



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0042512

(43) 공개일자 2007년04월23일

(21) 출원번호 10-2007-0029035(분할)

(22) 출원일자 2007년03월26일

심사청구일자 2007년03월26일

(62) 원출원 특허10-2001-0013409

원출원일자 : 2001년03월15일

심사청구일자

2006년03월15일

(30) 우선권주장

JP-P-2000-00074072

2000년03월16일

일본(JP)

JP-P-2000-00147620

2000년05월19일

일본(JP)

JP-P-2000-00266643

2000년09월04일

일본(JP)

(71) 출원인

스미토모 가가꾸 가부시카이가이사

일본국 도쿄토 주오꾸 신카와 2쵸메 27반 1고

(72) 발명자

오니시 도시히로

일본 이바라키켄 쓰쿠바시 가스가 3-7-149

노구치 다카노부

일본 이바라키켄 쓰쿠바시 미나미나카쓰마 370-49

쓰바타 요시아키

일본 이바라키켄 쓰쿠바시 아마쿠보 2-13-10-106

우에다 마사토

일본 이바라키켄 쓰쿠바시 히가시 2-8-39

사사키 시게루

일본 이바라키켄 쓰쿠바시 가스가 2-40-1-518

(74) 대리인

이병호

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 고분자 형광체를 사용하는 고분자 발광 소자 및 이의제조방법

(57) 요약

특정 함량의 물 또는 약용매(poor solvent)를 함유하는 고분자 형광체 또는 특정 함량의 물 또는 약용매를 함유하는 고분자 형광체 용액을 사용함으로써 고분자 LED(light-emitting device)로서 높은 발광 효율을 나타낼 수 있는 고분자 형광체 또는 고분자 형광체 용액을 제공한다.

또한, 직경이 1 μ m 초과인 입자상 이물질을 실질적으로 함유하지 않는 발광층을 1개 이상 포함하고 암반점이 거의 없는 유기 전계발광 소자도 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

고분자 형광체를 함유하고 직경이 $1\ \mu\text{m}$ 초과인 입자상 이물질을 실질적으로 함유하지 않는 하나 이상의 발광층이 1개 또는 2개의 전극이 투명하거나 반투명한 한 쌍의 양극과 음극 사이에 설치되어 있는 고분자 발광 소자.

청구항 2.

제1항에 있어서, 고분자 형광체가 유기 용매에 가용성인 고분자 발광 소자.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 고분자 형광체가 고체 상태에서 발광하고, 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량이 1×10^3 내지 1×10^7 이며, 제1항에 기재한 화학식 1의 반복 단위를 1개 이상 갖는 고분자 발광 소자.

청구항 4.

고분자 형광체 용액을 세공의 직경이 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 필터를 통해 여과하여 도포재를 제조하는 단계 및

고분자 형광체 용액을 사용하여 발광층을 형성함으로써 발광층을 형성하는 단계를 포함하는, 1개 또는 2개의 전극이 투명하거나 반투명한 한 쌍의 음극과 양극 사이에 고분자 형광체를 함유하는 하나 이상의 발광층이 설치되어 있는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 도포재를 제조하는 단계가 세공의 직경이 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 필터를 통해 여과된 고분자 형광체 용액으로부터 고분자 형광체를 고체로서 분리하는 단계를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 6.

제4항 또는 제5항에 있어서, 도포재를 제조하는 단계와 도포재를 도포하여 발광층을 형성하는 단계 사이에 도포재를 저장 및/또는 운송하는 단계를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 7.

제4항 또는 제5항에 있어서, 도포재가 용액인 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 8.

제4항 또는 제5항에 기재한 방법에 따라 제조한 고분자 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고분자 형광체, 고분자 형광체 용액 및 이를 사용하는 고분자 발광 소자(이하, 고분자 LED(light-emitting device)라 한다)에 관한 것이다.

발광 재료로서 무기 형광체를 사용하는 고분자 발광 소자(이하에서 무기 EL 소자로 언급되기도 한다)는, 예를 들면, 백라이트(back-light)로서의 면광원(sheet light source) 및 평판 표시 등과 같은 표시를 위해 사용된다. 그러나, 발광을 위해서는 고전압의 교류가 필요하다.

