



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월01일
(11) 등록번호 10-1292715
(24) 등록일자 2013년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0028994

(22) 출원일자 2007년03월26일

심사청구일자 2011년10월05일

(65) 공개번호 10-2007-0096930

(43) 공개일자 2007년10월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00084406 2006년03월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

W02002077060 A1

전체 청구항 수 : 총 12 항

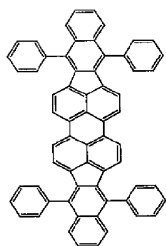
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 유기 EL용 화합물 및 유기 EL 디바이스

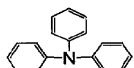
(57) 요약

본 발명은 특히 발광의 고효율화, 장수명화를 가능하게 하는 발광층으로서, 호스트 재료와 발광 도펀트를 가져 이루어지는 유기 EL 화합물을 제공하는 동시에, 이것을 사용한 유기 EL 디바이스를 제공함을 과제로 한다.

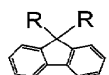
본 발명은 하기 식(1)~식(5)으로 표시되는 분자를 구성 유닛으로서 갖는 폴리머 분자로 나타내어지는 유기 EL용 화합물에 관한 것이다.



... 식(1)

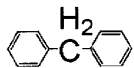


... 식(2)

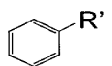


... 식(3)

(단, R는 알킬기, 아릴기, 또는 알킬아릴기를 나타냄.)



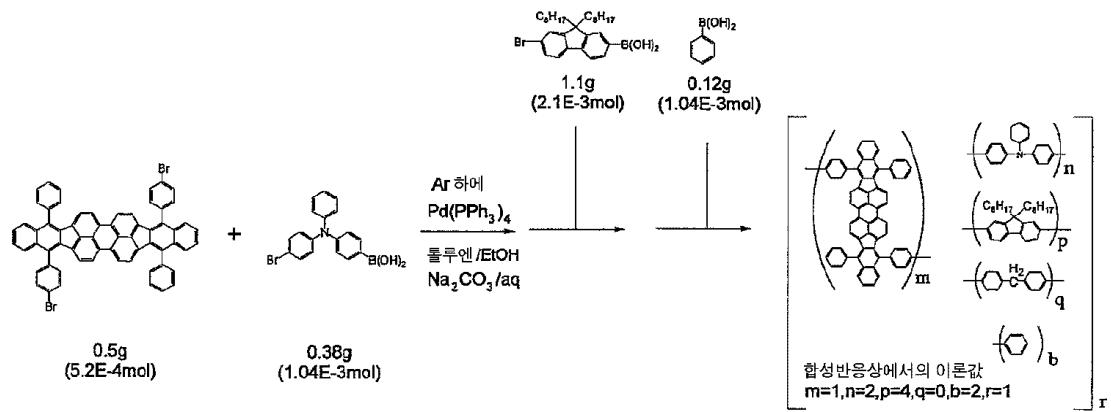
... 식(4)



... 식(5)

(단, R'은 수소, 알킬기, 또는 알킬아릴기를 나타냄.)

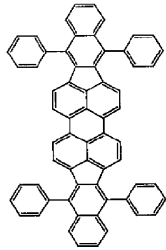
대표도



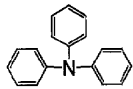
특허청구의 범위

청구항 1

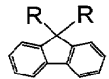
하기 식(1)~식(5)으로 표시되는 분자를 구성 유닛으로서 갖는 폴리머 분자로 나타내어지며, 상기 폴리머 분자가 하기 식(6)으로 표시되는, 유기 EL용 화합물.



... 식 (1)

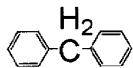


... 식 (2)

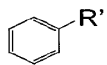


... 식 (3)

(단, R은 알킬기, 아릴기, 또는 알킬아릴기를 나타냄.)

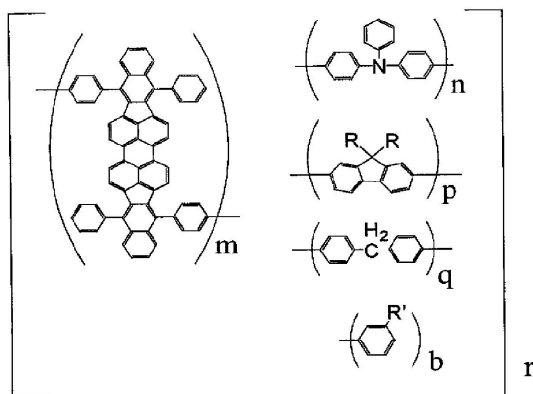


... 식 (4)



... 식 (5)

(단, R'는 수소, 알킬기, 또는 알킬아릴기를 나타냄.)



... 식 (6)

(단, R는 알킬기, 아릴기, 또는 알킬아릴기를 나타내고, R'은 수소, 알킬기, 또는 알킬아릴기를 나타낸다. 또한, m, n, p은 각각 1 이상의 정수를 나타내고, q, b은 0 이상의 정수를 나타낸다. r는 1 이상의 정수를 나타냄.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 식(6)으로 표시되는 올리고머 유닛에서, 발광 유닛인 상기 식(1)으로 표시되는 유닛의 수를 나타내는 정수 m 이 1 또는 2인 것을 특징으로 하는 유기 EL용 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 식(6)으로 표시되는 올리고머 유닛에서, 홀 트랩 기능을 가진 유닛인 상기 식(2)으로 표시되는 유닛의 수를 나타내는 정수 n 이 2 이상인 것을 특징으로 하는 유기 EL용 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 식(6)으로 표시되는 올리고머 유닛에서, 고분자량화를 위한 연결 유닛으로서 기능하는 동시에 전자 트랩으로서의 기능을 가진 유닛인 상기 식(3)으로 표시되는 유닛의 수를 나타내는 정수 p 가 1~4인 것을 특징으로 하는 유기 EL용 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 식(6)으로 표시되는 올리고머 유닛의 구성에서 상기 식(1)으로 표시되는 유닛과 상기 식(2)으로 표시되는 유닛이 최저 1개소에서 직접 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 EL용 화합물.

청구항 7

제1항에 기재된 유기 EL용 화합물을 사용한 유기 EL 디바이스.

청구항 8

제1항에 기재된 유기 EL용 화합물을 발광층에 사용한 유기 EL 디바이스.

청구항 9

제1항에 기재된 유기 EL용 화합물을 발광층 중에서 발광 도펀트 재료로서 사용한 유기 EL 디바이스.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 발광층은 상기 발광 도펀트 재료와 호스트 재료에 의해 형성되어 이루어지고,

상기 발광층 중에서의 상기 발광 도펀트와 상기 호스트 재료는 하기 식(7)으로 표시되는 중량% 표시의 k 값이 0.5중량% 이상, 10.0중량% 이하로 되는 비율로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 EL 디바이스.

$$k = (a/(b+c)) \times 100 \quad \dots \text{식(7)}$$

(단, 상기 식(7) 중의 a 는 상기 발광 도펀트 재료 중에서의, 상기 식(1)으로 표시되는 유닛이 차지하는 중량이며, b 는 사용된 발광 도펀트 재료의 중량이며, c 는 사용된 호스트 재료의 중량임.)

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 발광층은 상기 발광 도펀트 재료와 호스트 재료에 의해 형성되어 이루어지고,

상기 호스트 재료가 플루오렌, 아릴아민, 안트라센으로부터 선택된 적어도 1종의 재료로 이루어지는 호모폴리머 또는 공중합 폴리머인 것을 특징으로 하는 유기 EL 디바이스.

청구항 12

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 발광층과 양극 사이에 적어도 1층의 홀 주입층 또는 홀 수송층을 설치한 것을 특징으로 하는 유기 EL 디바이스.

청구항 13

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 발광층이 스핀 코팅법 또는 액적 토출법에 의해 도포되어 제조된 것을 특징으로 하는 유기 EL 디바이스.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0023] 본 발명은 디스플레이, 표시 광원 등에 사용되는 유기 EL 디바이스에 관한 것으로서, 더 구체적으로는 도포형의 유기 EL 디바이스에 적합하게 사용되는 유기 EL용 화합물과, 이것을 사용하여 이루어지는 유기 EL 디바이스에 관한 것이다.
- [0024] 최근, 액정 디스플레이 대신에 자발발광형 디스플레이로서, 유기 일렉트로루미네선스 소자(유기 EL 소자)를 사용한 유기 일렉트로루미네선스 디바이스(유기 EL 디바이스)의 개발이 가속되고 있다. 이러한 유기 EL 디바이스 및 그 제조 방법으로서, 예를 들면, 특허문헌 1, 특허문헌 2와 같은 기술이 알려져 있다.
- [0025] 그런데, 종래, 유기 EL 디바이스(유기 EL 장치)에서는, 발광의 고효율화, 발광색의 변화, 장수명화를 이루기 위해서 발광층의 재료 구성으로서, 호스트 재료 및 발광 도펀트를 사용하는 기술이 알려져 있다. 이러한 기술은, 유기 EL 디바이스 중의 유기 재료를 증착법으로 배치하도록 한 디바이스에서, 특히 빈번하게 사용되고 있지만, 잉크젯법(액적토출법) 또는 스핀코팅법을 사용하여 막형성하는 고분자 재료의 도포형 유기 EL 디바이스에서는 그다지 사용되지 않는다.
- [0026] 여기서, 상기의 「호스트 재료 및 발광 도펀트」의 의미/특징을 이하에 기재한다.
- [0027] (1)호스트 재료는 홀과 전자 양쪽을 흐르게 할 수 있는 재료.
- [0028] (2)발광층 중에 발광 도펀트를 병용하지 않은 유기 EL 디바이스에서는, 호스트 재료로부터의 발광이 관찰되지만, 발광 도펀트와 호스트 재료를 병용한 경우에는, 호스트 재료로부터의 발광은 거의 관찰되지 않게 되고, 발광 도펀트가 주로 발광하게 된다.
- [0029] (3)호스트 재료와 발광 도펀트를 병용한 EL 소자에서 관찰되는 EL 발광의 스펙트럼은 발광 도펀트 중의 발광 중심의 형광 또는 인광이다. 여기서 말하는 발광중심이라 함은 발광 도펀트의 일부분을 가리키며, 강한 형광/인광을 발생할 수 있는 유기 분자 골격을 의미한다.
- [0030] [특허문헌 1] 일본 특개 2000-323276호 공보
- [0031] [특허문헌 2] 일본 특표 2002-536492호 공보

