(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
H05B 33/14

(45) 공고일자 2004년04월13일
(11) 등록번호 10-0426919
(24) 등록일자 2004년03월31일

(21) 출원번호 10-2001-0086189
(22) 출원일자 2001년12월27일

(65) 공개번호 10-2002-0055425
(43) 공개일자 2002년07월08일

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00402663 2000년12월28일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시끼가이샤 도시바
일본국 도꾜도 미나또꾸 시바우라 1쪼메 1방 1고

(72) 발명자 나이또,가쯔유끼
일본가나가와껭가와사끼시사이와이꾸고무까이-도시바-쪼1반지가부시끼가이샤도시바겡꾸가이하쯔센터내

(74) 대리인 주성민
위혜숙

심사관 : 박재훈

(54) 유기 전계 발광 소자 및 표시 장치

요약

본 발명은 애노드, 캐쏘드, 애노드와 캐쏘드 사이에 배치된, 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자, 및 천이 금속 착체 및 직쇄상의 π 전자 공액 분자로 이루어진 군에서 선택되는 발광성 색소 분자를 함유하는 중합체 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

유기 전계 발광 소자, π 전자 공액 중합체, 천이 금속 착체, 직쇄상 π 전자 공액 분자, 발광성 색소 분자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따른 유기 전계 발광 소자를 나타낸 개략 단면도.
도 2는 발광성 색소 분자의 발광 메카니즘을 설명하기 위한 도면.
도 3은 본 발명의 한 실시양태에 따른 표시 장치를 나타낸 단면도.
<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
1: 기판 2: 애노드
3: 정공 수송층 4: 중합체 발광층
5: 전자 수송층 6: 캐쏘드

7: 유기 전계 발광 소자 31: 절연 투명 기판
32: 트랜지스터 33: 애노드
34: 격벽 35: 정공 수송층
36(R): 적색 중합체 발광층 37(G): 녹색 중합체 발광층
38(B): 청색 중합체 발광층 39: 캐쏘드
40: 봉지막

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 출원은 2000년 12월 28일 제출된 일본 특허 출원 제2000-402663호에 기초하여 이에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용이 본 명세서에 포함된다.
본 발명은 유기 전계 발광 소자 (유기 EL 소자) 및 표시 장치에 관한 것으로서, 특히 호스트 분자의 여기 삼중항 상태를 이용하는 유기 EL 소자 및 이를 이용한 표시 장치에 관한 것이다.
유기 EL 소자는 자발광, 박형 경량, 저소비 전력, 풀컬러화가 가능한 특징을 갖는다. 이 때문에 유기 EL 소자는 액정 디스플레이를 능가하는 가능성을 갖는 차세대 디스플레이 후보로 간주되고 있다. 그러나, 유기 EL 소자는 발광 효율이 만족스럽지 못하며, 특히 적색 발광 유기 EL 소자 및 청색 발광 유기 EL 소자는 발광 효율의 개선이 요망되고 있다.
고 휘도(輝度), 긴 수명을 갖는 유기 EL 소자를 실현하기 위해서 호스트 분자의 여기 삼중항 상태를 이용하는 방법이 알려져 있다. 전극으로부터 주입된 전자와 정공은 발광층 중에서 재결합하여 호스트 분자를 전자 여기한다. 이 때, 여기 일중항 상태가 생성될 확률과 여기 삼중항 상태가 생성될 확률은 대략 1:3의 비율이다. 여기 일중항 상태는 발광성 색소 분자를 발광시키는데 기여하지만, 일반적으로 여기 삼중항 상태는 발광성 분자의 발광에는 기여하지 않는다. 그러나, 희토류 금속 착체나 직쇄상의 π 전자 공액 분자와 같이 에너지 준위가 고도로 축퇴되어 있고, 기저 상태에서도 전자 스핀이 관측되는 발광성 색소 분자를 사용하는 경우에는, 여기 일중항 상태의 호스트 분자에서 색소 분자로의 에너지 이동 뿐만 아니라, 여기 삼중항 상태의 호스트 분자에서 색소 분자로의 에너지 이동을 이용하여 색소 분자를 발광시킬 수 있다. 이와 같은 관점에서 희토류 금속 착체를 호스트 분자 중에 도핑하여 여기 삼중항 상태의 호스트 분자 에너지를 희토류 금속 착체로 이동시켜, 희토류 금속 이온을 발광시키는 것이 제안되어 있다 (일본 특허 공개 평 8-319482호 공보).
그러나, 종래부터 알려져 있는 호스트 분자는 여기 삼중항 상태의 에너지 준위가 여기 일중항 상태의 에너지 준위에 비해 현저하게 낮다. 이 때문에, 여기 삼중항 상태의 호스트 분자로부터의 에너지 이동이 용이하게 이루어지도록 발광성 색소 분자의 재료를 선택하면 여기 일중항 상태에 있는 호스트 분자의 에너지 이용 효율이 저하된다. 이 결과, 종래의 유기 EL 소자는 발광 효율을 만족스럽게 향상시킬 수 없었다.
상술한 바와 같이, 종래의 유기 EL 소자에서는 호스트 분자의 여기 일중항 상태의 에너지와 여기 삼중항 상태의 에너지의 양쪽을 효율적으로 이용하여 발광성 색소 분자를 효율좋게 발광시킬 수 없었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 여기 일중항 상태 및 여기 삼중항 상태에 있는 호스트 분자의 양쪽 에너지를 효율적으로 이용하여 고 효율, 긴 수명을 갖는 유기 EL 소자 및 이를 이용한 표시 장치를 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 한 실시양태에 따라서 유기 EL 소자는 애노드, 캐쏘드, 애노드와 캐쏘드 사이에 배치된, 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자, 및 여기 일중항 상태 및 여기 삼중항 상태의 호스트 분자 에너지가 이동 가능한 발광성 색소 분자를 함유하는 중합체 발광층을 포함한다.
본 발명의 다른 실시양태에 따라서 유기 EL 소자는 애노드, 캐쏘드, 애노드와 캐쏘드 사이에 배치된, 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자, 및 천이 금속 착체 및 직쇄상의 π 전자 공액 분자로 이루어진 군에서 선택되는 발광성 색소 분자를 함유하는 중합체 발광층을 포함한다.
본 발명의 한 실시양태에 따른 표시 장치는, 애노드, 캐쏘드, 애노드와 캐쏘드 사이에 배치된 중합체 발광층을 구비하고, 1종 이상의 유기 EL 소자의 중합체 발광층은 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자, 및 천이 금속 착체 및 직쇄상의 π 전자 공액 분자로 이루어진 군에서 선택되는 발광성 색소 분자를 함유하고, 발광색이 다른 복수종의 유기 EL 소자를 포함하는 화소가 이차원적으로 배열되어 있다.
도 1에 본 발명의 한 실시양태에 따른 유기 EL 소자를 나타낸다. 도 1에 나타낸 유기 EL 소자 (7)은 기판 (1) 표면에

형성되어 있다. 이 유기 EL 소자 (7)은 기판 (1) 상에, 애노드 (2), 정공 수송층 (3), 호스트 분자 중에 발광성 색소 분자를 도핑한 중합체 발광층 (4), 전자 수송층 (5) 및 캐쏘드 (6)을 순차적으로 적층시킨 구조를 갖는다.