최근에, 발광층으로서 유기 형광 염료가 전자사진 등의 감광 층에 사용된 유기 전하 운송 화합물과 적층되어 있는 2층 구조를 갖는 고분자 발광 소자(이하에서 유기 EL 소자로 언급되기도 한다)가 보고된 바 있다(일본 공개특허공보(JP-A) 제 59-194393호). 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 저 전압 구동 및 고 휘도 이외에 많은 색의 발광이 쉽게 수득된다는 특징을 갖고 있기 때문에 유기 EL 소자의 소자 구조, 유기 형광 염료 및 유기 전하 운송 화합물에 관해서 많은 연구가 발표되어 왔다[참조: Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269 (1988), J. Appl. Phys., 65, 3610 (1989)].

게다가, 주로 저분자량의 유기 화합물을 사용하는 유기 EL 소자와는 별도로, 고분자량의 발광 재료를 사용하는 고분자 발광 소자에 대해서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO9013148호, JP-A 제3-244630호 및 문헌[참조: Appl. Phys. Lett., 58, 1982 (1991)]에 제안되어 있다. 제WO9013148호의 실시예에는 용해성 전구체막을 전극상에 형성하고 이것을 열처리하여 전구체를 공액계 고분자로 전환시킴으로써 형성된 폴리(p-페닐렌 비닐렌)의 박막을 사용하는 EL 소자가 기술되어 있다.

또한, JP-A 제3-244630호에는 그 자신이 용매중에서 용해되며 열처리가 필요 없는 특징을 지닌 공액계 고분자가 예시되어 있다. 또한, 문헌[참조: Appl. Phys. Lett., 58, 1962 (1991)]에는 용매중에서 용해되는 고분자 발광 재료 및 이를 사용하여 제작된 고분자 LED가 기술되어 있다.

통상적으로, 고분자 LED에서 사용된 고분자 형광체로서는 위의 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 이외에도 폴리플루오렌[참조: Jpn. J. Appl. Phys., 30, L1941 (1991)], 폴리 p-페닐렌 유도체[참조: Adv. Mater., 4, 36 (1992)] 등이 보고된 바 있다.

고분자 LED는 용해성 고분자 형광체를 사용하여 도포에 의해 쉽게 유기층을 제작할 수 있기 때문에, 저분자량의 형광체를 증착하는 경우와 비교하여 넓은 면적의 형성에 또는 비용 절감에 유리하며, 고분자 LED는 고분자이기 때문에 막의 기계적 강도가 또한 우수하다.

그러나, 동일한 고분자 형광체를 사용하여 고분자 LED를 제조하여도, 고분자 형광체 또는 도포 등에 사용되는 고분자 형광체 용액의 제조 조건에 따라 고분자 LED의 발광 효율이 변할 수 있다. 따라서, 중합체 LED로서 고도의 발광 효율을 달성할 수 있는 고분자 형광체 또는 고분자 형광체 용액이 요구되어 왔다.

게다가, 유기 전계발광 소자는 암반점이라고 하는 비발광 결합이 발생하는 경향이 있으며, 암반점의 성장은 유기 전계발광 소자의 표시 품질을 현저히 저하시키는 것으로 알려져 있다. 이 문제를 해결하기 위한 방법으로서 암반점의 발생을 억제하는 방법 및 암반점의 성장을 억제하는 방법이 개시되어 있다(JP-A 제9-148066호).

암반점의 발생을 억제하는 방법과 관련하여, JP-A 제10-172768호에는 암반점이 투명전극 기관의 결합, 예를 들면, 투명전극의 돌기, 유리의 균열 및 외부로부터의 부착 입자로부터 발생한다고 제시되어 있고, 투명전극 기관의 결합 밀도를 줄이는 방법이 기술되어 있다. JP-A 제6-124785호에는 고분자 막상에 전극을 사용하는 소자에 있어서 고분자 막과 제1 전극의 경계면에서 및 제1 전극의 표면에서 이물질, 돌기 및 고분자 막의 정공(hole)을 줄이는 방법이 기술되어 있다.

