



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월12일
 (11) 등록번호 10-1073283
 (24) 등록일자 2011년10월06일

(51) Int. Cl.
H05B 33/10 (2006.01) *C08G 61/00* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *C08G 85/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-7021855
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2004년06월04일
 심사청구일자 2009년04월28일
 (85) 번역문제출일자 2005년11월16일
 (65) 공개번호 10-2006-0023965
 (43) 공개일자 2006년03월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/008147
 (87) 국제공개번호 WO 2004/108800
 국제공개일자 2004년12월16일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2003-00160762 2003년06월05일 일본(JP)
 JP-P-2003-00160763 2003년06월05일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003155476 A*
 JP2002080433 A
 JP2001316338 A
 JP2000327639 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
막스텝 인코포레이티드
 미국 91773 캘리포니아 샌디마스 이스트 에로우
 하이웨이 140 소재 막스텝 인코포레이티드
히다치 가세교교 가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 신주구구 니시신주구 2초오메 1반
 1고
 (72) 발명자
츄다 요시히로
 일본국 이바라기켄 츄쿠바시 와다이 48 히다치 가
 세교교가부시끼가이샤 소고켄큐쇼 나이
모리시타 요시이
 일본국 이바라기켄 츄쿠바시 와다이 48 히다치 가
 세교교가부시끼가이샤 소고켄큐쇼 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 추장희

(54) 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법, 일렉트로루미네센스 재료 및 일렉트로루미네센스 소자

(57) 요약

본 발명은, Pd, P를 효과적으로 제거하는 것이 가능한 정제방법, 이것을 이용한 일렉트로루미네센스 재료 및 일렉트로루미네센스 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 불순물로서 Pd 및/또는 P를 함유하는 일렉트로루미네센스 재료를, 산화제로 처리한 후, 컬럼으로 처리하는 것에 의해, Pd 및/또는 P를 제거하는 것을 특징으로 하는 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

노무라 사토유키

일본국 이바라기켄 츠쿠바시 와다이 48 히다치 가
세교교가부시끼가이샤 소고켄큐쇼 나이

타이 세이지

일본국 도쿄도 신쥬구구 니시신쥬구 2쵸오메 1반
1고히다치가세교교 가부시끼가이샤 나이

호시 요우스케

일본국 이바라기켄 츠쿠바시 와다이 48 히다치 가
세교교가부시끼가이샤 소고켄큐쇼 나이

후뉴우 시게아키

일본국 이바라기켄 츠쿠바시 와다이 48 히다치 가
세교교가부시끼가이샤 소고켄큐쇼 나이

마룻코 마슈 엘 3세

미국 92336 캘리포니아 폰타나 스테이지코치 드라
이브 5512

모타메디 파샤드 제이

미국 91711 캘리포니아 클레아몬트 오하이오 드라
이브 2341

왕 리생

미국 91007 캘리포니아 아르카디아 #에이치 아르카
디아 애비뉴1136

특허청구의 범위

청구항 1

불순물로서 Pd 및 P 를 함유하는 일렉트로루미네센스 재료를, 산화제로 처리한 후, 컬럼으로 처리하는 것에 의해, Pd 및 P 를 제거하거나,

불순물로서 Pd를 함유하는 일렉트로루미네센스 재료를, 산화제로 처리한 후, 컬럼으로 처리하는 것에 의해, Pd 를 제거하거나,

불순물로서 P를 함유하는 일렉트로루미네센스 재료를, 산화제로 처리한 후, 컬럼으로 처리하는 것에 의해, P를 제거하는 것을 특징으로 하는 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 일렉트로루미네센스 재료가, Pd촉매를 이용해서 합성된 것인 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 일렉트로루미네센스 재료가, 폴리머 또는 올리고머인 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 일렉트로루미네센스 재료가, 공액 폴리머 또는 올리고머인 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법, 이것을 이용한 일렉트로루미네센스 재료 및 일렉트로루미네센스 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일렉트로루미네센스 소자는, 예컨대, 백열 램프, 가스 충전 램프의 대체로서, 대면적 솔리드 스테이트 광원용으로 주목되고 있다. 한편, 플랫패널 디스플레이(FPD) 분야에 있어서 액정 디스플레이를 치환할 수 있는 가장 유력한 자발광 디스플레이로서도 주목받고 있다. 특히, 소자재료가 유기재료에 의해 구성되어 있는 유기 일렉트로루미네센스(EL) 소자는, 저소비전력형의 풀컬러 FPD로서 제품화가 진행되고 있다. 그 중에서도, 유기재료가 고분자 재료에 의해 구성되어 있는 고분자형의 유기 EL소자는, 진공계에서의 성막이 필요한 저분자형의 유기 EL소자와 비교하여, 인쇄나 잉크젯 등의 간이성막이 가능하기 때문에, 금후의 대화면 유기 EL디스플레이에는, 불가결한 소자이다.