도 2는, 발광성 색소 분자의 발광 메카니즘을 모식적으로 나타낸 것이다. 애 노드 (2)로부터 공급된 정공은 정공 수송층 (3)을 통해서 중합체 발광층 (4)에, 캐쏘드 (6)로부터 공급된 전자는 전자 수송층 (5)를 통해서 중합체 발광층 (4)에 도달된다. 그 결과, 중합체 발광층 (4) 중에서 정공과 전자가 재결합하여 중합체 발광층 (4) 중의 호스트 분자가 여기된다. 여기된 호스트 분자는 일중항 상태와 삼중항 상태의 2개의 에너지 상태를 갖는다.

도 2에서는 호스트 분자에 대해서 기저 상태의 에너지 준위를 S0, 여기 일중항 상태의 에너지 준위를 S1, 여기 삼중항 상태의 에너지 준위를 T1로 표시하고 있다. 발광성 색소 분자는 에너지 준위가 축퇴되어 있고, 여기 상태에서 좁은 영역에 복수의 에너지 준위 E1을 갖고, 기저 상태에서도 좁은 영역에 복수의 에너지 준위 E0을 갖는 것으로 사용된다. 이러한 발광성 색소 분자는 여러가지 에너지 준위에 있는 다른 분자로부터 에너지를 효율적으로 수용할 수 있다.

상술한 바와 같이, 종래부터 알려져 있는 호스트 분자는 여기 삼중항 상태의 에너지 준위가 여기 일중항 상태의 에너지 준위에 비해 현저하게 낮기 때문에, 여기 일중항 상태의 에너지와 여기 삼중항 상태의 에너지의 양쪽을 효율적으로 이용할 수 없었다. 이에 대하여, 도 2에 나타낸 바와 같이, 여기 일중항 상태의 에너지 준위 S1과 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 T1의 차이인 Δ가 작은 호스트 분자를 사용하면 호스트 분자로부터 발광성 색소 분자로의 에너지 이동이 전체적로서 효율적으로 발생할 것으로 예상된다.

본 발명에서 사용되는 호스트 분자는 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액중합체이다. 본 발명은 π 전자 공액 중합체를 구성하는 탄소에 결합된 수소 중 일 부를 불소로 치환하면, 그 중합체의 여기 일중항 상태의 에너지와 여기 삼중항 상태의 에너지와의 차 Δ를 작게 할 수 있다는 발견에 기초한 것이다. 즉, π 전자 공액계를 형성하고 있는 중합체에 탄소-불소 결합을 도입하면, 여기 일중항 상태의 에너지가 여기 삼중항 상태의 에너지보다 상대적으로 안정화되기 때문에, Δ는 작아진다. 불소로 치환되는 탄소가 공액계의 탄소 또는 공액계의 탄소에 인접된 탄소이면, Δ가 보다 작아진다. 페닐렌 골격 또는 플루오렌 골격을 갖는 π 전자 공액 중합체는 Δ가 보다 작아진다. 따라서, 이러한 호스트 분자와 에너지 준위가 고도로 축퇴된 발광성 색소 분자를 조합시킴으로써 호스트 분자로부터 발광성 색소 분자로의 에너지 이동 효율이 향상된다.

또한, 탄소-불소 결합의 적외선 흡수는 약 1000 cm^{-1} 에 있고, 탄소-수소 결합의 약 3000 cm^{-1} 과 비교하면 작기 때문에, 큰 전자 여기 에너지를 공명시키기 어렵고, 무복사열 실활 (여기 상태에서 열진동으로서 에너지를 방출하며 기저 상태로 되돌아가는 것)의 발생이 어려워진다. 이 때문에, 여기 상태에 있는 호스트 분자는 발광성 색소 분자에 효율적으로 에너지를 이동시켜, 발광성 색소 분자가 기저 상태로 되돌아갈 때에 형광이나 인광의 발광 효율을 향상시킨다.

또한, 일반적으로 π 전자 공액 중합체는 정공 주입성은 우수하지만, 전자 주입성은 뒤떨어진다. 한편, 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체는 최저공 궤도 (lowest unoccupied molecular orbital; LUMO)가 저하되어 양쪽 캐리어 주입성 또는 전자 주입성으로 되기 때문에, 정공과 전자와의 재결합의 발생도 쉬워진 다.

이들 작용에 의해, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 발광 효율을 향상시키기 때문에 구동 전압을 낮출 수 있고 장기 수명화도 가능해진다.

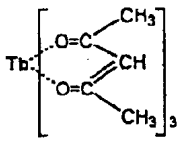
이하, 본 발명에 따른 유기 EL 소자에 사용할 수 있는 재료에 대해 보다 상세하게 설명한다.

본 발명에서 사용할 수 있는 발광성 색소 분자는 상술한 바와 같이 에너지 준위가 고도로 축퇴되어 있고, 여기 일중항 상태 및 여기 삼중항 상태에 있는 호스트 분자로부터 에너지 이동이 효율적으로 행해지는 재료를 포함한다. 이러한 발광성 색소 분자는 천이 금속 착체 및 직쇄상의 π 전자 공액 분자로 이루어진 군에서 선택된다.

예를 들면, 발광 중심이 이리듐 이온 등과 같이 d 전자를 갖는 천이 금속인 착체는 d 전자의 궤도가 축퇴되어 있다. 또한, 직쇄상의 π 전자 공액 분자는 π 전자의 궤도가 축퇴되어 있고, 또한 분자 구조가 직선상이며 스핀과 스핀 사이의 거리가 길기 때문에 상호 작용이 약해질 수 있다. 또한, π 전자 공액 분자는 올리고머 또는 중합체일 수도 있다. 천이 금속 착체로는, 예를 들어 발광 중심이 유로피움 이온과 같은 f 전자를 갖는 희토류 금속인 착체가 보다 바람직하다.