특히 고분자 물질을 유기 전계발광 소자에 사용하는 경우와 관련하여, 예를 들면, JP-A 제8-188773호의 7쪽에는 도포에 의해 정공 운송 중합체 용액으로부터 박막을 형성할 때 당해 용액을 0.1 μm 필터를 통해 여과하여 사용하는 것이 기술되어 있다. JP-A 제2000-48960호의 18쪽에는 전하 주입층 재료로서 폴리티오펜 유도체의 용액을 도포할 때에 0.45 μm 필터를 통해 여과된 용액을 사용하고 정공 운송 층 재료로서 폴리비닐 카바졸을 사용하는 것이 기술되어 있다. JP-A 제9-124733호에는 발광체로서 비닐계 중합체를 사용하는 경우에 도포전에 용액을 0.2 μm 필터를 통해 여과하는 것이 기술되어 있다.

또한, JP-A 제9-104732호에는 공액 구조가 에테르 그룹에 의해 결합되어 있는 중합체 용액을 마이크로 필터를 통해 여과하여 용액을 수득하고 이 용액을 도포하는 것이 기술되어 있다. 그러나, 공액계 고분자를 유기 발광층에 사용하고 암반점이 거의 없는 소자는 기술되어 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 고분자 LED용으로 보다 높은 발광 효율을 달성할 수 있는 고분자 형광체 또는 고분자 형광체 용액, 이의 고분자 LED 및 이를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

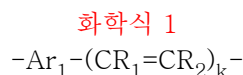
본 발명의 또 다른 목적은 공액계 고분자를 유기 발광층에 사용하고 암반점이 거의 없는 유기 전계발광 소자를 제공하는데 있다.

발명의 구성

광범위한 연구의 결과로서, 본 발명자들은 특정 함량의 물 또는 약용매(poor solvent)를 포함한 고분자 형광체 또는 특정 함량의 물 또는 약용매를 함유한 고분자 형광체 용액을 사용하여 생성된 고분자 LED가 높은 발광 효율을 나타낸다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 직경이 1 μm 초과인 입자상 이물질을 실질적으로 함유하지 않은 하나 이상의 발광층을 포함하는 고분자 LED가 고분자 LED의 특징을 유지하면서 암반점은 거의 없는 고분자 LED를 제공할 수 있음을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 다음의 것에 관한 것이다:

[1] 고체 상태에서 발광하고, 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량이 1×10^3 내지 1×10^7 이고, 하기 화학식 1의 반복 단위를 1개 이상 가지며, 칼-피셔(Karl-Fischer) 방법으로 측정한 수분 함량이 1000ppm(중량) 이하인 고분자 형광체:



위의 화학식 1에서,

Ar_1 은 인접한 2개의 그룹과 각각 탄소-탄소 결합을 형성하는 2가 그룹으로서, 결합에 참여하는 탄소수가 6 내지 60의 아릴렌 그룹 또는 결합에 참여하는 탄소수 4 내지 60의 헤테로사이클릭 화합물 그룹이고, 아릴렌 그룹 및 헤테로사이클릭 화합물 그룹은 추가로 치환체를 가질 수 있으며,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 알킬 그룹, 탄소수 6 내지 60의 아릴 그룹, 탄소수 4 내지 60의 헤테로사이클릭 화합물 그룹 및 시아노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 그룹을 나타내고, 아릴 그룹 및 헤테로사이클릭 화합물 그룹은 추가로 치환체를 가질 수 있으며,

k 는 0 또는 1이다.

[2] 고체 상태에서 발광하고, 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량이 1×10^3 내지 1×10^7 이고, 위의 [1]에서 화학식 1로 표시된 반복 단위를 1개 이상 갖는 고분자 형광체를 0.1 내지 5중량% 함유하고, 수분 함량이 1000ppm(중량) 이하인 고분자 형광체 용액.

[3] 고체 상태에서 발광하고, 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량이 1×10^3 내지 1×10^7 이고, 위의 화학식 1의 반복 단위를 1개 이상 가지며, 가스 크로마토그래피 방법으로 측정된 약용매의 함량이 10000ppm(중량) 이하인 고분자 형광체.

[4] 고체 상태에서 발광하고, 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량이 1×10^3 내지 1×10^7 이고, 위의 화학식 1의 반복 단위를 1개 이상 가지며, 가스 크로마토그래피 방법으로 측정된 약용매의 함량이 10000 ppm(중량) 이하인 고분자 형광체가 유기 용매중에 0.1 내지 5중량%의 농도로 용해되어 있는 고분자 형광체 용액.