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0032] 상기의 고분자 재료 도포형의 유기 EL 디바이스에서, 호스트 재료와 발광 도펀트를 병용하는 기술이 그다지 사용되지 않는 이유는 이하와 같은 원인(과제)에 있다고 생각된다.
- [0033] (1)호스트와 발광 도펀트의 혼합 용액을 도포했을 때에, 발광 도펀트가 블리딩하는 현상이 보인다. 이것은 일반적으로, 폴리머 중에 저분자 재료의 혼합 용액을 도포/건조하면, 건조할 때에 저분자 재료가 표층으로 나오는 현상이 보이는 것에 기인한다.
- [0034] (2)발광 도펀트 재료의 홀, 전자를 트랩하는 기능이 낮다. 이것은, 호스트가 공역계 폴리머인 경우에 현저하다. 공역계 폴리머의 경우에는 호스트 폴리머 분자내를 홀과 전자가 우선적으로 홀러버리기 때문에, 발광 도펀트가 홀 및 전자를 트랩하기 어렵다고 예상된다.
- [0035] (3)발광 도펀트 재료의 개발이 늦어지고 있었다. 이것은, 고분자 도포형 유기 EL 디바이스의 세계에서는, 호스

트+발광 도펀트 계가 증착형 EL(저분자 EL)에 비해서, 효과가 작기 때문이다.

본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 특히 발광의 고효율화, 장수명화를 가능하게 하는 발광층으로서, 호스트 재료와 발광 도펀트를 가져 이루어지는 유기 EL 화합물을 제공하는 동시에, 이것을 사용한 유기 EL 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 연구한 결과, 이하의 지견을 얻었다.

상기(1)에 나타낸 과제에 대해서는 이하와 같은 해결책을 채용할 수 있다.

· 발광 도펀트를 고분자량화 함으로써, 도포/건조시에 발광 도펀트가 블리딩하지 않도록 할 수 있다. 도펀트 전체가 π 공역(일반적인 π 공역에 더하여, N원자를 개재한 공역도 포함함)인 것이 바람직하지만, 도포형 유기 EL에서는 적당한 용제에 대하여 용해하는 것이 필요하기 때문에, 설계에 따라서는 적당한 분자량으로 비공역계의 연결기로 고분자량화 할 수도 있다.

또한, 상기(2)에 나타낸 과제에 대해서는, 이하와 같은 해결책을 채용할 수 있다.

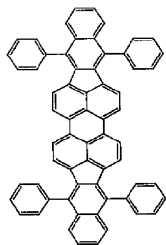
· 상기(1)의 해결책에서 고분자량화할 때에, 분자설계의 방침으로서, 홀 또는 전자를 우선적으로 트랩할 수 있는 관능기를 발광 도펀트 분자내에 도입함에 의해, 도펀트의 기능을 향상시킨다. 특히, 홀 트랩 기능을 가진 관능기를 분자내에 도입함으로써, 도펀트로서의 기능을 향상시킨다.

· 도펀트 중의 발광 중심과 홀 트랩 기능을 가진 관능기는 π 공역계로 연결되어 있는 것이 바람직하다. 이것은, π 공역시킴으로써, 발광중심이 직접 홀 트랩한 것과 동일한 효과가 얻어지기 때문이다.

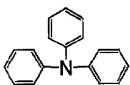
· 홀 트랩성을 향상시키는 기준으로서의 호스트 재료의 IP(이온화 퍼텐셜)값이며, 호스트 재료와 동등 이상으로 산화되기 쉬운 것이 필요하다.

또한, 본 발명자는 이러한 지견을 기초로 더 연구를 거듭한 결과, 본 발명을 완성하게 되었다.

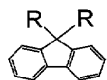
즉, 본 발명의 유기 EL용 화합물은 하기 식(1)~(5)으로 표시되는 분자를 구성 유닛으로서 갖는 폴리머 분자로 나타내어진다.



... 식(1)

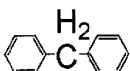


... 식(2)

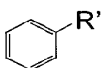


... 식(3)

(단, R는 알킬기, 아릴기, 또는 알킬아릴기를 나타냄.)



... 식(4)



... 식(5)

(단, R'은 수소, 알킬기, 또는 알킬아릴기를 나타냄.)

상기 폴리머 분자에서, 식(1)으로 표시되는 것은 유기 EL 디바이스에서 적색발광하는 분자 유닛으로서

기능하고, 식(2)으로 표시되는 것은 홀 트랩 유닛으로서 기능하고, 식(3) 및 식(4)으로 표시되는 것은 고분자량화를 위한 연결 유닛으로서 기능하는 것이다. 또한, 식(3)으로 나타내는 것은 전자 트랩 유닛으로서도 기능하고, 발광층 중을 흐르는 전자의 양을 미소(微小)하게나마 컨트롤하는 기능도 가지고 있다. 식(5)으로 나타내는 것은 분자 말단이 할로겐 원소로 되지 않기 위한 관능기이다.

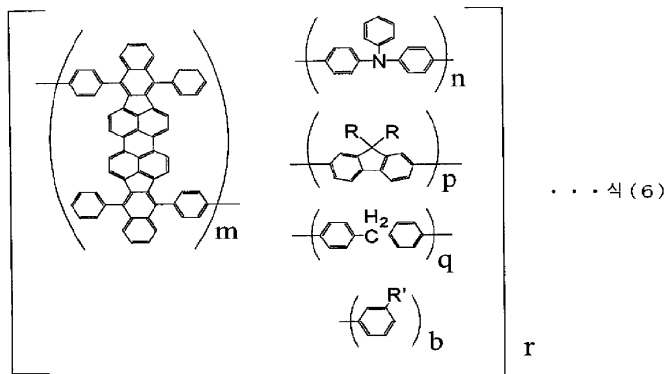
[0054] 상기 폴리머 분자는 홀 트랩하는 것이 가능하기 때문에, 이것을 유기 EL 디바이스의 발광층에 사용함으로써, 그 폴리머 분자가 발광층 중을 흐르고 있는 홀을 트랩함으로써 그 폴리머 분자가 양이온을 생성한다. 그러면, 이 양이온이 발광층중을 흐르고 있는 전자를 트랩함으로써, 그 폴리머 분자내에서 재결합이 일어나고, 발광 유닛인 상기 식(1)의 분자 유닛이 EL 발광하게 된다.

[0055] 여기서, 상기의 「재결합」이라 함은, 폴리머 분자가 트랩한 홀과 전자에 의하여, 발광 중심의 분자가 여기 상태로 되는 것을 의미한다.

[0056] 즉, 상기의 「여기 상태」로부터 「기저 상태」로의 완화하는 과정에서 방출되는 에너지가 EL 발광으로서 관측되는 것이다.

[0057] 이러한 구성 하에, 그 폴리머 분자를 유기 EL 디바이스에 사용함으로써, 특히 고효율로 장수명인 적색 발광을 얻을 수 있다.

[0058] 또한, 상기 유기 EL 화합물에서는, 폴리머 분자가 하기 식(6)으로 표시되는 것임이 바람직하다.



[0059] (단, R은 알킬기, 아릴기, 또는 알킬아릴기를 나타내고, R'는 수소, 알킬기, 또는 알킬아릴기를 나타냄. 또한, m, n, p는 각각 1 이상의 정수를 나타내고, q, b는 0 이상의 정수를 나타냄. r는 1 이상의 정수를 나타냄.)

[0061] 상기한 바와 같이, 그 폴리머 분자를 유기 EL 디바이스에 사용함으로써, 고효율로 장수명인 적색 발광을 얻을 수 있다.

[0062] 또한, 상기 식(6) 중의 r은 그 폴리머 분자를 구성하는 올리고머 유닛(식(1)~식(4) 및 식(5)으로 구성되는 최저 유닛을 의미함)의 중합도를 나타내는 정수이다.

[0063] 또한, 상기 식(6) 중에서는 q=0이 바람직하지만, 도포용 잉크의 용매 종류에 따라서는 용해성이 떨어지거나, q, r의 값에 따라서는 용해성이 나빠지기 때문에, q=1~4의 정수로 되는 것도 있다.

[0064] 또한, 상기 유기 EL 화합물에서는, 상기 식(6)으로 표시되는 올리고머 유닛에서, 발광 유닛인 상기 식(1)으로 표시되는 유닛의 수를 나타내는 정수 m이 1 또는 2임이 바람직하다.

[0065] 이렇게 구성된 상기 올리고머는, 상기 식(6)에서 r=1을 의미하게 된다. 따라서, 이러한 올리고머의 분자 설계에 의해, 충분한 EL 발광 휘도를 얻을 수 있다.

[0066] 또한, 상기 유기 EL 화합물에서는, 상기 식(6)으로 표시되는 올리고머 유닛에서, 홀 트랩 기능을 가진 유닛인 상기 식(2)으로 표시되는 유닛의 수를 나타내는 정수 n이 2 이상임이 바람직하다.

[0067] 이러한 올리고머 유닛의 분자 설계에 의해, 충분한 EL 발광 휘도를 얻을 수 있다.

[0068] 또한, 상기 유기 EL 화합물에서는, 상기 식(6)으로 표시되는 올리고머 유닛에 있어서, 고분자량화를 위한 연결 유닛으로서 기능하는 동시에 전자 트랩으로서의 기능을 가진 유닛인 상기 식(3)으로 표시되는 유닛의 수를 나타내는 정수 p가 1 내지 4임이 바람직하다.