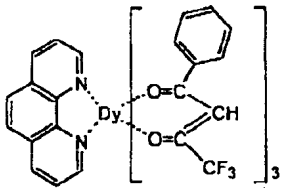
구체적인 발광성 색소 분자는, 예를 들어 하기 화학식 1a 내지 1h로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

화학식 1a



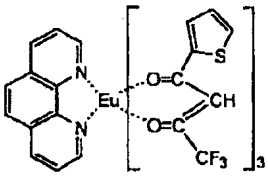
Tb(acac)3

화학식 1b



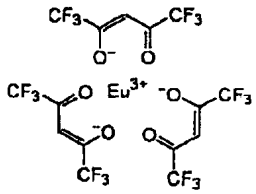
Dy(BTFA)$_3$Phen

화학식 1c

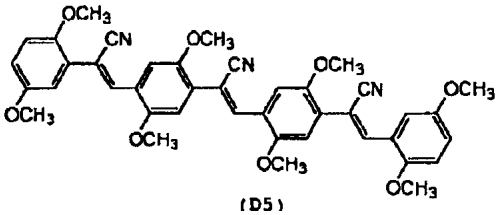


Eu(TTFA)$_3$Phen

화학식 1d

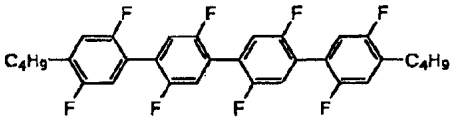


화학식 1e

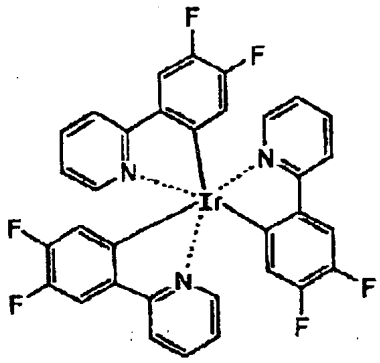


(D5)

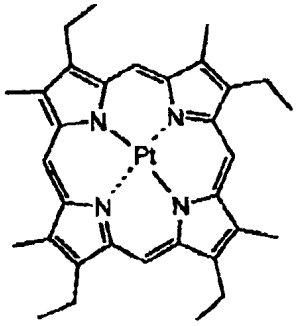
화학식 1f



화학식 1g



화학식 1h

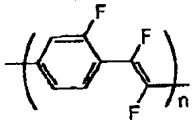


발광성 색소 분자는 실질적으로 유기 EL 소자의 발광색을 결정한다. 예를 들어 천이 금속 착체를 사용할 때는 천이 금속 이온이나 리간드를 선택함으로써 발광 파장을 조정할 수 있다. 직쇄상의 π 전자 공액 분자를 사용할 때는 그 골격 등을 선택함으로써 발광 파장을 조정할 수 있다.

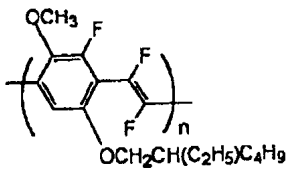
본 발명에서 사용할 수 있는 호스트 분자는 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체이다. π 전자 공액 중합체는 이중 결합과 일중 결합이 교대로 배열된 주쇄를 갖는다. 이중 결합 부분은 방향족환이거나, 헤테로방향족환일 수 있다. 상술한 바와 같이, 호스트 분자는 공액계 탄소 또는 공액계 탄소에 인접한 탄소에 불소가 결합된 π 전자 공액 중합체인 것이 바람직하다. 또한, 호스트 분자는 페닐렌 골격 또는 플루오렌 골격을 갖는 π 전자 공액 중합체인 것이 바람직하다. 페닐렌 골격 및 플루오렌 골격은 안정성이 우수할 뿐만아니라, 밴드갭을 넓히는 것이 가능하여 호스트 분자로서 바람직하다.

구체적인 호스트 분자는 하기 화학식 2a 내지 2k로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 단, 상술한 조건을 만족한다면, 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다.

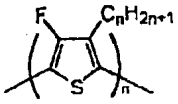
화학식 2a



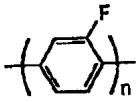
화학식 2b



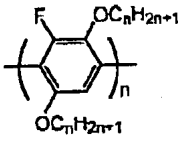
화학식 2c



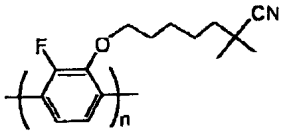
화학식 2d



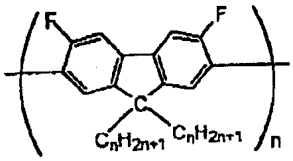
화학식 2e



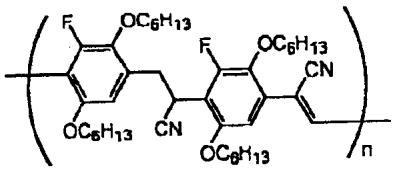
화학식 2f



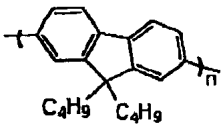
화학식 2g



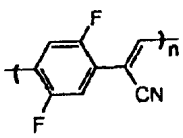
화학식 2h



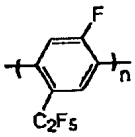
화학식 2i



화학식 2j



화학식 2k



또한, 여기 삼중항 상태의 호스트 분자로부터 발광성 색소 분자로의 에너지 이동의 발생 여부는 이하와 같은 측정에 의해 예측할 수 있다. 예를 들면, 호스트 분자 단체의 인광 스펙트럼이 발광성 색소 분자의 흡수 스펙트럼과 중첩되어 있으면, 에너지 이동이 발생되는 것을 알 수 있다. 또한, 전자 스핀 공명 스펙트럼이나 시간 분해 인광 스펙트럼에 의해 측정된 여기 삼중항 상태의 호스트 분자의 수명이 호스트 분자에 발광성 색소 분자를 가했을 때가 가하지 않았을 때보다도 짧아진 경우에는, 에너지 이동이 발생되고 있는 것을 직접적으로 알 수 있다.

본 발명에 따른 유기 EL 소자의 중합체 발광층은 상기와 같은 호스트 분자와 발광성 색소 분자를 함유한다. 호스트 분자 중에 도핑되는 발광성 색소 분자의 양은 호스트 분자에 대하여 0.01 중량% 내지 5 중량% 정도인 것이 바람직하다. 발광성 색소 분자가 5 중량%를 초과하면, 농도 소광이나 중합체 발광층의 불균일화라는 문제가 발생된다. 발광성 색소 분자가 O.01 중량%보다 적으면, 중합체 발광층의 휘도가 저감된다.