[5] [1] 또는 [3]의 고분자 형광체가 유기 용매중에 용해되어 있는 용액을 사용하여 발광층을 형성하는 단계를 포함하여, 고분자 형광체를 함유하는 하나 이상의 발광층이 적어도 하나의 전극은 투명하거나 반투명한 한 쌍의 음극과 양극 사이에 설치되어 있는 고분자 발광 소자를 제조하는 방법.

[6] [2] 또는 [4]의 고분자 형광체 용액을 사용하여 발광층을 형성하는 단계를 포함하여, 고분자 형광체를 함유한 하나 이상의 발광층이 적어도 하나의 전극은 투명하거나 반투명한 한 쌍의 음극과 양극 사이에 설치되어 있는 고분자 발광 소자를 제조하는 방법.

[7] [1] 또는 [3]의 고분자 형광체를 함유하는 하나 이상의 발광층이 적어도 하나의 전극은 투명하거나 반투명한 한 쌍의 음극과 양극 사이에 설치되어 있는 고분자 발광 소자.

[8] [2] 또는 [4]의 고분자 형광체 용액을 사용하여 제조되고 고분자 형광체를 함유하는 하나 이상의 발광층이 적어도 하나의 전극은 투명하거나 반투명한 한 쌍의 음극과 양극 사이에 설치되어 있는 고분자 발광 소자.

[9] 고분자 형광체를 함유하고 직경이 $1 \mu\text{m}$ 초과인 입자상 이물질을 실질적으로 함유하지 않는 하나 이상의 발광층이 적어도 하나의 전극은 투명하거나 반투명한 한 쌍의 음극과 양극 사이에 설치되어 있는 고분자 발광 소자.

[10] 고분자 형광체 용액을 세공의 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 필터를 통해 여과하여 도포재를 제조하고 고분자 형광체 용액을 사용하여 발광층을 형성함으로써 발광층을 형성하는 단계를 포함하여, 고분자 형광체를 함유하는 하나 이상의 발광층이 적어도 하나의 전극은 투명하거나 반투명한 한 쌍의 음극과 양극 사이에 설치되어 있는 고분자 발광 소자를 제조하는 방법.

[11] 위의 [10]에 의해 제조된 고분자 발광 소자.

[12] [7], [8], [9] 또는 [11]의 고분자 발광 소자를 사용하는 면광원.

[13] [7], [8], [9] 또는 [11]의 고분자 발광 소자를 사용하는 세그먼트 표시 장치.

[14] [7], [8], [9] 또는 [11]의 고분자 발광 소자를 사용하는 도트 매트릭스 표시 장치.

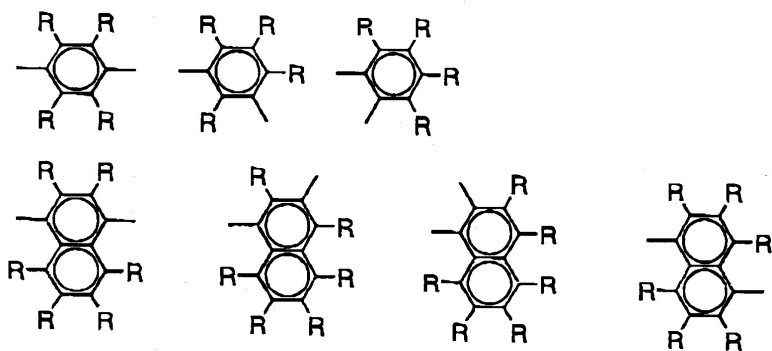
[15] [7], [8], [9] 또는 [11]의 고분자 발광 소자를 백라이트로서 사용하는 액정 표시 장치.

본 발명에 사용된 고분자 형광체는 고체 상태에서 발광하고 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량이 1×10^3 내지 1×10^7 , 적합하게는 1×10^4 내지 1×10^7 인 고분자 형광체이다. 고분자 형광체는 위의 화학식 1로 표시된 반복 단위를 하나 이상 함유하며, 반복 단위의 양은, 반복 단위의 총량을 기준으로 하여, 적합하게는 10몰% 내지 100몰%, 더욱 적합하게는 50몰% 내지 100몰%, 더 더욱 적합하게는 90몰% 내지 100몰%이다.

