

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2011-0004858 2011년01월14일
(51) Int. Cl.	(71) 출원인 후지 덴키 홀딩스 가부시키키가이샤 일본 가나가와켄 가와사끼시 가와사끼구 타나베신덴 1-1 (72) 발명자 나가이, 마사루 일본 210-0856 가와사끼시 가와사끼구 타나베신덴 1-1 후지 덴키 홀딩스 가부시키키가이샤 (내) (74) 대리인 남상선	(21) 출원번호 10-2010-7023778 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년06월10일 심사청구일자 2010년10월25일 (85) 번역문제출일자 2010년10월25일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/060585 (87) 국제공개번호 WO 2010/143276 국제공개일자 2010년12월16일	

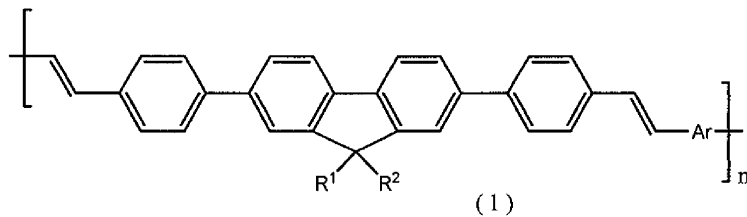
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 공역계 고분자 공중합체를 포함하는 색변환막 및 이를 이용한 다색 발광 유기 EL 디바이스

(57) 요약

본 발명은, 두께를 증대시키지 않고도 장기간에 걸쳐 충분한 변환 광 강도를 유지할 수 있는 색변환막을 제공한다. 본 발명의 색변환막은, 플루오렌기를 포함하는 반복단위와 아릴렌비닐렌 반복단위를 교대로 가지며, 또한 플루오렌기의 양단에 스페이서로서 페닐렌기가 삽입된 구조(아래 식 (1))를 갖는 공역계 고분자 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 한다. 본 발명은, 상기 색변환막을 이용한 다색 발광 유기 EL 디바이스도 제공한다.

[화학식 1]

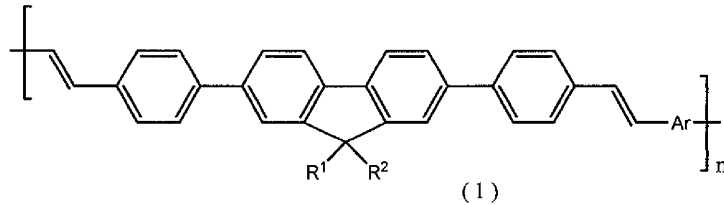


특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 (1)

[화학식 8]



(식 중, Ar는 아릴렌기 또는 2가(價)의 복소환기를 나타내고, R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 1가의 복소환기, 아미노기, 니트로기, 할로젠기 또는 시아노기를 나타내고, n은 1~10000의 정수이다)

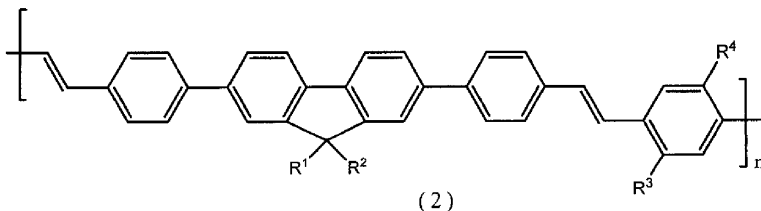
로 표시되는 구조를 가지며, 박막상태에서 490-580nm의 녹색 발광 피크파장을 갖는 공역계 고분자 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 색변환막.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 공역계 고분자 공중합체가, 하기 식 (2)

[화학식 9]



(식 중, R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 은 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 1가의 복소환기, 아미노기, 니트로기, 할로젠기 또는 시아노기를 나타내고, n은 1~10000의 정수이다)

로 표시되는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 색변환막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 공역계 고분자 공중합체의 중량 평균 분자량이 1000~50만인 것을 특징으로 하는 색변환막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

도포 프로세스에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 색변환막.

청구항 5

적어도 한쪽이 투명전극인 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극에 끼움지지는 유기 EL층과, 제 1항에 기재된 색변환막을 포함하는 다색 발광 유기 EL 디바이스로서, 상기 색변환막은 2 μ m 이하의 막두께를 갖는 것을 특징으로 하는 색변환막.

로 하는 다색 발광 유기 EL 디바이스.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 색변환막과 상기 투명전극이 접촉하여 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 다색 발광 유기 EL 디바이스.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 고체박막상태에서 형광 또는 인광을 가지며, 도포 프로세스에 의한 가공이 가능한, 높은 색변환 효율을 갖는 공역계 고분자 공중합체를 이용하여 형성되는 색변환막에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은, 상기 색변환막을 이용하여 형성되는 다색 발광 유기 EL 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 유기 EL 소자에 대해서는 실용화를 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 유기 EL 소자는 저전압으로 높은 전류밀도가 실현가능하기 때문에 높은 발광휘도 및 발광효율의 실현이 기대되고 있다. 특히 고정세(高精細) 멀티 컬러 또는 풀 컬러 표시가 가능한 유기 다색 EL 디스플레이의 실용화가 기대되고 있다. 유기 EL 디스플레이의 멀티 컬러화 또는 풀 컬러화 방법의 일례로서, 특정 과장영역의 광을 투과시키는 복수 종의 컬러 필터를 이용하는 방법(컬러 필터법)이 있다. 컬러 필터법을 적용할 경우, 이용되는 유기 EL 소자는, 다색발광하고, 광의 3원색(적색(R), 녹색(G), 청색(B))을 균형있게 포함하는, 이른바 「백색광」을 발광할 것이 요구된다.

[0003] 다색발광 유기 EL 소자를 얻기 위하여, 일본특허공개공보 제2000-243563호에는, 복수의 발광색소를 포함하는 발광층을 이용하여, 상기 복수의 발광색소를 동시에 여기(勵起)하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1 참조). 또한, 미국특허 제5,683,823호 명세서에는, 호스트 발광재료와 게스트 발광재료를 포함하는 발광층을 이용하여, 호스트 발광재료를 여기 및 발광시키는 동시에, 게스트 재료로의 에너지 이동 및 발광을 실현시키는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 2 참조).

[0004] 그러나, 상기 다색 발광 유기 EL 소자는, 복수 종의 발광재료의 동시 여기, 혹은 복수 종의 발광재료 간 에너지 이동 중의 어느 하나에 의거하고 있다. 이러한 소자에 있어서, 구동시간의 경과 또는 통전(通電)전류의 변화에 따라, 발광재료간 발광강도의 균형이 변화되어, 얻어지는 색상이 변화될 우려가 있는 것으로 보고되고 있다.

[0005] 다색 발광 유기 EL 소자를 얻기 위한 다른 방법으로서, 일본특허공개공보 제2002-75643호 및 일본특허공개공보 제2003-217859호에는, 단색 발광 유기 EL 소자와 색변환막을 이용하는 색변환법이 제안되어 있다(특허문헌 3 및 4 참조). 이용되는 색변환막은, 단과장의 광을 흡수하여 장과장의 광으로 변환하는 1개 또는 복수의 색변환물질 포함하는 층이다.

[0006] 그러나, 단일의 색변환물질을 이용하여 색변환막을 형성하면, 농도소광(濃度消光)이라 불리는 현상이 발생한다. 농도소광이란, 색변환물질에 흡수된 에너지가 분자간 이동을 반복하는 동안에 발광을 수반하지 않고 흩어져 없어지는(失活(失活)되는) 것을 의미한다. 이러한 현상을 억제하기 위하여, 일본특허공개공보 제2000-230172호에는, 색변환물질을 어떠한 매체 속에 용해 또는 분산시켜 색변환막 내의 색변환물질 농도를 저하시킨 매체분산형의 색변환막이 제안되어 있다(특허문헌 5 참조). 매체분산형 색변환막에 있어서는, 색변환물질의 농도가 저하됨에 따라, 색변환물질끼리의 접촉을 억제시킬 수가 있다.

[0007] 여기서, 색변환물질의 농도를 저하시키면, 흡수해야 할 광의 흡광도가 감소하여, 충분한 변환 광 강도가 얻어지지 않는다. 이러한 문제에 대하여, 색변환막을 두껍게 하여 흡광도를 높임으로써 색변환효율을 유지시키는 방법이 행해지고 있다. 이와 같이 두꺼운 색변환막(막두께 10 μ m 정도)을 이용하였을 경우, 커다란 단차, 고정세화의 어려움, 막 속에 대한 수분 또는 용매의 잔류 등과 같은 문제점이 발생한다. 커다란 단차가 존재하면, 색변환막 상에 유기 EL 소자를 형성하고자 하였을 경우, 단차부에서의 전극패턴의 단선(斷線)이 발생한다. 또한, 색변환막 속에 수분 또는 용매가 잔류하였을 경우에는, 유기 EL 소자와 조합시켰을 때 잔류 수분 또는 용매가 유기 EL층을 변질시키며, 이로 인해 표시결함이 발생한다.

