한 항에 기재된 유기 폴리머 발광 소자재료의 1층 이

상을 각각 포함하는 1층 이상을 삽입하는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 탄소-탄소 이중결합을 갖는 유기기가, 비닐기, 알릴기, 알케닐기, 알케노일옥시기, (메타)아크릴로일옥시알킬카르바메이트기, 스티릴기 및 그 유도체, 비닐아미드기 및 그 유도체 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전기에너지에 의해 발광하고, 평면표시 패널 및 평면표시 패널에 사용된 백라이트 또는 조명광원, 전자사진, 광디바이스 광원, 표시판 등에 이용가능한 유기 발광소자(OLED)에 사용되는 폴리머계 유기 발광소자 재료에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 1987년에 Kodak의 C.W.Tang et al.에 의해 고휘도의 발광을 나타내는 유기발광소자의 발명(Appl.Phys.Lett., 51권, 913쪽(1987)참조)이래로, 그 재료의 개발 및 소자 구조의 개선이 급속히 추진되고, 최근에 카오디오, 휴대전화용 표시장치에 실제로 사용되고 있다. 유기EL(electroluminescence)의 용도를 더 확장시키기 위해, 발광효율 또는 내구성을 향상시키기 위한 재료를 개발하거나 전색 표시장치를 개발하기 위한 연구가 활발히 행해지고 있다.

[0003] 발광효율에 대해, 여기 일중항상태와 여기 삼중항상태 사이에서의 전기적 여기에서 여기자의 생성비가 1:3이기 때문에, 여기 일중항상태에서 발광하는 형광재료를 발광재료로서 사용한 유기EL의 발광에 있어서 내부 양자 효율은 25%의 상한을 갖는다(월간 디스플레이, 1998년 10월호별책 "유기EL 표시장치" 58쪽 참조). 한편 여기 삼중항상태에서 발광하는 인광재료를 발광재료로 사용하는 경우, 생성된 여기 일중항상태 및 여기 삼중항상태 둘다 발광에 기여하므로, 내부 양자 효율의 상한은 100%이다.

[0004] 많은 인광재료는 중금속 원자를 함유하는 화합물이다. Y.Ma et al.은 금을 중심금속으로한 배위화합물을 발광재료로 사용하는 유기EL 소자가 기재되어 있다(Adv. Mater., 11권, 852쪽(1999)참조). 이후, V.W.-W.Yam et al.도 금착체의 양호한 인광 발광특성에 주목하고, 유기EL 소자의 발광재료로서 사용되고 있다(Chem. Commun., 53쪽(2000)참조).

[0005] 유기EL 표시장치의 제조에서, 종래부터 진공 증착법이 사용되고 있다. 그러나, 상기 방법은 진공설비를 필요로 하고, 대면적의 표시장치에 균일한 두께를 갖는 유기 박막을 형성하는 것이 곤란하다는 문제가 있다. 한편, 막을 형성하는 도포기술로서 개발된 잉크젯법 및 인쇄법은 대기압하에서 막을 형성할 수 있고, 더욱이 소자의 대면적 형성 또는 대량 생산에서 우수한 성능을 갖는다. 이들 막형성 방법에 있어서, 상분리나 분리를 일으키는 가능성을 갖는 저분자량 화합물을 사용할 수 없으므로, 결정화되지 않은 폴리머 발광 재료를 사용하는 것이 필요하다.

[0006] 그러나, 금착체를 함유한 폴리머로서 공지된 대부분의 화합물은 폴리머 주쇄에 금이 함유된 구조를 갖고 있다(Chem. Commun., 1055쪽(1998)참조). 상기 구조는 폴리머에서의 금농도를 거의 제어할 수 없으므로, 발광부위 및 전자수송부위 등을 갖는 다기능 폴리머를 거의 얻을 수 없고, 또는 금과 유기기 사이에 결합의 분리에 의해 분자가 분해되는 등의 결점을 갖는다. 따라서, 유기EL 소자의 발광재료로서는 폴리머 주쇄가 유기기만으로 이루어진 화합물이 필요하다.

[0007] 발광색에 대해, 최근에 유기EL 소자를 이용한 전색 표시장치나 백색광원의 개발연구가 활발히 행해지고 있고, 이러한 환경 하에 발광효율이 높은 인광재료 중에서, 파장이 짧은 청색의 발광색을 포함하는 다색발광재료를 개발하는 것이 과제이다.

[0008] 상기와 같이, 발광효율이 높은 대면적의 색상/백색 유기EL 소자를 제조하기 위해, 발광색 제어를 용이하게 하고, 인광발광부위를 함유한 폴리머 재료의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

[0009] 본 발명의 목적은 높은 발광 효율로 대면적화가 가능하고 대량생산이 가능한 다색 또는 백색 유기 발광 EL 소자

에 유용한 폴리머계 인광재료를 제공하는 것이다.

- [0010] 본 발명자들은 금속체 구조를 갖는 인광성 배위화합물(인광성 금속체)인 폴리머 재료를 사용함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 즉, 본 발명은 하기의 유기 폴리머 발광 소자 재료 및 상기 유기 폴리머 발광 소자 재료를 사용한 유기 폴리머 발광소자에 관한 것이다.
- [0012] 1. 측쇄 또는 가교기의 일부로서 금속체 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.
- [0013] 2. 제1항에 있어서, 유기 폴리머의 분자량이 1,000~1,000,000인 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.
- [0014] 3. 제1항 또는 제2항에 있어서, 1개 이상의 리간드가 치환기로 중합성 기능을 갖는 중합성 금속체를 함유한 조성물을 중합함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.
- [0015] 4. 제1항에 있어서, 상기 금속체구조가 1개 이상의 리간드로서 유기 인화합물을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.
- [0016] 5. 제3항에 있어서, 중합성 금속체의 1개 이상의 리간드가 유기 인화합물인 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.
- [0017] 6. 제5항에 있어서, 상기 리간드로서 1개 이상의 유기 인화합물이 치환기로서 중합성 기능을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자재료.
- [0018] 7. 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 인화합물이 식(1)로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자재료:



[0020] $R^1 \sim R^3$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타낸다.

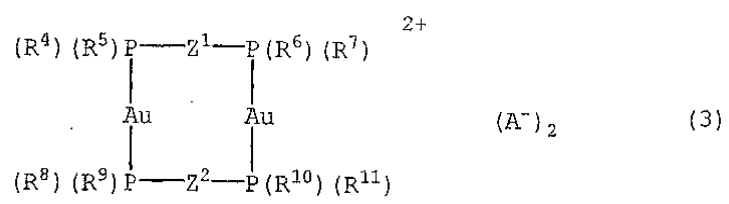
[0021] 8. 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 인화합물이 식(2)로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자재료:



[0023] $R^4 \sim R^7$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타내고,

[0024] Z^1 은 2개의 인원자를 가교하는 유기기, 예를 들면, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 알킬렌기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬렌기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타낸다.

[0025] 9. 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 금속체는 식(3)으로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자재료:



[0026]

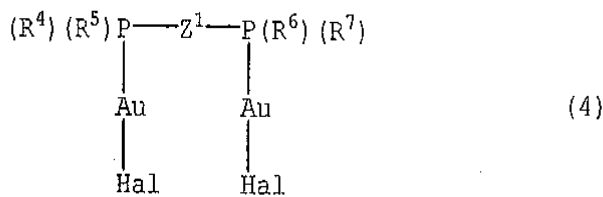
[0027] R^4 ~ R^7 및 Z^1 은 제8항과 동일한 의미이고, R^8 ~ R^{11} 은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타내고,

[0028] Z^2 은 2개의 인원자를 가교하는 유기기, 예를 들면, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 알킬렌기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬렌기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타내고,

[0029] A^- 는 1가 음이온을 나타내고,

[0030] 단, R^4 ~ R^{11} , Z^1 , 및 Z^2 중 1개 이상은 중합성 기능기를 갖는다.

[0031] 10. 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 금속체는 식(4)로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자재료:

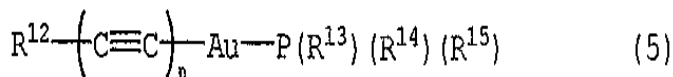


[0032]

[0033] R^4 ~ R^7 및 Z^1 은 제8항과 동일한 의미이고, Hal은 할로젠 원자를 나타내고, 단, R^4 ~ R^7 및 Z^1 중 1개 이상은 중합성 기능기를 갖는다.

[0034] 11. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속체 구조는 1개 이상의 알킬 리간드를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자재료.

[0035] 12. 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 금속체는 식(5)로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자재료:



[0036]

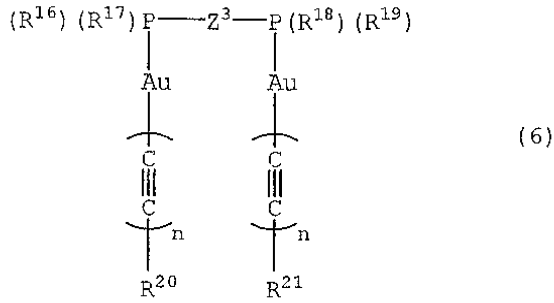
[0037] R^{12} 는 수소원자, 시아노기, 탄소수 3~20의 실일기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기, 탄소수 1~15의 아실기, 카르복실기, 또는 탄소수 2~15의 알콕시카르보닐기를 나타내고,

[0038] R^{13} ~ R^{15} 은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타내고,

[0039] n은 1~5의 정수를 나타내고,

[0040] 단, R^{12} ~ R^{15} 중 1개 이상은 중합성 기능기를 갖는다.