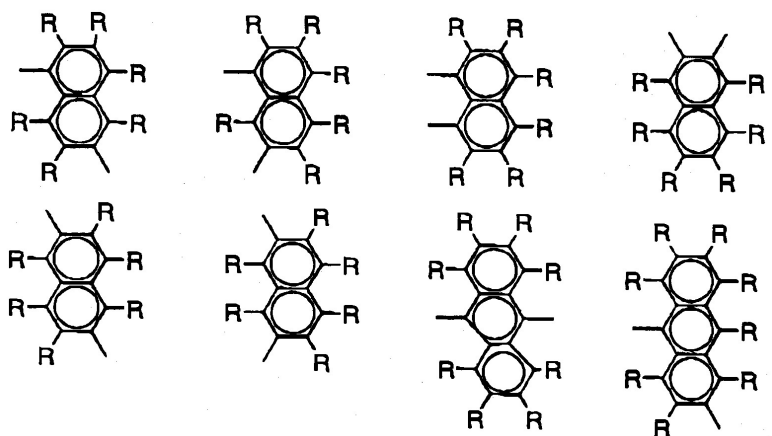
위의 화학식 1에서, Ar_1 은 인접한 2개의 그룹과 각각 탄소-탄소 결합을 형성하는 2가 그룹으로서, 결합에 참여하는 탄소 수 6 내지 60의 아릴렌 그룹 또는 결합에 참여하는 탄소수 4 내지 60의 헤테로사이클릭 화합물이고, 아릴렌 그룹 및 헤테로사이클릭 화합물 그룹은 추가로 치환체를 가질 수 있다.

Ar_1 은 고분자 형광체의 형광 특성을 저해하지 않도록 선택될 수 있으며, 이의 예로는 화학식 3 내지 16의 2가 그룹을 들 수 있다.