[0003] 지금까지, 고분자형 유기 EL소자에는, 공액 폴리머, 예컨대, 폴리(p-페닐렌-비닐렌)(예컨대, 국제공개 제 90/13148호 팜플렛 참조), 및 비-공액 폴리머(예컨대, I.Sokolik 등, J.Appl.Phys. 1993. 74, 3584 참조)의 어느 하나의 폴리머 재료가 사용되어 왔다. 그러나 소자로서의 발광수명이 낮아, 풀컬러 디스플레이를 구축하는데에, 장애로 되고 있었다.

[0004] 이들의 문제점을 해결할 목적으로, 최근, 여러가지 폴리플루오렌형 및 폴리(p-페닐렌)형의 공액 폴리머를 이용하는 고분자형 유기 EL소자가 제안되어 있지만, 이들도 안정성의 면에서는, 만족스러운 것은 견출되어 있지 않다. 그 원인으로서, 폴리머중에 포함되는 불순물, 그 중에서도 Pd 또는 P의 존재를 들 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0005] **발명의 개시**

[0006] 예컨대, 일렉트로루미네센스 재료로서 이용되는 재료의, Pd축매를 이용한 합성 반응에서는, 반응후, 일렉트로루미네센스 재료중에 Pd나, Pd축매에 배위자로서 이용되고 있는 P가 잔존한다. Pd나 P가 일렉트로루미네센스 재료중에 잔존하고 있으면, 발광 특성상의 문제로서, 발광개시전압의 상승, 발광효율의 저하, 안정성의 저하 등의 문제가 발생하기 쉽게 된다. 이들의 문제를 해결하기 위해서는, 일렉트로루미네센스 재료의 반응후의 정제가 필요하게 된다. 일반적인 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법으로서, 속슬레추출법이나 재침전법 등이 알려져 있다. 그러나, 이들의 방법에서는 Pd나 P를 제거하는 것은 곤란했다.

[0007] 본 발명은, 이러한 문제점을 해결하는 것으로서, Pd, P를 효과적으로 제거하는 것이 가능한 정제방법, 이것을 이용한 일렉트로루미네센스 재료 및 일렉트로루미네센스 소자를 제공하는 것이다.

[0008] 즉, 본 발명은, 불순물로서 Pd 및/또는 P를 함유하는 일렉트로루미네센스 재료를, 산화제로 처리한 후, 킬럼으로 처리하는 것에 의해, Pd 및/또는 P를 제거하는 것을 특징으로 하는 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법에 관한 것이다.

[0009] 또한 본 발명은, 상기 일렉트로루미네센스 재료가, Pd축매를 이용해서 합성된 것인 상기 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법에 관한 것이다.

[0010] 또한 본 발명은, 상기 일렉트로루미네센스 재료가, 폴리머 또는 올리고머인 상기 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법에 관한 것이다.

[0011] 또한 본 발명은, 상기 일렉트로루미네센스 재료가, 공액 폴리머 또는 올리고머인 상기 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법에 관한 것이다.

[0012] 또한 본 발명은, 상기 정제방법에 의해 정제된 일렉트로루미네센스 재료에 관한 것이다.

[0013] 또한 본 발명은, Pd 및 P농도가 각각 100ppm 이하인 상기 일렉트로루미네센스 재료에 관한 것이다.

[0014] 더욱이 본 발명은, 상기 일렉트로루미네센스 재료를 이용해서 얻어지는 일렉트로루미네센스 소자에 관한 것이다.

[0015] 본 발명의 개시는, 2003년 6월 5일에 출원된 일본국 특원 2003-160762호 및 일본국 특원 2003-160763호에 기재된 주제와 관련되어 있고, 그들의 개시 내용은 인용에 의해 여기에 원용된다.