[0008] 더욱이, 상기과 같은 매체분산형의 색변환막에 있어서는, 시간의 경과와 함께 색변환물질이 매체 속을 확산이동하여 서로 응집하며, 그 결과, 농도소광을 야기하는 현상이 자주 발생한다. 따라서, 이러한 색변환막에 있어서

는, 장기간에 걸쳐 높은 색변환 효율을 유지하기가 어렵다.

- [0009] 따라서, 두께를 증대시키지 않고 장기간에 걸쳐 충분한 변환 광 강도를 유지할 수 있는 색변환막을 실현시키기 위해서는, 적절한 흡수 및 발광 스펙트럼을 가지고, 재료의 형광 양자수율(量子收率)이 높으며, 또한 박막화했을 때 농도소광을 잘 일으키지 않는 재료가 요망된다. 종래, 자외광 또는 청색광을 흡수하여 고효율로 녹색광으로 변환할 수 있는 재료는 그다지 발견되지 않고 있으며, 더욱이 색변환막을 이용한 다색 발광 유기 EL 디바이스에 유용한, 청색광을 흡수하여 고효율로 녹색광으로 변환시킬 수 있는 재료는 특히 적었다. 색변환막 또는 상기 색변환막을 이용한 다색 발광 유기 EL 디바이스를 실현시키기 위하여 이러한 재료의 출현이 절실히 요망되어 왔다.
- [0010] 더욱이, 이러한 색변환막을 저비용으로 제작하기 위해서는, 습식 프로세스, 예컨대 상기 색변환재료를 적당량 용매 속에 용해시킨 후, 색변환재료의 용액을 이용하는, 도포 프로세스를 이용하는 것이 바람직하다. 이를 위해서는 색변환물질이 가용성일 것이 요구된다. 더욱이, 프로세스상의 관점에서는, 사용하는 장치에 적합한 점도(粘度) 조정을 용이하게 수행할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 목적을 위해서는, 가용 용매의 선택범위가 넓고, 또한 분자량을 바꿈으로써 용액의 점도를 용이하게 조정할 수 있는 고분자재료로 이루어진 색변환물질을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0011] 종래, 고분자재료를 이용한 색변환막으로서, 일본특허공개공보 제2000-26852호에서는 폴리아릴렌비닐렌기를 반복단위로서 갖는 고분자재료를 포함한 색변환막이 제안된 바 있으며(특허문헌 6 참조), 일본특허공개공보 제2006-169265호에서는 플루오렌을 반복단위로서 갖는 고분자재료를 포함한 색변환막이 제안된 바 있다(특허문헌 7 참조). 또한, Appl. Phys. Lett., 61, 2793(1992) 및 Nature, 365, 628(1992)에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리아릴렌비닐렌유도체는 비교적 높은 형광 양자수율과 높은 가용성때문에 고분자 EL소자의 발광재료의 후보로서 널리 연구되고 있다(비특허문헌 1, 2 참조). 고분자재료를 이용하는 색변환막에 있어서도, 높은 형광 양자수율을 가질 것이 요구된다. 그러나, 지금까지 보고된 폴리아릴렌비닐렌유도체의 박막상태에서의 형광 양자수율은 10-40% 정도로, 색변환막으로서 이용하기에는 충분하지 못하였다.
- [0012] [특허문헌 1] 일본특허공개공보 제2000-243563호
- [0013] [특허문헌 2] 미국특허 제5,683,823호 명세서
- [0014] [특허문헌 3] 일본특허공개공보 제2002-75643호
- [0015] [특허문헌 4] 일본특허공개공보 제2003-217859호
- [0016] [특허문헌 5] 일본특허공개공보 제2000-230172호
- [0017] [특허문헌 6] 일본특허공개공보 제2000-26852호
- [0018] [특허문헌 7] 일본특허공개공보 제2006-169265호
- [0019] [비특허문헌 1] Appl. Phys. Lett., 61, 2793(1992)
- [0020] [비특허문헌 2] Nature, 365, 628(1992)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 발명의 목적은, 두께를 증대시키지 않고도 장기간에 걸쳐 충분한 변환 광 강도를 유지할 수 있으며, 또한 저비용의 습식 프로세스로 제작할 수 있는 녹색 발광 색변환막을 제공하는 데 있다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 시야각 의존성이 뛰어나고, 구동시간의 경과 혹은 통전전류의 변화에 따른 색상의 변화가 없으며, 장기간에 걸쳐 안정적인 발광특성을 나타내는, 상기 색변환막을 이용한 다색 발광 유기 EL 디바이스를 제공하는 데 있다.

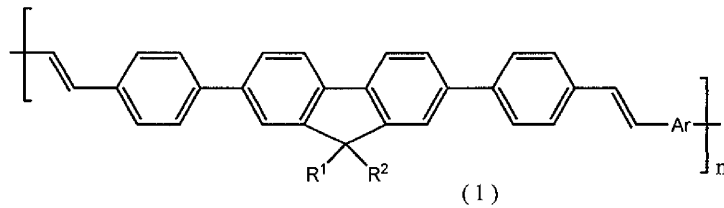
과제의 해결 수단

- [0022] 이에, 본 발명자는, 면밀히 연구한 결과, 폴리아릴렌비닐렌유도체에 플루오렌기의 반복단위를 도입하여 공중합체로 함으로써, 박막상태에서의 형광 양자수율을 60-70% 정도로까지 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 그리고, 새로운 연구 결과, 본 발명자는, 플루오렌기의 양단에 페닐렌기를 결합시켜, 상기 페닐렌기를 플루오렌기와 아릴렌비닐렌기 사이의 상호작용을 방지하는 스페이서로서 도입시킨 구조로 함으로써, 형광 양자수율을 한층 증대시킬 수 있음을 발견하였다. 이러한 구조를 갖는 고분자재료를 채용함으로써, 박막상태에서의 형광 양자수율은

80-90%에까지 도달하였다.

[0023] 본 발명의 제 1 실시형태의 색변환막은, 하기 식 (1)

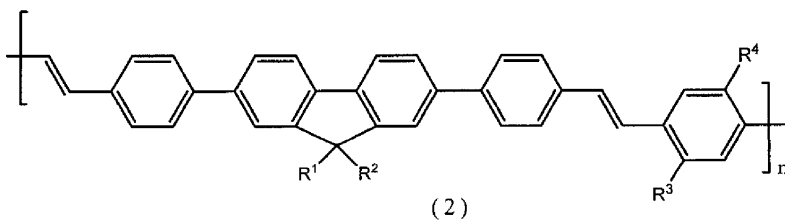
화학식 1



[0024]

[0025] (식 중, Ar는 아릴렌기 또는 2가의 복소환기를 나타내고, R^1 및 R^2 은, 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 1가의 복소환기, 아미노기, 니트로기, 할로젠기 또는 시아노기를 나타내고, n은 1~10000의 정수이다)로 표시되는 구조를 가지며, 박막상태에서 490~580nm의 녹색발광 피크파장을 갖는 공역계 고분자 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 상기 식 (1)로 표시되는 구조의 공역계 고분자 공중합체는, 하기 식 (2)

화학식 2



[0026]

[0027] (식 중, R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 은 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 1가의 복소환기, 아미노기, 니트로기, 할로젠기 또는 시아노기를 나타내고, n은 1~10000의 정수이다)로 표시되는 구조를 갖는 것이어도 무방하다. 또한, 상기 식 (1)로 표시되는 공역계 고분자 공중합체는, 중량 평균 분자량이 1000~50만 이어도 무방하다. 또한, 상기 식 (1)로 표시되는 공역계 고분자 공중합체를 함유하는 상기 색변환막은, 도포 프로세스에 의해 형성시킨 것이어도 무방하다.