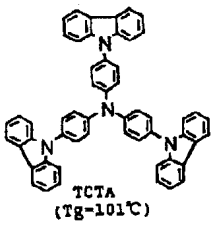
중합체 발광층의 두께는 5 nm 내지 200 nm 정도인 것이 바람직하다. 중합체 발광층의 두께가 200 nm보다 두꺼우면, 구동 전압을 높여야 할 뿐만아니라, 또한 주입된 전자 또는 정공이 실활되어 재결합할 확률이 저하되어, 중합체 발광층의 발광 효율이 저하될 가능성이 있다. 중합체 발광층의 두께가 5 nm보다도 얇으면, 균일한 막형성이 곤란하고, 소자마다 발광 특성에 변동이 발생될 가능성이 있다. 단, 중합체 발광층에 포함되는 재료가 전하 수송 능력 또는 전자 수송 능력을 겸비한 경우에 중합체 발광층 중에서의 전자 또는 정공의 실활이 저감되기 때문에, 그 두께를 비교적 두껍게 할 수 있다. 이 경우, 중합체 발광층의 두께는 30 nm 내지 500 nm 정도가 바람직하다.

본 발명에 따른 유기 EL 소자에 있어서는 전자 수송층 또는 정공 수송층을 반드시 설치할 필요는 없다. 예를 들어 상술한 바와 같이, 중합체 발광층에 포함되는 재료가 전자 수송 능력 또는 정공 수송 능력을 겸비한 경우에는 전자 수송층 또는 정공 수송층을 형성할 필요가 없다.

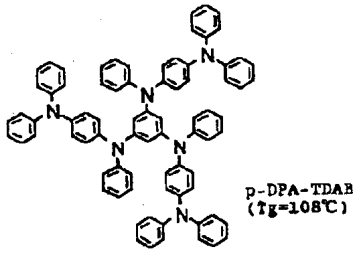
전자 수송층은 캐쏘드로부터 공급된 전자를 실활시키지 않고 중합체 발광층에 수송하는 기능을 가지며, 소위 n형 반도체 재료가 이용된다. 정공 수송층은 애노드로부터 공급된 정공을 실활시키지 않고 중합체 발광층으로 수송하는 기능을 가지며, 소위 p형 반도체 재료가 이용된다.

정공 수송층에 사용되는 구체적인 재료를 하기 화학식 3a 내지 3u에 나타내고, 전자 수송층에 사용되는 구체적인 재료를 하기 화학식 4a 내지 4j에 나타낸다.