[0016] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

[0017] 이하, 본 발명의 실시형태에 관해서 상세하게 설명한다.

[0018] 본 발명의 정제방법은, 불순물로서 Pd 및/또는 P를 함유하는 일렉트로루미네센스 재료를, 산화제로 처리한 후, 킬럼으로 처리하는 것에 의해, Pd 및/또는 P를 제거하는 것을 특징으로 한다. 산화제로 처리하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 본 발명에 있어서는, 일렉트로루미네센스 재료를 포함하는 용액과, 상기 용액과 혼화하지 않는 산화제 용액을 혼합하고, 일렉트로루미네센스 재료를 포함하는 용액을 산화제 용액으로 세정하는 방법이 바람직하게 이용된다.

[0019] 바람직한 실시태양으로서, 우선, Pd 및/또는 P를 불순물로서 함유하는 일렉트로루미네센스 재료를, 적당한 용제에 용해시켜서 일렉트로루미네센스 재료 용액을 얻는다. 용제로서는, 일렉트로루미네센스 재료를 용해하고, 산화제와 반응하지 않고, 물과 혼화되지 않는 것이면 어떠한 것이라도 사용할 수 있지만, 디클로로메탄, 클로로포름, 톨루엔, 크실렌, 또는 이들의 혼합용매 등이 바람직하다. 일렉트로루미네센스 재료의 용해 농도는, 용제 100중량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~10중량부, 보다 바람직하게는 0.1~5중량부의 범위로 설정된다. 용해 온도는, 10℃이 상 사용 용제의 비점 이하로 설정되는 것이 바람직하다. 얻어진 일렉트로루미네센스 재료 용액은, 필요에 따라서 여과하여, 불용분을 제거할 수 있다.

[0020] 이어서, 얻어진 일렉트로루미네센스 재료 용액을 산화제로 처리한다. 구체적으로는, 예컨대, 일렉트로루미네센스

스 재료 용액에 묶은 산화제 수용액을 가해서 수회, 수량, 공정수나, 정제후의 Pd농도를 감안하여, 바람직하게는 1~5회 세정한다. 세정은, 용액의 일반적인 세정방법에 의하면 좋고, 예컨대 분액깔때기가 이용된다. 산화제 수용액의 산화제 농도는, 바람직하게는 0.01~20중량%, 보다 바람직하게는 0.1~10중량%의 범위로 설정된다. 또한, 산화제 수용액은, 일렉트로루미네센스 재료 용액에 대하여, 통상 1:10~10:1의 용량비로 이용된다. 본 발명에 있어서는, 산화제 수용액에 의한 세정에 이어서, 물에 의한 세정을 수회, 바람직하게는 1~5회 행하여도 좋다.

[0021] 본 처리에 있어서, 일렉트로루미네센스 재료에 포함되는 Pd 및/또는 P의 극성이 변화하고, 후에 행하는 컬럼 처리에 의해 분리 제거가 가능하게 되는 것이라고 여겨진다.

[0022] 그 후, 유기 용제층을 추출하고, 로터리 이배포레이터(evaporator) 등으로 농축하고, 용제를 제거해 고체(일렉트로루미네센스 재료)를 얻는다. 얻어진 고체(일렉트로루미네센스 재료)를 소량의 용제에 용해하고, 컬럼에 통과시킨다. 용출액(일렉트로루미네센스 재료 용액)을 이배포레이터 등에 의해 농축하고, 용제를 제거한다. 이와 같이 하여 정제한 일렉트로루미네센스 재료가, 물엿상인 경우에는, 감압 건조를 행하여도 건조되기 어려워, 용제가 잔류하기 쉽다. 따라서, 물엿상의 일렉트로루미네센스 재료를, 이것을 용해하는 용제에 다시 용해하고, 이어서 얻어진 용액을, 일렉트로루미네센스 재료를 침전시키는 용제중에 교반하면서 적하하여, 목적으로 하는 일렉트로루미네센스 재료를 섬유상으로 석출시킬 수도 있다. 일렉트로루미네센스 재료를 용해하는 용제로서는 상술한 것을 사용할 수 있고, 또한, 일렉트로루미네센스 재료를 침전시키는 용제로서는, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 아세트산에틸, 에테르, 헥산, 또는 이들의 혼합용매 등을 들 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 정제방법은, 임의의 다른 공정을 더 포함하고 있어도 좋다.