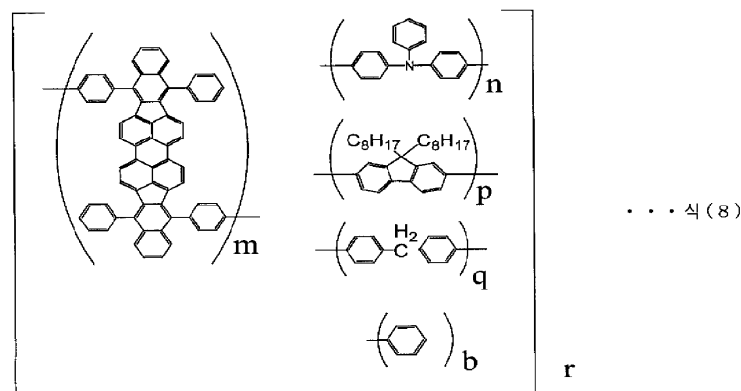
[0069] 이러한 올리고머 유닛의 분자 설계에 의해, 용매에 대한 용해성을 향상시킬 수 있게 된다. 또한, 전자의 흐름

을 컨트롤할 수 있게 되고, 발광 효율의 최적화를 도모할 수 있게 된다.

- [0070] 또한, 상기 유기 EL 화합물에서는, 상기 식(6)으로 표시되는 올리고머 유닛의 구성에서, 상기 식(1)으로 표시되는 유닛과 상기 식(2)으로 표시되는 유닛이 최저 1개소에서 직접 연결되어 있는 것이 바람직하다.
- [0071] 이러한 올리고머 유닛의 분자 설계에 의해, 홀의 트랩성이 향상하고, 발광 효율, 휘도 반감 수명의 향상을 도모할 수 있게 된다.
- [0072] 또한, 본 발명의 유기 EL 디바이스는, 상기의 유기 EL용 화합물을 사용한 것이다.
- [0073] 상기의 유기 EL용 화합물을 사용함으로써, 양호한 유기 EL 디바이스가 얻어진다.
- [0074] 또한, 상기 유기 EL 디바이스에서는, 상기의 유기 EL용 화합물을 발광층에 사용하고 있음이 바람직하다.
- [0075] 상기의 유기 EL용 화합물을 발광층에 사용함으로써, 재료의 특성을 이끌어낼 수 있게 되고, 발광 효율, 휘도 반감 수명 특성이 양호한 디바이스를 얻을 수 있게 된다.
- [0076] 또한, 상기 유기 EL 디바이스에서는, 상기의 유기 EL용 화합물을 발광층 중에서 발광 도펀트 재료로서 사용하고 있음이 바람직하다.
- [0077] 여기서, 상기의 발광층이라 함은 유기 EL 디바이스에 전압을 인가하여, 전류가 흘렀을 때에 EL 발광하는 부위(층)을 의미한다. 도포형 유기 EL의 경우, 그 발광층을 구성하는 재료는 통상 1 종류 뿐인 경우가 많다. 역할로서는 전자, 홀의 주입/수송에 더하여, EL 발광의 3개의 기능을 가지고 있다.
- [0078] 또한, 상기의 발광 도펀트라 함은, 그 발광층 중에 사용되고, 상기 3개의 기능 중, 발광 기능을 주된 목적으로 하여 사용되는 경우에 사용되는 명칭이다. 그때에는 홀, 전자의 주입/수송의 기능을 주된 목적으로 하는 유기 재료도 동시에 사용되며, 그 재료를 호스트 재료라고 부른다.
- [0079] 상기의 유기 EL용 화합물을 발광층 중에서 발광 도펀트 재료로서 사용함으로써 재료의 특성을 이끌어낼 수 있게 되고, 적색발광의 기능을 갖고, 발광 효율, 휘도 반감 수명 특성이 양호한 디바이스를 얻을 수 있게 된다.
- [0080] 또한, 상기 유기 EL 디바이스에서는, 상기 발광층은 상기 발광 도펀트 재료와 호스트 재료에 의하여 형성되어 이루어지고,
- [0081] 상기 발광층 중에서의 상기 발광 도펀트와 상기 호스트 재료는, 하기 식(7)으로 표시되는 중량% 표시의 k값이 0.5중량% 이상, 10.0중량% 이하로 되는 비율로 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0082] $k = (a/(b+c)) \times 100$... 식(7)
- [0083] (단, 상기 식(7) 중의 a는 상기 발광 도펀트 재료 중에서의, 상기 식(1)으로 표시되는 유닛이 차지하는 중량이며, b는 사용된 발광 도펀트 재료의 중량이며, c는 사용된 호스트 재료의 중량임.)
- [0084] 일반적으로 발광 도펀트 중의 발광 부위(상기 발광 도펀트 재료에서는 상기 식(1))는 형광 강도가 강하기 때문에, 디바이스(소자)에서 발광 도펀트가 효율 좋게 전자 및 홀을 트랩할 수 있으면, 상기의 k값이 0.1중량% 정도에서도 EL 발광시키는 것이 가능하다고 말해지고 있다. 그러나, 너무 지나치게 적으면, 에너지 이동의 부족이나, 전자 및 홀의 트랩 부족에 의해 호스트 재료가 발광해버리는 등의 폐해가 생기므로, 상기 k값에 대한 하한값을, 0.5중량%로 함이 바람직하다. 또한, 상한값에 관해서는 규정하는 것이 어렵고, 발광 도펀트의 발광 기능을 발현시키기 위해서만이라면 상한값을 20중량% 내지 30중량%로 해도 좋지만, 첨가량이 너무 많으면 농도 소광에 의해 충분한 EL 발광이 얻어지지 않게 된다. 따라서, 발광 효율을 가미한 실현적인 상한값으로는 10중량%로 하는 것이 바람직하다.
- [0085] 또한, 상기 유기 EL 디바이스에서는, 상기 발광층이 상기 발광 도펀트 재료와 호스트 재료에 의하여 형성되어 이루어지고, 상기 호스트 재료가 플루오렌, 아릴아민, 안트라센으로부터 선택된 적어도 1종의 재료로 이루어지는 호모폴리머 또는 공중합 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0086] 상기 호스트 재료에는, 그 성능으로서, 홀과 전자를 양호하게 수송하는 특성이 요망되고 있다. 또한, 분자 궤도에서의 HOMO(최고 점유 분자 궤도)과 LUMO(최저 비점유 분자 궤도)의 에너지 갭이 상기 폴리머 분자 중의 상기 식(1)으로 표시되는 유닛보다도 큰 것도 요망되고 있다. 더욱이, LUMO(최저 비점유 분자 궤도)의 진공 준위가 상기 식(6)으로 표시되는 폴리머보다도 높은 것이 요망되고 있다.
- [0087] 이러한 성능을 만족함으로써, 홀과 전자 양쪽이 호스트 재료로부터 발광 도펀트에 양호하게 주입되어, 발광 효

을, 수명이 향상하게 된다.

- [0088] 또한, 상기 유기 EL 디바이스에서는, 상기 발광층과 양극 사이에 적어도 1층의 홀 주입층 또는 홀 수송층을 설치하는 것이 바람직하다.
- [0089] 이렇게 하면, 발광층중으로의 홀의 주입성이 보다 향상하여, 발광 효율의 향상이 도모된다.
- [0090] 또한, 상기 HOMO(최고 점유 분자 궤도)의 측정에 대해서는, 리켄 게이키 가부시기가이샤의 광전자 분광장치(AC-1) 등을 이용하여 구할 수 있다.
- [0091] 또한, HOMO(최고 점유 분자 궤도)와 LUMO(최저 비점유 분자 궤도)의 에너지 갭에 대해서는, 사용하는 호스트 재료의 박막 흡수 스펙트럼을 사용하여 측정할 수 있고, 일반적으로는 흡수 스펙트럼의 최대 길이 파장에서의 흡수단을 에너지 갭으로서 사용하고 있다. 또한, LUMO의 진공 준위에 대해서는, 상기 HOMO의 진공 준위와 HOMO-LUMO의 갭으로부터 간단히 구할 수 있다.
- [0092] 또한, 상기 유기 EL 디바이스에서는, 상기 발광층이 스핀 코팅법 또는 액적 토출법에 의해 도포되어 제작되어 있음이 바람직하다.
- [0093] 이렇게, 상기의 유기 EL용 화합물을 스핀 코팅법 또는 액적 토출법에 의해 도포하여 발광층을 제조함으로써, 이 유기 EL 디바이스는 양호한 발광 효율, 휘도 반감 수명 특성을 가진 것으로 된다.
- [0094] 여기서, 상기의 유기 EL용 화합물은 올리고머 또는 폴리머 분자이기 때문에, 호스트 재료의 폴리머와의 상용성이 양호하다. 따라서, 발광층 중에서, 호스트 재료와 발광 도펀트 재료를 균일하게 분산시킬 수 있게 된다.
- [0095] 또한, 상기의 유기 EL용 화합물은 분자량이 크기 때문에, 증착 막형성법으로는 일부 또는 전부가 증착 시에 분해되어 버려, 얻어지는 유기 EL 디바이스의 특성을 손상시켜 버린다.
- [0096] [발명을 실시하기 위한 최량의 형태]
- [0097] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0098] 우선, 본 발명의 유기 EL용 화합물의 실시 형태에 대해서, 그 합성예에 의거하여 설명한다.
- [0099] (유기 EL용 화합물)
- [0100] 본 발명의 유기 EL 화합물의 제1 실시 형태로서, 하기 식(8)으로 표시되는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 의거하는 합성법에 의해 제조하였다.



- [0101]
- [0102] (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서, $m=1$, $n=2$, $p=4$, $q=0$, $b=2$, $r=1$ 임.)