[0041] 13. 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 금속체는 식(6)으로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자재료:



[0042]

[0043] R^{16} ~ R^{19} 은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타내고,

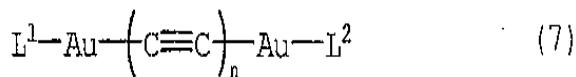
[0044] R^{20} ~ R^{21} 은 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 탄소수 3~20의 실일기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기, 탄소수 1~15의 아실기, 카르복실기, 또는 탄소수 2~15의 알콕시카르보닐기를 나타내고, R^{20} 및 R^{21} 는 가교기를 통해 서로 결합해도 좋고,

[0045] Z^3 은 2개의 인원자를 가교하는 유기기, 예를 들면, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 알킬렌기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬렌기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타내고,

[0046] n은 1~5의 정수를 나타내고,

[0047] 단, R^{16} ~ R^{21} 및 Z^3 중 1개 이상은 중합성 기능을 갖는다.

[0048] 14. 제3항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 금속체가 식(7)로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자 재료:

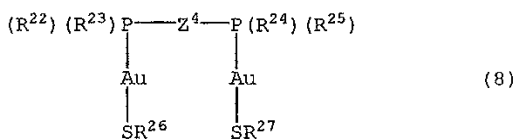


[0049]

[0050] L^1 및 L^2 는 각각 한자리 또는 두자리 리간드를 나타내고, L^1 및 L^2 중 1개 이상은 제7항 또는 8항에 기재된 유기 인화합물이고, n은 1~5의 정수를 나타낸다.

[0051] 15. 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 금속체가 1개 이상의 티올라토(thiolato) 리간드를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자 재료.

[0052] 16. 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 금속체가 식(8)로 나타낸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광소자 재료:



[0053]

[0054] R^{22} ~ R^{25} 은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가

저도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴옥시기를 나타내고,

[0055] R^{26} ~ R^{27} 은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기를 나타내고, R^{26} , R^{27} 는 가교기를 통해서 결합해도 좋고,

[0056] Z^4 는 2개의 인원자를 가교하는 유기기, 예를 들면, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 알킬렌기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬렌기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타내고,

[0057] 단, R^{22} ~ R^{27} 및 Z^4 중 1개 이상은 중합성 기능기를 갖는다.

[0058] 17. 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 기능기가 라디칼 중합성을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자 재료.

[0059] 18. 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 기능기가 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 유기기인 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자 재료.

[0060] 19. 한쌍의 전극층 사이에 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 유기 폴리머 발광 소자 재료를 포함하는 1층 이상을 삽입하는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자.

[0061] 20. 한 쌍의 전극층사이에, 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 유기 폴리머 발광 소자재료의 1종 이상을 각각 포함하는 1층 이상을 삽입하는 것을 특징으로 하는 유기 폴리머 발광 소자.

[0062] 본 발명은 하기에 구체적으로 설명한다.

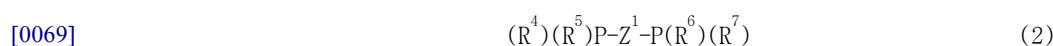
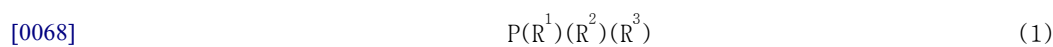
[0063] 본 발명의 유기 발광 소자에 사용하기 위한 유기 발광 소자 재료는 중심원소로서 금을 갖는 배위화합물, 즉, 촉쇄 또는 가교기부분에 금착체 구조를 갖는 폴리머이다. 본 발명의 폴리머 발광소자 재료는 단독으로 사용해도 좋고 또는 상기 재료 및 금착체를 함유하지 않는 재료의 복합재료로서 사용해도 좋다.

[0064] 본 발명에서, 금착체 구조를 갖는 폴리머 재료는 중합성 기능기를 치환기로서 갖는 중합성 금착체를 단독으로 중합하거나 중합성 금착체 이외의 화합물과 공중합하여 합성하는 것이 바람직하지만, 금에 배위 가능한 유기기를 갖는 폴리머에 나중에 금을 도입하여 얻어질 수도 있다.

[0065] 금착체 구조에 금의 원자가는 특히 제한되지 않지만, 금은 1가~4가가 바람직하고, 1가와 3가가 보다 바람직하다. 상기 금착체는 중심금속상에 전하를 갖는 이온성 착체이어도 좋다. 이 경우에는 전하를 중화하기 위한 짝이온이 존재한다.

[0066] 본 발명의 폴리머 재료의 합성에 사용된 중합성 금착체에서 중합성 기능기는 라디칼 중합성, 양이온 중합성, 부가 중합성 또는 축합 중합성이어도 좋지만, 라디칼 중합성 기능기가 바람직하다. 상기 중합성 기능기는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기가 바람직하고 그 예는 비닐기 및 알킬기 등의 알케닐기, 아크릴로일옥시기 및 메타크릴로일옥시기등의 알케노일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸카르바메이트기, 스티릴기 또는 그 유도체 등의 (메타)아크릴로일옥시알킬카르바메이트기 또는 비닐아미드기 또는 그 유도체를 갖는 치환기를 포함한다. 이들 중합성 기능기 중에서, 중합성의 관점에서, 스티릴기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기 및 (메타)아크릴로일옥시알킬카르바메이트기가 바람직하다.

[0067] 본 발명에 사용하기 위한 금착체 구조 및 중합성 금착체는 리간드로서 하기식(1) 또는 (2)로 나타낸 1종 이상의 유기 인화합물을 함유하는 것이 바람직하다:



[0070] R^1 ~ R^7 은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수

1~15의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 알콕시기를 나타내준다.

- [0071] 탄소수 1~15의 알킬기의 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아릴기 및 헥실기를 포함한다. 알킬기의 치환기의 예는 페닐기, 톨릴기 및 스티릴기 등의 아릴기, 메톡시기 및 에톡시기 등의 탄소수 1~8의 알콕시기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 니트로기 및 아미노기를 포함한다.
- [0072] 환상구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬기의 예는 시클로알킬기, 알킬기로 치환된 시클로알킬기, 시클로알킬기로 치환된 시클로알킬기 및 시클로알킬기로 치환된 알킬기를 포함한다. 여기에 사용된 "시클로알킬기"는 단환식 뿐만 아니라 이환 또는 삼환 등의 다환식을 칭한다. 다환식은 스피로환식, 가교환식을 포함한다. 환상 구조를 갖는 알킬기의 구체예는 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 퍼하이드로나프틸기, 퍼하이드로안트라세닐기, 탄소수 1~4의 알킬기로 치환된 시클로헥실기 및 바이시클로헥실기를 포함한다. 이들기의 치환기의 예는 페닐기, 톨릴기 및 스티릴기 등의 아릴기, 메톡시 및 에톡시기 등의 탄소수 1~8의 알콕시기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 니트로기 및 아미노기를 포함한다.
- [0073] 탄소수 2~15의 알케닐기의 예는 비닐기, 아릴기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기 및 옥테닐기를 포함한다. 상기 알케닐기의 치환기의 예는 페닐기, 톨릴기 및 스티릴기 등의 아릴기, 메톡시 및 에톡시기 등의 탄소수 1~8의 알콕시기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 니트로기 및 아미노기를 포함한다.
- [0074] 탄소수 1~15의 알콕시기의 예는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기 및 t-부톡시기를 포함한다. 상기 알콕시기의 치환기의 예는 페닐기, 톨릴기 및 스티릴기 등의 아릴기, 메톡시 및 에톡시기 등의 탄소수 1~8의 알콕시기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 니트로기 및 아미노기를 포함한다.
- [0075] 탄소수 6~15의 아릴기의 예는 페닐기, 나프틸기 및 안트라세닐기를 포함한다. 아릴기의 치환기의 예는 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~8의 알킬기, 비닐기, 알릴기 및 이소프로페닐기 등의 탄소수 1~8의 알케닐기, 메톡시 및 에톡시기 등의 탄소수 1~8의 알콕시기, 페닐기, 톨릴기 및 스티릴기 등의 아릴기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 니트로기 및 아미노기를 포함한다.
- [0076] 탄소수 3~15의 헤테로아릴기는 단환, 이환 또는 삼환식의 질소원자, 산소원자 및 황원자로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로원자 1~4개를 함유하는 환상기이다. 그 예는 피리딜기, 피롤일기, 이미다졸릴기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 티에닐기, 벤조티에닐기 및 푸릴기를 포함한다. 헤테로아릴기의 치환기의 예는 메틸기 및 에틸기 등의 탄소수 1~8의 알킬기, 비닐기, 알릴기 및 이소프로페닐기 등의 탄소수 1~8의 알케닐기, 메톡시기 및 에톡시기 등의 탄소수 1~8의 알콕시기, 페닐기, 톨릴기 및 스티릴기 등의 아릴기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 니트로기 및 아미노기를 포함한다.
- [0077] 탄소수 6~15의 알콕시기의 예는 페닐옥시기, 나프틸옥시기 및 안트라세닐옥시기를 포함한다. 아릴옥시기의 치환기의 예는 메틸기 및 에틸기 등의 탄소수 1~8의 알킬기, 비닐기, 알릴기 및 이소프로페닐기 등의 탄소수 1~8의 알케닐기, 메톡시기 및 에톡시기 등의 탄소수 1~8의 알콕시기, 페닐기, 톨릴기 및 스티릴기 등의 아릴기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 니트로기 및 아미노기를 포함한다.
- [0078] 이들 중에서, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~12의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 4~10의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~10의 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 4~10의 아릴옥시기가 바람직하고, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~12의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기가 보다 바람직하다.
- [0079] Z¹은 2개의 인원자를 가교하는 유기기를 나타내고, 예를 들면, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 알킬렌기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬렌기 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타낸다.
- [0080] 탄소수 1~20의 알킬렌기의 예는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부닐렌기 및 헥실렌기를 포함한다. 알킬렌기의 치환기의 예는 페닐기, 톨릴기 및 스티릴기 등의 아릴기, 메톡시기 및 에톡시기 등의 탄소수 1~8의 알콕시기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 니트로기 및 아미노기를 포함한다.
- [0081] 환상 구조를 갖는 탄소수 3~15의 알킬렌기의 예는 시클로알킬렌기, 시클로알킬기로 치환된 시클로알킬렌기, 시클로알킬기로 치환된 알킬렌기, 시클로알킬렌-시클로알킬렌기 및 알킬렌-시클로알킬렌기를 포함한다. 여기에, "시클로-알킬렌기"는 단환기 뿐만 아니라 이환 또는 삼환기를 의미한다. 그 예는 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 퍼하이드로나프탈렌 및 퍼하이드로안트라세닐렌, 탄소수 1~4의 알킬기로 치환된 시클로헥실렌, 바이시클로헥실-디닐 및 메틸렌-시클로헥실렌을 포함한다. 이들 치환기의 예는 페닐기, 톨릴기 및 스티릴기 등의 아릴기, 메톡

