

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

H01L 51/30 (2006.01)*H01L 51/00* (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0110319

(43) 공개일자

2006년10월24일

(21) 출원번호 10-2006-7011435

(22) 출원일자 2006년06월09일

번역문 제출일자 2006년06월09일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/018668

(87) 국제공개번호

WO 2005/057677

국제출원일자 2004년12월08일

국제공개일자

2005년06월23일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00410097

2003년12월09일

일본(JP)

(71) 출원인

쇼와 덴코 가부시카가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고

(72) 발명자

코야마 타마미

일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1쵸메 1-1, 쇼와 덴코가부시

키가이샤 코포레이트 알앤디 센터 나이

콘도 쿠니오

일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1쵸메 1-1, 쇼와 덴코가부시

키가이샤 코포레이트 알앤디 센터 나이

(74) 대리인

하상구

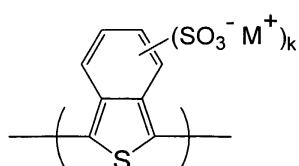
하영욱

심사청구 : 있음

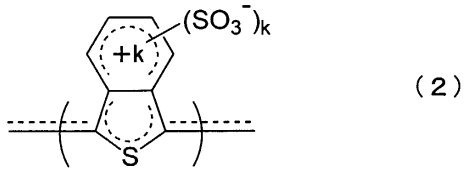
(54) 애노드 버퍼층용 중합체, 애노드 버퍼층용 도포액 및 유기발광소자

요약

본 발명은 1질량% 수용액에서의 pH가 3~7인 자기 도핑 도전성 중합체를 함유하는 유기발광소자의 애노드 버퍼층용 중합체로서, 하기 일반식(1) 또는 (2)으로 표시되는 모노머 단위(s)를 함유하는 중합체, 상기 중합체를 함유하는 애노드 버퍼층 도포액 및 상기 중합체를 사용한 애노드 버퍼층을 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다. 본 발명의 중합체는 외인성 도펀트에 의한 발광층 열화의 문제점을 극복할 수 있다.



(1)



(식중, M^+ 는 수소이온, 알칼리 금속이온 또는 제4급 암모늄 이온을 나타내고, k 는 1 또는 2를 나타내고, $+k$ 는 양전하수를 나타내고, 방향족환의 수소원자는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.)

대표도

도 1

명세서

기술분야

(관련출원의 상호참조)

본 출원은 35 U.S.C. 111(b) 조항 하에 2003년 12월 15일 출원한 미국 가출원 제60/529,106호의 이익을 35 U.S.C. 119(e)(1)에 따라 주장하는 35 U.S.C. 111(a) 하에 출원한 출원서이다.

본 발명은 유기발광소자(OLED라고 하는 경우도 있음)의 애노드 버퍼층에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 특히 유기발광소자(OLED)의 애노드 버퍼층용 중합체, 상기 중합체를 함유하는 애노드 버퍼층 도포액 및 상기 중합체를 사용한 애노드 버퍼층을 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

종래의 유기 중합체 발광소자의 통상의 구조는 애노드(투명), 애노드 버퍼층, 발광층 및 캐소드를 이 순서로 투명 기판 상에 형성한 것이다. 상기 애노드 버퍼층은 애노드 표면을 편평하게 하여 단락을 방지하기 위해, 또한 발광층으로부터 애노드로의 홀주입에 대한 주입 장벽을 완화하기 위해 삽입된다.

상기 애노드 버퍼층에는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT)과 폴리스티렌 술포네이트(PSS)의 혼합물을 함유하는 도전성 중합체 재료를 널리 사용하고 있다. 그러나, 상기 혼합물을 사용한 애노드 버퍼층은 폴리스티렌 술포네이트가 외인성 도펀트로서 함유되어 있어, 발광층으로 침입하여 발광층을 열화시킨다는 문제가 있다.

상기 애노드 버퍼층의 외인성 도펀트에 의해 야기되는 문제에 대해서, 일본 PCT 특허공개 2003-509816호(WO01/018888) 공보에는 외인성 도펀트 없이 애노드 버퍼층에 자기 도핑 도전성 중합체를 사용하는 방법이 개시되어 있다. 이 특허문헌에 있어서, 폴리아닐린류, 폴리페닐렌비닐렌류, 폴리티오펜류, 폴리이소티아나프텐류, 폴리(p-페닐렌)류 등이 자기 도핑 도전성 중합체의 백본을 형성할 수 있는 바람직한 내인성 도전성 중합체로서 예시되어 있다. 또한, 상기 특허문헌에 있어서, 바람직한 자기 도핑 도전성 중합체로는 자기 도핑 폴리아닐린류, 자기 도핑 폴리피롤류 및 자기 도핑 폴리티오펜류가 열거되고, 실시형태 및 실시예에 있어서는 자기 도핑 술포화 폴리아닐린류가 가장 바람직한 것으로서 기재되어 있다.

발명의 상세한 설명

상술하듯이, 종래의 애노드 버퍼층에 있어서의 외인성 도펀트에 인한 발광층의 열화의 문제를 극복하기 위해서, 일본 PCT 특허공개 2003-509816호(WO01/018888) 공보에는 자기 도핑 술포화 폴리아닐린을 사용한 애노드 버퍼층이 제안되어 있다. 그러나, 폴리아닐린의 도전성은 대략 $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이어서 애노드 버퍼층용으로는 불충분하고, 또한 폴리아닐린은 폴리아닐린의 수성 도포액의 산성도가 높은 경우(pH 3 이하)에만 충분한 도전성을 나타낸다.

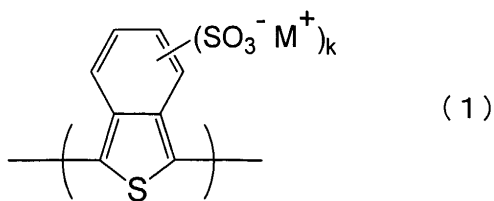
더욱이, 상기 특허문헌에는 다른 바람직한 도전성 중합체의 실시형태는 전혀 기재되어 있지 않다. 따라서, 상기 자기 도핑 도전성 중합체가 애노드 버퍼층에 있어서의 외인성 도펀트에 의한 발광층 열화의 문제를 해결하기 위해서 제안되어 있지만, 상기 소자에 실제로 사용될 수 있는 자기 도핑 도전성 중합체는 없다.

따라서, 본 발명의 목적은 유기 중합체 발광소자에 있어서의 애노드 버퍼층의 문제를 극복함으로써, 애노드 버퍼층에 실제로 사용될 수 있는 자기 도핑 도전성 중합체 재료 및 이것을 사용한 유기발광소자를 제공하는 것이다.

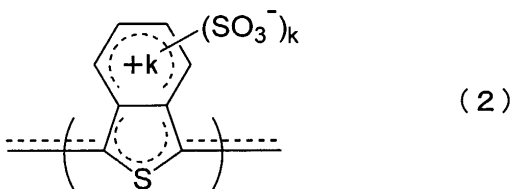
상기 목적의 관점에서의 다양한 연구의 결과, 본 발명자들은 유기발광소자의 특성이 수용액의 형태에서 낮은 산성도를 나타내는 자기 도핑 도전성 중합체 재료를 함유하는 애노드 버퍼층을 사용함으로써 개선될 수 있는 것을 발견하였다. 본 발명은 이 발견에 의해 달성되었다.

따라서, 본 발명은 다음과 같은 유기발광소자의 애노드 버퍼층용 중합체, 상기 중합체를 함유하는 애노드 버퍼층용 도포액 및 상기 애노드 버퍼층을 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

1. 1질량% 수용액에서의 pH가 3~7인 자기 도핑 도전성 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 애노드 버퍼층용 중합체.
2. 1에 있어서, 상기 중합체는 하기 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위 및/또는 하기 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 중합체.



(식중, M^+ 는 수소이온, 알칼리 금속이온 또는 제4급 암모늄 이온을 나타내고, k 는 1 또는 2를 나타내고, 방향족환의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.)