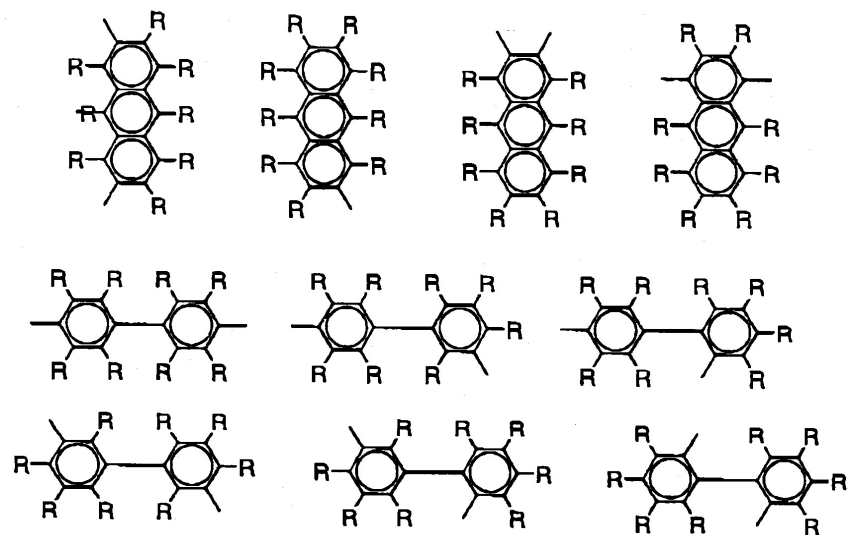
화학식 3



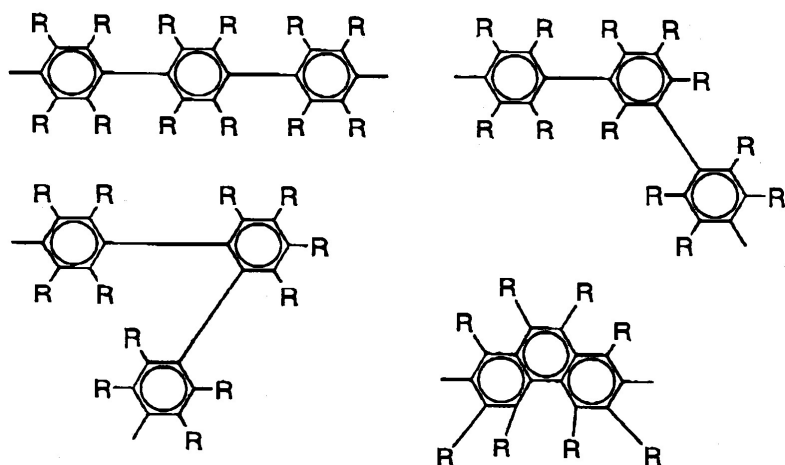
화학식 4



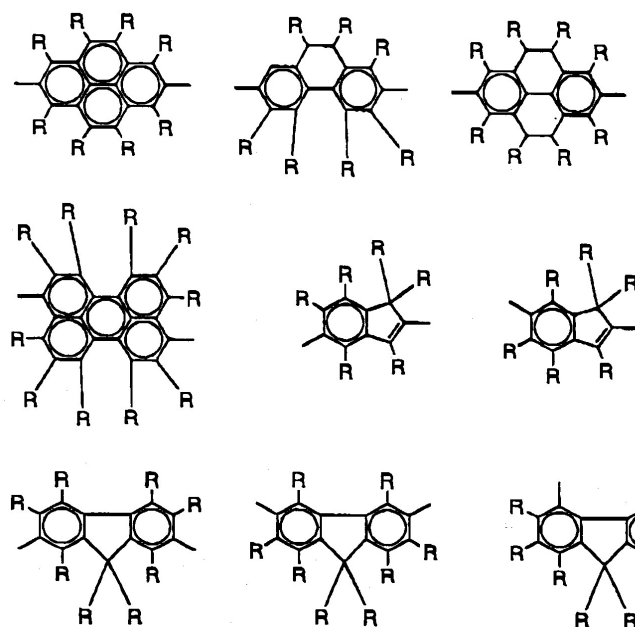
화학식 5



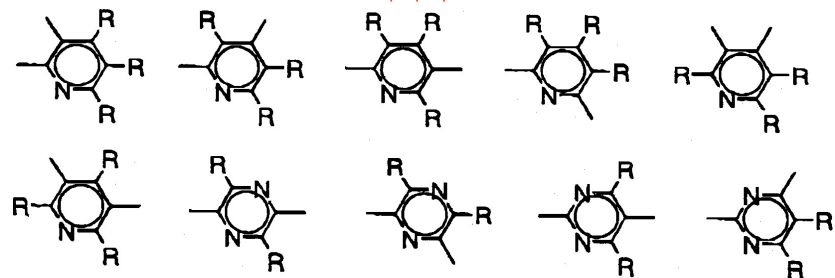
화학식 6



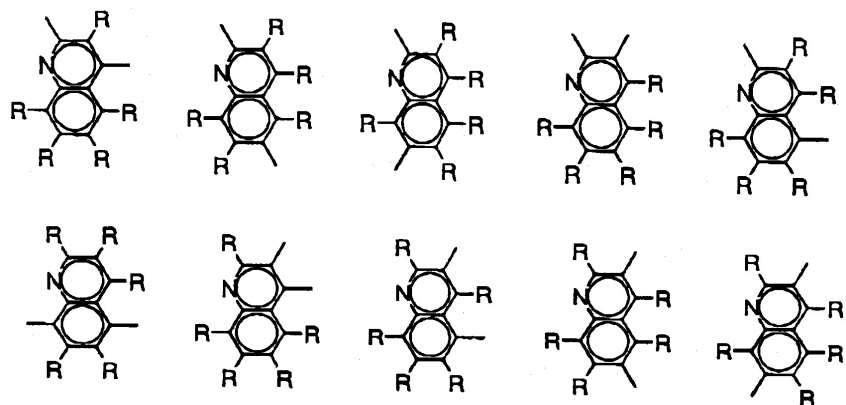
화학식 7