시기 및 에톡시기 등의 탄소수 1~8의 알콕시기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 니트로기 및 아미노기를 포함한다.

[0082] 탄소수 6~20의 아릴렌기의 예는 *o*-페닐렌기, 나프틸렌기, 바이나프틸렌기 및 페로세닐렌기를 포함한다. 상기 아릴렌기의 치환기의 예는 메틸기 및 에틸기 등의 탄소수 1~8의 알킬기, 비닐기, 알릴기 및 이소프로페닐기 등의 탄소수 1~8의 알케닐기, 메톡시기 및 에톡시기 등의 탄소수 1~8의 알콕시기, 페닐기, 톨릴기 및 스틸기 등의 아릴기, 할로젠 원자, 하이드록시기, 니트로기 및 아미노기를 포함한다.

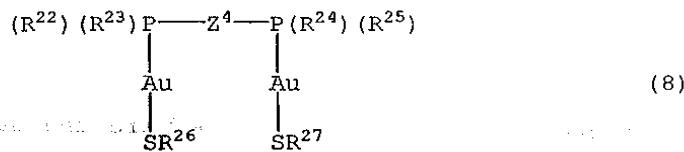
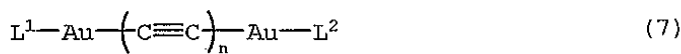
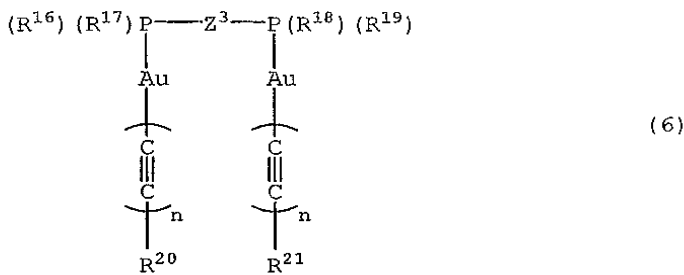
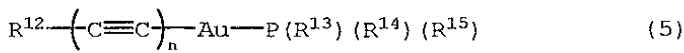
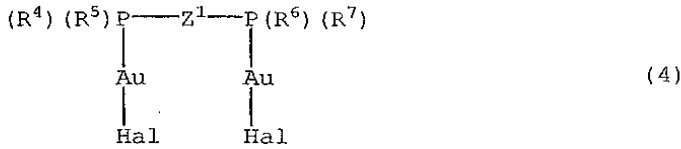
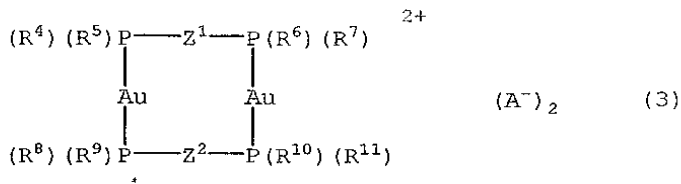
[0083] Z^1 은 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~4의 알킬렌기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~20의 아릴렌기 또는 치환기를 가져도 좋은 메틸렌기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 치환기를 가져도 좋은 에틸렌기 또는 치환기를 가져도 좋은 *o*-페닐렌기이다.

[0084] 식(1)로 나타낸 유기 인화합물이 리간드로서 본 발명에서 중합성 금속체에 함유되는 경우, R^1 - R^3 중 어느 하나는 중합성 기능을 함유한 기이어도 좋다. 식(2)로 나타낸 유기 인화합물이 리간드로서 본 발명의 중합성 금속체에 함유되는 경우, R^4 - R^7 및 Z^1 중 어느 하나는 중합성 기능을 함유한 기이어도 좋다.

[0085] R^1 - R^7 중 어느 하나는 중합성 기능을 함유한 경우에, 상기 기는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기 이거나, 또는 중합성 기능을 함유한 치환기를 갖는 알킬기, 알콕시기, 아릴기 등이다. Z^1 이 중합성 기능을 함유한 경우, Z^1 은 중합성 기능을 함유한 치환기를 갖는 알킬렌기, 아릴렌기 등이다. 중합성 기능을 함유한 치환기의 바람직한 예는 비닐기 및 알릴기 등의 알케닐기, 비닐페닐기 등의 알케닐 치환 아릴기, 비닐벤질기 등의 알케닐 치환 아릴기 등의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기가 바람직하다.

[0086] 본 발명에서, 치환기로서 중합성 기능을 함유한 리간드를 갖는 중합성 금속 착체를 유기 발광 소자 재료용 폴리머를 제조하는 경우에 사용하는 것이 바람직하다. 여기에 사용된 "리간드"는 금에 배위 가능한 부분을 갖는 탄소수 1~40의 유기 화합물을 포함하는 기이고, 알킬기, 알킬닐기, 아릴기, 아릴닐기, 헤테로아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 카르복시레이트기 및 디티오카르바메이트기 등의 음이온성기, 알킬포스핀, 아릴포스핀, 알킬포스파이트, 아릴포스파이트, 피리딘, 니트릴 및 이소시아나이드 등의 중성기, 피리딜페닐기, 시프(Schiff) 염기, 디케노네이트 및 비피리딘 등의 음이온성 또는 중성 킬레이트 화합물을 나타낸다. 여기에 사용된 "음이온성" 및 "중성"은 금에 결합된 기의 형식 전하가 각각 -1 및 0인 것을 의미한다.

[0087] 중합성 금착체의 대표적인 구조는 하기식(3)~(8)의 구조이다:



[0088]

[0089] 이들 식에서 R⁴-R¹¹, R¹³-R¹⁹ 및 R²²-R²⁵는 상기 R¹-R³과 동일한 의미를 나타낸다.

[0090] R¹², R²⁰, 및 R²¹은 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 탄소수 3~20의 실일기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기, 탄소수 1~15의 아실기, 카르복실기, 또는 탄소수 2~15의 알콕시카르보닐기를 나타내고, R²⁰ 및 R²¹는 가교기를 통해 서로 결합해도 좋다.

[0091] 탄소수 3~20의 실일기의 예는 트리메틸실일기, 트리에틸실일기 및 트리페닐실일기를 포함한다.

[0092] 탄소수 1~15의 아실기의 예는 포르밀기 및 아세틸기를 포함한다.

[0093] 탄소수 2~15의 알콕시카르보닐기의 예는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 및 2-에틸헥실옥시카르보닐기를 포함한다.

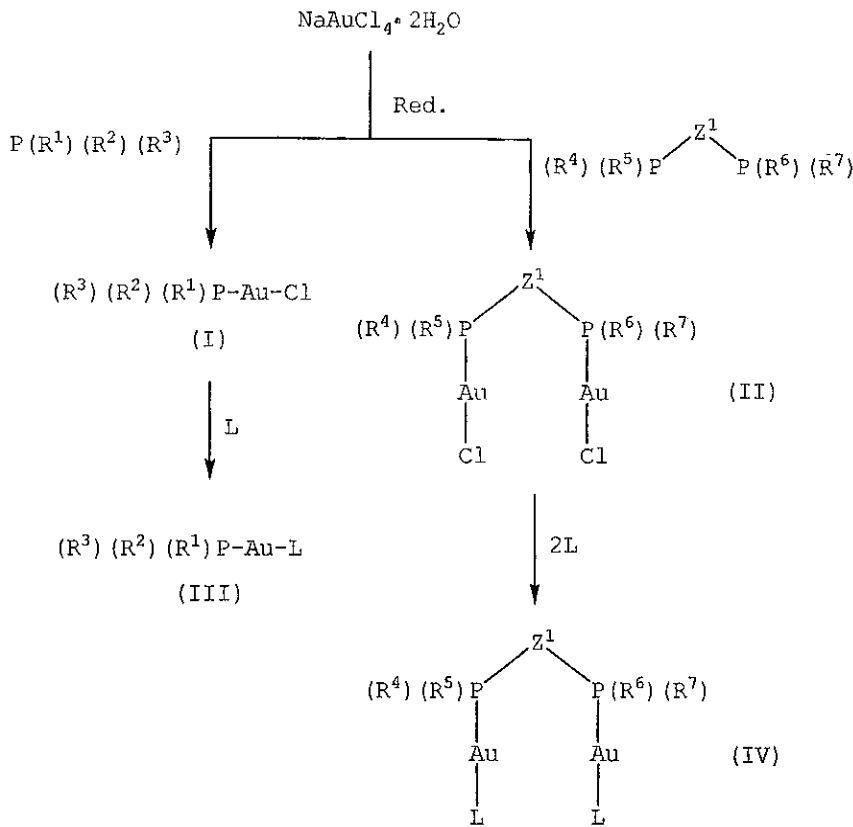
[0094] R¹², R²⁰, 및 R²¹로 나타낸, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기 및 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~15의 아실기의 예는 상기 R¹-R³과 동일하다.