(식중, k 는 1 또는 2를 나타내고, $+k$ 는 양전하수를 나타내고, 방향족환의 수소원자는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.)

3. 2에 있어서, 중량평균 분자량이 1,000~200,000인 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 중합체.
4. 2에 있어서, 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일의 중합체, 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일을 80질량% 이상 함유하는 랜덤 공중합체, 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일-코-이소티아나프텐-1,3-디일) 또는 그 염인 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 중합체.
5. 1~4 중 어느 하나에 기재된 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 애노드 버퍼층용 도포액.
6. 5에 있어서, 1~4 중 어느 하나에 기재된 중합체를 0.1~10질량%의 농도로 함유하는 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 도포액.
7. 5 또는 6에 있어서, 계면활성제를 상기 애노드 버퍼층용 중합체에 대해서 100질량% 이하의 농도로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 도포액.

8. 5 또는 6에 있어서, 메탄올, 에탄올 및 2-프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 알코올을 전체 용액에 대해서 60질량% 이하의 농도로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 도포액.

9. 애노드와 캐소드 사이에 1개 이상의 발광층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 애노드에 인접한 발광층이 1~4 중 어느 하나에 기재된 애노드 버퍼층용 중합체를 함유하는 애노드 버퍼층인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

10. 9에 있어서, 상기 발광층은 형광발광성 중합체 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

11. 9에 있어서, 상기 발광층은 인광발광성 중합체 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

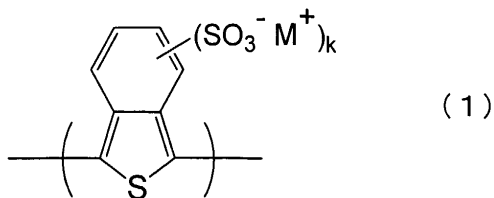
본 발명의 실시형태에 대해서 도면을 참조하여 이하에 구체적으로 설명한다.

도 1은 본 발명의 따른 유기발광소자의 구조의 일례를 나타내는 단면도이고, 그 구조는 투명 기관(1) 상에 배치된 애노드(2)와 캐소드(5) 사이에 애노드 버퍼층(3) 및 발광층(4)을 순차적으로 형성된 것이다. 본 발명의 유기발광소자의 구조는 도 1의 예에 한정되지 않으며, 애노드와 캐소드 사이에 순차적으로 1)애노드 버퍼층, 홀수송층 및 발광층, 2)애노드 버퍼층, 발광층 및 전자수송층, 3)애노드 버퍼층, 홀수송층, 발광층 및 전자수송층, 4)애노드 버퍼층, 및 홀수송재료, 발광재료 및 전자수송재료를 함유하는 층, 5)애노드 버퍼층, 및 홀수송재료 및 발광재료를 함유하는 층, 또는 6)애노드 버퍼층, 및 발광재료 및 전자수송재료를 함유하는 층을 포함해도 좋다. 또한, 도 1에 나타난 구조는 1개의 발광층을 갖지만, 본 발명의 유기발광소자는 2개 이상의 발광층을 가져도 좋다.

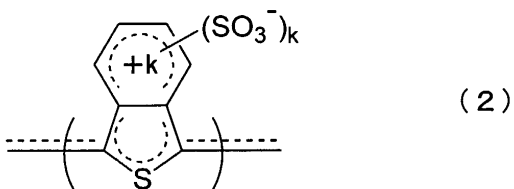
본 발명의 제1 형태에 따르면, 1질량% 수용액에서의 pH가 3~7인 자기 도핑 도전성 중합체인 애노드 버퍼층용 중합체를 제공한다.

자기 도핑 도전성 중합체의 1질량% 수용액의 pH는 더욱 바람직하게는 4~6이다.

예컨대, 본 발명의 제1 형태에 따른 애노드 버퍼층용 중합체는 바람직하게는 하기 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위 및/또는 상기 일반식(1)의 모노머 단위를 전기화학적 도핑함으로써 형성되는 하기 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위를 함유하는 중합체이다.



(식중, M^+ 는 수소이온, 알칼리 금속이온 또는 제4급 암모늄 이온을 나타내고, k 는 1 또는 2를 나타낸다.)



(식중, k 는 1 또는 2를 나타내고, $+k$ 는 양전하수를 나타낸다.)

일반식(1) 및 (2)으로 표시되는 모노머 단위는 4-, 5-, 6- 및 7-위치 중 어느 하나에 결합되어 있어도 좋은 술폰산기를 1개 또는 2개 갖는다.

일반식(1)에 있어서, M^+ 는 수소이온, 알칼리 금속이온 또는 제4급 암모늄 이온을 나타내고, 모노머 단위는 이들에서 선택되는 이중 양이온을 2개 이상 함유해도 좋다.

알칼리 금속이온의 예로는 Na^+ , Li^+ 및 K^+ 가 열거된다.

제4급 암모늄 이온은 $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)^+$ 로 표시된다. $R^1 \sim R^4$ 는 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~30개의 직쇄상 또는 분기상의 치환 또는 미치환 알킬기, 또는 치환 또는 미치환 아릴기를 나타낸다. 알킬기 및 아릴기는 알콕시기, 히드록시기, 옥시알킬렌기, 티오알킬렌기, 아조기, 아조벤젠기 및 p-디페닐렌옥시기 등의 탄소 및 수소원자 이외에 원자를 보유한 기를 함유해도 좋다.

$N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)^+$ 로 표시되는 제4급 암모늄 양이온의 예로는 NH_4^+ , $NH(CH_3)_3^+$, $NH(C_6H_5)_3^+$ 및 $N(CH_3)_2(CH_2OH)(CH_2-Z)^+$ (Z는 페녹시기, p-디페닐렌옥시기, p-알콕시디페닐렌옥시기 및 p-알콕시페닐아조페녹시기 등의 화학식량 600 이하의 치환기를 나타낸다.) 등의 미치환, 알킬치환 또는 아릴치환 양이온이 열거된다. 양이온은 통상의 이온교환수지를 사용함으로써 특정한 것으로 변환될 수 있다.

$R^1 \sim R^4$ 의 알킬기는 필요에 따라 쇠 중에 카르보닐 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술피드 결합, 술피닐 결합, 술폰닐 결합, 이미노 결합 등을 함유해도 좋다.

일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위는 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위를 전기화학적 산화도핑을 행함으로써 얻어질 수 있다. 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위는 자기 도핑된 상태에 있고, 방향족환 및 주쇄에 퍼져있는 +k 전하와 술폰산기의 -k 전하에 의해 전기적으로 중성을 유지한다.

일반식(1) 및 (2)으로 표시되는 모노머 단위는 치환기를 가져도 좋다. 치환기는 술폰산기를 갖는 위치를 제외한 4-, 5-, 6- 및 7-위치 중 어느 하나에 결합되어 있어도 좋다. 상기 모노머 단위는 동일 또는 다른 치환기를 가져도 좋다.

치환기의 구체예로는 탄소수 1~20개의 직쇄상 또는 분기상의 치환 또는 미치환 알킬기, 탄소수 1~20개의 직쇄상 또는 분기상의 치환 또는 미치환 알콕시기, 히드록시기, 헬로겐원자, 니트로기, 시아노기, 트리할로메틸기, 페닐기 및 치환 페닐기가 열거된다. 알킬기 및 알콕시기는 필요에 따라 쇠 중에 카르보닐 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰네이트 결합, 아마이드 결합, 술폰아마이드 결합, 술피드 결합, 술피닐 결합, 술폰닐 결합, 이미노 결합 또는 티오에테르 결합을 함유해도 좋다.

식(1) 또는 (2)으로 표시되는 모노머 단위의 바람직한 예로는 5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 4-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 4-메틸-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-메틸-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-메틸-4-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 5-메틸-4-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-에틸-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-프로필-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-부틸-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-헥실-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-데실-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-메톡시-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-에톡시-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-클로로-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-브로모-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 6-트리플루오로메틸-5-술폰이소티아나프텐-1,3-디일, 리튬염, 나트륨염, 암모늄염, 메틸암모늄염, 에틸암모늄염, 디에틸암모늄염, 트리메틸암모늄염, 트리에틸암모늄염, 테트라메틸암모늄염 및 테트라에틸암모늄염 등의 그 염이 열거된다.