<합성예1>

- [0104] 1-브로모페닐-3-페닐이소벤조푸란을, 도 1에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성하였다.

- [0105] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 1,4-디브로모벤젠 5.0g(2.12E-2mol)을 계량하여 투입하였다. 거기에, 무수 THF(테트라히드로푸란) 100cm³을 투입하여, 용액으로 하였다. 이 용액을 -50℃로 냉각한 후, n-BuLi헥산 용액(1.5mol/ℓ) 12.7cm³(1.9E-2mol)을 투입하고, 냉각 상태를 유지한 채 1.5시간 교반 방치하였다. 다음에, 냉각 상태를 유지하여 3-페닐프탈리드 4g(1.9E-2mol)을 첨가하였다. 2시간 후 실온으로 되돌리고, 35%의 염산 수용

액 30cm³을 첨가하였다. 1시간 후에 분액 깔대기로 톨루엔 추출을 행하고, 증류수로 충분히 세정하였다. 이 톨루엔 용액을 농축시킨 후, 실리카겔 크로마토그래피로, 목적물을 분취하였다(전개 용매는 톨루엔:헥산=1:4).

[0106] 이에 의해, 황색 고체 4.65g을 얻었다(수율 70%). 또한, MS⁺:348, 350이 확인되었다.

[0107] <합성예 2>

[0108] 디시클로펜타[cd, lm]페틸렌(중간체)을, 도 2에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성하였다.

[0109] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 5,6-디브로모아세나프틸렌 5g(1.61E-2mol), 용매로서 건조시킨 디메틸포름아미드(DMF) 70cm³를 투입하고, 90℃에서 가열 용해시켰다. 거기에, Ni(COD)₂를 4.5g(1.61E-2mol), 2,2'-비피리딘 2.52g(1.61E-2mol), 및 시클로옥타디엔(1cm³)을 첨가하여, 5시간 90℃에서 반응시켰다.

[0110] 반응 후, 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 거기에 메탄올 50cm³과 45% 염산수를 15cm³ 첨가하였다. 침전물을 여과하여 회수한 후, 충분한 물, 메탄올로 세정을 행했다.

[0111] 그 다음에, 여과물을 300cm³의 클로로포름에 용해시키고, 실리카겔을 통과시켜서 불순물을 제거하였다.

[0112] 그 후에, 디클로로메탄, 헥산을 사용한 재침전법에 의해, 정제를 행하였다.

[0113] 이것에 의해, 흑자색 결정 0.9g을 얻었다(수율 38%). 또한, MS⁺:300이 확인되었다.

[0114] <합성예 3>

[0115] 디브로모-디벤조[f, f']디인테노[1,2,3, -cd:1', 2', 3'-lm]페틸렌을, 도 3에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성하였다.

[0116] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크 관에, 합성예 1에서 얻은 1-브로모페닐-3-페닐이소벤조푸란 3g(8.6E-3mol), 합성예 2에서 얻는 디시클로펜타[cd, lm]페틸렌 1g(3.43E-3mol), 및 증류 건조시킨 크실렌 100cm³을 첨가하여, 130℃에서 20시간 반응시켰다.

[0117] 반응 후, 목적 중간체의 침전물을 여과하였다.

[0118] 다음에, 여과물을 300cm³의 가열 클로로포름으로 세정한 후, 목적 중간체를 회수하였다.

[0119] 이에 의해, 중간체로서, 황색 고체 2g(수율 61%)을 얻었다.

[0120] 다음에, 상기 중간체 2g을 500cm³의 플라스크에 투입하고, 거기에 아세트산 200cm³을 투입하여, 130℃에서 1시간 가열하였다. 가열 후, 100℃까지 온도를 내린 후, 48% HBr 수용액을 30cm³ 첨가하였다. 30분 가열 후, 물을 투입하여 고형분을 회수하였다. 고형분을 증류수, 메탄올로 충분히 세정한 후, 실리카겔 크로마토그래피 및 재침전법에 의해 목적물을 분리 정제하였다.

[0121] 이에 의해, 흑자색 고체 0.9g(수율 40%)을 얻었다. 또한, (MS⁺+1):963이 확인되었다.

[0122] <합성예 4>

[0123] 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오레닐-7-보론산을, 도 4에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성하였다.

[0124] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌 4g(7.3E-3mol), 및 나트륨 건조시킨 THF 100cm³을 첨가하여 용액으로 하였다. 이 용액을 -70℃로 냉각하였다. 거기에 1.5mol/ℓ의 n-부틸리튬헥산 용액 4.9cm³을 첨가하고, 1시간 방치하였다. 냉각을 유지한 채 보론산트리에틸 1.1g(7.5E-3mol)을 첨가하여 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃에서 40% HCl 수용액 5cm³을 첨가하였다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 사용하여 pH가 7로 되도록 중화시켰다.

[0125] 다음에, 분액 깔대기를 사용하여 유기층(THF 층)을 분리하였다. 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 첨가하여 수분을 제거하였다. 여과지를 사용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 헥산을 첨가하여 목적물을 석출시켰

다. 정제는 재침전법으로 행하였다. 용매로는 THF와 헥산을 사용하였다.

[0126] <합성예 5>

[0127] 4-브로모-트리페닐아미노보론산을, 도 5에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성하였다.

[0128] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 시판의 4,4'-디브로모-트리페닐아민 4g(9.9E-3mol), 및 나트륨 건조시킨 THF 100cm³를 첨가하여 용액으로 하였다. 다음에, 이 용액을 -70℃로 냉각하였다. 거기에, 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용액 9.9cm³(1.48E-2mol)을 첨가하고, 1시간 방치하였다. 그 다음에, 냉각 상태를 유지한 채 보론산트리에틸 1.9g(1.3E-2mol)을 첨가하고, 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃에서 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가하였다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 사용하여 pH가 7로 되도록 중화시켰다.

[0129] 다음에 분액 깔대기를 사용하여 유기층(THF층)을 분리하였다. 이어서, 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 첨가하여 수분을 제거하였다. 여과지를 사용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 헥산을 첨가하여 목적물을 석출시켰다. 정제는 재침전법으로 행하였다. 또한, 용매로는 THF와 헥산을 사용하였다.

[0130] 이에 의해, 백색(연녹색으로 착색) 고체 1.4g(수율 40%)을 얻었다.

[0131] <합성예 6>

[0132] 1-(4-브로모페닐)-4-페닐보론산을, 도 6에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성하였다.

[0133] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 4,4'-비스브로모페닐메탄 5g(1.5E-2mol), 및 나트륨 건조시킨 THF 50cm³를 첨가하여 용액으로 하였다. 다음에, 이 용액을 -70℃로 냉각하였다. 거기에, 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용액 10.2cm³(1.5E-2mol)을 첨가하고, 1시간 방치하였다. 그 다음에, 냉각 상태를 유지한 채 보론산트리에틸 2.2g(1.5E-2mol)을 첨가하여 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃에서 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가하였다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 사용하여 pH가 7로 되도록 중화하였다.

[0134] 다음에, 분액 깔대기를 사용하여 유기층(THF층)을 분리하였다. 이어서, 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 첨가하여 수분을 제거하였다. 여과지를 사용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 에바포레이터(evaporator)를 사용하여 용매를 제거하였다.

[0135] 이에 의해, 투명 점조체 4g을 얻었다. 또한 이 상태로 다음 반응에 사용하였다.

[0136] <합성예 7>

[0137] 합성예 3~6에서 얻은 합성물을 사용하여, 도 7에 나타내는 합성 루트에 의해 상기 식(8)으로 표시되는 EL 재료(EL 재료(1)), 즉 본 발명의 유기 EL 화합물의 제1 실시 형태를 합성하였다.

[0138] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크 관에, 앞서 합성한 디브로모-디벤조[f,f']디인덴노[1,2,3,-cd:1',2',3'-lm]페릴렌 0.5g(5.2E-4mol), 4-브로모-트리페닐아미노보론산 0.38g(1.04E-3mol)을 투입하고, 거기에 증류 에탄올 50cm³, 증류 톨루엔 100cm³를 첨가하여 용액으로 하였다. 또한, 거기에 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.06g 및 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm³ 첨가하고, 80℃로 가열하였다. 1시간 후, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오레닐-7-보론산 1.1g(2.1E-3mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.06g를 첨가하여 5시간 반응시켰다.

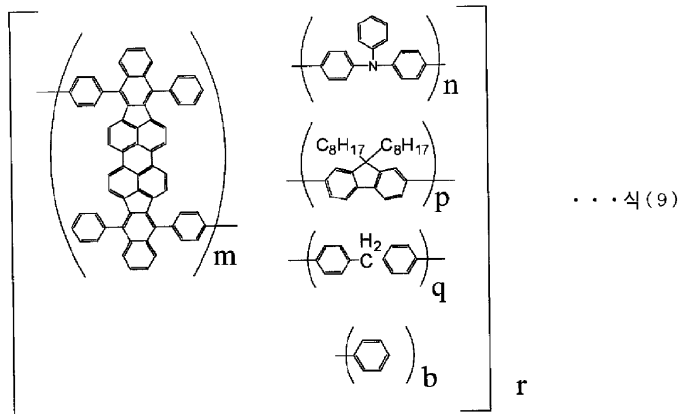
[0139] 그 다음에, 시판의 페닐보론산 0.12g(1.04E-3mol)을 첨가하여 5시간 더 반응시켰다. 반응 후, 가열 하에 공기를 반응액에 버블링으로서 30분간 송입(送入)하였다.

[0140] 다음에, 반응액을 실온까지 냉각한 후, 1리터의 분액 깔대기에 옮겨 톨루엔 추출을 하는 동시에, 증류수로 충분히 세정을 행하였다. 분액 깔대기 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조시킨 후, 실리카겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행하였다.

[0141] 재침전 정제에 사용한 용매는, 디클로로메탄/헥산을 사용한 계, 및 디클로로메탄/메탄올을 사용한 계이다.