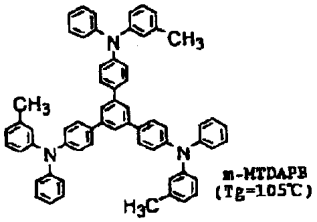
화학식 3a



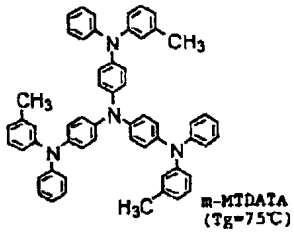
화학식 3b



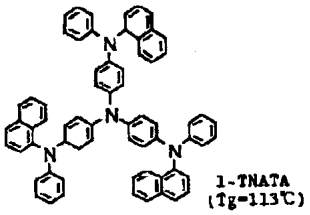
화학식 3c



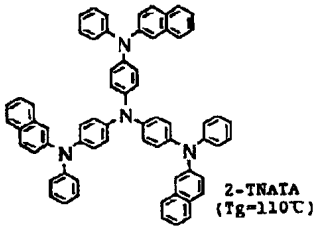
화학식 3d



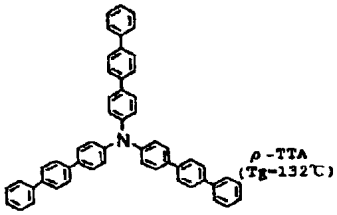
화학식 3e



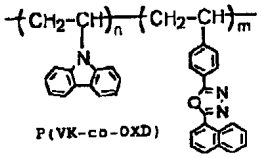
화학식 3f



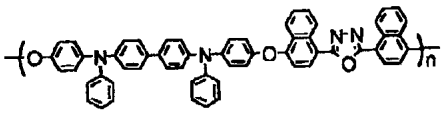
화학식 3g



화학식 3h

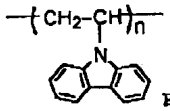


화학식 3i



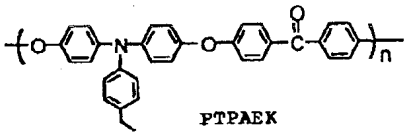
PTPDOXD

화학식 3j



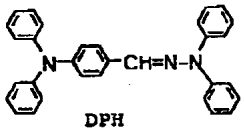
PVK

화학식 3k



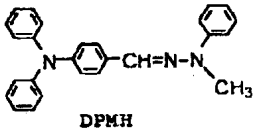
PTPAEK

화학식 3l



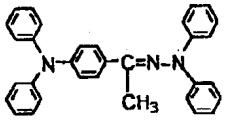
DPH

화학식 3m



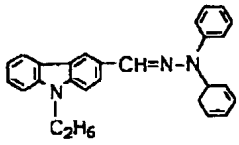
DPMH

화학식 3n



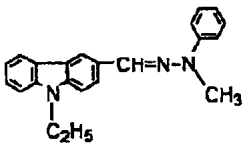
M-DPH

화학식 3o

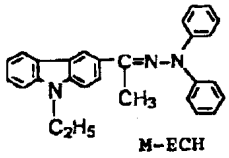


ECH

화학식 3p

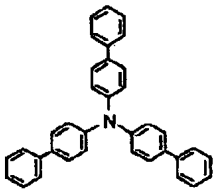


화학식 3q



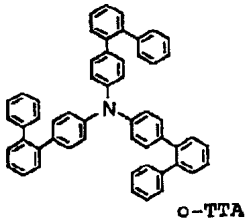
M-ECH

화학식 3r



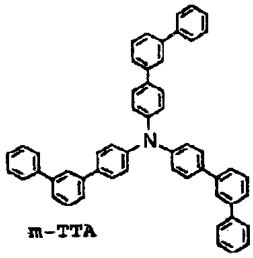
TBA

화학식 3s



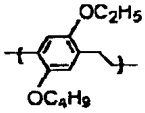
o-TTA

화학식 3t

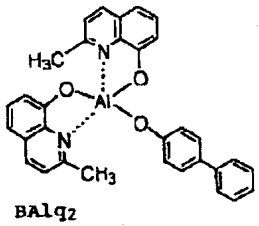


m-TTA

화학식 3u

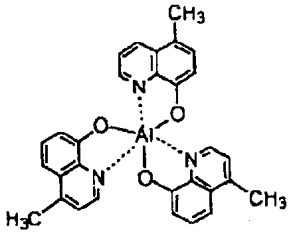


화학식 4a



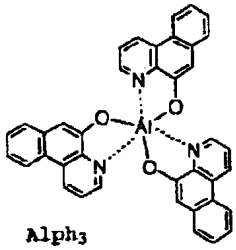
BAlq2

화학식 4b



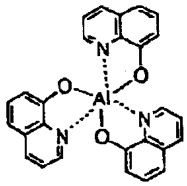
Almq3

화학식 4c



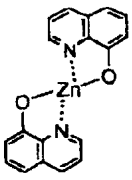
Alph3

화학식 4d



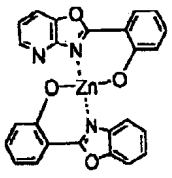
Alq3

화학식 4e



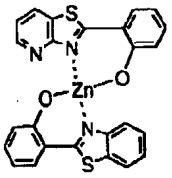
Znq2

화학식 4f



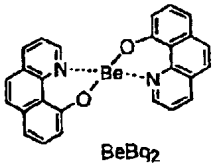
Zn(BOX)2

화학식 4g



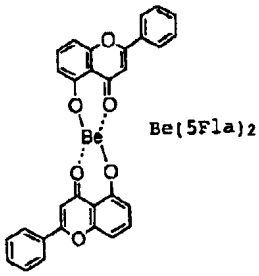
Zn(BTZ)2

화학식 4h



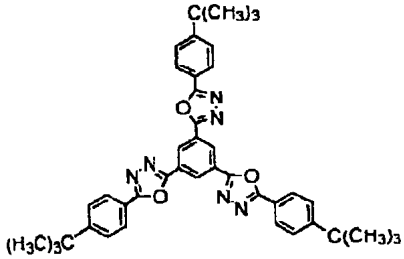
BeBq2

화학식 4i



Be(5Fla)2

화학식 4j



전자 수송층 또는 정공 수송층의 두께는 30 nm 내지 200 nm 정도인 것이 바람직하다. 30 nm 미만에서는 상술한 기능이 만족스럽게 작동되지 않을 가능성이 있고, 200 nm 보다 두꺼우면 전자 수송층 중에서 전자의 실활 또는 정공 수송층 중에서 정공의 실활이 많아져 발광층의 발광 효율이 저감될 가능성이 있다.

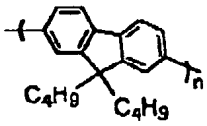
또한, 도 1에는 도시되어 있지 않지만, 필요에 따라 애노드에 인접시켜 정공 주입층을, 캐쏘드에 인접시켜 전자 주입층을 형성할 수도 있다.

정공 주입층은 애노드-정공 수송층 사이 또는 애노드-중합체 발광층 사이의 버퍼층으로서 기능한다. 정공 주입층에 중간적인 에너지 준위를 갖는 재료를 사용함으로써, 애노드로부터 중합체 발광층으로 정공 주입을 촉진하는 것이 가능해진다. 또한, 이 정공 주입층은 캐쏘드로부터 중합체 발광층으로 공급된 전자가 중합체 발광층을 통과하여 애노드