[0024] 산화제로서는, 일렉트로루미네센스 재료와 반응하지 않는 것이면 좋고, 물에 용해하는 것이 바람직하다. 산화제로서, 과산화물, 과옥소산(염) 등을 이용할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는, 과산화수소, OXONE(Dupont 사제 상품명, 과황산염 혼합물), 과아세트산 등을 이용하는 것이 바람직하다.

[0025] 컬럼 크로마토그래피의 충전제로서는, 실리카겔, 알루미늄, 지르코니아, 티타니아 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0026] 본 발명에 있어서, 일렉트로루미네센스 재료로서는, Pd 및/또는 P, 바람직하게는 Pd 및 P를 불순물로서 포함하는 것이면 어떠한 것이라도 사용할 수 있지만, 특히, Pd촉매를 이용해서 합성되는 일렉트로루미네센스 재료가 바람직하고, P를 포함하는 화합물이 배위한 Pd촉매를 이용해서 합성되는 일렉트로루미네센스 재료가 보다 바람직하다. 이와 같은 P를 포함하는 화합물로서는, 트리페닐포스핀, 트리-tert-부틸포스핀, 트리-o-톨릴포스핀, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 트리에틸포스파이트 등을 들 수 있다.

[0027] Pd촉매는, Pd(0)착체이어도 좋고, Pd(II)염이어도 좋다. Pd촉매의 예로서, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐, 테트라키스(트리-tert-부틸포스핀)팔라듐, 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐, 디클로로비스(트리-tert-부틸포스핀)팔라듐, [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II)클로라이드, 테트라키스(트리-o-톨릴 포스핀)팔라듐, 테트라키스(트리-t-부틸포스핀)팔라듐, 비스(1,2-비스(디페닐포스피노)에탄)팔라듐, 비스(1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센)팔라듐, 테트라키스(트리에틸포스파이트)팔라듐 등을 들 수 있다.

[0028] Pd촉매를 이용하는 일렉트로루미네센스 재료의 합성법으로서, 할로겐화 아릴 또는 할로겐화 비닐과 말단 올레핀을 반응시켜 치환 올레핀을 얻는 Heck반응, 할로겐화 아릴 또는 할로겐화 알칸과 말단 아세틸렌을 반응시켜 이치환아세틸렌을 얻는 소노가시라(Sonogashira) 커플링 반응, 할로겐화 아릴 또는 할로겐화 비닐과 유기주석 화합물을 반응시키는 Stille커플링 반응, 할로겐화 아릴 또는 할로겐화 비닐과 붕소화합물을 반응시키는 스즈키(Suzuki) 커플링 반응 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 있어서는, 스즈키 커플링 반응에 의해 합성한 일렉트로루미네센스 재료가 바람직하게 이용된다.

[0029] 본 발명에 있어서 일렉트로루미네센스 재료는, 폴리머 또는 올리고머인 것이 바람직하고, 공액 폴리머 또는 올리고머인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 일렉트로루미네센스 재료의 중량평균 분자량은, 바람직하게는 1,000 이상, 보다 바람직하게는 10,000 이상이고, 더욱 바람직하게는 100,000 이상이며, 또한, 용매에 용해했을 때에 교반 가능한 점도이면 좋고, 바람직하게는 1,000,000 이하이다.

[0030] 본 발명에 있어서, 용어 「공액계 폴리머」는, 완전히 공액한 폴리머, 환언하면, 그 고분자쇄의 전체 길이에 걸쳐서 공액한 폴리머, 또는, 부분적으로 공액한 폴리머, 환언하면, 공액한 부분과 공액하고 있지 않은 부분을 함께 포함한 폴리머의 어느 하나를 말한다. 용어 「공액 올리고머」에 관해서도 동일하다.