[0028] 본 발명의 제 2 실시형태의 다색 발광 유기 EL 디바이스는, 적어도 한쪽이 투명전극인 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극에 끼움지지는 유기 EL층과, 제 1 실시형태의 색변환막을 포함하는 다색 발광 유기 EL 디바이스로서, 상기 색변환막은 2 μ m 이하의 막두께를 갖는 것을 특징으로 하는 다색 발광 유기 EL 디바이스이다. 여기서, 상기 다색 발광 유기 EL 디바이스는, 상기 색변환막과 상기 투명전극이 접촉하여 배치된 것이어도 무방하다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 있어서는, 플루오렌기를 포함하는 반복단위와 아릴렌비닐렌 반복단위를 교대로 가지며, 또한 플루오렌기의 양단에 스페이서로서의 페닐렌기가 삽입된 구조를 갖는 공역계 고분자 공중합체를 색변환재료로서 이용함으로써, 박막상태에서의 형광 양자수율을 향상시켜, 색변환막으로서 이용하기에 충분한 색변환효율을 얻을 수 있게 된다.

[0030] 본 발명의 색변환막은, 단일재료로 구성되는 색변환막이면서, 두께를 증대시키지 않고도 높은 색변환효율을 유지할 수가 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 용매로 가용(可溶)의 고분자재료를 선택함으로써, 저비용의 도포 프로세스에 의해 형성할 수 있는 색변환막을 제공할 수가 있다. 또한, 이러한 색변환막을 이용하여 형성되는 다

색 발광 유기 EL 디바이스는, 시야각 의존성이 적고, 구동시간의 경과 또는 통전전류의 변화에 따라 색상이 변화되는 일이 없으며, 장기간에 걸쳐 안정적인 발광특성을 나타낼 수가 있다.

도면의 간단한 설명

도 1A는 본 발명의 다색 발광 유기 EL 디바이스의 구성예를 나타내는 도면이다.

도 1B는 본 발명의 다색 발광 유기 EL 디바이스의 구성예를 나타내는 도면이다.

도 1C는 본 발명의 다색 발광 유기 EL 디바이스의 구성예를 나타내는 도면이다.

도 1D는 본 발명의 다색 발광 유기 EL 디바이스의 구성예를 나타내는 도면이다.

도 2는 실시예 및 비교예 1, 2의 여기파장 470nm에 있어서의 형광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

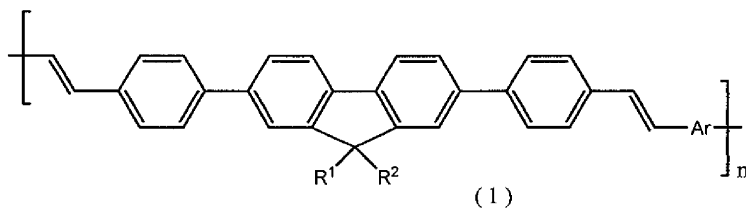
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 제 1 실시형태의 색변환막은, 플루오렌기를 포함하는 반복단위와 아릴렌비닐렌 반복단위를 교대로 가지며, 또한 플루오렌기의 양단에 스페이서로서의 페닐렌기가 삽입된 구조를 가지며, 박막상태에서 490-580nm의 녹색 발광 피크파장을 갖는 공역계 고분자 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에서 이용되는 공역계 고분자 공중합체는, 하기의 일반식 (1)로 표시되는 화합물[아릴렌비닐렌/(페닐렌-플루오렌-페닐렌-비닐렌)교대 공중합체]인 것이 바람직하다.

상기 공역계 고분자 공중합체에 있어서의, 반복단위의 배열에 대해서는, 페닐렌기가 아릴렌비닐렌기와 플루오렌기 사이의 스페이서로서 기능한다는 관점에서, 아릴렌비닐렌 반복단위와 플루오렌기를 포함하는 반복단위가 교대로 결합된, 이른바 교대 공중합체가 바람직하다.

화학식 3

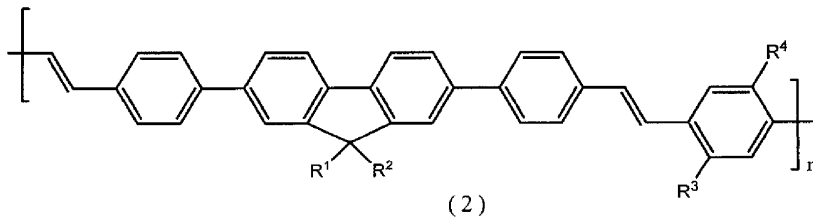


상기 식 (1)에 있어서, Ar는 아릴렌기 또는 2가의 복소환기를 나타낸다. 여기서, 아릴렌기란, 단환 방향족 탄화수소 또는 축합 다환 방향족 탄화수소로부터 수소원자 2개를 뺀 원자단이다. 바람직한 단환 축합 방향족 탄화수소는, 치환 또는 비치환된 벤젠 환(環)을 포함한다. 바람직한 축합 다환 방향족 탄화수소는, 환에 포함되는 탄소원자수가 보통 6~60개 정도이며, 2개부터 5개의 벤젠 환이 축합된 방향족 화합물이다. 구체적으로는, 축합 다환 방향족 탄화수소에는, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 페릴렌, 나프타센, 펜타센, 크리센(chrysene), 코로넨(coronene) 등이 포함된다. 바람직한 축합 다환 방향족 탄화수소에는 나프탈렌 또는 안트라센이 포함된다.

또한, 상기 식 (1)에 있어서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 1가의 복소환기, 아미노기, 니트로기, 할로젠기 또는 시아노기를 나타낸다. n은 1~10000의 정수이다.

상기 식 (1)로 표시되는 공역계 고분자 공중합체 중에서도, Ar이 치환 또는 비치환된 1,4-페닐렌기인 하기 식 (2)로 표시되는 공역계 고분자 공중합체가 바람직하다.

화학식 4



[0039]

[0040]

상기 식 (2) 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 1가의 복소환기, 아미노기, 니트로기, 할로젠기 또는 시아노기를 나타낸다. n 은 1~10000의 정수이다.

[0041]

본 발명에 있어서의 알킬기는, 직쇄(直鎖), 분기(分岐) 또는 환상(環狀)의 어느 것이어도 무방하며, 보통 1~20개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 알킬기에는 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n -프로필기, i -프로필기, n -부틸기, i -부틸기, t -부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기, 3,7-디메틸옥틸기, 라우릴기 등이 포함된다. 바람직한 알킬기에는, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기, 3,7-디메틸옥틸기 등이 포함된다.

[0042]

본 발명에 있어서의 알콕시기는, 직쇄, 분기 또는 환상의 어느 것이어도 무방하며, 보통 1~20개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 알콕시기에는 구체적으로는, 메톡시기, 에톡시기, n -프로필옥시기, i -프로필옥시기, n -부톡시기, i -부톡시기, t -부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 노닐옥시기, 데실옥시기, 3,7-디메틸옥틸옥시기, 라우릴옥시기 등이 포함된다. 바람직한 알콕시기에는, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 데실옥시기, 3,7-디메틸옥틸옥시기 등이 포함된다.

[0043]

본 발명에 있어서의 알킬티오기는, 직쇄, 분기 또는 환상의 어느 것이어도 무방하며, 보통 1~20개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 알킬티오기에는 구체적으로는, 메틸티오기, 에틸티오기, n -프로필티오기, i -프로필티오기, n -부틸티오기, i -부틸티오기, t -부틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 시클로헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기, 2-에틸헥실티오기, 노닐티오기, 데실티오기, 3,7-디메틸옥틸티오기, 라우릴티오기 등이 포함된다. 바람직한 알킬티오기에는, 펜틸티오기, 헥실티오기, 옥틸티오기, 2-에틸헥실티오기, 데실티오기, 3,7-디메틸옥틸티오기 등이 포함된다.

[0044]

본 발명에 있어서의 알킬실릴기는, 직쇄, 분기 또는 환상의 어느 것이어도 무방하고, 보통 1~20개의 탄소원자를 가지며, 본 발명에 있어서의 알킬실릴기는, 모노알킬실릴기, 디알킬실릴기 또는 트리알킬실릴기일 수 있다. 구체적으로 알킬실릴기에는, 메틸실릴기, 에틸실릴기, n -프로필실릴기, i -프로필실릴기, n -부틸실릴기, i -부틸실릴기, t -부틸실릴기, 펜틸실릴기, 헥실실릴기, 시클로헥실실릴기, 헵틸실릴기, 옥틸실릴기, 2-에틸헥실실릴기, 노닐실릴기, 데실실릴기, 3,7-디메틸옥틸실릴기, 라우릴실릴기 등이 포함된다. 바람직한 알킬실릴기에는, 펜틸실릴기, 헥실실릴기, 옥틸실릴기, 2-에틸헥실실릴기, 데실실릴기, 3,7-디메틸옥틸실릴기 등이 포함된다.