[0095] 이들 중에서, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~10의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 4~10의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~10의 아실기, 카르복실기 및 탄소수 2~10의 알콕시카르보닐기가 바람직하고, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~6의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기 및 탄소수 2~10의 알콕시카

르보닐기가 보다 바람직하다.

- [0096] R^{20} 및 R^{21} 에 의해 나타낸 가교기의 예는 Z^1 과 동일하다. 이들 예 중에서, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬렌기 및 탄소수 6~20의 아릴렌기이고, 특히 바람직하게는 프로필렌기, 부틸렌기 및 나프틸렌기이다.
- [0097] R^{26} ~ R^{27} 은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가져도 좋은 탄소수1~15의 알킬기, 환상구조를 갖고 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 6~15의 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 탄소수 3~15의 헤테로아릴기를 나타내고, R^{26} , R^{27} 는 가교기를 통해 서로 결합해도 좋다.
- [0098] R^{26} ~ R^{27} 로 나타낸 기의 예는 R^1 ~ R^3 과 동일하다. R^{26} ~ R^{27} 로 나타낸 가교기의 예는 R^{20} ~ R^{21} 과 동일하다.
- [0099] Z^2 ~ Z^4 은 각각 독립적으로 Z^1 과 동일한 의미이다.
- [0100] 식(4)에서, Hal은 할로젠 원자를 나타내고, 바람직하게는 염소원자, 브롬원자 또는 요오드 원자이다.
- [0101] 식(5)~(7)에서, n은 인광의 발광색에서 크게 기여하는 변수이고, 1~5의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1~4의 정수이다.
- [0102] 식(7)에서, L^1 및 L^2 중 적어도 1개는 식(1) 또는 (2)로 나타낸 유기 인화합물이고, 바람직하게는 중합성 기능을 갖는 유기 인화합물인 한자리 또는 두자리 리간드이다. 유기 인화합물 이외에 리간드가 금과 함께 착체를 형성할 수 있다면 특히 제한되지 않고, 그 예는 유기 질소 함유 리간드(예를 들면, 아민 리간드, 피리딘 리간드, 니트릴 리간드, 페닐피리딘 리간드, 시프 염기), 알킬 리간드, 알킬닐 리간드, 카르보닐 리간드, 시아나이드 리간드, 이소시아나이드 리간드, 디케토네이트 리간드, 카르복시레이트 리간드 및 디티오카르바메이트 리간드를 포함한다.
- [0103] 리간드L은 유기 인화합물이 바람직하고, 보다 바람직하게는 트리알킬포스핀, 트리아릴포스핀, 트리알킬포스파이트 또는 트리아릴포스파이트이다.
- [0104] 식(3)에서, A⁻는 1가 음이온을 나타내고, 그 예는 할라이드 이온, 카르복시레이트 이온, 술포네이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온 및 퍼클로레이트 이온을 포함한다. 또한, 2가 이상의 음이온, 예를 들면, 카르보네이트 이온, 술페이트 이온, 및 포스페이트 이온은 금착체의 전하를 중화시키는 비로 존재해도 좋다.
- [0105] 식(3)~(8)로 나타낸 중합성 금착체는 그 구조에 1개 이상의 중합성 기능을 함유한다.
- [0106] R^4 ~ R^{26} 의 어느 한 기가 중합성 기능을 함유하는 경우, 상기 기는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 2~15의 알케닐기, 또는 중합성 기능을 함유하는 치환기를 갖는 기이다. Z^1 ~ Z^4 의 어느 한 기가 중합성 기능을 함유한 경우, 상기 기는 중합성 기능을 함유한 치환기를 갖는 기이다. 중합성 기능을 함유한 치환기의 바람직한 예는 비닐기, 알릴기, 비닐페닐기 및 비닐벤질기 등의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 기를 포함한다.
- [0107] 본 발명에 사용된 중합성 금착체는 중합성 기능을 갖는 리간드를 금에 배위시키거나 반응성 치환기를 갖는 리간드를 금에 배위시켜서, 얻어진 금착체를 중합성 기능을 갖는 화합물과 반응시켜서 합성될 수 있다. 이 경우에, 반응성 치환기의 예는 특히 제한되지 않지만, 할로겐화된 알킬기, 하이드록실기, 머캡토기, 아미노기 및 카르복실기를 포함한다. 반응성 치환기와 반응하는 중합성 기능을 갖는 화합물의 예는 제한되지 않지만 중합성 이소시아네이트, 중합성 알콜 및 중합성 알록사이드를 포함한다.
- [0108] 본 발명에 사용된 중합성 기능을 갖는 단핵 및 다핵 금착체는 하기 스킴1에 표시된 방법에 의해 각각 제조될 수 있다. 어느 금착체의 제조에 있어서도, 출발물질로서 소듐 클로로아우레이트 이수화물을 사용하여 금을 환원시킨다. 환원에 있어서, 환원제로 티오디글리콜 등을 사용하지만 단핵 금착체를 합성하는 경우에, 리간드로서 유기 인화합물이 환원제로 제공될 수 있다. 이후에, 생성된 중간체에 유기 인화합물을 작용시켜서 단핵 또는 다핵 염화금 착체(I) 또는 (II)가 얻어진다. 더욱이, 얻어진 금착체에서의 염소를 유기 인화합물, 아세틸라이드 및 티올라토중에서 선택된 리간드L로 치환한 결과, 착체(III) 또는 (IV)가 얻어진다.

[0109] 스킴1



[0110]

[0111] 본 발명의 중합성 착체가 라디칼 중합성을 갖는 경우, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 및 벤조일 퍼옥사이드 등의 열중합 개시제, 또는 벤조페논 등의 자외선 중합 개시제를 사용함으로써 용이하게 중합을 실시하여, 금착체 부분을 함유하는 폴리머를 제공할 수 있다.

[0112] 상기 폴리머는 중합성 금착체의 호모폴리머, 본 발명의 중합성 금착체의 2종 이상의 코폴리머, 또는 상기 중합성 금착체의 1종 이상과 본 발명의 중합성 금착체 이외에 중합성 화합물의 1종 이상의 코폴리머이어도 좋다. 상기 중합성 금착체 이외에 중합성 화합물의 예는 특히 제한되지 않지만, 비닐카르바졸 등의 정공 수송층 화합물, 중합성 기능기를 갖는 옥사디아졸 또는 트리아졸 유도체 등의 전자 수송층 화합물, (메타)아크릴산 알킬에스테르(예를 들면, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트), 스티렌 및 그 유도체 등의 캐리어 수송성을 갖지 않는 화합물을 포함한다.

[0113] 폴리머 중에서 금농도는 중합성 금착체의 1종 이상과 다른 중합성 화합물의 1종 이상의 코폴리머로서 폴리머를 생성함으로써 임의로 제어할 수 있다. 금농도는 제한되지 않고 목적에 따라 결정되어도 좋다. 발광재료로서 상기 폴리머를 사용하는 경우, 금의 함유량은 0.01~5질량%가 바람직하다. 상기 폴리머가 코폴리머일 경우, 중합성 금착체의 공중합비는 0.1~10몰%가 바람직하다.

[0114] 도1은 본 발명에 따른 유기 발광 소자 재료 구조의 일례를 나타내는 단면도이고, 투명한 기판에 설치된 애노드와 캐소드 사이에 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층이 순차적으로 형성된다. 본 발명의 유기 발광 소자의 구조는 도1에 나타난 구조로만 한정되지 않지만, 1)정공 수송층/발광층 또는 2)발광층/전자 수송층이 순차적으로 캐소드와 애노드 사이에 설치되거나, 또는 3)정공 수송 재료, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 함유한 층, 4)정공 수송 재료 및 발광 재료를 함유한 층, 5)발광 재료 및 전자 수송 재료를 함유한 층 및 6)발광층 단독 중 어느 한 층이 설치되어도 좋다. 더욱이, 발광층은 도1에 나타난 단일층으로만 제한되지 않고, 2층 이상으로 적층되어도 좋다.

[0115] 본 발명의 발광 소자재료로 유기 발광 소자의 발광층을 형성하는 경우에, 상기 폴리머 발광 재료를 도포하거나 본 발명의 중합성 금착체를 함유하는 중합성 조성물을 하층상에 도포한 후 중합해도 좋다. 도포의 경우, 발광 소자재료를 적절한 용제에 용해하고 도포한후, 용제를 건조시켜도 좋다.