[0031] 구체적인 일렉트로루미네센스 재료로서는, 주골격으로서, 폴리페닐렌, 폴리플루오렌, 폴리페난트렌, 폴리피렌 등의 폴리(아릴렌) 또는 그 유도체, 폴리티오펜, 폴리퀴놀린, 폴리칼바졸 등의 폴리(헤테로아릴렌) 또는 그 유도체, 폴리(아릴렌비닐렌) 또는 그 유도체, 폴리(아릴렌에티닐렌) 또는 그 유도체를 포함하는 폴리머 또는 올리고머를 들 수 있고, 또한 유닛으로서(즉, 주골격중의 구조뿐만 아니라, 측쇄의 구조이어도 좋다), 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 크라이센, 루브렌, 피렌, 페릴렌, 인덴, 아즈렌, 아다만탄, 플루오렌, 플루오레논, 디벤조퓨란, 칼바졸, 디벤조티오펜, 퓨란, 피롤, 피롤린, 피롤리딘, 티오펜, 디옥소란, 피라졸, 피라졸린, 피라졸리딘, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 티아디아졸, 피란, 피리딘, 피페리딘, 디옥산, 몰포린, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피페라진, 트리아진, 트리티안, 노보넨, 벤조퓨란, 인돌, 벤조티오펜, 벤즈이미다졸, 벤족사졸, 벤조티아졸, 벤조티아디아졸, 벤족사디아졸, 퓨린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 쿠마린, 신놀린, 퀴녹살린, 아크리딘, 페난트롤린, 페노티아진, 플라본, 트리페닐아민, 아세틸아세톤, 디벤조일메탄, 피콜린산, 시롤, 폴피린, 이리듐 등의 금속배위화합물 등 또는 그들의 유도체의 구조를 포함하는 폴리머 또는 올리고머 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 골격을 갖는 저분자 화합물이어도 좋다.

[0032] 본 발명에 있어서는, 주골격으로서, 폴리(아릴렌) 또는 그 유도체, 폴리(헤테로아릴렌) 또는 그 유도체를 포함하는 폴리머 또는 올리고머인 것이 바람직하다. 또한, 유닛으로서, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 플루오렌, 디벤조퓨란, 칼바졸, 디벤조티오펜, 퓨란, 티오펜, 옥사디아졸, 트리아졸, 티아디아졸, 피리딘, 트리아진, 벤조티오펜, 벤즈이미다졸, 벤족사졸, 벤조티아졸, 벤조티아디아졸, 벤족사디아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트롤린, 트리페닐아민, 아세틸아세톤, 디벤조일메탄, 이리듐 등의 금속배위화합물 등 또는 그 유도체를 포함하는 폴리머 또는 올리고머인 것이 바람직하다.

[0033] 또한, 본 발명의 정제방법에 의해 정제된 일렉트로루미네센스 재료에 있어서, Pd함유량이 100ppm 이하이고, P함유량이 100ppm 이하인 것이 바람직하고, Pd함유량이 50ppm 이하이고, P함유량이 50ppm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0034] 본 발명의 정제방법에 의해 얻어진 일렉트로루미네센스 재료를 사용하는 일렉트로루미네센스 소자의 일반구조는, 특별히 제한은 없고, 예컨대, 미국특허 제 4,539,507호 및 미국특허 제 5,151,629호에 기재되어 있다. 또한, 폴리머 함유의 일렉트로루미네센스 소자에 관해서는, 예컨대, 국제공개 WO제90/13148호 또는 유럽 특허공개 제0 443 861호에 기재되어 있다.

[0035] 이들은 통상, 전극의 적어도 하나가 투명한 캐소드와 애노드와의 사이에, 일렉트로루미네센스층(발광층)을 포함하는 것이다. 더욱이, 하나 이상의 전자주입층 및/또는 전자이동층이 일렉트로루미네센스층(발광층)과 캐소드와의 사이에 삽입될 수 있는 것이고, 또한 하나 이상의 정공주입층 및/또는 정공이동층이 일렉트로루미네센스층(발광층)과 애노드와의 사이에 삽입될 수 있는 것이다. 캐소드 재료로서는, 예컨대, Li, Ca, Mg, Al, In, Cs, Mg/Ag, LiF 등의 금속 또는 금속합금인 것이 바람직하다. 애노드로서는, 투명기체(예컨대, 유리 또는 투명 폴리머)상에, 금속(예컨대, Au) 또는 금속도전율을 갖는 다른 재료, 예컨대, 산화물(예컨대, ITO:산화인듐/산화주석)을 사용할 수도 있다.

[0036] 본 발명의 정제방법은, 발광층에 이용되는 일렉트로루미네센스 재료에 한하지 않고, 상기 일렉트로루미네센스 소자가 통상 갖는 층에 이용되는 일렉트로루미네센스 재료에도 적용하는 것이 가능하다.