본 발명의 애노드 버퍼층용의 중합체는 일반식(1) 또는 (2)으로 표시되는 모노머 단위의 1종을 함유하는 호모중합체, 일반식(1) 또는 (2)으로 표시되는 모노머 단위의 2종 이상 함유하는 공중합체, 또는 일반식(1) 또는 (2)으로 표시되는 모노머 단위의 1종 이상 및 술폰산기를 갖지 않는 π -전자 공주게이션 모노머 단위의 1종을 함유하는 공중합체이어도 좋다.

상기 술폰산기를 갖지 않는 π -전자 공주게이션 모노머 단위의 예로는 비닐렌, 이소티아나프테닐렌, 이소벤조푸릴렌, 이소벤조인돌릴렌, 티에닐렌, 피롤릴렌, 푸릴렌, 이미노페닐렌 및 페닐렌이 열거된다. 이들 중에서 모노머 단위 1종을 함유해도 좋다.

본 발명의 애노드 버퍼층용 중합체는 술포산기를 보유함으로써, 수용성을 갖는다. 애노드 버퍼층용 중합체가 술포산기를 많이 보유할 수록, 수용성이 증대된다. 현재 사용가능한 발광성 중합체 재료의 대부분은 유기 용제에 가용이고 물에는 불용이기 때문에, 도포가공에 의해 애노드 버퍼층에 발광층을 적층하여 유기발광소자를 제조할 수 있는 점에서, 물에 가용이고 유기 용제에 불용인 애노드 버퍼층용 중합체가 매우 유리하다.

본 발명의 애노드 버퍼층용 중합체가 일반식(1) 또는 (2)으로 표시되는 모노머 단위의 1종 이상 및 술포산기를 갖지 않는 π -전자 공주게이션 모노머 단위의 1종 이상을 함유하는 공중합체인 경우, 애노드 버퍼층용 중합체에 대한 일반식(1) 또는 (2)으로 표시되는 모노머 단위의 총 몰분율은 바람직하게는 0.2~1이고, 더욱 바람직하게는 0.5~1이다.

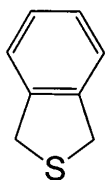
본 발명의 애노드 버퍼층용 중합체는 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위 및/또는 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위를 함유한다. 일반식(2)으로 표시되는 자기 도핑된 모노머 단위의 함유량이 높을 수록, 애노드 버퍼층용 중합체의 도전성이 높아져, 더욱 낮은 전압에서 홀을 주입할 수 있으므로, 소자의 구동 전압을 저하시킬 수 있다. 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위없이 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위만을 함유하는 애노드 버퍼층용 중합체를 유기발광소자에 실제적으로 사용하는 경우에도, 전력을 인가하여 애노드로부터 애노드 버퍼층으로 홀이 주입되므로, 애노드 버퍼층에서 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위를 산화시켜도핑된 상태로 하여, 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위로 변환해도 좋다. 따라서, 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위만을 함유하는 중합체도 본 발명에 있어서의 애노드 버퍼층에 사용할 수 있다. 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위 및/또는 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위를 함유하는 중합체는 특별한 제한없이 본 발명에 있어서의 애노드 버퍼층에 사용될 수 있다.

본 발명에 사용되는 자기 도핑 중합체의 중량평균 분자량은 바람직하게는 1,000~200,000의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 5,000~100,000의 범위 내이다.

자기 도핑 중합체의 특히 바람직한 예로는 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일 중합체, 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일을 80mol% 이상 함유하는 랜덤 공중합체, 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일-코-이소티아나프텐-1,3-디일), 리늄염, 나트륨염, 암모늄염 및 트리에틸암모늄염 등의 그 염 등이 열거된다.

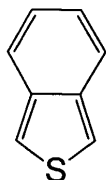
본 발명의 애노드 버퍼층용 중합체 중에서, 일반식(1) 또는 (2)을 표시되는 모노머 단위의 호모중합체인 폴리(이소티아나프텐술포산)은 알칸술포산기를 갖는 폴리티오펜 유도체 및 폴리아닐린 유도체 등의 다른 공지의 술포산 함유 도전성 중합체에 비해서, 반도체 밴드갭이 약 1.0eV로 작고, 낮은 도핑레벨에서 도전성을 나타내고, 또한 더욱 안정한 도전상태를 이룬다. 따라서, 호모중합체는 특히 도핑된 상태에서 가시광 흡광도가 적기 때문에, 안정성이 우수한 투명한 애노드 버퍼층을 형성할 수 있다.

일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위 및/또는 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위를 함유하는 중합체, 및 일반식(1) 또는 (2)으로 표시되는 1종 이상의 모노머 단위 및 술포산기를 보유하지 않는 1종 이상의 π -전자 공주게이션 모노머 단위를 함유하는 공중합체는 일본특허공개 평6-49183호 및 일본특허공개 평7-48438호 공보에 개시된 방법에 따라 제조할 수 있다. 이 방법에 의해서, 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위 및/또는 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위를 함유하는 중합체를 하기 일반식(3) 또는 (4)으로 표시되는 화합물과 발연황산 등의 술포화제를 반응시킴으로써 제조할 수 있다.



(3)

(식중, 방향족환 중의 수소원자는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.)



(4)

(식중, 방향족환 중의 수소원자는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.)

일반식(3) 및 (4)에 있어서, 방향족환의 치환기의 예로는 탄소수 1~10개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥시기 및 데실기), 탄소수 1~4개의 알콕시기(예컨대, 메톡시기 및 에톡시기), 및 할로젠원자(예컨대, 불소, 염소 및 브롬)가 열거된다. 상기 알킬기 또는 상기 알콕시기 중의 알킬기는 할로젠원자로 치환되어 있어도 좋다.

구체적으로, 일반식(3) 또는 (4)으로 표시되는 화합물과 술폰화제를 반응시킴으로써, 양이온성 중합과 술폰화가 하나의 반응액에서 진행되어, 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위(여기서 M^+ 는 H^+ 임)와 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위로 이루어진 공중합체를 우선 생성한다. 상기 공중합체를 수산화나트륨 및 수산화암모늄 등의 알칼리로 중화시킨다. 이 중화에 있어서, 조정된 pH는 바람직하게는 3~7, 더욱 바람직하게는 4~6이다. 상기 중합 생성물의 술폰산 부위를 이온교환에 의해 H형 부위로 변환한 다음, 수산화나트륨 및 수산화암모늄 등의 알칼리로 중화시킬 수 있다. 또한, 중화에 있어서, 조정된 pH는 바람직하게는 3~7이고, 더욱 바람직하게는 4~6이다. 상기 중화된 액으로부터 물을 증발시킴으로써, 본 발명의 애노드 버퍼층용 중합체를 얻을 수 있다.

본 발명의 제2 형태에 따르면, 본 발명의 제1 형태에 따른 애노드 버퍼층용 중합체를 함유하는 애노드 버퍼층 도포액을 제공한다.

본 발명의 애노드 버퍼층용 중합체는 수용성이어서, 애노드 버퍼층 도포액용 용제는 물인 것이 바람직하다. 애노드 버퍼층 도포액에 있어서, 애노드 버퍼층용 중합체의 함유량은 바람직하게는 0.1~10질량%이고, 더욱 바람직하게는 0.5~5질량%이다.

애노드 버퍼층 도포액은 기관에 대한 젖음성을 개선시키기 위해서 계면활성제를 함유해도 좋다. 본 발명에 사용될 수 있는 계면활성제의 예로는 카르복실레이트염, α -올레핀 술포네이트염, 알킬벤젠술포네이트염, 알킬술포네이트염, 알킬에테르술포네이트에스테르염 및 알킬술포네이트 트리에탄올아민 등의 음이온성 계면활성제; 알킬트리메틸암모늄염, 디알킬디메틸암모늄 클로라이드 및 알킬피리디늄 클로라이드 등의 양이온성 계면활성제; 알킬카르복시베타인 등의 양성 계면활성제; 카르복실산 디에탄올아미드, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 및 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르 등의 비이온성 계면활성제 등이 열거된다. 본 발명의 애노드 버퍼층용 중합체에 대한 계면활성제의 비율은 바람직하게는 100질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하이다.