[0142] 이에 의해, 적색 형광체 0.5g(수율 32%)을 얻었다.(단, 분자량을 2998로서 계산하였다).

[0143] 본 발명의 유기 EL 화합물의 제2 실시 형태로서, 하기 식(9)으로 표시되는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 의거하는 합성법에 의해 제조하였다.



[0144]

[0145] (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서, m=1, n=2, p=4, q=2, b=2, r=1임.)

[0146] <합성예 8>

[0147] 합성예 3~6에서 얻은 합성물을 사용하여, 도 8에 나타내는 합성 루트에 의해 상기 식(9)으로 표시되는 EL 재료 (EL 재료(2))를 합성하였다.

[0148] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크 관에, 앞서 합성한 디브로모-디벤조[f,f']디인테노[1,2,3,-cd:1',2',3'-lm]페릴렌 0.5g(5.2E-4mol), 4-브로모-트리페닐아미노보론산 0.38g(1.04E-3mol)을 투입하고, 거기에 증류 에탄올 50 cm³, 증류 톨루엔 100cm³을 첨가하여 용액으로 하였다. 거기에, 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.06g 및 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm³ 첨가하고, 80℃로 가열하였다.

[0149] 1시간 후, 1-(4-브로모벤질)-4-페닐보론산 0.3g(1.04E-3mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.06g을 첨가하여 반응시켰다. 2시간 후, 2-브로모-9,9-다-n-옥틸플루오레닐-7-보론산 1.1g(2.1E-3mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.06g을 첨가하여 5시간 더 반응시켰다. 그 다음에, 시판의 페닐보론산 0.12g(1.04E-3mol)을 첨가하여 5시간 더 반응시켰다. 반응 후, 가열 하에서 공기를 반응액에 버블링으로서 30분간 송입하였다.

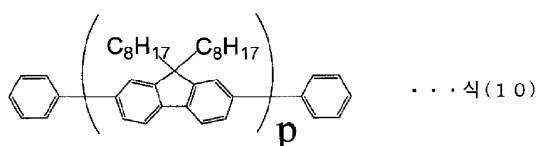
[0150] 다음에, 반응액을 실온까지 냉각한 후, 1리터의 분액 깔대기로 옮겨 톨루엔 추출을 하는 동시에, 증류수로 충분히 세정을 행하였다. 분액 깔대기 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조한 후, 실리카겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행하였다.

[0151] 재침전 정제에 사용한 용매는, 디클로로메탄/헥산을 사용한 계, 및 디클로로메탄/메탄올을 사용한 계이다.

[0152] 이에 의해, 적색 형광체 0.5g(수율 29%)을 얻었다. (단, 분자량을 3331로서 계산했다.)

[0153] 다음에, EL용의 호스트 재료를 이하와 같이 하여 합성하여 제조하였다.

[0154] 우선, 호스트(1)로서, 하기 식(10)으로 표시되는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 의거하는 합성법으로 제조하였다.



[0155]

[0156] (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서, p=150임.)

[0157] <합성예 9>

[0158] EL용 호스트 재료(호스트(1))로서, 상기 식(10)으로 표시되는 폴리플루오렌을, 도 9에 나타내는 합성 방법에 의거하여, 이하와 같이 하여 합성하였다.

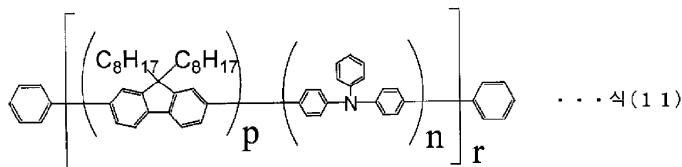
[0159] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크 관에, 앞서 나타낸 합성 방법에 의해 합성한, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌-7-보론산 5g(9.7E-3mol) 및 시판의 페닐보론산을 0.008g(6.6E-5mol), 브로모벤젠 0.01g(6.6E-5mol)을 계량하였다. 거기에, 증류 에탄올 50cm³, 증류 톨루엔 100cm³을 첨가하여 용액으로 하였다. 거기에 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.56g 및 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm³ 첨가하고, 80℃에서 10시간 반응시켰다.

[0160] 반응 후, 반응액을 실온까지 냉각시키고 1리터의 분액 깔대기로 옮겨 톨루엔 추출을 하는 동시에, 증류수로 충분히 세정을 행하였다. 분액 깔대기 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조한 후, 실리카겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행하였다.

[0161] 재침전 정제에 사용한 용매는 디클로로메탄/헥산을 사용한 계, 및 디클로로메탄/메탄올을 사용한 계이다.

[0162] 이에 의해, 백색 고체 2g(회수량으로서, 수율 52%)을 얻었다.

[0163] 다음에, 호스트(2)로서, 하기 식(11)으로 표시되는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 의거하는 합성법으로 제조하였다.



[0164]

[0165] (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서, p=3, n=1, r=50임.)

[0166] <합성예 10>

[0167] EL용 호스트 재료(호스트(2))로서, 상기 식(11)으로 표시되는 플루오렌과 트리페닐아민의 공중합체를, 도 10에 나타내는 합성 방법에 의거, 이하와 같이 하여 합성하였다.

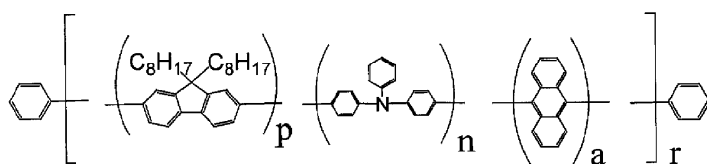
[0168] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크 관에, 앞서 나타낸 합성 방법에 의해 합성한, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌-7-보론산 5g(9.7E-3mol) 및 4-브로모-트리페닐아미노보론산 1.2g(3.2E-3mol) 및 시판의 페닐보론산을 0.008g(6.6E-5mol), 브로모벤젠 0.01g(6.6E-5mol)을 계량하였다. 거기에, 증류 에탄올 50cm³, 증류 톨루엔 100cm³을 첨가하여 용액으로 하였다. 거기에, 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.56g 및 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm³ 첨가하고, 80℃에서 5시간 반응시켰다.

[0169] 반응 후, 반응액을 실온까지 냉각시켜 1리터의 분액 깔대기로 옮겨 톨루엔 추출을 하는 동시에, 증류수로 충분히 세정을 행하였다. 분액 깔대기 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조한 후, 실리카겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행하였다.

[0170] 재침전 정제에 사용한 용매는 디클로로메탄/헥산을 사용한 계, 및 디클로로메탄/메탄올을 사용한 계이다.

[0171] 이에 의해, 백색 고체 1.5g(회수량으로서, 수율 33%)을 얻었다.

[0172] 다음에 호스트(3)로서, 하기 식(12)으로 표시되는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 의거한 합성법으로 제조하였다.



...식(12)

[0173]

- [0174] (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서, $p=3$, $n=1$, $a=1$, $r=50$ 임.)
- [0175] <합성에 11>
- [0176] EL용 호스트 재료(호스트(3))로서, 상기 식(12)으로 표시되는 플루오렌과 트리페닐아민과 안트라센의 공중합체를, 도 11에 나타내는 원료 합성 방법, 도 12에 나타내는 호스트 재료의 합성 방법에 의거하여, 이하와 같이 하여 합성하였다.
- [0177] (원료 합성: 9-브로모안트라세-10일-보론산의 합성)
- [0178] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에 9,10-디브로모안트라센 2g(5.9E-3mol) 및 나트륨 건조시킨 THF 50cm³을 첨가하여 분산 용액으로 하였다. 다음에, 이 용액을 -70℃로 냉각하였다. 거기에 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용액 4cm³(5.9E-3mol)을 첨가하고, 1시간 방치하였다. 냉각을 유지한 채 보론산트리에틸 0.87g(5.9E-3mol)을 첨가하여 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃에서 40% HCl 수용액 5cm³을 첨가하였다. 1시간 후, THF를 100cm³ 첨가하고, 완전히 용해시킨 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 사용하여 pH가 7이 되도록 중화하였다.
- [0179] 다음에, 분액 깔대기를 사용하여 유기층(THF층)을 분리하였다. 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 첨가하여 수분을 제거하였다. 여과지를 사용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 에바포레이터를 사용하여 용매를 제거하고, 헥산을 첨가하여 목적물을 석출시켰다. 정제는 재침전법으로 행하였다. 또한, 용매로는 THF와 헥산을 사용하였다.
- [0180] 이에 의해, 담황백색(연녹색으로 착색) 고체 1g(수율 56%)을 얻었다.
- [0181] (호스트 재료의 합성)
- [0182] 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 앞서 나타낸 합성 방법에 의해 합성한, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌-7-보론산 5g(9.7E-3mol) 및 4-브로모-트리페닐아미노보론산 1.2g(3.2E-3mol), 9-브로모안트라세-10일-보론산 0.96g(3.2E-3mol), 및 시판의 페닐보론산을 0.008g(6.6E-5mol), 브로모벤젠 0.01g(6.6E-5mol)을 계량하였다. 거기에 증류 에탄올 50cm³, 증류 톨루엔 100cm³을 첨가하여 용액으로 하였다. 거기에 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.7g 및 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm³ 첨가하고, 80℃에서 5시간 반응시켰다.
- [0183] 5시간 후, 페닐보론산을 0.2g(1.65E-3mol)을 첨가하고 1시간 더 반응시켰다. 1시간 후, 반응액을 실온까지 냉각시키고 1리터의 분액 깔대기에 옮겨 톨루엔 추출을 하는 동시에 증류수로 충분히 세정을 행하였다. 분액 깔대기 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조시킨 후, 실리카겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행하였다.
- [0184] 재침전 정제에 사용한 용매는 디클로로메탄/헥산을 사용한 계 및 디클로로메탄/메탄올을 사용한 계이다.
- [0185] 이에 의해, 담황백색 고체 2.1g(회수량으로서, 수율 41%)을 얻었다.
- [0186] 이와 같이 합성하여, 제작한 EL 재료(1,2)(본 발명의 유기 EL용 화합물)를 발광 도펀트 재료로 하고, 이것과 EL용 호스트 재료(호스트(1,2,3))를 후술하는 바와 같이 적절한 비로 혼합함으로써, 유기 EL 디바이스에서의 발광층의 형성 재료가 얻어진다.
- [0187] 또한, 상기의 각 합성에 관해서는, 하기의 문헌을 참고로 하였다.
- [0188] (합성 참고 문헌)
- [0189] J.Am.Chem.Soc. 118, 2374-2379(1996)
- [0190] Polymers for Advanced Technologies ,15(5), 266-269;2004
- [0191] Eur. Pat. Appl. ,1298117, 02 Apr 2003
- [0192] Helvetica Chimica Acta ,85(7), 2195-2213;2002
- [0193] Organometallics, 20(24), 5162-5170;2001