- [0116] 본 발명의 유기 발광소자 재료의 발광층은 발광 재료로 본 발명의 폴리머 발광소자 재료를 함유하는 층이지만, 다른 발광 재료, 정공 수송 재료, 전자 수송 재료 등을 함유해도 좋다.
- [0117] 본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 발광층의 양측 또는 편측상에 정공 수송층 및 전자 수송층을 형성함으로써, 발광 효율 및/또는 내구성을 보다 개선시킬 수 있다.
- [0118] 정공 수송층을 구성하는 정공 수송 재료는 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, TPD(N,N'-디메틸-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민), α -NPD(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐), 트리페닐-아민 유도체(예를 들면, m-MTDATA(4,4',4''-트리스(3-메틸-페닐페닐아미노)트리페닐아민)), 폴리비닐카르바졸 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)등의 정공 수송 재료를 사용할 수 있다. 상기 정공 수송 재료를 단독으로 사용해도 좋고 또는 다른 정공 수송 재료와 혼합하거나 적층하여 사용해도 좋다. 정공 수송층의 두께는 정공 수송층의 전기 전도도에 따라 다양하여 정확하게 서술될 수는 없지만, 10nm~10 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10nm~1 μ m이다.
- [0119] 전자 전도층을 구성하는 전자 수송 재료는 특히 제한되지 않지만, 퀴놀린을 유도체 금속 착체(예를 들면, Alq₃(알루미늄 트리스 퀴놀린올레이트)), 옥사디아졸 유도체 및 트리아졸 유도체 등의 공지된 전자 수송 재료를 사용할 수 있다. 상기 전자 수송 재료를 단독으로 사용해도 좋고 또는 다른 전자 수송 재료와 혼합하거나 적층하여 사용해도 좋다. 전자 수송층의 두께는 전자 수송층의 전기 전도도에 따라 다양하여 정확하게 서술될 수는 없지만, 10nm~10 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10nm~1 μ m이다.
- [0120] 각 층에 사용된 이들 발광 재료, 본 발명의 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료를 각 층에 형성하기 위해 각각 단독으로 사용해도 좋고 다른 기능을 갖는 재료와 혼합하여 사용해도 좋다. 각 층은 바인더로 폴리머 재료를 사용하여 형성해도 좋다. 상기 목적을 위해 사용된 폴리머 재료는 특히 제한되지 않지만, 그 예는 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리술폰 및 폴리페닐렌 옥사이드를 포함한다.
- [0121] 각 층에 사용된 발광 재료, 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료의 막형성 방법은 특히 제한되지 않지만, 저항 가열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 도포법, 용액 도포법 등을 사용할 수 있다. 저분자 화합물의 경우에, 저항 가열 증착법 및 전자빔 증착법이 주로 사용되고 폴리머 재료의 경우에, 도포법이 주로 사용된다.
- [0122] 본 발명의 유기 발광 소자에 사용된 애노드 재료는 특히 제한되지 않지만, 전기 전도성 폴리머(예를 들면, ITO(인듐 산화주석), 산화주석, 산화아연, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린) 등의 공지된 투명한 전기 전도성 재료를 사용할 수 있다. 투명한 전기 전도성 재료로 형성된 전극의 표면 저항은 1~50 Ω /□(ohm/scquare)이 바람직하다. 상기 애노드 재료의 막형성의 방법은 특히 제한되지 않지만, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 화학 반응법, 도포법 등을 사용할 수 있다. 애노드의 두께는 50~300nm가 바람직하다.
- [0123] 애노드와 정공 수송층 또는 애노드에 인접하게 적층된 유기층 사이에 정공의 주입에 대한 주입장애를 완화하기 위한 목적으로, 버퍼층을 삽입해도 좋다. 상기 버퍼층을 구성하는 재료는 특히 제한되지 않지만, 구리 프탈로시아닌 등의 공지의 재료가 사용된다.
- [0124] 본 발명의 유기 발광 소자에 사용된 캐소드 재료는 특히 제한되지 않지만, 공지의 캐소드 재료, 예를 들면 Al, MgAg 합금, 알칼리 금속(예를 들면, Li, Cs), 알칼리성 토류금속(예를 들면, Ca, Ba) 및 Al 및 알칼리 금속(예를 들면, AlCa)의 합금을 사용할 수 있다. 상기 캐소드 재료의 막형성 방법은 특히 제한되지 않지만, 저항 가열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 이온 도금법 등을 사용할 수 있다. 캐소드의 두께는 10nm~1 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~500nm이다. 그러나, 캐소드로서 알칼리 금속 및 알칼리 토류금속 등의 활성이 높은 금속을 사용하는 경우, 캐소드의 두께는 0.1~100nm이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~50nm이다. 또한, 상기의 경우에, 공기에 대한 안정한 금속층은 캐소드 금속을 보호하기 위한 목적으로 캐소드상에 더 적층된다. 상기 목적으로 사용된 금속의 예는 Al, Ag, Au, Pt, Cu, Ni 및 Cr을 포함한다. 금속층의 두께는 10nm~1 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하고 50~500nm이다.
- [0125] 또한 캐소드 및 전자 수송층 또는 캐소드에 인접하게 적층된 유기층사이에, 전자 주입 효율을 향상시키기 위한 목적으로, 0.1~10nm의 두께의 절연층을 삽입해도 좋다. 상기 절연층은 특히 제한되지 않지만, 리튬 플루오라이드, 마그네슘 플루오라이드, 마그네슘 옥사이드 및 알루미늄을 사용할 수 있다.
- [0126] 더욱이, 정공이 발광층을 통과하는 것을 억제하고 발광층내에 전자와 정공을 효율적으로 재결합하는 것을 목적으로, 정공블록층을 발광층의 캐소드측에 인접하게 설치해도 좋다.
- [0127] 본 발명의 유기 폴리머 발광소자에 사용되는 기관으로서, 발광 재료의 발광과장에 대해 투명한 절연성 기관을

사용할 수 있다. 상기 투명한 절연성 기판은 특히 제한되지 않지만, 유리 및 PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리카보네이트 등의 투명한 플라스틱을 포함하는 다른 공지의 재료를 사용할 수 있다.

[0128] 본 발명의 유기 폴리머 발광 소자를 사용하여 공지의 방법에 의해 매트릭스 또는 시그먼트 방식에 의한 화소를 구성하거나 화소를 형성하지 않는 백라이트로 사용해도 좋다.

실시예

[0130] 본 발명은 각 실시예에 대해 하기에 더욱 상세하게 기재되지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다. 본 발명의 유기 폴리머 발광 소자 재료는 폴리머 재료이지만, 중합성 금속체를 함유한 중합성 조성물의 중합과 동일한 과정을 사용하기 때문에, 중합성 금속체의 합성예가 처음에 기재되고, 이어서 이들 화합물을 사용한 폴리머의 합성예가 기재된다.

[0131] 하기에의 분석에 사용된 장치를 이하에 나타낸다. 달리 나타내지 않으면, 시약은 시판 제품(특급)을 정제하지 않고 사용하였다.

[0132] 1)원소분석장치

[0133] Model CHNS-932, LECO Corporation에 의한 제품

[0134] 2)GPC측정(분자량 측정)

[0135] 칼럼:Shodex KF-G+KF804L+KF802+KF801

[0136] 용리액:테트라하이드로퓨란(THF)

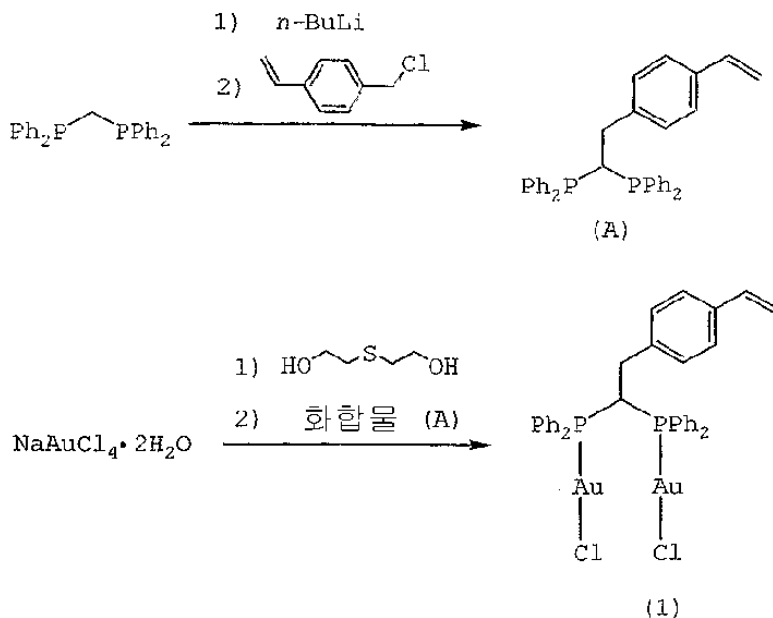
[0137] 온도:40℃

[0138] 검출기:RI(Shodex RI-71)

[0139] 3)ICP 원소 분석기

[0140] ICPS 8000, Shimadzu Corporation에 의한 제품

[0141] 실시예1:중합성 금속체(1)의 합성



[0142]

[0143] 티오디글리콜에 소듐 테트라클로로아우레이트(III)를 반응시킨 후, 중합성 기능기를 갖는 비스(디페닐포스피노)메탄에 반응시켜서 중합성 금속체(1)을 합성하였다. 보다 구체적으로는 비스(디페닐포스피노)-메탄 2.0g(5.2mmol)에 테트라하이드로퓨란(이하 "THF"로 칭함) 20ml을 첨가하고 얼음으로 냉각하면서, n-부틸 리튬의 1.6M 헥산 용액 3.5ml(5.6mmol)을 적하첨가하였다. 얼은 슬러리에 리튬 테트라클로로아우레이트의 10mg(0.05mmol)을 함유한 THF 용액을 첨가한 후, 4-비닐벤질 클로라이드 0.85g(5.6mmol)을 함유한 THF 용액 10ml를 적하첨가하고 3시간 동안 실온에서 교반하였다. 이후, 감압하에서 증류에 의해 용제를 제거하고 디클로

로메탄으로 상기 유기 재료를 추출한 후 감압하에서 건조하였다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(용리액:디클로로메탄)로 얻어진 고체를 정제하고 감압하에서 건조하여 무색고체로 화합물(A)의 1.2g(2.4mmol)을 얻었다.