[0045]

본 발명에 있어서의 알킬아미노기는, 직쇄, 분기 또는 환상의 어느 것이어도 무방하며, 모노알킬아미노기나 또는 디알킬아미노기일 수 있으며, 보통 1~40개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 알킬아미노기에는 구체적으로는, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, n -프로필아미노기, i -프로필아미노기, n -부틸아미노기, i -부틸아미노기, t -부틸아미노기, 펜틸아미노기, 헥실아미노기, 시클로헥실아미노기, 헵틸아미노기, 옥틸아미노기, 2-에틸헥실아미노기, 노닐아미노기, 데실아미노기, 3,7-디메틸옥틸아미노기, 라우릴아미노기 등이 포함된다. 바람직한 알킬아미노기에는, 펜틸아미노기, 헥실아미노기, 옥틸아미노기, 2-에틸헥실아미노기, 데실아미노기, 3,7-디메틸옥틸아미노기 등이 포함된다.

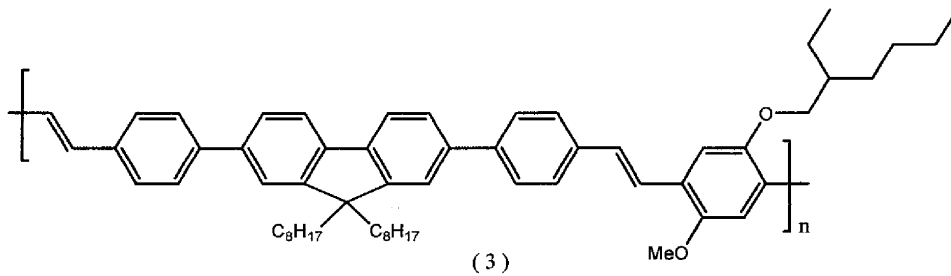
[0046]

본 발명에 있어서의 아릴기는, 보통 6~60개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 아릴기에는 구체적으로는, 페닐기, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐기($C_1\sim C_{12}$ 은 탄소 수가 1~12인 것을 나타냄. 이하 동일.), $C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등이 포함된다. 바람직한 아릴기에는, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐기가 포함

된다.

- [0047] 본 발명에 있어서의 아릴옥시기는, 보통 6~60개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 아릴옥시기에는 구체적으로는, 페녹시기, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페녹시기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페녹시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기 등이 포함된다. 바람직한 아릴옥시기에는 $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페녹시기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페녹시기가 포함된다.
- [0048] 본 발명에 있어서의 아릴알킬기는, 보통 7~60개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 아릴알킬기에는 구체적으로는, 페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알킬기, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알킬기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알킬기, 1-나프틸- $C_1\sim C_{12}$ 알킬기, 2-나프틸- $C_1\sim C_{12}$ 알킬기 등이 포함된다. 바람직한 아릴알킬기에는 $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알킬기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알킬기가 포함된다.
- [0049] 본 발명에 있어서의 아릴알콕시기는, 보통 7~60개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 아릴알콕시기에는 구체적으로는, 페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알콕시기, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알콕시기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알콕시기, 1-나프틸- $C_1\sim C_{12}$ 알콕시기, 2-나프틸- $C_1\sim C_{12}$ 알콕시기 등이 포함된다. 바람직한 아릴알콕시기에는, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알콕시기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알콕시기가 포함된다.
- [0050] 본 발명에 있어서의 아릴아미노기는, 보통 6~60개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 아릴아미노기는, 모노아릴아미노기나 또는 디아릴아미노기의 어느 것이어도 무방하며, 구체적으로는, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐아미노기, 디($C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐)아미노기, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐아미노기, 디($C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐)아미노기, 디($C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐)아미노기, 1-나프틸아미노기, 2-나프틸아미노기 등이 포함된다. 바람직한 아릴알콕시기에는, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐아미노기, 디($C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐)아미노기가 포함된다.
- [0051] 본 발명에 있어서의 아릴알케닐기는, 보통 8~60개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 아릴알케닐기에는 구체적으로는, 페닐- $C_2\sim C_{12}$ 알케닐기, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐- $C_2\sim C_{12}$ 알케닐기, $C_1\sim C_{12}$ 알케닐페닐- $C_2\sim C_{12}$ 알케닐기, 1-나프틸- $C_1\sim C_{12}$ 알케닐기, 2-나프틸- $C_2\sim C_{12}$ 알케닐기 등이 포함된다. 바람직한 아릴알케닐기에는, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐- $C_2\sim C_{12}$ 알케닐기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐- $C_2\sim C_{12}$ 알케닐기가 포함된다.
- [0052] 본 발명에 있어서의 아릴알킬닐기는, 보통 8~60개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 아릴알킬닐기에는 구체적으로는, 페닐- $C_2\sim C_{12}$ 알킬닐기, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐- $C_2\sim C_{12}$ 알킬닐기, $C_1\sim C_{12}$ 알케닐페닐- $C_2\sim C_{12}$ 알킬닐기, 1-나프틸- $C_1\sim C_{12}$ 알킬닐기, 2-나프틸- $C_2\sim C_{12}$ 알킬닐기 등이 포함된다. 바람직한 아릴알킬닐기에는, $C_1\sim C_{12}$ 알콕시페닐- $C_2\sim C_{12}$ 알킬닐기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬페닐- $C_2\sim C_{12}$ 알킬닐기가 포함된다.
- [0053] 본 발명에 있어서의 1가의 복소환기는, 보통 4~60개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 있어서의 1가의 복소환기에는 구체적으로는, 티에닐기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬티에닐기, 피롤릴기, 푸릴(Furyl)기, 피리딜기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬피리딜기 등이 포함된다. 바람직한 1가의 복소환기에는, 티에닐기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬티에닐기, 피리딜기, $C_1\sim C_{12}$ 알킬피리딜기 등이 포함된다. 1가의 복소환기란, 복소환화합물에서 수소원자 1개를 뺀 나머지 원자단을 말한다.
- [0054] 본 발명의 색변환막에 이용되는 공역계 고분자 공중합체는, 박막상태에서 490~580nm의 피크파장을 갖는 녹색광을 발(發)한다. 본 발명의 색변환막에 이용되는 공역계 고분자 공중합체는, 1000~50만의 범위 내, 보다 바람직하게는 5000~20만의 범위 내의 중량 평균 분자량을 갖는다. 색변환막의 내구성을 높이기 위해서는, 저중합도의 성분이 적은 것이 좋으며, 중합도가 5 이하인 올리고머가 포함되어 있지 않은 것이 바람직하다.
- [0055] 일반식 (2)로 표시되는 공역계 고분자 공중합체의 구체예(American Dye Source inc.;125GE)를 하기에 나타낸다.

화학식 5



[0056]

[0057]

실사 희박용액상태에서 높은 형광 양자수율을 갖는 유기형광재료라 하더라도, 고체박막을 형성하면, 분자간의 강력한 상호작용에 근거한 농도소광의 효과에 의해 형광 양자수율이 크게 저하되는 것이 일반적이다. 일례로서, 지금까지 보고되어 있는 폴리아릴렌비닐렌화합물은, 희박용액상태에서는 80-90% 정도의 형광 양자수율을 나타내는 데 대하여, 박막상태에 있어서의 형광 양자수율은 10-40% 정도였다. 따라서, 지금까지 보고되어 있는 폴리아릴렌비닐렌화합물은, 색변환막으로서 이용하기에는 불충분하였다.

[0058]

그러나, 본 발명에서 화학식 (1)로 표시되는 화합물은, 박막상태에서 80-90%의 매우 높은 형광 양자수율을 가지며, 색변환막으로서의 실용(實用)에 충분히 대응할 수 있는 재료라는 사실을 발견하였다.

[0059]

화학식 (1)로 표시되는 화학구조의 공역계 고분자 공중합체가, 박막상태에서도 높은 형광 양자수율을 나타내는 이유는 아래와 같이 생각할 수 있다.

[0060]

일반적으로, 고분자쇄 상에 발생된 여기자는, 발광에 의해 그 에너지를 잃거나(발광성 실활), 또는 발광 이외의 루트에 의해 그 에너지를 잃는다(비발광성 실활). 형광 양자수율을 향상시키기 위해서는, 발생된 여기자 중, 비발광성 실활을 하는 것의 비율을 작게 할 필요가 있다. 고분자박막에 있어서, 비발광성 실활의 원인으로서는 첫 번째로 고려되는 것은, 동일 고분자쇄에 포함되는 다른 유닛간의 접촉에 의한 에너지 이동에 근거하는 실활이다. 고분자쇄 상에 발생된 여기자는, 그 쇄상에서 고속으로 확산되는 것으로 여겨지고 있는데, 이때 여기자가 존재하는 부위에, 해당 부위를 구성하는 유닛과는 다른 유닛이 접촉하면, 그 다른 유닛으로 여기 에너지가 이동하여 비발광성 실활의 원인이 된다.