- [0194] Journal of Organic Chemistry, 69(3), 987-990;2004
- [0195] Advanced Functional Materials, 13(12), 967-973;2003
- [0196] Journal of Chemistry(1992), 70(4), 1015-21.
- [0197] (유기 EL 디바이스)
- [0198] 다음에, 본 발명의 유기 EL 디바이스의 일 실시 형태에 대해서, 도 13을 참조하여 설명한다.
- [0199] 도 13에서 부호 100은 유기 EL 디바이스이며, 이 유기 EL 디바이스(100)는 투광성 기관(101)상에 투광성의 양극(제1 전극)(102)과, 음극(제2 전극)(105)을 갖고, 이들 양극(102)과 음극(105) 사이에, 기능층을 구비한 것이다. 기능층은 정공주입/수송층(103)과, 발광층(104)이 적층되어서 구성되어 있다. 이러한 구성으로 이루어지는 유기 EL 디바이스(100)는 발광층(104)에서 발광한 광을 투광성 기관 (101)측으로부터 출사하는 보텀(bottom) 에미션 방식으로 되어 있다.
- [0200] 기관(101), 유리기관 등의 투명 기관상에 TFT 소자로 이루어지는 구동 소자나 각종 배선 등을 형성하여 구성된 것으로, 이들 구동 소자나 각종 배선상에는 절연층이나 평탄화막을 거쳐서 양극(102)이 형성되어 있다. 양극(102)은 기관(101)상에 형성되는 화소 영역마다 패터닝되어서 형성되고, 또한, TFT 소자로 이루어지는 구동 소자나 상기 각종 배선 등에 접속된 것으로, 본 실시예에서는 ITO로 구성되어 있다.
- [0201] 정공주입/수송층(103)은 양극(102)으로부터 주입된 정공을 발광층(104)에 수송하는 것으로, 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술포산(PEDOT/PSS)에 의해 형성된 것이다. 또한, 발광층(104)은 상기한 본 발명의 유기 EL 용 화합물을 함유하여 이루어지는 발광층의 형성 재료에 의해 형성된 것으로, 발광 파장 대역이 적색에 대응한 적색 발광층으로 되어 있다. 이러한 구성 하에 유기 EL 디바이스(100)는 전체로서 적색 표시를 하도록 되어 있다.
- [0202] 음극(105)은 모든 화소 영역을 덮도록 하여 형성된 것으로, 발광층(104)측으로부터 순차적으로 LiF층과 Ca층과 Al층이 적층되어서 형성된 것이다. 또한, 음극(105)상에는, 밀봉용 기관(201)을 접합하기 위한 밀봉재(200)가 형성되어 있다. 밀봉재(200)는 열경화 수지 또는 자외선 경화 수지로 이루어져 있다.
- [0203] 다음에, 이러한 구성의 유기 EL 디바이스(100)의 제조 방법의 일례를 설명한다. 이 제조 방법은 양극 형성 공정과, 기관 처리 공정(플라스마 처리 공정)과, 정공주입/수송층 형성 공정과, 발광층 형성 공정과, 음극 형성 공정과, 밀봉 공정을 구비하고 있다.
- [0204] [양극 형성 공정]
- [0205] 유리 등으로 이루어지는 투명 기관(도시하지 않음)을 준비하고, 그 투명 기관상에 도시하지 않은 박막트랜지스터(TFT) 소자나 각종 배선 등을 공지의 방법에 의해 형성하였다. 또한, 층간 절연층이나 평탄화막을 형성한 후, 증착법에 의해 인듐주석 산화물(ITO)을 전면 막형성하고, 이것을 포토리소그래피법에 의해 화소마다 패터닝함으로써 화소 전극(양극)(102)을 얻었다. 또한, 화소 전극(102)으로서는 투광성의 도전재료이면 좋고, ITO 이외에도 인듐아연 산화물 등을 사용하여 형성할 수도 있다.
- [0206] [기관 처리 공정]
- [0207] 상기의 양극(화소 전극)(102)을 형성한 유리 기관을, 중성 세제, 아세톤, 에탄올을 사용하여 초음파 세정하고, 끓는 에탄올 중에서 끌어올려서 건조하였다. 다음에, 이 투명전극 표면을 대기압에서 산소 플라스마 처리를 행하여, 기관표면을 친수성으로 개질한 후, 대기 하에서 기관을 스핀코팅 홀더에 세팅하였다.
- [0208] [정공주입/수송층 형성 공정]
- [0209] 다음에 양극(화소 전극)(102)이 형성된 기관에, 정공주입/수송층의 형성 재료로서, H.C.Starck사 제품의 PEDOT/PSS(중량비로 1:2.5)(BAYTRON(등록상표) P)의 수분산액을 대기 하에서 스핀코팅한 후, 질소 하에서 100℃에서 30분의 건조를 행하여, 홀 주입/수송층(103)을 형성하였다. 건조 후의 막두께는 50nm이었다.
- [0210] [발광층 형성 공정]
- [0211] 발광층(104)의 형성 재료로서, 상기 실시 형태 1에서 제조한 본 발명의 유기 EL용 화합물인 EL 재료(1,2)(발광 도펀트 재료)와, EL용 호스트 재료(1,2,3)(호스트 재료)로 이루어지는 재료를 제조하였다. 이들 EL 재료(1,2)

(발광 도펀트 재료)와 EL용 호스트 재료(1,2,3)(호스트 재료)의 조합에 의해 얻어진 형성 재료를, 이하의 표에 나타낸 바와 같이 실시예 1~실시예 6으로 한다. 또한, 비교를 위해, EL용 호스트 재료(1,2,3)(호스트 재료)만으로 이루어지는 형성 재료를 비교예 1~3으로 한다.

또한, 상기 EL 재료(1,2)(발광 도펀트 재료)와 EL용 호스트 재료(1,2,3)(호스트 재료)를 적절한 비로 혼합하고, 다시 용매에 용해시켜서 용액(잉크)을 형성하고, 이 용액을 스핀 코팅법으로 상기 정공주입/수송층(103)의 표면에 예를 들면 100nm의 막두께로 막형성하여, 발광층(104)을 형성하였다. 이때, 도포 막형성 후, 질소 하에서 100℃에서 30분간 건조를 행하였다. 또한, 상기 용액을 막형성했을 때, 정공주입/수송층(103)은 상용(相溶)하지 않았다.

또한, 상기 용액을 사용하여, 스핀 코팅법 대신에 액적도출법(잉크젯법)으로 막형성할 수도 있다.

[음극 형성 공정]

발광층(104) 형성 후, 진공증착 장치로, 그 진공 도달도를 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Torr로 해서, LiF를 4nm, Ca를 10nm, Al을 200nm로 차례로 적층하여, 음극(105)을 형성하였다.

[밀봉 공정]

최후로 밀봉 공정에서는, 음극(105)상의 전면에 열경화 수지 또는 자외선 경화 수지로 이루어지는 밀봉재(200)를 도포하여, 밀봉층을 형성하였다. 또한, 밀봉층(밀봉재(200))상에 밀봉 기판(201)을 부착하였다. 이 밀봉 공정은 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 가스 분위기에서 행하는 것이 바람직하다.

이와 같이 하여, 도 13에 나타낸 유기 EL 디바이스(100)가 얻어진다.

이 유기 EL 디바이스(100)에서, 상기한 본 발명의 유기 EL용 화합물을 사용하여 발광층(104)을 형성한 것으로는, 후술하는 실험 결과로부터 발광 특성(휘도) 및 신뢰성(휘도반감 수명)이 뛰어난 것으로 되어, 따라서, 종래에 비해서 발광의 고효율화, 장수명화가 도모된 것으로 된다.

(실시예 1~6, 비교예 1~3)

상기한 바와 같이 발광층(104)의 형성 재료에 대해서, 이하의 표 1에 나타내는 재료를 사용하였다.