에 도달되는 것을 방지할 수 있기 때문에, 정공 주입층을 형성함으로써 중합체 발광층 중에서의 재결합 확률이 향상되고, 중합체 발광층의 발광 효율이 향상된다.
전자 주입층은, 캐쏘드-전자 수송층 사이 또는 캐쏘드-중합체 발광층 사이의 버퍼층으로 기능한다. 전자 주입층에 중간적인 에너지 준위를 갖는 재료를 사용함으로써 캐쏘드로부터 중합체 발광층으로의 전자 주입을 촉진하는 것이 가능해진다. 또한, 이 전자 주입층은 애노드로부터 중합체 발광층으로 공급된 정공이 중합체 발광층을 통과하여 캐쏘드에 도달되는 것을 방지할 수 있기 때문에, 전자 주입층을 형성함으로써 중합체 발광층 중에서의 재결합 확률이 향상되어, 중합체 발광층의 발광 효율이 향상된다.
애노드 및 캐쏘드는 도전성 재료로 형성된다. 애노드 및 캐쏘드 중 발광면측에 배치될 전극에는, 예를 들면 ITO(인듐-주석-옥사이드) 등의 투명 도전성 산화물이 사용된다. 기판 재료는 특별히 한정되지 않지만, 기판측을 발광면으로 사용할 경우에는 유리 등의 투명 기판이 사용된다.
본 발명에 따른 유기 EL 소자는 기판 상에 상술한 각층을 도 1의 역순으로 적층된 구조를 가질 수도 있다. 유기 EL 소자 표면을 절연 재료를 포함하는 봉지막으로 피복하여, 소자의 강도, 내수성 등을 향상시킬 수도 있다. 봉지막을 소자의 발광면에 형성할 경우에는 봉지막에도 투명성 재료가 사용된다.
다음으로, 본 발명의 한 실시양태에 따른 표시 장치에 관해서 설명한다. 도 3은, 본 발명의 표시 장치의 일례를 나타낸 개략적인 단면도이다. 유리 등의 절연 투명 기판 (31) 표면에 절연 재료를 포함하는 격벽 (34)이 형성되어 있다. 격벽 (34)으로 분리된 각 셀에는 발광색이 다른 3종의 유기 EL 소자가 형성되어 있다. 즉, 기판 (31) 표면에 ITO 등의 투명 도전 산화물로 형성된 애노드 (33), 정공 수송층 (35), 전자 수송 능력을 갖는 중합체 발광층 (36), (37) 또는 (38), 반사성 금속으로 형성된 캐쏘드 (39)가 순차 형성된 3개의 유기 EL 소자가 격벽 (34)에 의해 분리, 형성되어 있다. 중합체 발광층 (36)은 적색(R) 발광을 나타내는 발광성 색소 분자를, 중합체 발광층 (37)은 녹색(G) 발광을 나타내는 발광성 색소 분자를, 중합체 발광층 (38)은 청색(B) 발광을 나타내는 발광성 색소 분자로 각각 이루어져 있다. 이들 유기 EL 소자는 트랜지스터 (32)에 접속되어 있다. 또한, 이들 유기 EL 소자의 최상층에는 봉지막 (40)이 형성되어 있다. 이들 3개의 유기 EL 소자에 의해 1 화소가 형성되어 있다. 트랜지스터 (32)로 원하는 유기 EL 소자의 애노드-캐쏘드 간에 전압을 인가함으로써, 중합체 발광층 (36), (37) 또는 (38)에서 원하는 색상의 광을 발광시킨다. 이 발광은 투명 기판 (1)측에서 관측할 수 있다. 도 3에 도시한 바와 같은 화소를 2차원적으로 배열함으로써, 표시 장치를 제작할 수 있다.
또한, 본 발명에 따른 표시 장치에서는 1 화소를 형성하는 3개의 유기 EL 소자 모두가 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자, 및 천이 금속 착체 및 직쇄상의 π 전자 공액 분자로 이루어진 군에서 선택되는 발광성 색소 분자를 함유하는 중합체 발광층을 구비할 필요는 없다. 예를 들면, 종래의 적색 발광 유기 EL 소자 및 청색 발광 유기 EL 소자는 녹색 발광 유기 EL 소자와 비교하여 휘도가 낮다. 따라서, 적색 발광 유기 EL 소자 및 청색 발광 유기 EL 소자에만 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자, 및 천이 금속 착체 및 직쇄상의 π 전자 공액 분자로 이루어진 군에서 선택되는 발광성 색소 분자를 함유하는 중합체 발광층을 사용하고, 녹색 발광 유기 EL 소자에는 종래의 유기 EL 소자를 사용할 수 있다.
또한, 이상에서 중합체 발광층 중에 전자와 정공을 재결합시켜 호스트분자를 여기시켜 방법을 설명하였지만, 반드시 이 방법에 한정되지 않는다. 예를 들면 호스트 분자에 여기 광을 조사하여 여기시킴으로써 중합체 발광층을 발광시키는 것도 가능하다.
<실시예 1>
애노드의 ITO 층이 형성된 유리 기판에 자외선 및 오존 세정을 실시한 후, 애노드 표면에 상술한 화학식 3u에 나타낸 화합물을 포함하는 막 두께 30 nm의 정공 수송층을 스핀 코팅으로 형성하였다.
화학식 1d에 나타낸 유로피움 착체로 이루어진 발광성 색소 분자를 0.5 중량% 첨가한 화학식 2i에 나타낸 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자를 제 조하고, 이를 정공 수송층 표면에 스핀코팅으로 막형성하여 막 두께 30 nm의 중합체 발광층을 형성하였다.
또한, 중합체 발광층 표면을 캐쏘드로 하고, Ba (바륨)층을 막 두께 200 nm으로 막형성시켜 유기 EL 소자를 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자를 건조 글로브 박스내에서 밀봉 포장하였다.
이 유기 EL 소자에 13 V의 바이어스 전압을 인가하여 전류 밀도 20 mA/cm ^{2} 으로 구동시켜 발광 특성을 조사한 결과, 적색 발광을 나타내며, 휘도 600 cd/m ^{2} 이었다. 이 유기 EL 소자를 동일 조건에서 연속 구동시켜 휘도 반감 수명을 측정하니 11,000 시간이었다. 또한, 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명을 전자 스핀 공명 스펙트럼으로 측정하니 50 μs이었다.
한편, 발광성 색소 분자의 비공존하에 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명을 시간 분해 인광 스펙트럼으로 측정하니 1 ㎳이었다.
즉, 본 실시예의 유기 EL 소자에서, 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명이 짧아졌고, 여기 삼중항 상태의 호스트 분자 에너지가 발광성 색소 분자로 이동하고 있다는 것을 확인할 수 있었다.
<비교예 1>
호스트 분자를 화학식 2i에 나타낸 화합물을 대신에 이하의 화학식 2l에 나타낸 탄소-불소 결합을 갖지 않는 π 전자 공액 중합체를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하여 건조 글로브 박스내에서 밀봉 포장하였다.
이 유기 EL 소자에 15 V의 바이어스 전압을 인가하여 전류 밀도 20 mA/cm ^{2} 으로 구동시켜 발광 특성을 조사한 결과, 적색 발광을 나타내며, 휘도는 450 cd/m ^{2} 이었다. 이와 같이 비교예 1은 실시예 1과 비교하여 구동 전압을 높였음에도 불구하고 휘도가 저감되고 있었다.

실시예 1 및 비교예 1의 결과에서 호스트 분자 중 일부를 불소로 치환함으로써 발광 특성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

화학식 2l

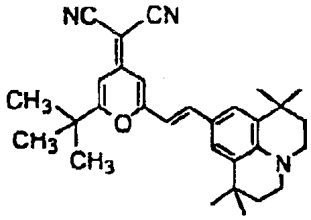


<비교예 2>

발광성 색소 분자를 화학식 1d에 나타낸 화합물을 대신하여, 이하의 화학식 1i에 나타낸 화합물을 이용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하고 또한 건조 글로브 박스내에서 밀봉 포장하였다. 화학식 1i에 나타낸 화합물은 여기 삼중항 상태의 호스트 분자로부터 에너지를 받아들이지 않지만, 여기 일중항 상태의 호스트 분자로부터 에너지를 받아서 적색 발광을 나타낸다.

이 유기 EL 소자에 16 V의 바이어스 전압을 인가하여 20 mA/cm ^{2} 의 전류 밀도로 구동시켜, 발광 특성을 조사하였다. 그 결과, 적색 발광을 나타내고 휘도는 3 00 cd/m ^{2} 이었다. 이와 같이, 비교예 2는 실시예 1과 비교하여 구동 전압을 높였음에도 불구하고 휘도가 저감되고 있었다.

화학식 1i



<실시예 2>

호스트 분자를 화학식 2j에 나타낸 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하여 건조 글로브 박스내에서 밀봉 포장하였다.

얻어진 유기 EL 소자의 발광 특성을 실시예 1과 동일하게 조사한 결과, 적색 발광을 나타내며, 휘도는 550 cd/m ^{2} 이고, 휘도 반감 수명은 11,000 시간이었다.

또한, 실시예 1과 같이 이 유기 EL 소자에서 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명과, 발광성 색소 분자의 비공존하에서 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명을 비교한 결과, 전자의 수명이 60 μs, 후자의 수명이 2 ㎳ 이었다.

<실시예 3>

발광성 색소 분자를 화학식 1d에 나타낸 유로피움 착체를 대신하여 화학식 1e에 나타낸 직쇄상의 π 전자 공액 올리고머를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하여 건조 글로브 박스내에서 밀봉 포장하였다.

이 유기 EL 소자에 14 V의 바이어스 전압을 인가하여 전류 밀도 20 mA/cm ^{2} 으로 구동시켜 발광 특성을 조사한 결과, 적색 발광을 나타내며, 휘도는 500 cd/m ^{2} 이고, 휘도 반감 수명은 12,000 시간이었다.