또한, 애노드 버퍼층 도포액은 기관에 대한 젖음성을 향상시키기 위해서, 메탄올, 에탄올 및 2-프로판올 등의 고극성 알코올을 함유해도 좋다. 전체 애노드 버퍼층 도포 수용액에 대한 알코올의 비율은 바람직하게는 60질량% 이하이다.

애노드 버퍼층 도포액은 스핀도포법, 잉크젯법 및 인쇄법 등의 막형성 공정에 사용되는 각종의 첨가제를 더 함유해도 좋고, 첨가제의 예로는 증점제, 분산제, 소포제, 산화 방지제, 광안정화제 및 윤활제가 열거된다.

본 발명의 제3 형태에 따르면, 본 발명의 제1 형태에 따른 애노드 버퍼층용 중합체를 함유하는 애노드 버퍼층을 보유한 유기발광소자를 제공한다.

본 발명의 유기발광소자의 애노드 버퍼층은 애노드가 형성된 기관 상에 제2 형태에 따른 애노드 버퍼층 도포액을 도포하고, 상기 용액을 건조하여 용제를 제거함으로써 형성할 수 있다. 도포액은 스핀도포법, 잉크젯법, 인쇄법, 스프레이법, 디스펜서법 등에 의해 도포될 수 있다. 애노드 버퍼층의 두께는 바람직하게는 10~200nm, 더욱 바람직하게는 20~100nm이다.

본 발명의 유기발광소자에 있어서, 발광층, 홀수송층 및 전자수송층에 사용되는 각각의 화합물은 저분자량 또는 고분자량 화합물이어도 좋다. 소자의 제조공정을 간편화하기 위해서는, 애노드 버퍼층이 중합체 화합물로 이루어졌기 때문에 고분자량 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기발광소자의 발광층을 형성하는 발광재료의 예로는 Ohmori, Yutaka, *Oyo Buturi*, Vol. 70, No. 12, pp.1419~1425(2001) 등에 기재된 저분자량의 발광재료 및 고분자량의 발광재료가 열거된다. 상기 발광재료 중에서, 특히 인광발광재료가 높은 발광효율의 관점에서 바람직하다. 또한, 발광성 중합체 재료가 소자의 제조공정의 간편화의 관점에서 바람직하다. 따라서, 인광발광성 중합체 화합물이 더욱 바람직하다.

유기발광소자의 발광층에 사용되는 인광발광성 중합체 화합물의 구조는 실온에서 인광발광을 할 수 있는 화합물이면 특별히 한정하지 않는다. 인광발광성 중합체 화합물의 중합체 구조의 제1 예는 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리피리딘 등의 콘주게이션 중합체의 골격에 인광발광부위(인광발광부위는 통상적으로 후술하는 전이금속 또는 희토류 금속의 착체의 1가 또는 2가의 기이어서도 좋다.)가 결합되어 있는 것이 있다. 중합체 구조에 있어서, 인광발광부위는 그 주쇄 또는 측쇄에 함유되어 있어도 좋다.

인광발광성 중합체 화합물의 중합체 구조의 다른 예는 폴리비닐카르바졸 및 폴리실란 등의 비콘주게이션 중합체의 골격에 인광발광부위가 결합된 것이다. 중합체 구조에 있어서, 인광발광부위는 그 주쇄 또는 측쇄에 함유되어 있어도 좋다.

인광발광성 중합체 화합물의 구조의 또 다른 예는 인광발광부위를 갖는 덴드리머이다. 이 구조에 있어서, 인광발광부위는 덴드리머의 코어, 분기부 또는 말단에 함유되어 있어도 좋다.

중합체 화합물의 상기 구조 중에서, 인광은 콘주게이션 또는 비콘주게이션 골격에 결합된 인광발광부위로부터 발광된다. 중합체 화합물은 콘주게이션 또는 비콘주게이션 골격으로부터 인광을 발광하는 것이어도 좋다. 본 발명의 유기발광소자용 인광발광성 중합체 화합물은 인광발광부위를 보유한 비콘주게이션 골격을 포함하는 중합체(이하, 비콘주게이션 인광발광성 중합체라고 함)인 것이 바람직한다. 이러한 중합체는 재료 설계가 자유롭고, 중합체로부터 인광발광을 비교적 용이하게 얻을 수 있고, 중합체를 용이하게 합성할 수 있으며, 또한 중합체의 용제에 대한 용해성이 높아 도포액을 용이하게 제조할 수 있기 때문이다.

상술한 비콘주게이션 인광발광성 중합체는 인광발광부위 및 캐리어 수송부위를 포함한다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 인광발광부위와 캐리어 수송부위 사이의 결합을 포함하는 중합체 구조의 대표예로는 (1)인광발광부위와 캐리어 수송부위 모두가 중합체 주쇄에 포함되어 있는 구조, (2)인광발광부위가 중합체 측쇄에 포함되어 있고, 캐리어 수송부위가 중합체 주쇄에 포함되어 있는 구조, (3) 인광발광부위가 중합체 주쇄에 포함되어 있고 캐리어 수송부위가 중합체 측쇄에 포함되어 있는 구조, 및 (4)인광발광부위와 캐리어 수송부위 모두가 중합체 측쇄에 포함되어 있는 구조가 열거된다. 더욱이, 중합체는 가교구조를 가져도 좋다.

비콘주게이션 인광발광성 중합체는 주쇄 또는 측쇄에 각각 포함되어 있어도 좋은 2종 이상의 인광발광부위를 가져도 좋다. 또한, 상기 중합체는 주쇄 또는 측쇄에 각각 함유되어 있어도 좋은 2종 이상의 캐리어 수송부위를 가져도 좋다.

비콘주게이션 인광발광성 중합체의 중량평균 분자량은 바람직하게는 1,000~100,000이고, 더욱 바람직하게는 5,000~50,000이다.

실온에서 인광을 발광할 수 있는 화합물의 1가, 2가 또는 다가의 기를 인광발광부위로서 사용할 수 있다. 인광발광부위는 전이금속 착체 또는 희토류 금속 착체의 1가 또는 2가의 기인 것이 바람직하다. 상기 전이금속 착체에 있어서의 전이금속은 원소 주기율표 중, 원자번호 21의 Sc 내지 원자번호 30의 Zn의 제1 전이원소 계열, 원자번호 39의 Y 내지 원자번호 48의 Cd의 제2 전이원소 계열, 또는 원자번호 72의 Hf 내지 원자번호 80의 Hg의 제3 전이원소 계열의 금속이어도 좋다. 희토류 금속 착체에 있어서의 희토류 금속은 원소 주기율표 중, 원자번호 57의 La 내지 원자번호 71의 Lu의 란타넘계열의 금속이어도 좋다.

전이금속 착체 및 희토류 금속 착체의 리간드로는 G. Wilkinson(Ed.)의 *Comprehensive Coordination Chemistry*, Plenum Press, 1987, 및 Yamamoto, Akio의 *Yuki Kinzoku Kagaku Kiso to Oyo*, Shokabo Publishing Co., Ltd., 1982에 기재된 것들이 열거된다. 리간드의 바람직한 예로는 할로젠 리간드; 질소함유 복소환식 리간드(예컨대, 페닐피리딘 리간드, 벤조퀴놀린 리간드, 퀴놀리놀 리간드, 비피리딘 리간드, 터피리딘 리간드 및 페난트롤린 리간드 등); 디케톤 리간드(예컨대, 아세틸아세톤 리간드 및 디피발로일메탄 리간드 등); 카르복실산 리간드(예컨대, 아세트산 리간드 등); 포스핀 리간드(예컨대, 트리페닐포스핀 리간드 및 포스파이트 에스테르 리간드 등); 일산화탄소 리간드; 이소니트릴 리간드; 및 시아노 리간드가 열거된다. 단일 금속착체는 여러 형태의 리간드를 함유해도 좋다. 또한, 각각의 금속착체는 2핵 또는 다핵 착체이어도 좋다.