[표 1]

	호스트재료	발광재료	색도 (CIE1931)	휘도 (cd/m ²) (100mA/cm ²)	필요 전압 (V) (100mA/cm ²)	휘도반감수명 (hr) (100mA/cm ²)
실시예 1	호스트 1	EL재료 1	(0.66,0.34)	3000	6.0	60
실시예 2	호스트 1	EL재료 2	(0.67,0.33)	3300	6.0	75
실시예 3	호스트 2	EL재료 1	(0.66,0.34)	3550	5.8	95
실시예 4	호스트 2	EL재료 2	(0.67,0.33)	3800	5.8	100
실시예 5	호스트 3	EL재료 1	(0.66,0.34)	3600	5.5	120
실시예 6	호스트 3	EL재료 2	(0.67,0.33)	3900	5.5	140
비교예 1	호스트 1	없음	(0.17,0.14)	500	6.0	20
비교예 2	호스트 2	없음	(0.16,0.04)	650	5.8	35
비교예 3	호스트 3	없음	(0.15,0.09)	900	5.5	45

여기서, 실시예 1에서는 상기 식(8)으로 표시되는 (EL재료(1))와 상기 식(10)으로 표시되는 (호스트(1))를 1:17의 혼합비(중량비)로 사용하고, 이것을 클로로포름에 용해시켜서 고형분이 1.5wt%인 용액(잉크)을 얻었다. 또한, 이 용액(잉크)을 사용하여 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예 물품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

실시예 2에서는 상기 식(9)으로 표시되는 (EL재료(2))와 상기 식(10)으로 표시되는 (호스트(1))를 1:17의 혼합비(중량비)로 사용하고, 이것을 클로로포름에 용해시켜서 고형분이 1.5wt%인 용액(잉크)을 얻었다. 또한, 이 용액(잉크)을 사용하여 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예 물품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

실시예 3에서는, 상기 식(8)으로 표시되는 (EL재료(1))와 상기 식(11)으로 표시되는 (호스트(2))를 1:17의 혼합

비(중량비)로 사용하고, 이것을 클로로포름에 용해시켜서 고형분이 1.5wt%인 용액(잉크)을 얻었다. 또한, 이 용액(잉크)을 사용하여 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예 물품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

[0227] 실시예 4에서는, 상기 식(9)으로 표시되는 (EL재료(2))와 상기 식(11)으로 표시되는 (호스트(2))를 1:17의 혼합비(중량비)로 사용하고, 이것을 클로로포름에 용해시켜서 고형분이 1.5wt%인 용액(잉크)을 얻었다. 또한, 이 용액(잉크)을 사용하여 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예 물품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

[0228] 실시예 5에서는, 상기 식(8)으로 표시되는 (EL재료(1))와 상기 식(12)으로 표시되는 (호스트(3))를 1:17의 혼합비(중량비)로 사용하고, 이것을 클로로포름에 용해시켜서 고형분이 1.5wt%인 용액(잉크)을 얻었다. 또한, 이 용액(잉크)을 사용하여 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예 물품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

[0229] 실시예 6에서는, 상기 식(9)으로 표시되는 (EL재료(2))와 상기 식(12)으로 표시되는 (호스트(3))를 1:17의 혼합비(중량비)로 사용하고, 이것을 클로로포름에 용해시켜서 고형분이 1.5wt%인 용액(잉크)을 얻었다. 또한, 이 용액(잉크)을 사용하여 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예 물품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

[0230] 또한, 비교예 1에서는, 상기 식(10)으로 표시되는 (호스트(1))만을 사용하고, 이것을 클로로포름에 용해시켜서 고형분이 1.5wt%인 용액(잉크)을 얻었다. 또한, 이 용액(잉크)을 사용하여 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예 물품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

[0231] 또한, 비교예 2에서는, 상기 식(11)으로 표시되는 (호스트(2))만을 사용하고, 이것을 클로로포름에 용해시켜서 고형분이 1.5wt%인 용액(잉크)을 얻었다. 또한, 이 용액(잉크)을 사용하여 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예 물품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

[0232] 또한, 비교예 3에서는, 상기 식(12)으로 표시되는 (호스트(3))만을 사용하고, 이것을 클로로포름에 용해시켜서 고형분이 1.5wt%인 용액(잉크)을 얻었다. 또한, 이 용액(잉크)을 사용하여 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예 물품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

[0233] (디바이스 평가)

[0234] 상기의 각 유기 EL 디바이스에 대하여, 그 발광층(104)에 직류 100mA/cm²의 전류가 흐르도록 전압을 인가하여, 발광시켰다. 얻어진 EL 파형을 도 14~도 18에 나타낸다. 또한, 도 14에는 실시예 1, 실시예 3, 실시예 5의 EL 파형을 나타내고, 도 15에는 실시예 2, 실시예 4, 실시예 6의 EL 파형을 나타내고, 도 16에는 비교예 1의 EL 파형을 나타내고, 도 17에는 비교예 2의 EL 파형을 나타내고, 도 18에는 비교예 3의 EL 파형을 나타낸다.

[0235] 또한, 얻어진 발광광의 색도, 휘도, 및 휘도 반감 수명(초기 휘도에 대하여 휘도가 반 정도로 될 때까지의 시간)을 각각 측정하고, 결과를 상기의 표에 병기하였다.

[0236] 또한, 실시예 1에서, 상기 전류를 얻기 위한 인가 전압은 6.0V이었다.

[0237] 마찬가지로, 실시예 2에서는 인가 전압은 6.0V, 실시예 3에서는 인가 전압은 5.8V, 실시예 4에서는 인가 전압은 5.8V, 실시예 5에서는 인가 전압은 5.5V, 실시예 6에서는 인가 전압은 5.5V, 비교예 1에서는 인가 전압은 6.0V, 비교예 2에서는 인가 전압은 5.8V, 비교예 3에서는 인가 전압은 5.5V이었다.

[0238] 이상의 결과로부터, 본 발명의 유기 EL 화합물을 사용하여 발광층(104)을 형성하여 이루어지는 유기 EL 디바이스는 비교예 물품에 비해서, 휘도, 휘도 반감 수명이 모두 뛰어난 것으로 되고, 따라서 발광 특성(휘도) 및 신뢰성(휘도 반감 수명)이 뛰어남이 확인되었다. 따라서, 본 발명의 유기 EL 디바이스는 종래에 비해 발광의 고 효율화, 장수명화가 도모된 것으로 된다.

발명의 효과

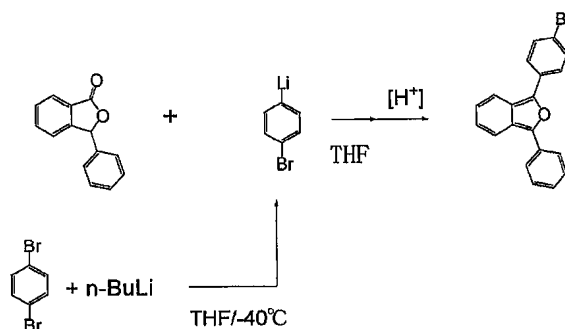
[0239] 본 발명에 의하면, 특히 발광의 고효율화, 장수명화를 가능하게 하는 발광층으로서, 호스트 재료와 발광 도펀트를 가져 이루어지는 유기 EL 화합물을 제공할 수 있는 동시에, 이것을 사용한 유기 EL 디바이스를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

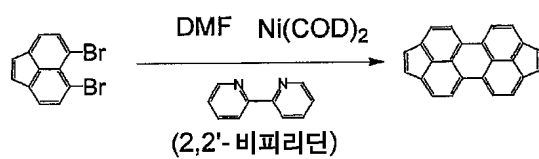
- [0001] 도 1은 합성에 1의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0002] 도 2는 합성에 2의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0003] 도 3은 합성에 3의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0004] 도 4는 합성에 4의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0005] 도 5는 합성에 5의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0006] 도 6은 합성에 6의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0007] 도 7은 합성에 7의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0008] 도 8은 합성에 8의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0009] 도 9는 합성에 9의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0010] 도 10은 합성에 10의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0011] 도 11은 합성에 11의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0012] 도 12는 합성에 11의 합성 방법을 나타내는 도면.
 [0013] 도 13은 본 발명의 유기 EL 디바이스의 일 실시 형태의 개략적인 구성도.
 [0014] 도 14는 유기 EL 디바이스를 발광시켜서 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프.
 [0015] 도 15는 유기 EL 디바이스를 발광시켜서 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프.
 [0016] 도 16은 유기 EL 디바이스를 발광시켜서 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프.
 [0017] 도 17은 유기 EL 디바이스를 발광시켜서 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프.
 [0018] 도 18은 유기 EL 디바이스를 발광시켜서 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프.
 [0019] [부호의 설명]
 [0020] 100...유기 EL 디바이스, 101...투광성 기관, 102...양극(화소 전극),
 [0021] 103...정공주입/수송층, 104...발광층, 105...음극, 200...밀봉재,
 [0022] 201...밀봉 기관