또한, 실시예 1과 같이 이 유기 EL 소자에서 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명과, 발광성 색소 분자의 비공존하에서 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명을 비교한 결과, 전자의 수명이 1OO μs, 후자의 수명이 1 ㎳ 이었다.

<실시예 4>

발광성 색소 분자를 화학식 1d에 나타낸 유로피움 착체를 대신하여 화학식 1f에 나타낸 직쇄상의 π 전자 공액계 올리고머를 사용하며 동시에 호스트 분자를 화학식 2i에 나타낸 화합물을 대신하여 이하의 화학식 2k에 나타낸 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하여 건조 글로브 박스내에서 밀봉 포장하였다.

이 유기 EL 소자에 12 V의 바이어스 전압을 인가하여 전류 밀도 20 mA/cm ^{2} 으로 구동하여 발광 특성을 조사한 결과, 청색 발광을 나타내며, 휘도는 500 cd/m ^{2} 이고, 휘도 반감 수명은 12,000 시간이었다.

또한, 실시예 1과 같이 이 유기 EL 소자에서 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명과, 발광성 색소 분자의 비공존하에서 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명을 비교한 결과, 전자의 수명이 20 μs, 후자의 수명이 500 μs이었다.

<실시예 5>

발광성 색소 분자를 화학식 1d에 나타낸 유로피움 착체를 대신하여 화학식 1h에 나타낸 백금 착체를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하여 건조 글로브 박스내에서 밀봉 포장하였다.

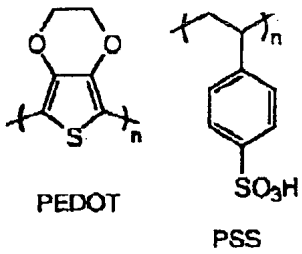
이 유기 EL 소자에 12 V의 바이어스 전압을 인가하여 전류 밀도 20 mA/cm ^{2} 으로 구동하여 발광 특성을 조사한 결과, 적색 발광을 나타내며, 휘도는 700 cd/m ^{2} 이고, 휘도 반감 수명은 11,000 시간이었다.

또한, 실시예 1과 같이, 이 유기 EL 소자에서 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명과 발광성 색소 분자의 비공존하에서 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명을 비교한 결과, 전자의 수명이 20 μs, 후자의 수명이 100 μs이었다.

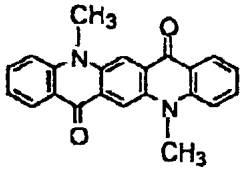
<실시예 6>

발광성 색소 분자를 화학식 1d에 나타낸 유로피움 착체를 대신하여 화학식 1g에 나타낸 이리듐 착체를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하여 건조 글로브 박스내에서 밀봉 포장하였다.
이 유기 EL 소자에 12 V의 바이어스 전압을 인가하여 전류 밀도 20 mA/cm ^{2} 으로 구동하여 발광 특성을 조사한 결과, 청녹색 발광을 나타내며, 휘도는 700 cd/m ^{2} 이고, 휘도 반감 수명은 12,000 시간이었다.
또한, 실시예 1과 같이 이 유기 EL 소자에서 호스트 분자의 여기 삼중항 상 태의 수명과, 발광성 색소 분자의 비공존하에서 호스트 분자의 여기 삼중항 상태의 수명을 비교한 결과, 전자의 수명이 1 μs, 후자의 수명이 5 μs이었다.
<실시예 7>
2.5 인치 사방인 표시 장치를 이하의 재료를 사용하여 제작하였다. 또한, 각 화소는 3개의 유기 EL 소자를 포함하는 도 3에 나타낸 구성으로 하여, 1 화소의 사이즈를 1OO μm 사방이 되도록 제작하였다.
기판 (1)으로 유리 기판을 사용하며, 포토레지스트 프로세스로 격벽 (34)을 격자상으로 형성하였다. 애노드 (33)은 투명성 도전 재료인 ITO를 막 두께 50 nm로 형성하였다. 정공 수송층 (35)는 이하의 화학식 3v에 나타낸 PEDOT · PSS 화합물을 디핑법으로 막 두께 20 nm로 형성하였다.
중합체 발광층은 화소를 구성하는 3개의 소자에 각각 다른 재료를 사용하였다. 적색 발광인 중합체 발광층 (36)은 화학식 2j에 나타낸 호스트 분자에 화학식 1d에 나타낸 발광성 색소 분자 0.5 중량%를 도핑한 재료를 사용하였다.
녹색 발광의 중합체 발광층 (37)은 화학식 2j에 나타낸 호스트 분자에 이하의 화학식 1j에 나타낸 발광성 색소 분자 0.5 중량%를 도핑한 재료를 사용하였다. 청색 발광의 중합체 발광층 (38)은 화학식 2i에 나타낸 호스트 분자에 화학식 1f에 나타낸 발광성 색소 분자 1 중량%를 도핑한 재료를 사용하였다. 각각의 재료를 유기 용매 중에 용해하고, 잉크젯 프린터로 인쇄하여 형성시키고 모두 막 두께 80 nm의 각 중합체 발광층을 형성하였다.

화학식 3v



화학식 1j



캐쏘드 (39)는 막 두께 100 nm인 칼슘 및 막 두께 300 nm인 은이 적층된 것을 사용하였다. 또한, 최외측 표면에 봉지막 (30)을 형성하여 각 화소를 포장하였다.
이와 같이 하여 제작된 표시 장치를, 전류 밀도 20 mA/cm ^{2} 으로 구동했을 때의 휘도 반감 수명은 15,000 시간이었다.
본 발명의 또 다른 잇점이나 변형이 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 보다 광범위한 측면에서 본 명세서에 기재되고 도시된 특정 세부 사항과 대표적 실시양태로 제한되지 않는다. 따라서, 부속된 청구항에 정의된 바와 같은 발명의 일반적인 개념 및 그의 균등한 범위 및 정신으로부터 벗어남이 없이 다양한 변형이 이루어질 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 여기 일중항 상태 및 여기 삼중항 상태에 있는 호스트 분자의 양쪽 에너지를 효율적으로 이용하여 고효율, 긴 수명을 갖는 유기 EL 소자 및 표시 장치를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
애노드, 캐쏘드, 애노드와 캐쏘드 사이에 배치된, 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자, 및 여기 일중항 상태 및 여기 삼중항 상태의 호스트 분자의 에너지가 이동 가능한 발광성 색소 분자를 함유하는 중합체 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 2.