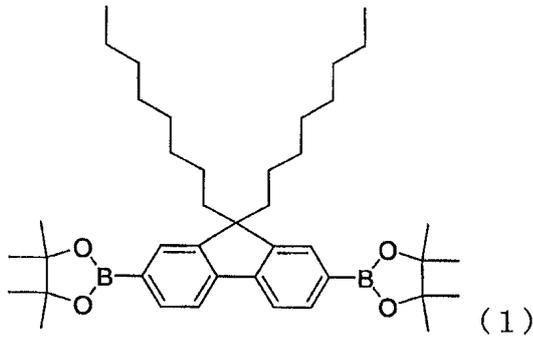
[0037] 본 발명의 일렉트로루미네센스 재료의 정제방법은, 실시예 및 비교예로부터도 분명한 바와 같이, 우수한 불순물 제거효과를 나타내고, 우수한 발광특성, 안정성 등을 나타내는 일렉트로루미네센스 재료 및 일렉트로루미네센스 소자의 제조에 적합하다.

실시예

[0038] 본 발명을 이하의 실시예에 의해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0039] **합성예 1** 폴리(9,9-디-n-옥틸플루오렌)의 합성

[0040] 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(0.4mmol), 화합물(1)로 표시되는 9,9-디옥틸플루오렌의 디봉산에스테르(0.4mmol), Pd(0)(PPh₃)₄(0.008mmol), 디카프릴메틸암모늄클로라이드(3%)의 톨루엔 용액에, 2M의 K₂CO₃ 수용액을 가하고, 격렬하게 교반 하면서, 질소하에서 48시간 환류했다.



[0041]

[0042]

반응 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 메탄올-물중에 붓고, 고체를 침전시켰다. 석출한 고체를 흡인 여과하고, 메탄올-물로 세정하는 것에 의해, 고체를 얻었다. 여과하여 얻은 고체를 톨루엔에 용해한 후, 대량의 메탄올-아세톤중에 붓고, 고체를 침전시켰다. 석출한 고체를 흡인 여과하고, 메탄올-아세톤으로 세정하는 것에 의해, 폴리플루오렌을 얻었다. 얻어진 폴리머에 대해서, ICP 발광분석을 행한 바, Pd함유량은 800ppm, P함유량은 900ppm이었다.

[0043]

또, ICP 발광분석에 의한 Pd, P의 정량법은 다음과 같다.

[0044]

샘플 약 5mg을 칭량하여, 황산, 질산, 과염소산 및 불화수소산을 가해 가열 분해하고, 분해물을 희석된 왕수(aqua regia)용액에 용해하여 시료로 하고, ICP 발광분석장치로서 세이코 인스트루먼트(주)제 SPS3000을 이용해서 측정했다(이하 동일).

[0045]

얻어진 폴리머는, 일렉트로루미네센스 재료로서 이용되는, 공액 폴리머인 폴리플루오렌이다.

[0046]

실시예 1 폴리플루오렌의 정제(1)

[0047]

합성예 1에서 얻은 폴리플루오렌(100mg)을 톨루엔(30mL)에 용해하고, 1% 과산화수소수(30mL)로 3회, 계속해서 물(30mL)로 3회 세정했다. 얻어진 유기층을 로터리 이배포레이터로 농축했다. 얻어진 고체를 톨루엔에 용해한 후, 톨루엔을 용리액으로 이용해서 실리카겔 컬럼(3cm×10cm)을 통과시켰다. 폴리머를 포함하는 용출액을 로터리 이배포레이터로 농축해서 용매를 제거했다. 얻어진 고체를 톨루엔에 용해한 후, 대량의 메탄올-아세톤중에 붓고, 고체를 침전시켰다. 석출한 고체를 흡인 여과하고, 메탄올-아세톤으로 세정하는 것에 의해, 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머에 대해서, ICP 발광분석을 행한 바, Pd함유량은 30ppm, P함유량은 20ppm이었다.

[0048]

실시예 2 폴리플루오렌의 정제(2)

[0049]

1% 과산화수소수를 1% OXONE 수용액으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정제했다. 얻어진 폴리머에 대해서, ICP 발광분석을 행한 바, Pd함유량은 20ppm, P함유량은 10ppm 이하이었다.