[0144] 별도로, 소듐 테트라클로로아우레이트(III) 이수화물 0.40g(1.0mmol)를 함유한 물(5ml)-메탄올(7.5ml)용액을 얼음으로 냉각하여, 티오디글리콜 0.37g(3.0mmol)을 함유하는 메탄올 용액 5ml를 첨가하였다. 얻은 용액에, 화합물(A) 0.25g(0.50mmol)을 함유한 클로로포름(5ml)-메탄올(5ml)을 첨가하고 실온에서 2시간동안 교반하였다. 생성된 무색침전을 여과하여 수집하고, 메탄올로 세척하고 감압하에서 건조하였다. 얻어진 무색고체를 디클로로메탄-메탄올 혼합용액에서 재결정하여 무색고체인 목적 중합성 금착체(1) 0.25g(0.33mmol)을 얻었다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

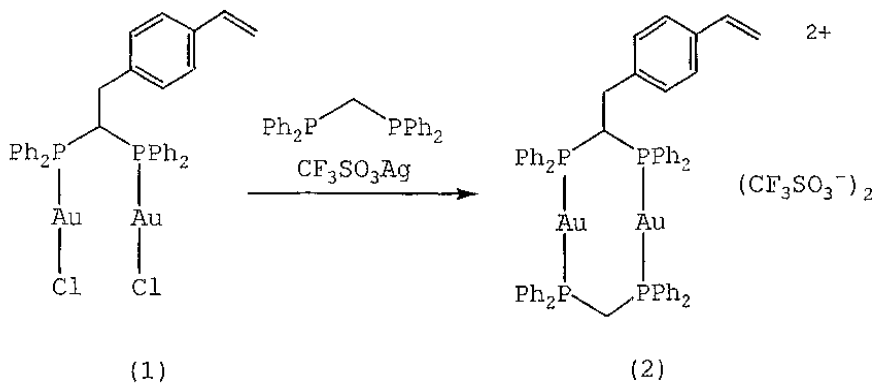
[0145] 원소분석:

[0146] 계산값(C₃₄H₃₀AuCl₂P₂) :C42.30, H3.13

[0147] 실측값 :C42.57, H3.10

[0148] 질량분석(FAB+):964(M⁺)

[0149] 실시예2: 중합성 금착체(2)의 합성



[0150]

[0151] 중합성 금착체(1)과 비스(디페닐포스피노)메탄에 반응시켜서 중합성 금착체(2)을 합성하였다. 보다 구체적으로는 디클로로메탄 10ml에 금착체(1) 150mg(0.20mmol)을 용해하여 비스(디페닐포스피노)메탄 77mg(0.20mmol) 및 실버 트리플루오로메탄술포네이트 100mg(0.39mmol)을 첨가하여 2시간동안 실온에서 교반하였다. 감압하에서 증류에 의해 용제를 제거한 후, 디클로로메탄으로 얻은 반응 혼합물을 추출한 후 감압하에서 건조하였다. 소량의 디클로로메탄에 잔류물을 용해하고 메탄올을 더 첨가한 후, 농축하고 얻어진 결정을 여과에 의해 수집하고 건조하여 목적 중합성 금착체(2) 118mg(0.096mmol)을 얻었다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

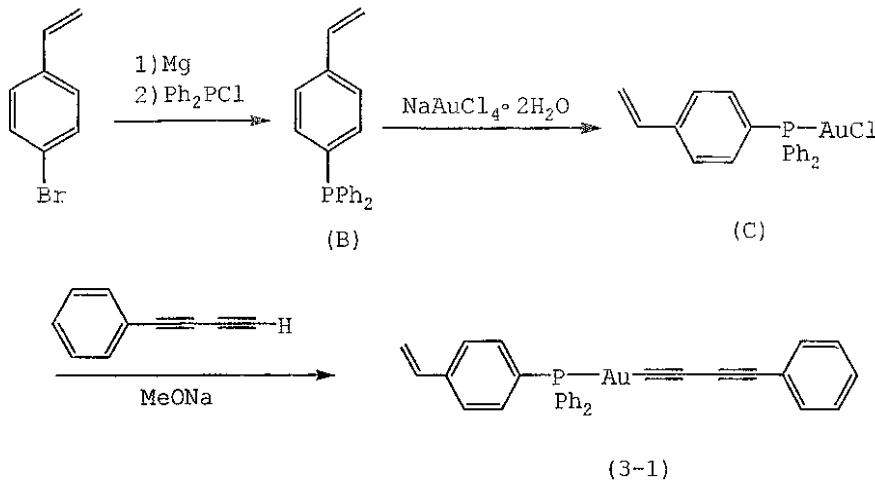
[0152] 원소분석:

[0153] 계산값(C₆₁H₅₂Au₂F₆O₆P₄S₂):C46.46, H3.32

[0154] 실측값 :C46.83, H3.59

[0155] 질량분석(FAB+):639(M⁺)

[0156] 실시예3: 중합성 금착체(3-1)의 합성



[0157]

[0158] 소듐 테트라클로로아우레이트(III)과 중합성 기능을 갖는 트리페닐포스핀 사이에 반응에 의해 얻은 금착체에 공지의 방법(P. Cadiot, W. Chodkiewicz, Chemistry of Acetylenes, H. G. Viehe, ed., Marcel Dekker, New York(1969) 참조)에 의해 합성된 페닐부타디인을 반응시켜서 중합성 금착체(3-1)을 합성하였다. 보다 구체적으로, 마그네슘 341mg(14mmol)에 건조된 THF 20ml를 첨가하여 4-브로모스티렌 2.70g(15mmol)을 함유한 THF용액 10ml를 적하첨가하여 그리나르드(Grignard)시약을 제조하였다. 얻은 용액에, 클로로디페닐포스핀 2.50g(11mmol)을 함유한 THF용액 10ml를 적하첨가하여 1.5시간동안 실온에서 교반하였다. 감압하에서 증류하여 용제를 제거한 후, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 잔류물을 정제하고 헥산용액에서 재결정하여 (4-비닐페닐)디페닐포스핀 화합물(B) 2.30g(8.3mmol)을 얻었다.

[0159] 이후, 아세톤 2.5ml 및 에탄올 2.5ml를 함유한 혼합용제에 소듐 테트라클로로아우레이트(III) 이수화물 250mg(0.63mmol)을 용해하여, 화합물(B) 360mg(1.25mmol)을 함유한 클로로포름 용액 5ml를 첨가하여 실온에서 15분동안 교반하였다. 유리필터를 통해 여과하여 생성된 침전을 분리하고 얻어진 용액을 -20℃로 냉각하여 금착체(C) 254mg(0.49mmol)을 얻었다.

[0160] 이때, 메탄올 5ml에 금착체(C)의 100mg(0.19mmol)을 현탁하고, 페닐부타디인 30mg(0.24mmol) 및 소듐 메톡사이드 15mg(0.28mmol)을 첨가하여 16시간동안 실온에서 교반하였다. 감압하에서 증류에 의해 용제를 제거한 후, 소량의 디에틸 에테르를 첨가하고 유리필터를 통해 얻은 용액을 통과시켰다. 얻어진 용액에서 감압하에서 증류에 의해 상기 용제를 다시 제거하고 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 잔류물을 정제하고 감압하에서 건조하여 목적 중합성 금착체(3-1) 79mg(0.13mmol)을 얻었다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

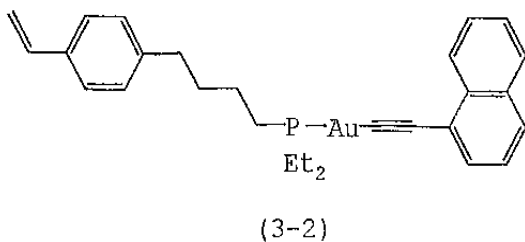
[0161] 원소분석:

[0162] 계산값(C₃₀H₂₂AuP로서) : C59.03, H3.63

[0163] 실측값 : C58.88, H3.59

[0164] 질량분석(FAB⁺): 610(M⁺)

[0165] 실시예4: 중합성 금착체(3-2)의 합성



[0166]

[0167] 4-브로모스티렌 대신에 4-(4-브로모부틸)스티렌, 클로로디페닐포스핀 대신에 클로로디에틸포스핀 및 페닐부타디엔 대신에 1-에티닐나프탈렌을 사용한 것을 제외하고 중합성 금착체(3-1)의 합성과 동일한 방법으로 중합성 금착체(3-2)를 합성하였다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

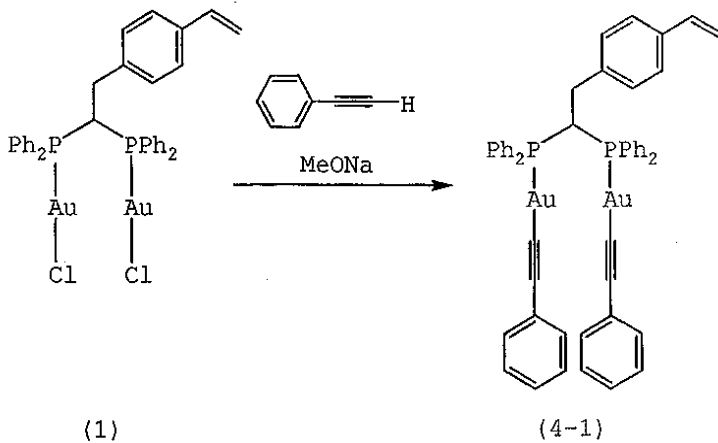
[0168] 원소분석:

[0169] 계산값(C₂₈H₃₂AuP로서) :C56.38, H5.41

[0170] 실측값 :C55.91, H5.76

[0171] 질량분석(FAB⁺):596(M⁺)

[0172] 실시예5:중합성 금착체(4-1)의 합성



[0173]

[0174] 중합성 금착체(1)과 페닐 아세틸렌의 반응에 의해 중합성 금착체(4-1)을 합성하였다. 보다 구체적으로, 메탄올 5ml에 중합성 금착체(1)의 103mg(0.11mmol)을 현탁하고, 페닐아세틸렌 25mg(0.24mmol) 및 소듐 메톡사이드 15mg(0.28mmol)을 첨가하여 24시간동안 실온에서 교반하였다. 감압하에서 증류에 의해 용제를 제거한 후, 소량의 디에틸 에테르를 첨가하고 유리필터를 통해 얻은 용액을 통과시켰다. 감압하에서 증류에 의해 얻어진 용액에서 상기 용제를 다시 제거하고 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 잔류물을 정제하고 감압하에서 건조하여 목적 중합성 금착체(4-1) 60mg(0.055mmol)을 얻었다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

[0175] 원소분석:

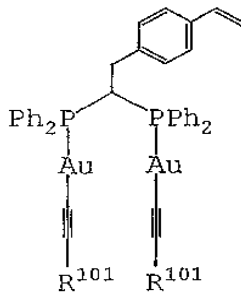
[0176] 계산값(C₅₀H₄₀Au₂P₂로서) :C54.76, H3.68

[0177] 실측값 :C55.02, H3.55

[0178] 질량분석(FAB⁺):1096(M⁺)

[0179] 실시예6~9: 중합성 금착체(4-2)~(4-5)의 합성

[0180] 페닐아세틸렌 대신에 알킨 $H-(\equiv)_n-R^{101}$ 을 사용한 것을 제외하고 중합성 금착체(4-1)의 합성과 동일한 방법에 의해 중합성 금착체(4-2)~(4-5)를 합성하였다.



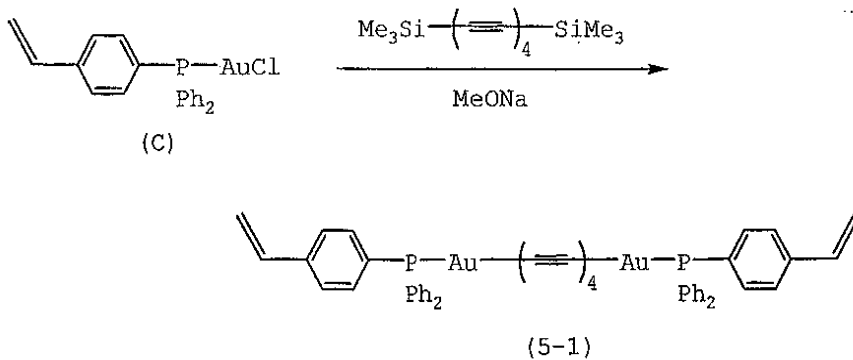
[0181]

[0182] 표1

실시예	화합물	R ¹⁰¹	n	원소분석값 (%)		질량 분석값
				C _{obs} (C _{calcd})	H _{obs} (H _{calcd})	
6	(4-2)	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	1	59.62 (59.83)	3.87 (3.55)	1248 (M ⁺)
7	(4-3)	C ₆ H ₄ -OMe	2	55.83 (55.61)	3.68 (3.19)	1204 (M ⁺)
8	(4-4)	COOMe	1	47.56 (47.49)	3.42 (3.07)	1060 (M ⁺)
9	(4-5)	t-Bu	2	54.36 (54.58)	4.38 (4.75)	1104 (M ⁺)

[0183]

[0184] 실시예10: 중합성 금착체(5-1)의 합성



[0185]

[0186] 중합성 기능을 갖는 금착체(C)와 공지된 방법(P. Cadot, W. Chodkiewicz, Chemistry of Acetylenes, H. G. Viehe, ed., Marcel Dekker, New York(1969) 참조)에 의해 합성된 비스(트리메틸실일)옥타테트라인을 반응시켜 중합성 금착체(5-1)을 합성하였다. 보다 구체적으로, 메탄올 10ml에 금착체(C)의 98mg(0.19mmol)을 현탁하고, 소듐 메톡사이드 14mg(0.26mmol)과 비스(트리메틸실일)옥타테트라인 24mg(0.099mmol)을 첨가하여 8시간동안 실온에서 교반하였다. 유리필터를 통해 여과하여 정제된 갈색침전을 수집하고 메탄올로 세척하고 감압하에서 건조하여 목적 중합성 금착체(5-1) 49mg(0.046mmol)을 얻었다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

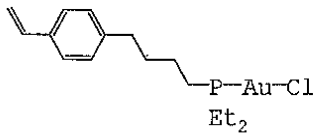
[0187] 원소분석:

[0188] 계산값(C₄₈H₃₄Au₂P₂로서) :C54.05, H3.21

[0189] 실측값 :C54.47, H3.03

[0190] 질량분석(FAB+):1066(M⁺)

[0191] 실시예11:중합성 금착체(5-2)의 합성



(D)



(5-2)

[0192]

[0193] 중합성 기능을 갖는 금착체(C) 대신에 실시예4에서 합성된 중합성 금착체(D) 및 비스(트리메틸실일)옥타테트라린 대신에 비스(트리메틸실일)부타디인을 사용하는 것을 제외하고 중합성 금착체(5-1)과 동일한 방법으로 중합성 금착체(5-2)를 합성하였다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

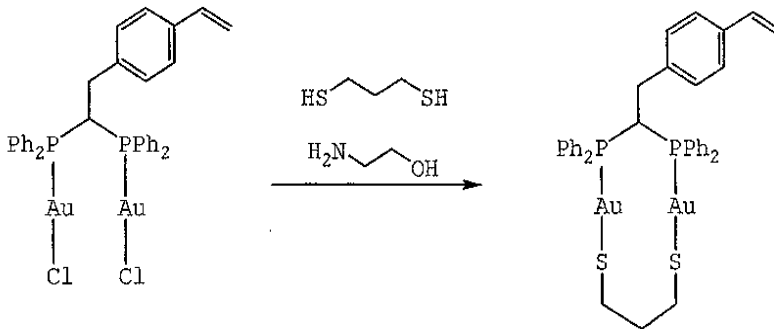
[0194] 원소분석:

[0195] 계산값(C₃₆H₅₀Au₂P₂로서) :C46.06, H5.37

[0196] 실측값 :C45.71, H5.80

[0197] 질량분석(FAB+):938(M⁺)

[0198] 실시예12:중합성 금착체(6-1)의 합성



(1)

(6-1)

[0199]

[0200] 중합성 금착체(1)과 1,3-프로판디티올의 반응에 의해 중합성 금착체(6-1)를 합성하였다. 보다 구체적으로, 디클로로메탄 10ml에 중합성 금착체(1) 131mg(0.14mmol)을 용해하여, 1,3-프로판디티올 15mg(0.14mmol)을 함유한 에탄올 용액 2ml 및 에탄올아민 17mg(0.28mmol)을 첨가하여 2시간동안 실온에서 교반하였다. 감압하에서 증류에 의해 용제를 제거한 후, 클로로포름-메탄을 혼합용제에서 얻어진 반응 혼합물을 재결정하여 담황색 고체의 목적 중합성 금착체(6-1) 75mg(0.075mmol)을 얻었다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

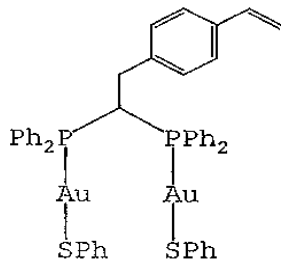
[0201] 원소분석:

[0202] 계산값(C₃₇H₃₆Au₂P₂S₂로서) :C44.41, H3.63

[0203] 실측값 :C44.25, H3.88

[0204] 질량분석(FAB+):1000(M⁺)

[0205] 실시예13: 중합성 금착체(6-2)의 합성



(6-2)

[0206]

[0207] 1,3-프로판디올 대신에 벤젠디올을 사용한 것을 제외하고 중합성 금착체(6-1)의 합성과 동일한 방법으로 중합성 금착체(6-2)를 합성하였다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

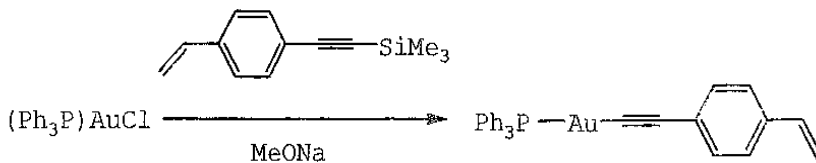
[0208] 원소분석:

[0209] 계산값(C₄₆H₄₀Au₂P₂S₂로서) :C49.65, H3.62

[0210] 실측값 :C49.23, H3.29

[0211] 질량분석(FAB+):1112(M⁺)

[0212] 실시예14: 중합성 금착체(7)의 합성



(7)

[0213]

[0214] 공지 방법(C.A.McAuliffe et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1730(1979) 참조)에 의해 합성된 클로로(트리페닐포스핀)금(I)과 공지 방법(A. Hirao et al., Macromolecules, 26, 6985 (1993) 참조)에 의해 합성된 4-(트리메틸실일에티닐)스티렌 사이의 반응에 의해 중합성 금착체(7)을 합성하였다. 보다 구체적으로, 메탄올 5ml에 클로로(트리페닐-포스핀)금(I) 100mg(0.20mmol)을 현탁하여, 4-(트리메틸실일에티닐)-스티렌 45mg(0.22mmol) 및 소듐 메톡사이드 15mg(0.28mmol)을 첨가하고 실온에서 24시간동안 교반했다. 감압하에서 증류에 의해 용제를 제거한 후, 소량의 디에틸 에테르를 첨가하고 유리필터를 통해 얻은 용액을 통과시켰다. 얻어진 용액에서 감압하에서 증류에 의해 다시 용제를 제거하고 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 잔류물을 정제하고 감압하에서 건조하여 목적 중합성 금착체(7) 72mg(0.12mmol)을 얻었다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