도면

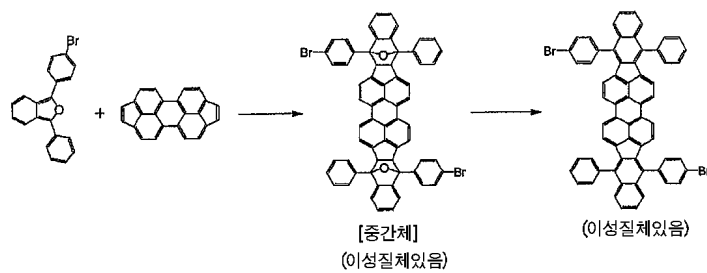
도면1



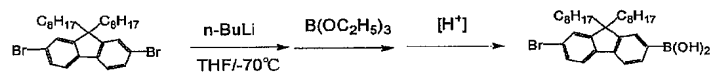
도면2



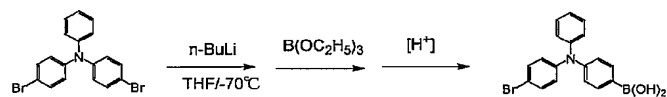
도면3



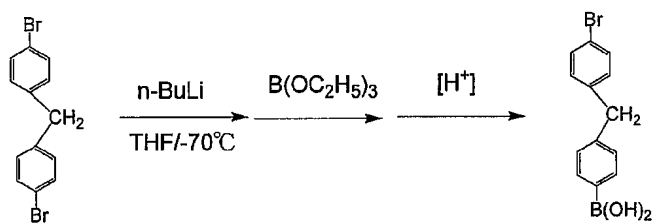
도면4



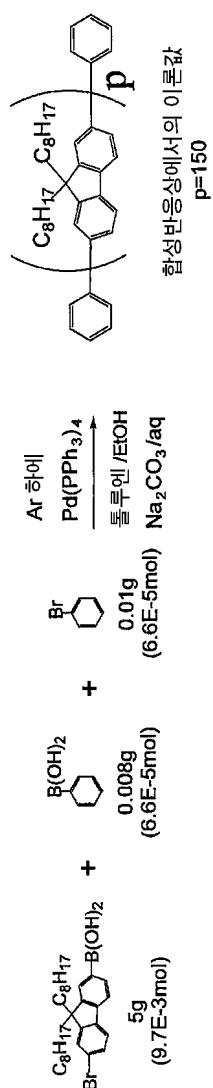
도면5



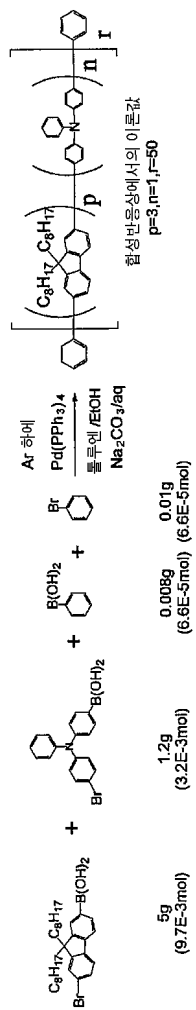
도면6



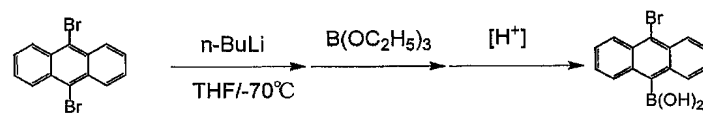
도면9



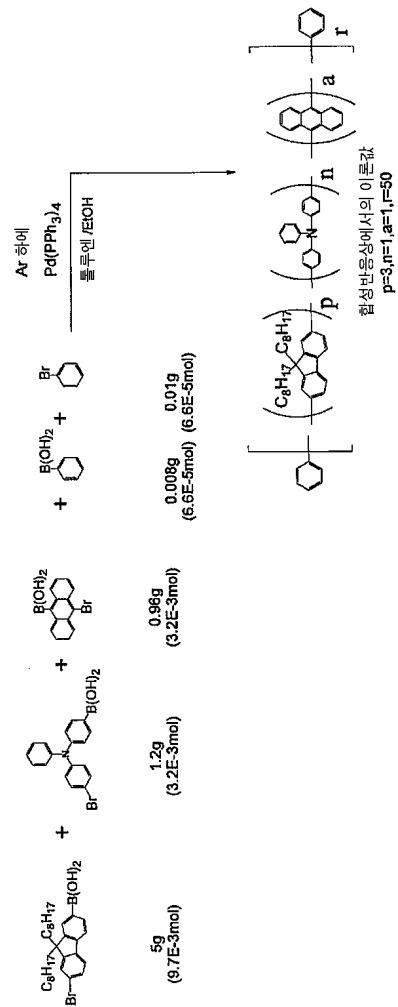
도면10



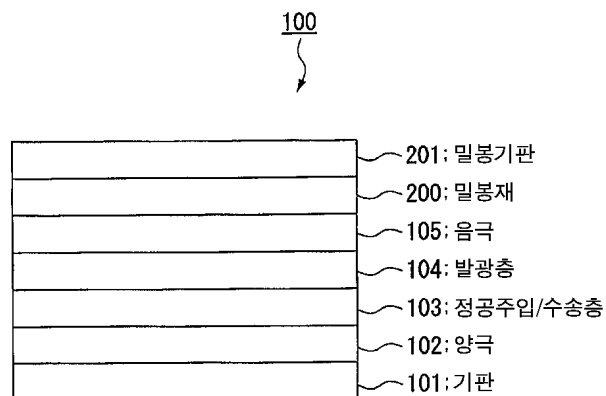
도면11



도면12

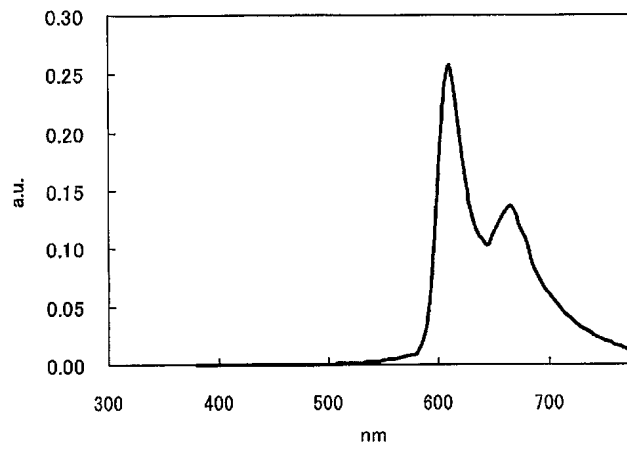


도면13



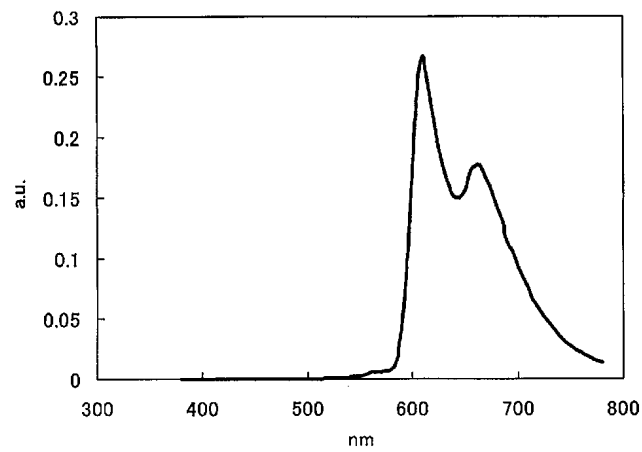
도면14

실시예 1의 EL 파형 (실시예 3,5도 동일파형)



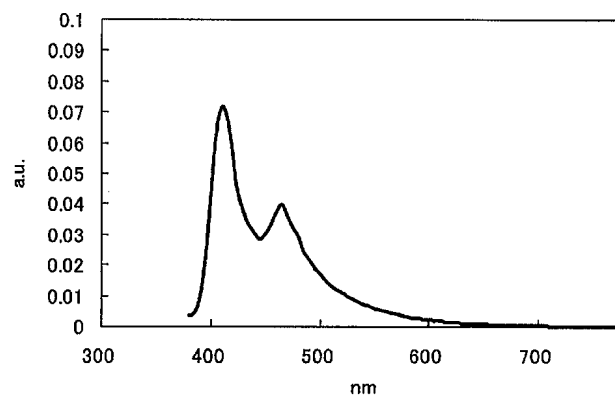
도면15

실시예 2의 EL 파형 (실시예 4,6도 동일파형)



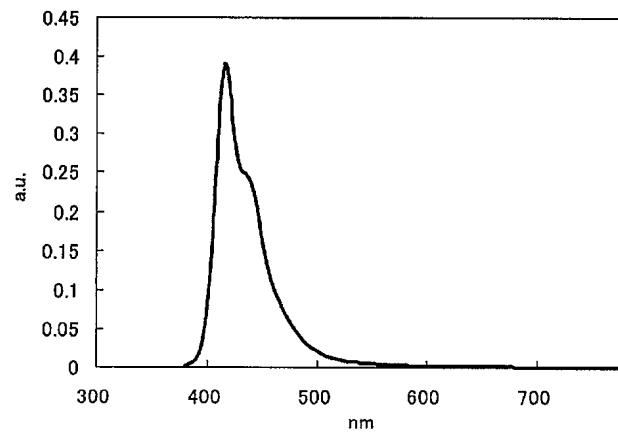
도면16

호스트1 발광파형 (비교예1)



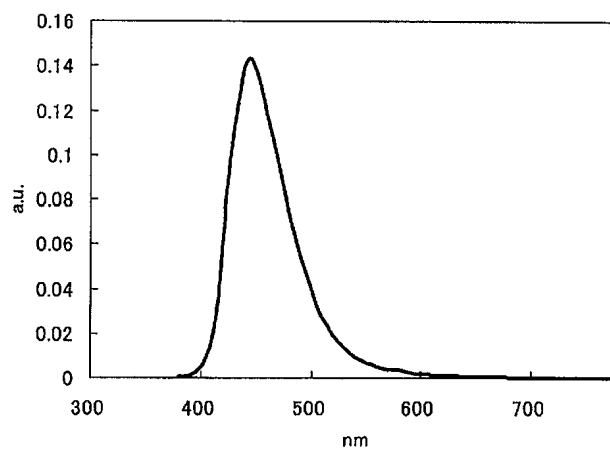
도면17

호스트 2 발광파형 (비교예 2)



도면18

호스트 3 발광파형 (비교예 3)



专利名称(译)	标题：有机EL化合物和有机EL器件		
公开(公告)号	KR101292715B1	公开(公告)日	2013-08-01
申请号	KR1020070028994	申请日	2007-03-26
[标]申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
[标]发明人	FUJITA TETSUJI		
发明人	FUJITA, TETSUJI		
IPC分类号	C09K11/06 C09K		
CPC分类号	H01L51/0035 C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1425 C08G61/10 H01L51/006 Y10S428/917 H01L51/0043 C08G73/026 H01L51/0056 H01L51/0039 C09K2211/1416 H01L51/0058 C08G61/02 C09K11/06		
代理人(译)	MOON , KI桑		
优先权	2006084406 2006-03-27 JP		
其他公开文献	KR1020070096930A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种特别是能够实现高辐射利用率和寿命延长效果的发光层。并且任务是解决提供有机EL显示器的问题，其中提供具有主体材料和发光掺杂剂的有机EL化合物。本发明涉及由聚合物分子表示的有机EL化合物，其具有由下式(1)～式(5)表示的分子作为构成单元。(但是，R表示烷基，芳基或烷芳基)(但是，R表示氢，烷基或烷芳基)有机EL用化合物和有机EL显示器。