캐리어 수송부위는 홀수송 화합물, 전자수송 화합물, 또는 홀과 전자를 수송할 수 있는 양극 화합물의 1가, 2가 또는 다가의 기이어서도 좋다. 홀수송형 캐리어 수송부위의 예로는 카르바졸, 트리페닐아민 및 N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD)의 1가 또는 2가의 기가 열거된다. 전자수송형 캐리어 수송부위의 예로는 트리스(퀴놀리놀) 알

루미늄(Alq_3), 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체 및 트리아진 유도체 등의 퀴놀리놀 유도체 금속 착체의 1가 또는 2가의 기가 열거된다. 또한, 양극 캐리어 수송부위의 예로는 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐(CBP)의 1가 또는 2가의 기가 열거된다.

본 발명의 유기발광소자에 있어서, 발광층은 상술한 인광발광성 중합체 화합물만을 함유해도 좋다. 또한, 상기 발광층은 인광발광성 중합체 화합물의 캐리어 수송특성을 보완하기 위해서 인광발광성 중합체 화합물과 다른 캐리어 수송 화합물을 혼합함으로써 제조된 조성물을 함유해도 좋다. 따라서, 홀수송형 인광발광성 중합체 화합물은 전자수송 화합물과 조합되어도 좋고, 전자수송형 인광발광성 중합체 화합물은 홀수송 화합물과 조합되어도 좋다. 인광발광성 중합체 화합물과 조합하여 사용되는 캐리어 수송 화합물은 저분자량 또는 고분자량 화합물이어도 좋다.

인광발광성 중합체 화합물과 조합하여 사용되는 저분자량의 홀수송 화합물의 예로는 N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD), 및 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA) 등의 트리페닐아민 유도체 등의 종래 공지된 홀수송 화합물이 열거된다. 인광발광성 중합체 화합물과 조합하여 사용되는 고분자량의 홀수송 화합물의 예로는 폴리비닐카르바졸, 일본특허공개 평8-157575호 공보에 개시된 트리페닐아민 구조를 가진 중합체 화합물 등의 트리페닐아민계 저분자량 화합물에 중합성 관능기를 도입함으로써 제조된 중합체가 열거된다.

인광발광성 중합체 화합물과 조합하여 사용되는 저분자량의 전자수송 화합물의 예로는 트리스(퀴놀리놀) 알루미늄(Alq_3), 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체 및 트리아진 유도체 등의 퀴놀리놀 유도체 금속 착체가 열거된다. 인광발광성 중합체 화합물과 조합하여 사용되는 고분자량의 전자수송 화합물의 예로는 일본특허공개 평10-1665호 공보에 개시된 폴리페닐비페닐옥사디아졸(polyPBD) 등의 상기 저분자량의 전자수송 화합물에 중합성 관능기를 도입함으로써 제조된 중합체가 열거된다.

또한, 인광발광성 중합체 화합물 막의 물성 등을 향상시키기 위해서, 인광발광성 중합체 화합물의 발광특성에 대해 직접적인 영향을 미치지 않는 중합체 화합물을 첨가하고, 이렇게 하여 얻어진 조성물을 발광재료로서 사용할 수 있다. 예컨대, PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트) 또는 폴리카보네이트를 첨가하여 얻어진 막을 유연하게 할 수 있다.

발광층의 두께는 바람직하게는 1nm~1 μm , 보다 바람직하게는 5nm~300nm, 더욱 바람직하게는 10nm~100nm이다.

본 발명의 유기발광소자에 있어서, 홀수송층을 형성하는 홀수송재료는 공지의 저분자량의 홀수송재료이어도 좋고, 그 예로는 N,N'-디메틸-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD) 및 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA) 등의 트리페닐아민 유도체 및 폴리비닐카르바졸이 열거된다. 홀수송재료는 고분자량의 홀수송재료이어도 좋고, 그 예로는 일본특허공개 평8-157575호 공보에 개시된 트리페닐아민 골격을 가진 중합체 화합물 등의 트리페닐아민계 저분자량 화합물에 중합성 관능기를 도입함으로써 제조된 중합체, 및 폴리(p-페닐렌비닐렌) 및 폴리디알킬플루오렌 등의 중합체 재료가 열거된다. 이들 홀수송재료는 단독으로, 또는 다른 홀수송재료와 혼합 또는 적층하여 사용해도 좋다. 홀수송층의 두께는 바람직하게는 1nm~5 μm , 보다 바람직하게는 5nm~1 μm 이고, 더욱 바람직하게는 10nm~500nm이다.

본 발명의 유기발광소자에 있어서, 전자수송층용 전자수송재료는 공지의 저분자량의 전자수송재료이어도 좋고, 그 예로는 트리스(퀴놀리놀) 알루미늄(Alq_3), 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체 및 트리아진 유도체 등의 퀴놀리놀 유도체 금속 착체가 열거된다. 또한, 상기 전자수송재료는 고분자량의 전자수송재료이어도 좋고, 그 예로는 일본특허공개 평10-1665호 공보에 개시된 폴리페닐비페닐옥사디아졸(polyPBD) 등의 상술한 저분자량의 전자수송 화합물에 중합성 관능기를 도입함으로써 제조된 중합체가 열거된다. 이들 전자수송재료는 단독으로, 또는 다른 전자수송재료와 혼합 또는 적층하여 사용해도 좋다. 전자수송층의 두께는 바람직하게는 1nm~5 μm , 보다 바람직하게는 5nm~1 μm 이고, 더욱 바람직하게는 10nm~500nm이다.

상기 발광층용 인광발광성 중합체 화합물, 홀수송층용 홀수송재료 및 전자수송층용 전자수송재료의 각각은 단독으로 각각의 층을 형성해도 좋고, 또는 중합체 재료의 바인더와 조합하여 각각의 층을 형성해도 좋다. 바인더용 중합체 재료로는 폴리메틸메타크릴레이트류, 폴리카보네이트류, 폴리에스테르류, 폴리술폰류 및 폴리페닐렌 옥사이드류가 열거된다.

발광층, 홀수송층 및 전자수송층은 저항가열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 잉크젯법, 스핀도포법, 딥도포법, 인쇄법, 스프레이법, 디스펜서법 등에 의해 형성될 수 있다. 저분자량 화합물은 일반적으로 저항가열 증착법 또는 전자빔 증착법에 의해 층으로 형성되고, 고분자량 화합물은 일반적으로 잉크젯법 또는 스핀도포법에 의해 층으로 형성된다.

발광층으로 전자가 효율적으로 재결합할 수 있도록 홀이 발광층을 통과하는 것을 방지하기 위해서, 발광층의 캐소드측에 홀블럭층을 형성해도 좋다. 홀블럭층은 발광재료 보다 최고 점유 분자오비탈(HOMO)의 에너지 준위가 깊은 화합물을 함유할 수 있고, 그 예로는 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 및 알루미늄 착체가 열거된다.

캐소드 금속으로 인해 여기자가 활성을 상실하는 것을 억제하기 위해서 발광층의 캐소드측 상에 여기 블럭층을 형성해도 좋다. 여기 블럭층은 발광재료 보다 여기 삼중항 에너지가 큰 화합물을 함유할 수 있고, 그 예로는 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 및 알루미늄 착체가 열거된다.

본 발명의 유기발광소자의 애노드는 공지의 투명 도전성 재료를 함유해도 좋고, 그 재료의 예로는 산화인듐주석(ITO), 산화주석, 산화아연 및 폴리티오펜, 폴리피롤 및 폴리아닐린 등의 도전성 중합체가 열거된다. 투명 도전성 재료를 함유하는 전극의 표면저항은 바람직하게는 $1\sim 50\Omega/\square$ 이다. 상기 재료는 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 화학반응법, 도포법 등에 의해 막으로 형성될 수 있다. 애노드의 두께는 바람직하게는 $50\sim 300\text{nm}$ 이다.