[0061]

식 (1)의 화학구조에 의해 발휘되는 제 1의 효과는, 플루오렌기의 도입에 따라 고분자쇄에 강직성이 부여된다는 점이다. 강직한 고분자쇄를 갖는 재료는, 다른 유닛간의 접촉확률이 낮기 때문에, 형광 양자수율이 높아지는 경향이 있다. 반대로, 유연한 굴곡성의 고분자쇄를 갖는 재료는, 다른 유닛끼리 접촉하기 쉬워 형광 양자수율이 낮아지는 경향이 있다. 플루오렌기는 강직성이 높은 치환기이며, 플루오렌기의 도입은 고분자쇄에 강직성을 부여하는 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 아릴렌비닐렌 반복단위에, 플루오렌기를 포함하는 반복단위를 도입한 결과, 고분자쇄에 높은 강직성이 부여되었기 때문에, 박막상태의 형광 양자수율이 증대된 것으로 생각된다.

[0062]

식 (1)의 화학구조에 의해 발휘되는 제 2의 효과는, 플루오렌기를 포함하는 반복단위의 도입에 따른 농도소광 억제 효과이다. 플루오렌기만으로 구성되는 폴리플루오렌은, 자외영역에 흡수를 가지며, 청색으로 발광하는 재료인 것으로 알려져 있다. 이러한 폴리플루오렌과의 대비에 의해, 식 (1)로 표시되는 교대 공중합체에 있어서, 백라이트(파장 470nm)의 흡수와 발광(녹색)에 주로 기여하는 것은, 아릴렌비닐렌기인 것으로 생각된다. 즉, 플루오렌기를 포함하는 반복단위는, 발광에 기여하지 않고, 아릴렌비닐렌기들을 떼어 놓으며, 이들 사이의 상호작용을 억제하는 스페이서로서 기능하는 것으로 생각된다.

[0063]

식 (1)의 화학구조에 의해 발휘되는 제 3의 효과는, 플루오렌기의 양단에 도입된 페닐렌기에 의한, 아릴렌비닐렌기와 플루오렌기 사이의 상호작용 억제 효과이다. 위에서 기술한 바와 같이, 백라이트의 흡수 및 발광에 주로 기여하는 것은, 아릴렌비닐렌기인 것으로 생각된다. 그러나, 만일 아릴렌비닐렌기와 플루오렌기가 직접 결합되어 있다면, 여기 에너지의 일부는, 인접하는 플루오렌기로 이동하고 비발광성의 실활을 하여 형광 양자수율을 저하시킬 가능성이 있다. 그런데, 화학식 (1)로 표시되는 화합물에서는, 아릴렌비닐렌기와 플루오렌기의 사이에 페닐렌기가 삽입된 구조로 되어 있다. 이와 같이 하면, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물에 있어서는, 상기 페닐렌기가 스페이서가 되어, 아릴렌비닐렌기와 플루오렌기 사이의 상호작용을 억제하며, 그 결과, 높은 형광 양자수율이 달성된 것으로 생각된다.

- [0064] 본 발명의 색변환막은, 2000nm($2\mu\text{m}$) 이하, 바람직하게는 100~2000nm, 보다 바람직하게는 400~1000nm의 막두께를 갖는다. 본 발명의 색변환막에 있어서는, 상기 공역계 고분자 공중합체(식 (1) 또는 식 (2)의 화합물)의 형광 양자수율이 박막상태에서도 높은 수준으로 유지되어 있기 때문에, 이와 같이 얇은 막두께에서도 충분한 색변환효율을 갖는다.
- [0065] 본 실시형태의 색변환막은, 적절한 투명지지체에 대하여, 상기 공역계 고분자 공중합체 용액을 도포함으로써 제작할 수 있다. 혹은 후술하는 바와 같이, 적절한 투명지지체에 대하여, 다른 요소를 함께 포함하는 상기 공역계 고분자 공중합체의 용액을 도포하여 색변환막을 제작하여도 무방하다.
- [0066] 투명지지체로서 이용가능한 재료는, 유리와 같은 무기재료일 수도 있고, 디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 프로피오닐셀룰로오스, 부티릴셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 셀룰로오스 에스테르 ; 폴리아미드 ; 폴리카보네이트 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 ; 폴리스티렌 ; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸렌 등의 폴리올레핀 ; 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 수지 ; 폴리카보네이트 ; 폴리술폰 ; 폴리에테르술폰 ; 폴리에테르케톤 ; 폴리에테르이미드 ; 폴리옥시에틸렌 ; 노르보넨수지 등의 고분자재료도 무방하다. 고분자재료를 이용할 경우, 투명지지체는 강직성이어도 가요성이어도 무방하다. 투명지지체는 가시광에 대하여 80% 이상의 투과율을 갖는 것이 바람직하고, 86% 이상의 투과율을 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- [0067] 본 실시형태의 색변환막은, 일시적 지지체(一時支持體)에 대하여, 공역계 고분자 공중합체를 포함하는 용액을 도포하고, 얻어진 도포액을 일시적 지지체로부터 박리함으로써, 자립 필름으로서 형성하여도 무방하다. 도포에 이용하는 용액은, 후술하는 다른 요소를 더욱 포함할 수도 있다. 또한, 일시적 지지체로서는, 상술한 투명지지체에 추가하여 금속, 세라믹스 등의 불투명 지지체를 이용할 수도 있다.
- [0068] 본 발명의 색변환막에는, 그 색변환특성에 악영향을 주지 않을 정도의 양으로 산소흡수제를 함유시켜도 무방하다. 왜냐하면, 식 (1)로 표시되는 공역계 고분자 공중합체 및 식 (2)로 표시되는 공역계 고분자 공중합체가, 산소의 존재 하에서 광이 조사되었을 경우에 산화되기 쉬워, 형광 양자수율이 저하될 우려가 있기 때문이다. 이에, 본 발명의 색변환막에 있어서는, 산소흡수제를 함유시킴으로써, 공역계 고분자 공중합체의 산화를 방지할 수 있어, 색변환막의 형광 양자수율의 저하를 방지할 수가 있다.
- [0069] 산소흡수제로서는, 예컨대 철, 알루미늄, 리튬, 나트륨, 아연, 바륨 등의 금속, 산화 제일구리나 염화 제일철 등의 무기화합물, 하이드로퀴논, 아닐린 등의 유기 화합물을 이용할 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명의 색변환막은, 그 표면에 대기중의 산소를 차단하는 산소차단막을 설치할 수 있다. 산소차단막은, 색변환막의 변환광을 충분히 투과시키는 것인 것이 바람직하다. 산소차단막은, 상기 색변환막 속으로 대기중의 산소가 침입하는 것을 차단함으로써, 공역계 고분자 공중합체의 산화를 방지하여 그 형광 양자수율의 저하를 방지할 수가 있다.
- [0071] 산소차단막으로서, 예컨대 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론 등의 플라스틱 필름 ; 알루미늄박(箔), 산화규소막, 질화규소막 등의 무기재료막 ; 또는 상기 플라스틱필름 상에 알루미늄, 산화규소 또는 질화규소를 적층한 복합필름 등을 사용할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 제 2 실시형태의 다색 발광 유기 EL 디바이스는, 유기 EL 소자와, 제 1 실시형태의 색변환막을 포함하고, 상기 유기 EL 소자는, 적어도 한 쪽이 투명한 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극에 끼움지지는 유기 EL층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0073] 도 1A~도 1D에 본 발명의 다색 발광 유기 EL 디바이스의 예시적 구조를 나타낸다. 도 1A의 디바이스는, 투명기관(10)/색변환막(20)/유기 EL 소자(30a)의 구성을 가지며, 여기서 유기 EL 소자(30a)는, 투명전극(31), 유기 EL층(32) 및 반사전극(33)을 포함한다. 도 1A의 디바이스는, 색변환막(20)과 투명전극(31)이 접촉하는 구성을 가지며, 투명기관(10)쪽으로 광을 방사하는 이른바 보텀 이미션 방식의 디바이스이다. 도 1B의 디바이스는, 기관(11)/유기 EL 소자(30b)/색변환막(20)의 구성을 갖는다. 여기서 유기 EL 소자(30b)는, 소자(30a)와 마찬가지로 투명전극(31), 유기 EL층(32) 및 반사전극(33)을 포함하지만, 그 적층순서가 반대이다. 도 1B의 디바이스는, 색변환막(20)과 투명전극(31)이 접촉하는 구성을 가지며, 기관(11)의 반대쪽으로 광을 방사하는 이른바 탑 이미션 방식의 디바이스이다.
- [0074] 도 1A 및 도 1B의 디바이스에 있어서는, 한 쌍의 전극 중 한쪽이 투명전극(31)이며, 유기 EL층(32)에서 발광된 광(EL광)은, 직접적으로 또는 반사전극(33)에서의 반사에 의해 투명전극(31)의 방향으로 방사되어 색변환막(2

0)에 입사된다. EL광의 일부는 공역계 고분자 공중합체에 흡수되어, 다른 파장분포를 갖는 광(포토 루미네센스(luminescence) 광 : PL광)으로서 방사된다. 그리고, 색변환막(20)에 흡수되지 않은 EL광과 PL광에 의해, 다색으로 발광하는 유기 EL 디바이스로서 기능한다.