[0050]

비교예 1 재침전법에 의한 정제

[0051]

합성예 1에서 얻은 폴리플루오렌을 톨루엔에 용해한 후, 대량의 메탄올-아세톤중에 붓고, 고체를 침전시켰다. 석출한 고체를 흡인 여과하고, 메탄올-아세톤으로 세정하는 것에 의해, 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머에 대해서, ICP 발광분석을 행한 바, Pd함유량은 800ppm이고, P함유량은 900ppm으로, Pd, P의 제거 효과는 없었다.

[0052]

실시예 3, 4, 비교예 2 유기 EL소자의 제작·평가

[0053]

실시예 1, 2 및 비교예 1에서 얻은 폴리플루오렌의 각각의 톨루엔 용액(1.0중량%)을, ITO(산화인듐주석)를 2mm 폭으로 패터닝한 유리기관상에, 건조 질소환경하에서 스핀 도포해서 폴리머 발광층(막두께 70nm)을 형성했다. 이어서, 건조 질소환경하에서 핫플레이트상에서 80℃/5분간 가열 건조했다. 얻어진 유리 기관을 진공증착기중에 옮기고, 상기 발광층상에 LiF(막두께 10nm), Al(막두께 100nm)의 순서로 전극을 형성했다. 얻어진 ITO/폴리머발광층/LiF/Al소자를 전원에 접속하고, ITO를 양극, LiF/Al을 음극으로 해서 전압을 인가한 바, 1cd/m²의 휘도가 얻어지는 발광개시전압, 및 휘도 100cd/m²에서의 전력효율은 표 1에 나타내는 결과로 되었다.

표 1

실시예	폴리플루오렌	발광개시전압 (V)	전력효율 (lm/W)
실시예3	실시예1	6.0	0.04
실시예4	실시예2	6.0	0.05
비교예2	비교예1	6.5	0.03

[0054]

[0055]

실시예 5~28 일렉트로루미네센스 재료의 정제, 일렉트로루미네센스 소자의 제작·평가

[0056]

폴리플루오렌 대신에, 표 2에 나타내는 일렉트로루미네센스 재료를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 정제하고, 실시예 3, 4와 동일한 방법으로 유기 EL소자의 제작·평가를 행한 바, 표 2에 나타내는 결과가 얻어졌다. 모든 유기 EL소자에 있어서, 정제전의 일렉트로루미네센스 재료를 이용한 경우와 비교하여, 각각 발광개시전압의 저하, 전력효율의 향상이 확인되었다.

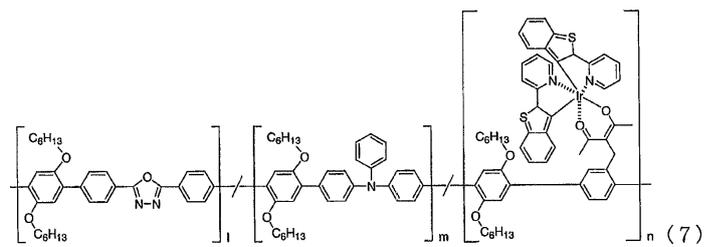
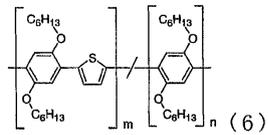
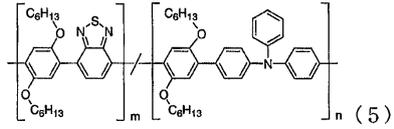
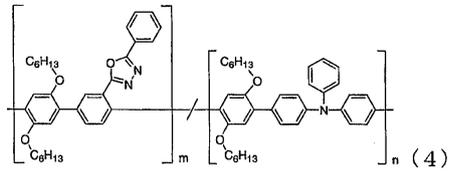
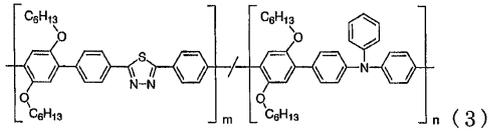
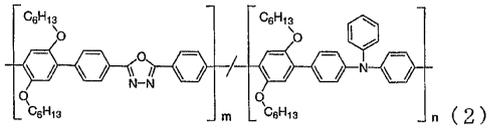
표 2