본 발명의 유기발광소자에 있어서, 캐소드는 일함수가 낮고 화학적으로 안정한 공지의 재료를 함유해도 좋고, 그 재료의 예로는 Al, Mg-Ag 합금, 및 Al-Li 합금 및 Al-Ca 합금 등의 Al과 알칼리 금속의 합금이 열거된다. 상기 재료의 일함수는 화학적 안정성의 관점에서 2.9eV 이상인 것이 바람직하다. 상기 재료로부터 저항가열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법 등에 의해 캐소드를 형성할 수 있다. 캐소드의 두께는 바람직하게는 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $50\sim 500\text{nm}$ 이다.

캐소드로부터 유기층으로의 전자주입에 대한 주입 장벽을 완화시켜 전자주입 효율을 증가시키기 위해서, 캐소드 보다 일함수가 낮은 금속층을 캐소드와 인접 유기층 사이에 캐소드 버퍼층으로서 형성해도 좋다. 캐소드 버퍼층에 사용될 수 있는 일함수가 낮은 금속의 예로는 Na, K, Rb 및 Cs 등의 알칼리 금속류, 및 Sr 및 Ba 등의 알칼리 토금속류, Pr, Sm, Eu 및 Yb 등의 희토류 금속류가 열거된다. 캐소드 보다 일함수가 낮은 것이면 합금 또는 금속 화합물도 캐소드 버퍼층에 사용할 수 있다. 캐소드 버퍼층은 증착법, 스퍼터링법 등에 의해 형성될 수 있다. 캐소드 버퍼층의 두께는 바람직하게는 $0.05\sim 50\text{nm}$, 보다 바람직하게는 $0.1\sim 20\text{nm}$, 더욱 바람직하게는 $0.5\sim 10\text{nm}$ 이다.

상기 캐소드 버퍼층은 일함수가 낮은 상기 재료와 전자수송재료의 혼합물을 함유해도 좋다. 캐소드 버퍼층에 사용되는 전자수송재료는 전자수송층용 상술한 유기 화합물이어도 좋다. 이 경우, 캐소드 버퍼층은 공증착법에 의해 형성될 수 있다. 또한, 상기 캐소드 버퍼층은 스핀도포법, 딥도포법, 잉크젯법, 인쇄법, 스프레이법, 디스펜서법 등에 의해 용액으로부터 형성될 수 있다. 이 경우, 캐소드 버퍼층의 두께는 바람직하게는 $0.1\sim 100\text{nm}$, 보다 바람직하게는 $0.5\sim 50\text{nm}$, 더욱 바람직하게는 $1\sim 20\text{nm}$ 이다.

본 발명의 유기발광소자에 있어서, 상기 기판은 발광재료의 발광과장에 대해서 투명한 절연기판이어도 좋다. 기판은 유리 또는 PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리카보네이트 등의 투명한 플라스틱의 공지의 재료로 이루어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 유기발광소자의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 유기발광소자에 유용한 비콘주게이션 인광발광성 중합체의 구조의 예를 나타낸다.

실시예

이하에, 본 발명에 대해서 대표적 합성에 및 실시예를 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 이 실시예는 설명할 모든 점을 고려한 것으로, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

실시예에서 사용된 측정장치는 다음과 같다. 특별한 언급이 없는 한, 실시예에서 사용한 시약은 정제하지 않은 시판품(특급)이다.

1) ^1H -NMR

JEOL Ltd. 제품의 JNM EX270, 270MHz

용제: 클로로포름-d

2) 원소분석장치

LECO Corporation 제품의 CHNS-932

3) GPC 측정(분자량 측정)

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

용리액: 테트라히드로푸란(THF)

온도: 40℃

검출기: RI(Shodex RI-71)

4) ICP 원소분석

Shimadzu Corporation 제품의 ICPS 8000

합성에 1: 애노드 버퍼층용 중합체, 폴리(5-술폰이소티아나프텐-1,3-일)(이하, polySITN이라고 함)의 합성

H형 술폰산기를 보유한 중합체를 일본특허공개 평6-49183호 공보의 실시예 3에 개시된 방법에 따라 얻었다. 이 얻어진 중합체의 1질량% 수용액 100mL에 1N 수산화 아모늄 3.5g을 첨가하여, pH를 4.4로 조정하였다. 상기 중합체 수용액으로부터 물을 증발시켜 네이비 블루의 중합체를 0.99g 얻었다. 상기 중화에 필요한 알칼리의 양으로부터 계산되는, 일반식(2)에 상응하는 자기 도핑 모노머의 몰분율을 0.21이었다. 중합체의 GPC 측정에 의한 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량은 17,200이었다.

합성에 2: 인광발광 모노머, [6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디오네이트]-비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, IrPA이라고 함)의 합성

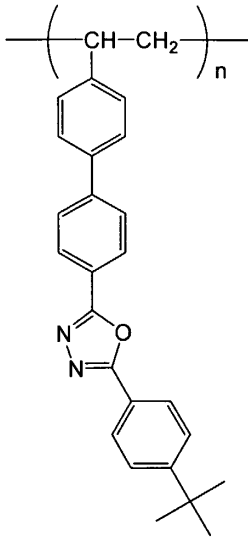
IrPA를 일본특허공개 2003-113246호 공보에 개시된 방법에 따라 합성하였다.

합성에 3: 인광발광 공중합체, 폴리(N-비닐카르바졸-코-[6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디오네이트]-비스(2-페닐피리딘)이리듐(III))(이하, poly(VCz-co-IrPA)라고 함)의 합성

상기 공중합체를 IrPA의 발광부위 및 N-비닐카르바졸의 홀수송부위를 갖는 발광재료로서 합성하였다.

N-비닐카르바졸 1.55g(8.0mmol), [6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디오네이트]-비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(ppy)₂ [1-(StMe)-acac]) 29mg(0.04mmol) 및 AIBN 13mg(0.08mmol)을 건조 톨루엔 40mL에 용해시키고, 아르곤을 1시간 동안 통과시켰다. 그 얻어진 용액을 80℃로 가열하여 중합반응을 개시한 후, 8시간 교반하였다. 상기 반응액을 냉각하여 메탄올 250mL에 적하여, 중합체를 석출시키고 여과분리하였다. 분리된 중합체를 클로로포름 25mL에 용해시키고, 얻어진 용액을 메탄올 250mL에 적하여, 중합체를 재침전시킴으로써 정제하였다. 상기 중합체를 60℃에서 12시간 진공건조하여 목적한 물질인 poly(VCz-co-IrPA) 1.14g을 회수율 72%로 얻었다. GPC 측정에 의한 폴리스티렌 환산으로 상기 중합체의 수평균 분자량은 4,800이었고, 중량평균 분자량은 11,900이었다. 또한, 상기 중합체의 ICP 원소분석에 의해 얻어진 인광발광 Ir 착체부위의 함유량은 0.62mol%이었다.

합성에 4: 전자수송 중합체 화합물, 일반식(5)의 폴리페닐비페닐옥사디아졸(polyPBD)의 합성



(5)

polyPBD를 일본특허공개 평10-1665호 공보에 개시된 방법에 따라 합성하였다. GPC 측정에 의한 폴리스티렌 환산으로 polyPBD의 수평균 분자량은 32,400이었고, 중량평균 분자량은 139,000이었다.

실시예 1: 자기 도핑 폴리이소티아나프텐 막의 표면저항 및 도전성

합성예 1에서 합성한 polySITN의 1질량% 수용액을 준비하고, 유리기판 상에 스핀코터로 3,000rpm으로 60초간 도포하고, 140℃에서 30분간 건조하였다. 결과로서, 두께 30nm의 막을 얻었다. Shishido Electrostatic Ltd. 제품의 Megaresta Model HT-301로 측정한 막의 표면저항은 $6 \times 10^5 \Omega/\square$ 이었다. 상기 표면저항치로부터 계산된 막의 도전성은 1.8S/cm이었다.