[0075] 한편, 도 1C의 디바이스는, 투명기관(10)/유기 EL 소자(30c)/색변환막(20)/반사층(40)의 구성을 가지며, 여기에서 유기 EL 소자(30c)는, 제 1 투명전극(31a), 유기 EL층(32) 및 제 2 투명전극(31b)을 포함한다. 도 1C의 디바이스는 보텀 이미션 방식의 디바이스이다. 도 1D의 디바이스는, 기관(11)/반사층(40)/색변환막(20)/유기 EL 소자(30c)의 구성을 갖는다. 도 1D의 디바이스는, 탑 이미션 방식의 디바이스이다.

[0076] 도 1C 및 도 1D의 디바이스에 있어서는, 한 쌍의 전극의 양쪽이 투명전극(31(a,b))이며, 유기 EL층(32)에서 발광된 EL광의 일부는, 색변환막(20)을 경유하지 않고 외부(도 1C에서는 투명기관(10) 방향, 도 1D에서는 제 2 투명전극(31b) 방향)로 방사된다. EL광 중 색변환막(20)의 방향을 향하는 광은, 그 일부가 색변환막(20)에 흡수되어 PL광으로 변환된다. 더욱이, 색변환막(20)을 통과한 광은 반사층(40)에서 반사되고, 다시 색변환막(20)에 입사되어 파장분포변환을 받으며, 또한 유기 EL 소자(30c)를 통과하여 외부로 방사된다.

[0077] 도 1A~도 1D의 어느 디바이스에서도, 색변환막(20)은 투명전극(31 ; 제 1 및 제 2 투명전극(31a, 31b)을 포함함)과 접촉하여 배치되어 있다. 이러한 배치는, 유기 EL층(32)과 색변환막(20)의 거리를 최소한으로 하여, 색변환막(20)에 대한 EL광의 입사효율을 향상시키는 동시에, 시야각 의존성을 저감시키는 데도 유효하다.

[0078] 상기의 어느 구성을 채용할지는, 요망되는 디바이스의 용도, 디바이스에 요구되는 색상 등에 따라 결정된다. 이하에, 본 발명의 제 2 실시형태에 따른 다색 발광 유기 EL 디바이스의 각각의 구성요소에 대해 기술하도록 한다.

[0079] 투명기관(10) 및 기관(11)은, 적층되는 층의 형성에 이용되는 조건(용매, 온도 등)에 대하여 내구성을 가지며, 또한 치수안정성이 뛰어난 것이 바람직하다.

[0080] 도 1A 및 도 1C의 보텀 이미션형 구성에서 이용되는 투명기관(10)의 재료는, 유리 등의 무기재료여도 무방하고, 디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 프로피오닐셀룰로오스, 부틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 셀룰로오스 에스테르 ; 폴리아미드 ; 폴리카보네이트 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 ; 폴리스티렌 ; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐 등의 폴리올레핀 ; 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 수지 ; 폴리카보네이트 ; 폴리술폰 ; 폴리에테르술폰 ; 폴리에테르케톤 ; 폴리에테르이미드 ; 폴리옥시에틸렌 ; 노르보넨수지 등의 고분자 재료여도 무방하다. 고분자재료를 이용할 경우, 투명기관(10)은 강직성이어도 가요성이어도 좋다. 투명기관(10)은 가시광에 대하여 80% 이상의 투과율을 갖는 것이 바람직하고, 86% 이상의 투과율을 갖는 것이 더욱 바람직하다.

[0081] 한편, 도 1B 및 도 1D의 탑 이미션형 구성에서 이용되는 기관(11)은, 투명성이 요구되지 않기 때문에, 상술한 투명기관(10)에 이용가능한 재료에 추가하여 금속 또는 세라믹 등을 이용할 수 있다.

[0082] 투명전극(31 ; 제 1 및 제 2 투명전극(31a,31b)을 포함함)은, 파장 400~800nm의 광에 대하여 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상의 투과율을 갖는 것이 바람직하다. 투명전극(31)은, ITO(In-Sn산화물), Sn산화물, In산화물, IZO(In-Zn산화물), Zn산화물, Zn-Al산화물, Zn-Ga산화물, 또는 이들 산화물에 대하여 F, Sb 등의 도펀트를 첨가한 도전성 투명 금속산화물을 이용하여 형성할 수 있다. 투명전극(31)은, 증착법, 스퍼터링법 또는 화학기상퇴적(CVD)법을 이용하여 형성되며, 바람직하게는 스퍼터링법을 이용하여 형성된다. 또한, 후술하는 바와 같이 복수의 부분전극으로 이루어지는 투명전극(31)이 필요하게 될 경우에는, 도전성 투명 금속산화물을 전면(全面)에 걸쳐 균일하게 형성하고, 그 후에 원하는 패턴을 부여하도록 에칭하여 복수의 부분전극으로 이루어지는 투명전극(31)을 형성하여도 무방하다.

[0083] 상술한 재료로 형성되는 투명전극(31)은, 양극으로서 사용하기에 적당하다. 한편, 투명전극(31)을 음극으로서 이용할 경우, 유기 EL층(32)과의 계면에 음극 버퍼층을 설치하여 전자주입효율을 향상시키는 것이 바람직하다. 음극 버퍼층의 재료로서는, Li, Na, K 또는 Cs 등의 알칼리금속, Ba, Sr 등의 알칼리토류 금속 또는 이들을 포함하는 합금, 희토류금속, 혹은 이들 금속의 불화물 등을 이용할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 음극 버퍼층의 막두께는, 구동전압 및 투명성 등을 고려하여 적당히 선택할 수 있는데, 통상의 경우에는 10nm 이하인 것이 바람직하다.

[0084] 유기 EL층(32)은, 적어도 유기발광층을 포함하며, 필요에 따라 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및/또는 전자주입층을 개재시킨 구조를 갖는다. 구체적으로는 유기 EL 소자는, 하기와 같은 층구조로 이루어지는 것이 이

용된다.

[0085] (1) 양극/유기발광층/음극

[0086] (2) 양극/정공주입층/유기발광층/음극

[0087] (3) 양극/유기발광층/전자주입층/음극

[0088] (4) 양극/정공주입층/유기발광층/전자주입층/음극

[0089] (5) 양극/정공수송층/유기발광층/전자주입층/음극

[0090] (6) 양극/정공주입층/정공수송층/유기발광층/전자주입층/음극

[0091] (7) 양극/정공주입층/정공수송층/유기발광층/전자수송층/전자주입층/음극

[0092] 상기 층 구성에 있어서 양극 및 음극은, 각각 투명전극(31 ; 제 1 및 제 2 투명전극(31a, 31b)을 포함함) 또는 반사전극(33) 중 어느 하나이다.

[0093] 유기 EL층(32)을 구성하는 각 층의 재료로서는 공지된 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 청색으로부터 청록색의 발광을 얻기 위한 유기발광층의 재료로서는, 예컨대 벤조티아졸계, 벤조이미다졸계, 벤조옥사졸계 등의 형광증백제, 금속킬레이트화 옥소늄화합물, 스티릴벤젠계 화합물 등의 재료가 바람직하게 사용될 수 있다.

[0094] 전자수송층의 재료로서는, 2-(4-비페닐)-5-(p-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD)과 같은 옥사디아졸유도체, 트리아졸유도체, 트리아진유도체, 페닐퀴놀살린류, 알루미늄의 퀴놀리놀착체(예컨대 AlQ_3) 등을 이용할 수 있다. 전자주입층의 재료로서는, 상기한 전자수송층의 재료에 추가하여, 알칼리금속 내지 알칼리토류금속을 도핑한 알루미늄의 퀴놀리놀착체를 이용할 수도 있다.