실시예	일렉트로루미네센스 재료	불순물함유량 (ppm)		발광개시 전압 (V)	전력효율 (lm/W)
		Pd	P		
실시예5	(2) (m : n = 3 : 2)	40	40	4.0	0.97
실시예6	(3) (m : n = 1 : 2)	50	30	4.0	0.12
실시예7	(4) (m : n = 1 : 1)	60	40	6.0	0.24
실시예8	(5) (m : n = 3 : 7)	60	20	4.0	1.11
실시예9	(6) (m : n = 1 : 2)	50	50	5.5	0.85
실시예10	(7) (1 : m : n = 40 : 7 : 3)	60	50	5.5	0.80
실시예11	(8) (1 : m : n = 40 : 7 : 3)	70	40	5.5	0.42
실시예12	(9) (m : n = 4 : 1)	80	40	6.5	0.79
실시예13	(10) (m : n = 4 : 1)	50	30	4.0	1.22
실시예14	(11) (m : n = 4 : 1)	30	40	6.5	0.83

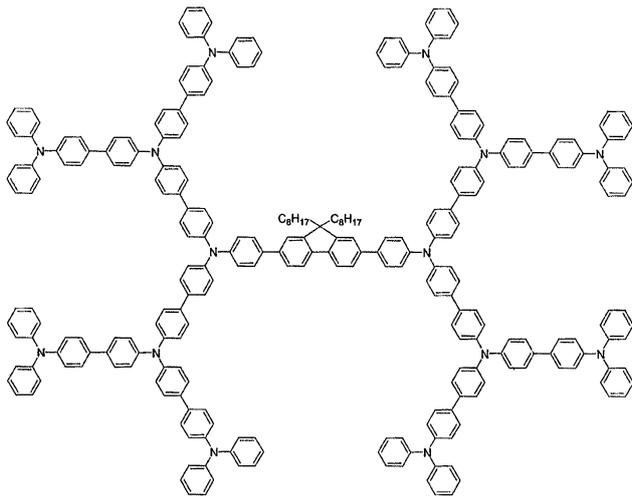
[0057]

실시예15	(1 2) (m : n = 1 : 9)	7 0	4 0	6 . 0	0 . 4 1
실시예16	(1 3) (m : n = 1 : 1)	6 0	5 0	5 . 0	0 . 5 9
실시예17	(1 4) (m : n = 1 : 4)	4 0	2 0	4 . 0	1 . 2 8
실시예18	(1 5) (m : n = 1 : 1)	4 0	5 0	4 . 0	0 . 3 6
실시예19	(1 6) (m : n = 1 : 4)	8 0	4 0	4 . 5	0 . 7 7
실시예20	(1 7) (m : n = 1 : 1)	8 0	3 0	5 . 5	0 . 9 9
실시예21	(1 8) (m : n = 1 : 4)	3 0	2 0	4 . 0	1 . 4 3
실시예22	(1 9) (m : n = 1 : 1)	7 0	3 0	4 . 5	0 . 8 3
실시예23	(2 0) (m : n = 1 : 4)	7 0	4 0	4 . 0	1 . 1 2
실시예24	(2 1)	5 0	2 0	9 . 0	0 . 0 2
실시예25	(2 2)	6 0	1 0	6 . 5	0 . 1 9
실시예26	(2 3)	4 0	2 0	8 . 0	0 . 0 5
실시예27	(2 4)	7 0	4 0	7 . 5	0 . 0 7
실시예28	(2 5)	5 0	2 0	8 . 0	0 . 0 5

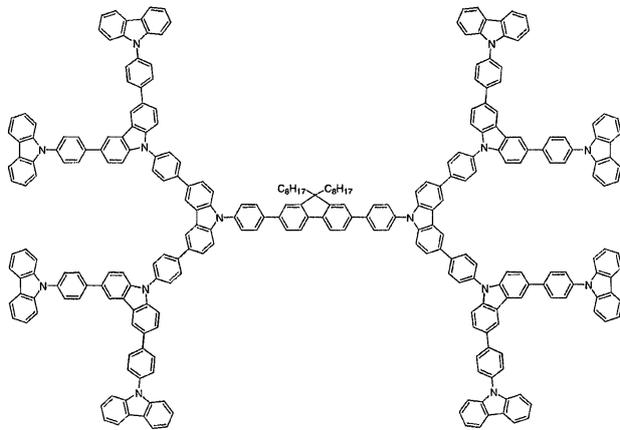
[0058]



[0059]



(24)



(25)

[0063]