실시예 2: 자기 도핑 폴리이소티아나프텐의 애노드 버퍼층을 보유한 유기발광소자(형광발광 소자)의 제조 및 발광특성

유기발광소자를 Nippo Electric Co., Ltd. 제품의 산화인듐주석(ITO) 부착기판을 사용하여 제조하였다. ITO부착 기판은 25mm 스퀘어 유리기판, 및 이 유리기판의 일면에 애노드로서 스트라이프 형상으로 형성된 2개의 4mm폭 ITO 전극으로 이루어져 있다. 우선, 애노드 버퍼층을 형성하는 도포액인 합성예 1에서 합성한 polySITN의 1질량% 수용액을 제조하였다. 이 도포액의 pH는 4.4이었다. 도포액을 ITO부착 기판 상에 스핀코터로 3,000rpm으로 30초간 도포하고, 140℃에서 30분간 건조하여 애노드 버퍼층을 형성하였다. 얻어진 애노드 버퍼층의 두께는 약 30nm이었다. 그 다음, 발광층을 형성하는 도포액을 제조하였다. 즉, American Dye Source Inc. 제품의 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌) ADS100RE(이하, MEH-PPV라고 함) 45mg을 테트라히드로푸란(특급, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품) 2,955mg에 용해시키고, 얻어진 용액을 공극크기 0.2 μ m의 필터에 통과시켜 도포액을 얻었다. 상기 애노드 버퍼층 상에 이 얻어진 도포액을 스핀도포법으로 회전속도 3,000rpm으로 도포시간 30초간 도포하고, 140℃에서 30분간 건조하여 발광층을 형성하였다. 발광층의 두께는 약 100nm이었다. 그 다음, 상기 발광층으로 피복된 기판을 증착장치에 위치시키고, 그 위에 칼슘을 증착속도 0.1nm/S로 두께 25nm으로 증착시키고, 알루미늄을 증착속도 1nm/S로 두께 250nm로 증착시켰다. 상기 칼슘층 및 알루미늄층을 애노드 길이방향에 대해 수직인 폭 3mm의 스트라이프 형상으로 각각 형성하였다. 마지막으로, 아르곤 분위기 하에서 상기 애노드 및 캐소드에 리드 와이어를 접속시켜서, 기판 1매 당 길이 4mm, 폭 3mm의 유기발광소자 4개를 제작하였다. 상기 각각의 유기 EL소자에 Advantest Corporation 제품의 프로그램가능한 직류 전압/전류원(TR6143)을 사용하여 전압을 인가하여 구동하여, 그 휘도를 Topcon Corporation 제품의 휘도계 BM-8로 측정하였다. 그 결과로서, 그 유기발광소자의 최대 휘도, 최대 외부양자효율 및 초기 휘도 100cd/m²에서의 휘도 반감기를 표 1에 나타낸다(1매의 기판 상에 형성된 4개의 소자의 평균치).

실시예 3: 자기 도핑 폴리이소티아나프텐의 애노드 버퍼층을 보유한 유기발광소자(인광발광 소자)의 제조 및 발광특성

발광층을 다음과 같이 형성한 것 이외는 실시예 2와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하고 발광특성에 대해 평가하였다. 합성예 3에서 합성한 poly(VCz-co-IrPA) 63.0mg 및 합성예 4에서 합성한 polyPBD 27.0mg을 톨루엔(특급, Wako

Pure Chemical Industries, Ltd. 제품) 2,910mg에 용해시키고, 얻어진 용액을 공극크기 0.2 μ m의 필터에 통과시켜 도포액을 얻었다. 상기 애노드 버퍼층 상에 이 얻어진 도포액을 스핀코터로 3,000rpm으로 30초간 도포하고, 140℃에서 30분간 건조하여 발광층을 형성하였다. 발광층의 두께는 약 80nm이었다. 그 결과로서, 그 유기발광소자의 최대 휘도, 최대 외부양자효율 및 초기 휘도 100cd/m²에서의 휘도 반감기를 표 1에 나타낸다(1매의 기관 상에 형성된 4개의 소자의 평균치).

비교예 1: 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 폴리스티렌 술포네이트의 혼합물의 애노드 버퍼층을 갖는 유기발광소자(형광 발광 소자)의 제조 및 발광특성

애노드 버퍼층을 다음과 같이 형성한 것 이외는 실시예 2와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하고 그 발광특성에 대해 평가하였다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 폴리스티렌 술포네이트의 혼합물, BAYTRON CH8000(상품명, Bayer Co. 제품)의 수용액을 애노드 버퍼층을 형성하는 도포액으로서 사용하였다. 상기 도포액의 고형분 농도는 2.8질량%였고, 도포액의 고형분 농도가 1질량%가 될 때까지 물로 희석한 후의 pH는 2.4였다. 상기 도포액을 ITO부착 기관 상에 스핀코터로 3,500rpm으로 40초간 도포하고, 140℃에서 30분간 건조하여 애노드 버퍼층을 형성하였다. 그 애노드 버퍼층의 두께는 약 50nm이었다. 그 결과로서, 그 유기발광소자의 최대 휘도 및 초기 휘도 100cd/m²에서의 휘도 반감기를 표 1에 나타낸다(1매의 기관 상에 형성된 4개의 소자의 평균치).

비교예 2: 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 폴리스티렌 술포네이트의 혼합물의 애노드 버퍼층을 보유한 유기발광소자(인광발광 소자)의 제조 및 발광특성

발광층을 다음과 같이 형성한 것 이외는 비교예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하고 발광특성에 대해 평가하였다. 합성예 3에서 합성한 poly(VCz-co-IrPA) 63.0mg 및 합성예 4에서 합성한 polyPBD 27.0mg을 톨루엔(특급, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품) 2,910mg에 용해시키고, 얻어진 용액을 공극크기 0.2 μ m의 필터에 통과시켜 도포액을 얻었다. 얻어진 도포액을 애노드 버퍼층 상에 스핀코터로 3,000rpm으로 30초간 도포하고, 140℃에서 30분간 건조하여 발광층을 형성하였다. 그 발광층의 두께는 약 80nm이었다. 그 결과로서, 그 유기발광소자의 최대 휘도, 최대 외부양자효율 및 초기 휘도 100cd/m²에서의 휘도 반감기를 표 1에 나타낸다(1매의 기관 상에 형성된 4개의 소자의 평균치).

비교예 3: 자기 도핑 폴리아닐린의 애노드 버퍼층을 보유한 유기발광소자(형광발광 소자)의 제조 및 발광특성

애노드 버퍼층을 다음과 같이 형성한 것 이외는 실시예 2와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하고 발광특성에 대해 평가하였다. Sigma-Aldrich Japan K.K. 제품의 폴리(아닐린 술포산)(이하, polySAN이라고 함)의 수용액을 애노드 버퍼층을 형성하는 도포액으로서 사용하였다. 상기 도포액의 고형분 농도는 5질량%였고, 도포액의 고형분 농도가 1질량%가 될 때까지 물로 희석한 후의 pH는 2.5였다. 상기 도포액을 ITO부착 기관 상에 스핀코터로 5,000rpm으로 30초간 도포하고, 140℃에서 30분간 건조하여 애노드 버퍼층을 형성하였다. 그 애노드 버퍼층의 두께는 약 60nm이었다. 그 결과로서, 그 유기발광소자의 최대 휘도 및 초기 휘도 100cd/m²에서의 휘도 반감기를 표 1에 나타낸다(1매의 기관 상에 형성된 4개의 소자의 평균치).