[0095] 정공수송층의 재료로서는, TPD, N, N'-비스(1-나프틸)-N, N'-디페닐비페닐아민(α -NPD), 4,4',4"-트리스(N-3-트릴-N-페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA) 등의 트리아릴아민계 재료를 포함하는 공지된 재료를 이용할 수 있다. 정공주입층의 재료로서는, 프탈로시아닌류(구리프탈로시아닌 등) 또는 인단트렌계 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0096] 반사전극(33)은 고반사율의 금속, 어모퍼스 합금, 미결정성(微結晶性) 합금을 이용하여 형성되는 것이 바람직하다. 고반사율의 금속에는 Al, Ag, Mo, W, Ni, Cr 등이 포함된다. 고반사율의 어모퍼스 합금에는 NiP, NiB, CrP 및 CrB 등이 포함된다. 고반사율의 미결정성 합금에는 NiAl 등이 포함된다. 반사전극(33)을 음극으로서 이용하여도 되고 양극으로서 이용하여도 무방하다. 반사전극(33)을 음극으로서 이용할 경우에는, 반사전극(33)과 유기 EL층(32)의 계면에, 상술한 음극 버퍼층을 설치하여 유기 EL층(32)에 대한 전자주입의 효율을 향상시켜도 무방하다. 혹은, 반사전극(33)을 음극으로서 이용할 경우, 상술한 고반사율 금속, 어모퍼스 합금 또는 미결정성 합금에 대하여, 일함수가 작은 재료인 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리금속, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬 등의 알칼리토류금속을 첨가해 합금화함으로써 전자주입효율을 향상시킬 수 있다. 반사전극(33)을 양극으로서 이용할 경우에는, 반사전극(33)과 유기 EL층(32)의 계면에, 상술한 도전성 투명금속산화물의 층을 설치하여 유기 EL층(32)에 대한 정공주입의 효율을 향상시켜도 무방하다.

[0097] 반사전극(33)은, 이용하는 재료에 의존하여, 증착(저항가열 또는 전자 빔 가열), 스퍼터링, 이온 플레이팅, 레이저 절단(ablation) 등의 당해 기술에 있어서 알려져 있는 임의의 수단을 이용하여 형성할 수 있다. 후술하는 바와 같이 복수의 부분전극으로 이루어지는 반사전극(33)이 필요하게 될 경우에는, 원하는 형상을 부여하는 마스크를 이용하여 복수의 부분전극으로 이루어지는 반사전극(33)을 형성하여도 무방하다.

[0098] 도 1A~도 1D에 있어서, 유기 EL 소자(30(a~c)) 속에 복수의 독립된 발광부를 형성하기 위하여, 한 쌍의 전극 각각을 평행한 스트라이프형상의 복수의 부분에 의해 형성하고, 한쪽 전극을 형성하는 스트라이프와 다른 쪽 전극을 형성하는 스트라이프가 서로 교차(바람직하게는 직교)하도록 형성한 예를 나타내었다. 따라서, 도시된 바와 같은 구성을 채용함으로써, 이들 유기 EL 소자는 매트릭스 구동을 수행할 수가 있다. 즉, 한쪽 전극의 특정 스트라이프와, 다른 쪽 전극의 특정 스트라이프에 전압이 인가되었을 때, 이들 스트라이프가 교차하는 부분에서 유기 EL층(32)이 발광한다. 혹은, 한쪽 전극을 스트라이프 패턴을 갖지 않는 똑같은 평면전극으로 하고, 또한 다른 쪽 전극을 각 발광부에 대응하는 복수의 부분전극으로 패터닝하여도 무방하다. 이러한 경우에는, 각 발광부에 대응하는 복수의 스위칭 소자를 설치하여 각 발광부에 대응하는 상기 부분전극에 1대 1로 상기 스위칭 소자를 접속하여 이른바 액티브 매트릭스 구동을 수행할 수 있게 된다. 혹은, 디바이스의 전면에서 균일하게 발

광하는 유기 EL 디바이스가 요망될 경우에는, 한 쌍의 전극의 각각을 똑같은 평면전극으로 할 수 있다.

[0099] 반사층(40)은, 상술한 고반사율의 금속(Al, Ag, Mo, W, Ni, Cr 등), 어모퍼스 합금(NiP, NiB, CrP 및 CrB 등), 미결정성 합금(NiAl 등)을 이용하여 형성되는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서의 색변환막(20)이 박막이기 때문에, 반사층(40)을 사이에 두고 하부전극(31a) 사이 또는 상부전극(31b) 사이에서 단락을 일으키는 경우도 고려된다. 단락을 방지하기 위하여, 반사층(40)과 색변환막(20) 사이, 또는 색변환막(20)과 전극(하부전극(31a) 사이 또는 상부전극(31b) 사이)의 사이에 절연층을 설치하여도 무방하다. 절연층은, 색변환막(20)에 가까운 굴절율(바람직하게는 1.5~2.0 정도)을 갖는 TiO_2 , ZrO_2 , AlO_x , AlN, SiN_x 등의 투명 절연성 무기물을 이용하여 형성할 수 있다.

[0100] 본 발명의 다색 발광 유기 EL 디바이스에 있어서는, 색변환층(20)을 구성하는 공역계 고분자 공중합체의 종류를 변경하거나 혹은 색변환층(20)의 막두께를 조정함으로써, 색변환층(20)에 있어서의 EL광의 흡수광량을 조절할 수 있다. 이러한 방법에 의한 EL광의 흡수광량 및 PL광의 방사광량의 조절에 추가하여, 도 1A~도 1D에 나타내는 바와 같은 색변환층(20)의 배치를 적당히 선택함으로써, 본 발명의 다색 발광 유기 EL 디바이스는, 백색광을 포함하는 임의의 색상의 광을 발할 수가 있다.

[0101] 본 발명의 다색 발광 유기 EL 디바이스는, 한 쌍의 전극의 각각을 일체로 형성하고, 디스플레이(모노크롬, 혹은 컬러필터를 병용하는 멀티컬러)를 작성하기 위한 면(面)발광 광원(백라이트)으로서 이용할 수 있다. 혹은 상술한 바와 같이 한 쌍의 전극을 매트릭스 구동이 가능하도록 형성하여, 모노크롬 디스플레이로서, 또는 컬러필터를 병용하는 멀티 컬러 디스플레이로서 이용할 수도 있다.

[0102] (실시예)

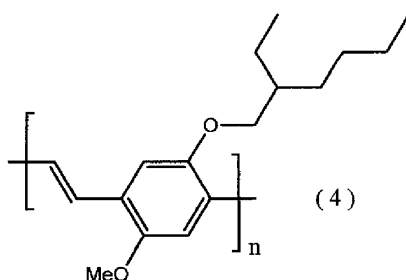
[0103] <실시예 1>

[0104] 투명유리기판으로서, 순수(純水)로 세정하고 건조시킨 $50 \times 50 \times 0.7\text{mm}$ 의 코닝사 제품인 1737유리를 이용하였다. 식 (3)에 예시한, 공역계 고분자 공중합체를 메시틸렌용매 속에 용해시켜 농도 1wt%의 도포액을 얻었다. 스핀 코터에 상기 유리기판을 세팅하고, 상기 도포액을 적하하여 기판을 회전시켜 막두께 $100\mu\text{m}$ 의 균일한 막을 형성하였다. 이때, 기판을 회전속도 800rpm으로 3분간 회전시켰다. GPC법을 이용하여 측정한, 본 실시예의 공역계 고분자 공중합체의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 7만이었다.

[0105] <비교예 1>

[0106] 식 (3)으로 표시되는 공역계 고분자 공중합체 대신에, 이하의 화학식 (4)로 표시되는 공역계 고분자 공중합체(MEH-PPV)를 이용한 점을 제외하고, 실시예 1과 같은 방법을 이용하여 투명 유리기판상에 색변환막을 제작하였다.

화학식 6

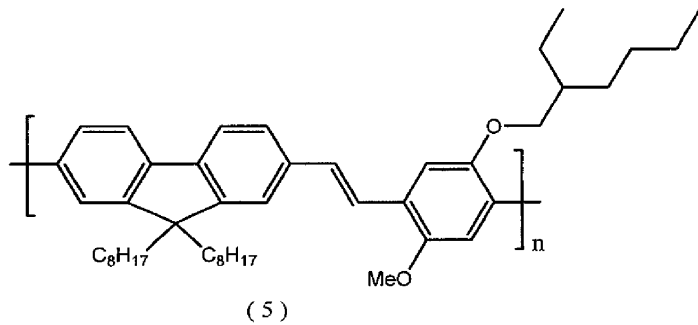


[0107]

[0108] <비교예 2>

[0109] 식 (3)으로 표시되는 공역계 공중합체 대신에, 이하의 화학식 (5)로 표시되는 공역계 고분자 공중합체(플루오렌/MEH-페닐렌/비닐렌 공중합체(American Dye Source inc., 108GE))를 이용하였다.