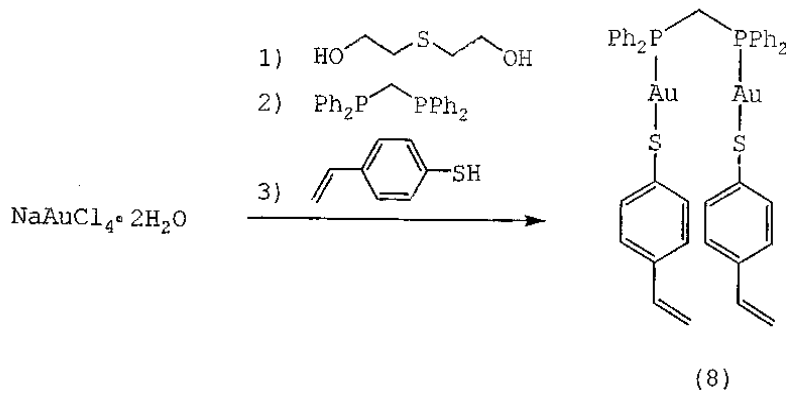
[0215] 원소분석:

[0216] 계산값(C₂₈H₂₂AuP로서) :C57.35, H3.78

[0217] 실측값 :C56.94, H3.45

[0218] 질량분석(FAB+):586(M⁺)

[0219] 실시예15: 중합성 금착체(8)의 합성



[0220]

[0221]

소듐 테트라클로로아우레이트(III)과 티오디글리콜 사이의 반응에 의해 얻어진 금착체와 공지의 방법(Y. Choji et al., *Macromolecules*, 32, 7732(1999)참조)에 의해 합성된 비닐벤젠티올을 반응하여 중합성 금착체 (8)을 합성하였다. 보다 구체적으로, 소듐 테트라클로로아우레이트(III) 이수화물 600mg(1.5mmol)을 함유한 물(5ml)-메탄올(7.5ml)용액을 얼음으로 냉각하여, 티오디글리콜 0.55g(4.5mmol)을 함유한 메탄올 용액 5ml을 첨가하였다. 상기 용액에, 비스(디페닐포스피노)메탄의 288mg(0.75mmol)을 함유한 클로로포름(5ml)-메탄올(5ml)용액을 첨가하고 실온에서 2시간 교반했다. 여과에 의해 생성된 무색 침전을 수집하고, 메탄올로 세척하고 감압하에서 건조했다. 디클로메탄 15ml에 얻어진 무색고체를 용해하여, 4-비닐벤젠티올 79mg(0.58mmol) 및 에탄올아민 35mg(0.58mmol)를 함유한 에탄올 용액 2ml를 첨가하고 2시간동안 실온에서 교반했다. 감압하에서 증류에 의해 용제를 제거한 후, 얻어진 반응 혼합물을 에탄올에서 용해한 후 여과하였다. 얻어진 여과액에서 감압하에서 증류에 의해 상기 용제를 다시 제거하고 클로로포름-메탄올 혼합액에서 상기 잔류물을 재결정화하여 목적 중합성 금착체(8) 175mg(0.17mmol)을 얻었다. CHN원소분석 및 질량분석에 의해 확인하였다.

[0222] 원소분석:

[0223] 계산값(C₄₁H₃₆Au₂P₂S₂로서) :C46.96, H3.46

[0224] 실측값 :C47.22, H3.44

[0225] 질량분석(FAB⁺):1048(M⁺)

[0226] 실시예16~30:중합성 금착체 N-비닐카르바졸 코폴리머의 합성

[0227]

N-비닐카르바졸과 중합성 금착체(1)~(8)을 공중합하여 각각 유기 발광 소자재료로서 유용한 발광기능과 정공 수송기능을 갖는 폴리머(9)~(23)을 합성하였다. 보다 구체적으로, N-비닐카르바졸 1.55g(8.0mmol), 중합성 금착체 0.080 mmol 및 AIBN 13mg(0.080mmol)을 탈수 톨루엔 40ml에 용해시키고 1시간동안 아르곤을 송풍하였다. 얻어진 용액의 온도를 80℃로 올려서 중합반응을 시작하고 8시간 동안 상기 용액을 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 반응액에 메탄올 250ml를 적하첨가하여 중합물을 침전시켰다. 여과에 의해 중합물을 회수한 후 클로로포름 25ml에 용해시켰다. 적하첨가하여 메탄올 250ml에 재침전시켜서 상기 반응액을 정제한 후 12시간동안 60℃에서 진공에서 건조하여 목적 코폴리머를 얻었다. 상기 회수율, 평균 분자량, 분자량 분포 및 금착체량이 표2에 표시된다.

[0228] 표2

실시예	중합성 금착체	폴리머	회수율 (%)	Mn	Mw	Mn/Mw	금착체 함유량 (mol%)
16	(1)	9	68	6300	14100	2.24	1.04
17	(2)	10	65	6900	18800	2.72	0.56
18	(3)-1	11	72	4500	9600	2.13	0.91
19	(3)-2	12	66	8500	20700	2.44	0.89
20	(4)-1	13	75	5900	14100	2.39	1.04
21	(4)-2	14	61	7000	16800	2.40	0.77
22	(4)-3	15	70	7500	15500	2.07	0.81
23	(4)-4	16	68	8100	17900	2.21	0.79
24	(4)-5	17	65	6500	18000	2.77	0.65
25	(5)-1	18	47	12100	31000	2.56	1.11
26	(5)-2	19	52	11600	40300	3.47	1.20
27	(6)-1	20	70	4100	14900	3.63	0.89
28	(6)-2	21	68	6500	14100	2.17	0.90
29	(7)	22	42	6500	16200	2.49	1.18
30	(8)	23	51	20400	48800	2.39	1.07

[0229]

[0230] Mn:수평균 분자량

[0231] Mw:중량평균 분자량

[0232] 실시예31~33:유기 폴리머 발광 소자의 제조 및 평가

[0233] 25mm 각의 유리 기판의 한면에 애노드극으로 작용하는 4mm폭의 2개의 ITO 전극이 스트라이프상으로 형성된 ITO (인듐 산화주석)부착기판(Nippo Electric Co.,Ltd.의 제품)을 사용하여 유기 폴리머 발광 소자를 제조하였다. 상기 ITO-부착기판의 ITO(애노드)상에, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)·폴리스티렌술폰산("BaytronP", 상품명, Bayer AG의 제품)을 회전수 3,500rpm과 도포시간 40초의 조건으로 스핀도포한 후 진공 건조기에서 감압하에서 60℃에서 2시간동안 건조하여 애노드 버퍼층을 형성하였다. 얻어진 애노드 버퍼층의 두께는 약50nm이었다. 이후에, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 형성하기 위한 도포액을 제조하였다. 즉, 표3에 표시된 발광 재료 21.0mg 및 전자 수송재료로서 2-(4-바이페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PED)(Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.의 제품) 9.0mg을 클로로포름(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.의 제품, 특급) 2,970mg에 용해하고 기공크기 0.2 μ m의 필터로 반응액을 여과하여 도포액을 제조하였다. 이와같이 제조된 도포액을 회전수 3,000rpm, 도포시간 30초의 조건으로 스핀도포에 의해 애노드 버퍼층상에 도포한 후 실온(25℃)에서 30분동안 건조하여 발광 재료 및 전자 수송재료를 함유한 층을 형성한다. 발광재료 및 전자 수송재료를 함유한 얻어진 층의 두께는 약100nm이었다. 이후, 발광재료 및 전자수송재료를 함유한 층을 형성한 기판을 증착장치내에 장치하고 칼슘 및 알루미늄을 1:10의 중량비로 함께 증착하여 스트라이프상에 배열된 폭3mm의 2개의 캐소드를 애노드의 연장방향에 대해 직교하도록 형성하였다. 얻어진 캐소드의 두께는 약50nm이었다. 마지막으로, 아르곤대기에서 애노드 및 캐소드에 납와이어(배선)를 각각 연결하였다. 이와같이, 4mm(길이)×3mm(폭)의 크기의 유기 폴리머 발광 소자 4개를 제조하였다. Advantest Corp. 의 제품인 직류전압/전류원 TR6143을 사용하여 상기 얻어진 유기 EL 소자에 전압을 인가하여 발광시키고, 그 발광의 휘도를 Topcon Corp.의 제품인 휘도계 BM-8을 이용하여 측정하였다. 그 결과, 발광색, 15V에서 초기휘도를 표3에 나타낸다.(각 값은 각 발광 재료를 사용한 소자 4개의 평균이다.)

[0234] 표3

실시예	폴리머	발광색	15 V에서 초기휘도 (cd/m ²)
31	11	청색	35
32	18	적색	20
33	20	녹색	65

[0235]

산업상 이용 가능성

[0236] 본 발명의 인광재료를 사용한 유기 폴리머 발광 소자에 의해, 청색에서 적색의 가시광이 고효율로 발광될 수 있을 뿐만 아니라 도포에 의해 대면적 소자의 제조를 용이하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0129] 도1은 본 발명에 의한 유기 폴리머 발광 소자의 단면도의 예이다.

도면

도면1