애노드, 캐쏘드, 애노드와 캐쏘드 사이에 배치된, 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자, 및 천이 금속 착체 및 직쇄상의 π 전자 공액 분자로 이루어진 군에서 선택되는 발광성 색소 분자를 함유하는 중합체 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 호스트 분자가 공액 탄소 원자 또는 공액 탄소 원자에 인접한 탄소 원자에 결합된 불소 원자를 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 호스트 분자가 중합체 주쇄에 페닐렌 골격 또는 플루오렌 골격을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 색소 분자가 인광을 발광하는 것인 유기 전계 발광 소 자.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 색소 분자가 희토류 금속 착체인 유기 전계 발광 소자.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 중합체 발광층이 호스트 분자, 및 호스트 분자에 대하여 약 0.01 내지 5 중량%의 비율로 도핑된 발광성 색소 분자를 함유하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 애노드와 상기 중합체 발광층 사이에 정공 수송층이 설치되어 있는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 캐쏘드와 상기 중합체 발광층 사이에 전자 수송층이 설치되어 있는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 10.

애노드, 캐쏘드, 애노드와 캐쏘드 사이에 배치된 중합체 발광층을 구비하며, 1종 이상의 유기 전계 발광 소자의 중합체 발광층은 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자, 및 천이 금속 착체 및 직쇄상의 π 전자 공액 분자로 이루어진 군에서 선택되는 발광성 색소 분자를 함유하는, 발광색이 다른 복수종의 유기 전계 발광 소자를 포함하는 화소가 이차원적으로 배열되어 있는 표시 장치.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 호스트 분자가 공액 탄소 원자 또는 공액 탄소 원자에 인접한 탄소 원자에 결합된 불소 원자를 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 것인 표시 장치.

청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 호스트 분자가 중합체 주쇄에 페닐렌 골격 또는 플루오렌 골격을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 것인 표시 장치.

청구항 13.

제10항에 있어서, 상기 색소 분자가 인광을 발광하는 것인 표시 장치.

청구항 14.

제10항에 있어서, 상기 색소 분자가 희토류 금속 착체인 표시 장치.

청구항 15.

제10항에 있어서, 상기 중합체 발광층이 호스트 분자, 및 호스트 분자에 대하여 약 0.01 내지 5중량%의 비율로 도핑된 발광성 색소 분자를 함유하는 것인 표시 장치.

청구항 16.

제10항에 있어서, 상기 애노드와 상기 중합체 발광층 사이에 정공 수송층이 설치되어 있는 것인 표시 장치.

청구항 17.

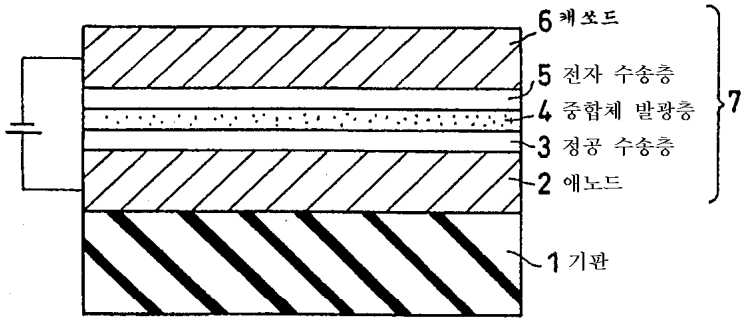
제10항에 있어서, 상기 캐쏘드와 상기 중합체 발광층 사이에 전자 수송층이 설치되어 있는 것인 표시 장치.

청구항 18.

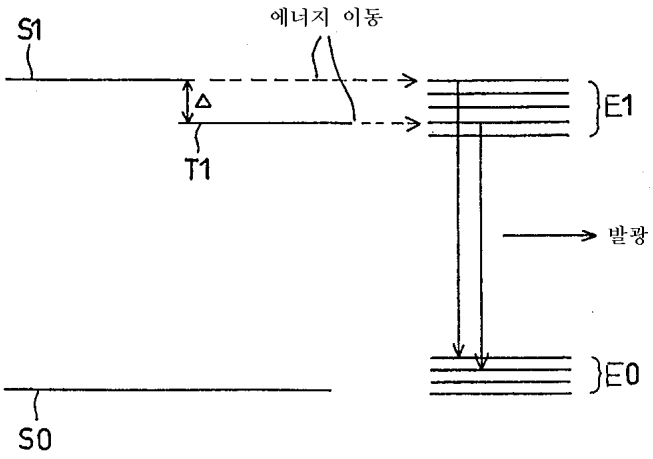
제10항에 있어서, 탄소-불소 결합을 갖는 π 전자 공액 중합체로 이루어진 호스트 분자, 및 천이 금속 착체 및 직쇄상의 π 전자 공액 분자로 이루어진 군에서 선택되는 발광성 색소 분자를 함유하는 중합체 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자가 적어도 적색 발광의 유기 전계 발광 소자인 표시 장치.

도면

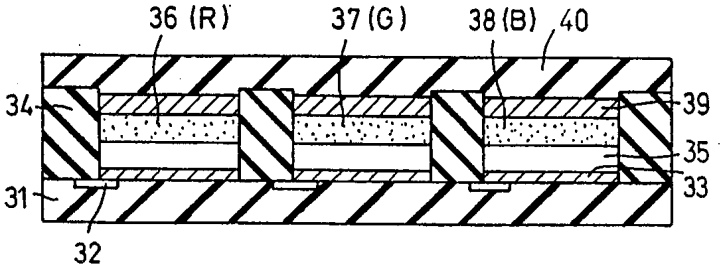
도면1


6 캐쏘드
5 전자 수송층
4 중합체 발광층
3 정공 수송층
2 애노드
1 기판
7

도면2


S1
에너지 이동
Δ
T1
E1
발광
E0
S0

도면3


36 (R)
37 (G)
38 (B)
40
34
39
35
33
31
32

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	KR100426919B1	公开(公告)日	2004-04-13
申请号	KR1020010086189	申请日	2001-12-27
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东芝		
申请(专利权)人(译)	Sikki东芝股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	Sikki东芝股份有限公司		
[标]发明人	NAITO KATSUYUKI		
发明人	NAITO,KATSUYUKI		
IPC分类号	H01L51/30 H05B33/14 H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/005 H01L51/0084 H01L51/0059 H01L51/0038 H01L51/0037 Y10S428/917 H01L51/0077 H01L51/0039 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5004		
代理人(译)	CHU，晟敏		
优先权	2000402663 2000-12-28 JP		
其他公开文献	KR1020020055425A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机EL器件具有阳极（2），阴极（6）和设置在阳极（2）和阴极（6）之间并含有主体分子和发光染料分子的聚合物发光层（4），主体分子由具有碳 - 氟键的电子共轭聚合物形成，至少一种发光染料分子选自过渡金属配合物和线性π电子共轭分子。