화학식 7



[0110]

[0111]

<평가 1>

[0112]

실시에 1 및 비교예 1, 2에서 제작한 색변환막에 대하여, 적분구(積分球)를 이용하여 절대 형광 양자수율(여기 파장 470nm)을 측정하였다. 얻어진 결과를 제 1표에 나타낸다.

표 1

제 1 표:

	실시에1	비교예1	비교예2
박막형광양자수율(%)	90	45	72

[0113]

[0114]

제 1표로부터 명확한 바와 같이, 본 실시예 1의 색변환막은 90%라는 매우 높은 형광 양자수율을 나타내었다. 한편, 비교예 2의 색변환막의 형광 양자수율은 72%로, 실시예 1의 값보다 20% 정도 낮은 값이었다. 더욱이, 비교예 1의 색변환막의 형광 양자수율은 45%로 한층 낮은 값이었다.

[0115]

즉, 비교예 2의 색변환막의 형광 양자수율은, 비교예 1의 그것보다 높은 값이었다. 그 원인은, 플루오렌기의 도입에 의해 고분자쇄에 강직성이 부여된 효과(제 1의 효과)와, 플루오렌기가 아릴렌비닐렌기들을 떼어 놓아, 이들 사이의 상호작용을 억제한 효과(제 2의 효과)에 근거하는 것이라 생각된다.

[0116]

실시에 1의 색변환막에 있어서는, 페닐기의 도입에 의해, 아릴렌비닐렌기로부터 플루오렌기로의 에너지 이동이 억제된 것이라 생각된다(제 3의 효과). 이것을, 비교예 2보다 더욱 큰 형광 양자수율을 초래한 원인이라 생각된다. 더욱이, 인접하는 아릴렌비닐렌기의 사이에 페닐렌-플루오렌-페닐렌-비닐렌 반복단위가 삽입된 구조가 됨에 따라, 아릴렌비닐렌기들의 상호작용도 보다 유효하게 억제되어(제 2의 효과), 형광 양자수율이 증대된 것으로 생각된다.

[0117]

<평가 2>

[0118]

실시에 1 및 비교예 1, 2에서 제작한 색변환막에 대하여, 여기파장 470nm에 있어서의 형광 스펙트럼을 측정하였다. 얻어진 스펙트럼을 도 2에 나타낸다.

[0119]

도 2로부터, 비교예 1의 색변환막의 최대 발광파장이 590nm에 위치하고 있는 데 대하여, 비교예 2의 그것은 510nm에 위치하고 있어, 플루오렌기의 도입에 의해 발광파장이 단파장화되어 있음을 알 수 있다. 이는, 플루오렌기와 아릴렌비닐렌기의 상호작용의 존재를 시사하고 있는 것이다. 이에 대하여, 실시예 1의 최대 발광파장은, 비교예 2의 그것보다 장파장 시프트하여 560nm에 위치하고 있다. 즉, 비교예 1의 값에 가까워져 있다. 이는, 페닐렌기의 도입에 따라, 아릴렌비닐렌기와 플루오렌기의 상호작용이 억제된 결과, 아릴렌비닐렌기 자체의 발광파장에 가까워진 것으로 설명할 수 있다. 이와 같이, 발광 스펙트럼의 해석을 통해, 페닐렌기의 도입에 따라 아릴렌비닐렌기와 플루오렌기의 상호작용이 억제된 것으로 나타났다.

[0120]

이상으로부터, 본 발명의 범위 내인 실시예의 색변환막은, 플루오렌기를 포함하는 반복단위와 아릴렌비닐렌 반

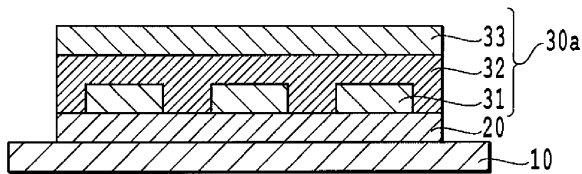
복단위를 교대로 가지며, 또한 플루오렌기의 양단에 스페이서로서의 페닐렌기가 삽입된 구조를 갖는 공역계 고분자 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 하며, 이러한 구조상의 특징에 기인하여 농도소광을 억제하여 높은 색변환 효율을 실현한 것으로 생각된다.

부호의 설명

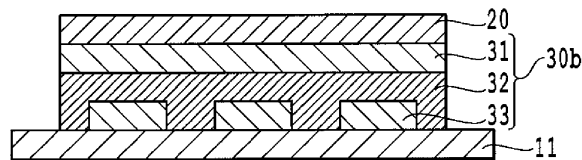
- [0121]
- 10 : 투명기판
 - 11 : 기판
 - 20 : 색변환막
 - 30(a~c) : 유기 EL 소자
 - 31(a, b) : 투명전극
 - 32 : 유기 EL층
 - 33 : 반사전극
 - 40 : 반사층

도면

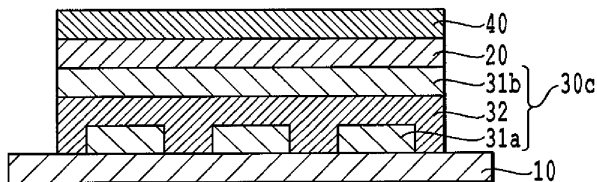
도면1a



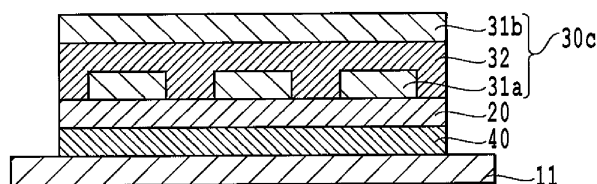
도면1b



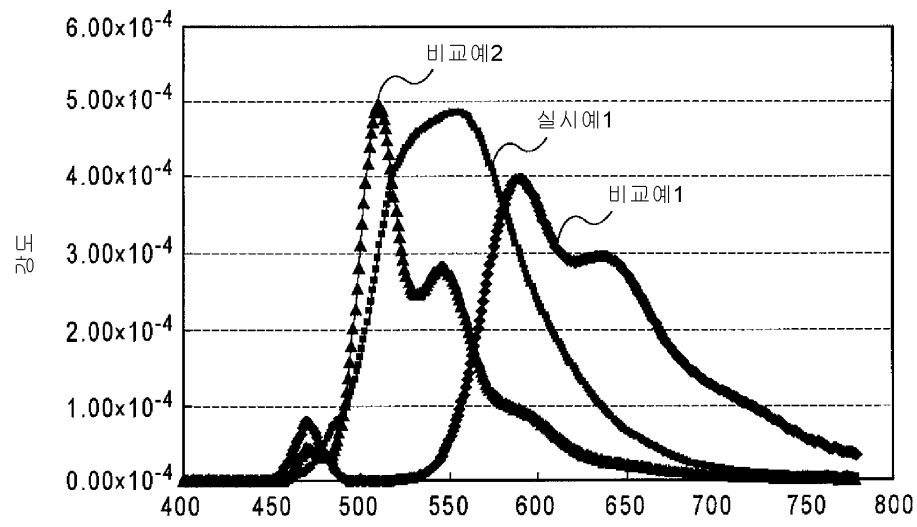
도면1c



도면1d



도면2



专利名称(译)	包括共轭聚合物共聚物的色彩转换膜和使用其的多色发光有机EL器件		
公开(公告)号	KR1020110004858A	公开(公告)日	2011-01-14
申请号	KR1020107023778	申请日	2009-06-10
[标]申请(专利权)人(译)	富士电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士电机株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士电机株式会社		
[标]发明人	NAGAI MASARU 나가이 마사루		
发明人	나가이, 마사루		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C08G61/02 C08G2261/3142 C08G2261/3422 C08G2261/52 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1425 H01L27/322		
代理人(译)	Namsangseon		
其他公开文献	KR101029411B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的在于提供一种变色膜，即使不增加厚度，也能够长期保持足够的转换光强度。本发明的变色膜依次具有重复单元和包含苋基的亚芳基亚乙烯基重复单元，并且它包含具有结构的共轭体系聚合物共聚物（下部等式（1）），其中亚苯基是此外，插入苋基的两端作为间隔物。关于本发明，提供了使用变色膜的多色发光有机EL显示器。[化学式1]图像的存在（专业参考）