비교예 4: 자기 도핑 폴리아닐린의 애노드 버퍼층을 보유한 유기발광소자(인광발광 소자)의 제조 및 발광특성

발광층을 다음과 같이 형성한 것 이외는 비교예 3과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하고 발광특성에 대해 평가하였다. 합성예 3에서 합성한 poly(VCz-co-IrPA) 63.0mg 및 합성예 4에서 합성한 polyPBD 27.0mg을 톨루엔(특급, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품) 2,910mg에 용해시키고, 얻어진 용액을 공극크기 0.2 μ m의 필터에 통과시켜 도포액을 얻었다. 얻어진 도포액을 애노드 버퍼층 상에 스핀코터로 3,000rpm으로 30초간 도포하고, 140℃에서 30분간 건조하여 발광층을 형성하였다. 그 발광층의 두께는 약 80nm이었다. 그 결과로서, 그 유기발광소자의 최대 휘도, 최대 외부양자효율 및 초기 휘도 100cd/m²에서의 휘도 반감기를 1매의 기관 상에 형성된 4개의 소자의 평균치로서 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실시에 및 비교예	애노드 버퍼층	발광층	최대 휘도 (cd/m ²)	최대 외부양자 효율 (%)	휘도 반감기 (100 cd/m ² 에서 시간)
실시에 2	PolySITN	MEH-PPV	7,200	2.1	3,900
실시에 3	PolySITN	Poly(VCz-co-IrPA) + polyPBD	14,700	5.2	48
비교예 1	BAYTRON CH8000	MEH-PPV	4,100	1.4	1,900
비교예 2	BAYTRON CH8000	Poly(VCz-co-IrPA) + polyPBD	8,300	3.7	22
비교예 3	PolySAN	MEH-PPV	3,800	1.2	1,800
비교예 4	PolySAN	Poly(VCz-co-IrPA) + polyPBD	6,500	3.1	17

산업상 이용 가능성

본 발명의 애노드 버퍼층의 중합체를 사용함으로써, 외인성 도펀트에 의한 발광층의 열화를 방지할 수 있으며, 발광효율이 높은 유기발광소자를 제공할 수 있다.

또한, 본 발명의 애노드 버퍼층 도포액은 산성이 낮기 때문에, 유기발광소자를 경감된 생산부하 하에서 제조할 수 있다.

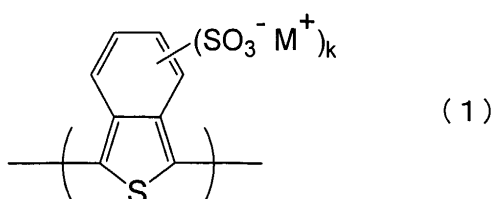
(57) 청구의 범위

청구항 1.

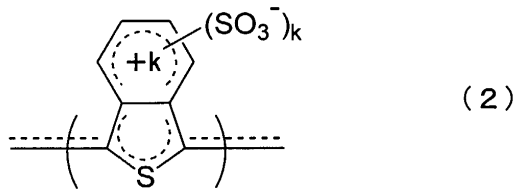
1질량% 수용액에서의 pH가 3~7인 자기 도핑 도전성 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 애노드 버퍼층용 중합체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 중합체는 하기 일반식(1)으로 표시되는 모노머 단위 및/또는 하기 일반식(2)으로 표시되는 모노머 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 중합체.



(식중, M⁺는 수소이온, 알칼리 금속이온 또는 제4급 암모늄 이온을 나타내고, k는 1 또는 2를 나타내고, 방향족환의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.)



(식중, k는 1 또는 2를 나타내고, +k는 양전하수를 나타내고, 방향족환의 수소원자는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.)

청구항 3.

제2항에 있어서, 중량평균 분자량이 1,000~200,000인 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 중합체.

청구항 4.

제2항에 있어서, 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일의 중합체, 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일을 80질량% 이상 함유하는 랜덤 공중합체, 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일-코-이소티아나프텐-1,3-디일) 또는 그 염인 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 중합체.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 애노드 버퍼층용 도포액.

청구항 6.

제5항에 있어서, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 중합체를 0.1~10질량%의 농도로 함유하는 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 도포액.

청구항 7.

제5항 또는 제6항에 있어서, 계면활성제를 상기 애노드 버퍼층용 중합체에 대해서 100질량% 이하의 농도로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 도포액.

청구항 8.

제5항 또는 제6항에 있어서, 메탄올, 에탄올 및 2-프로판올로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 알코올을 전체 용액에 대해서 60질량% 이하의 농도로 더 함유하는 것을 특징으로 하는 애노드 버퍼층용 도포액.

청구항 9.

애노드와 캐소드 사이에 1개 이상의 발광층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 애노드에 인접한 발광층이 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 애노드 버퍼층용 중합체를 함유하는 애노드 버퍼층인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 10.

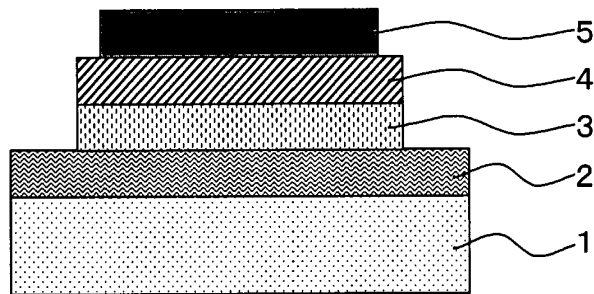
제9항에 있어서, 상기 발광층은 형광발광성 중합체 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 11.

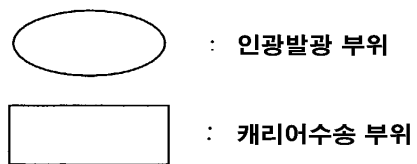
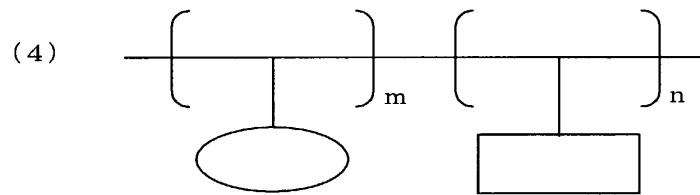
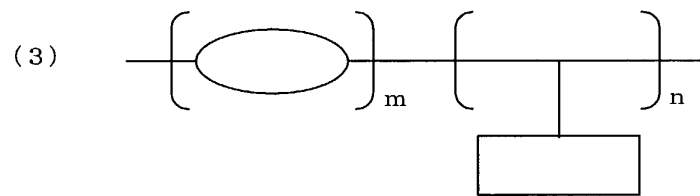
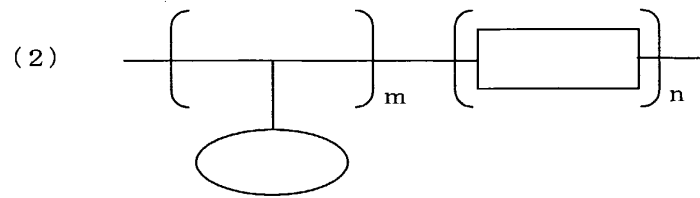
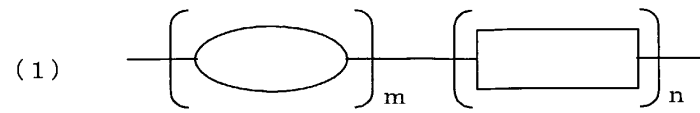
제9항에 있어서, 상기 발광층은 인광발광성 중합체 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	用于阳极缓冲层的聚合物，用于阳极缓冲层的涂布液和有机发光元件		
公开(公告)号	KR1020060110319A	公开(公告)日	2006-10-24
申请号	KR1020067011435	申请日	2004-12-08
[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 KONDO KUNIO 콘도쿠니오		
发明人	코야마타마미 콘도쿠니오		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/00 C08G61/12 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0036 H01L51/0043 C09K11/06 C08G61/126 H01L51/0038 H01L51/007 C09K2211/1458 H01L51/0085 H01L51/004 H01L51/0042 H01L51/5088 H05B33/26		
代理人(译)	HA，桑KU HA，杨郁		
优先权	2003410097 2003-12-09 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机发光装置，其包含使用所含聚合物的阳极缓冲层，和阳极缓冲层涂布溶液和含有聚合物的聚合物自掺杂导电聚合物，其中1质量%水溶液的pH为3~7下述通式(1)或(2)所示的单体单元是含有的有机发光元件的阳极缓冲层用聚合物。本发明的聚合物可以克服外部掺杂剂引起的发光层劣化的问题。(式中，M⁺表示氢离子，碱金属离子或第四级铵离子.k表示1或2.+k表示正电荷数。氢可以接受芳环的原子被取代作为取代基)