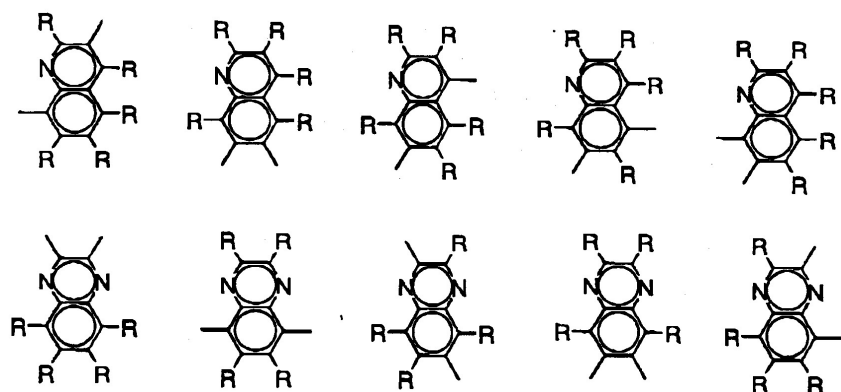
화학식 8



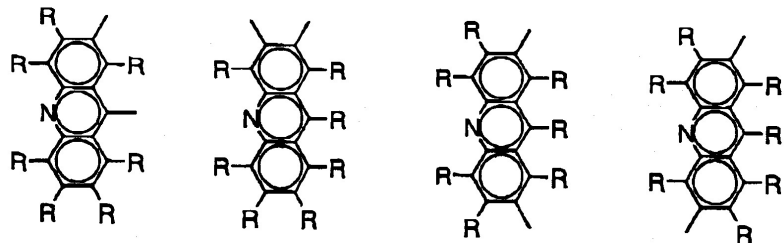
화학식 9



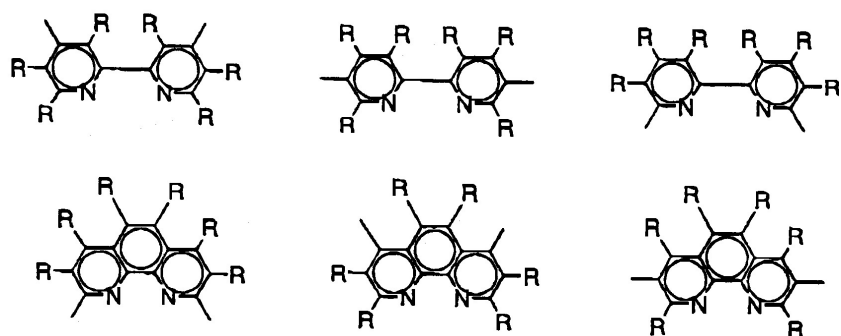
화학식 10



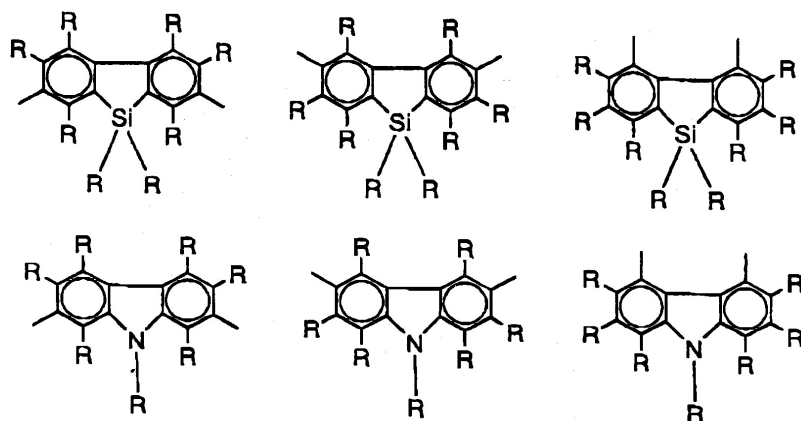
화학식 11



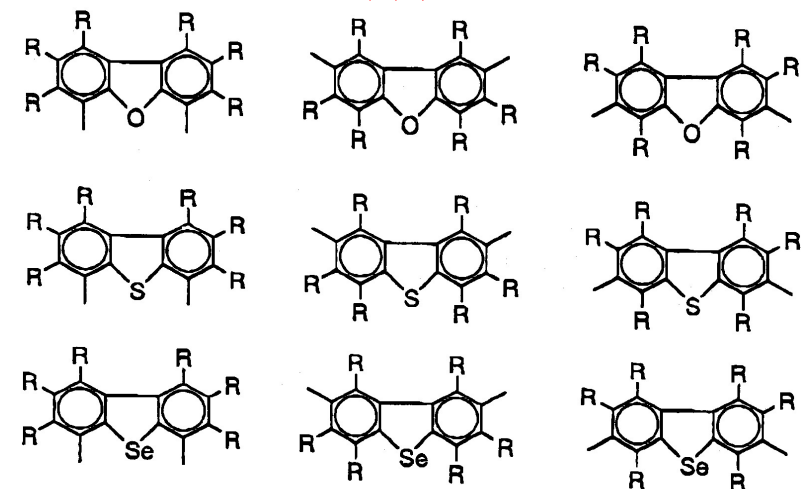
화학식 12



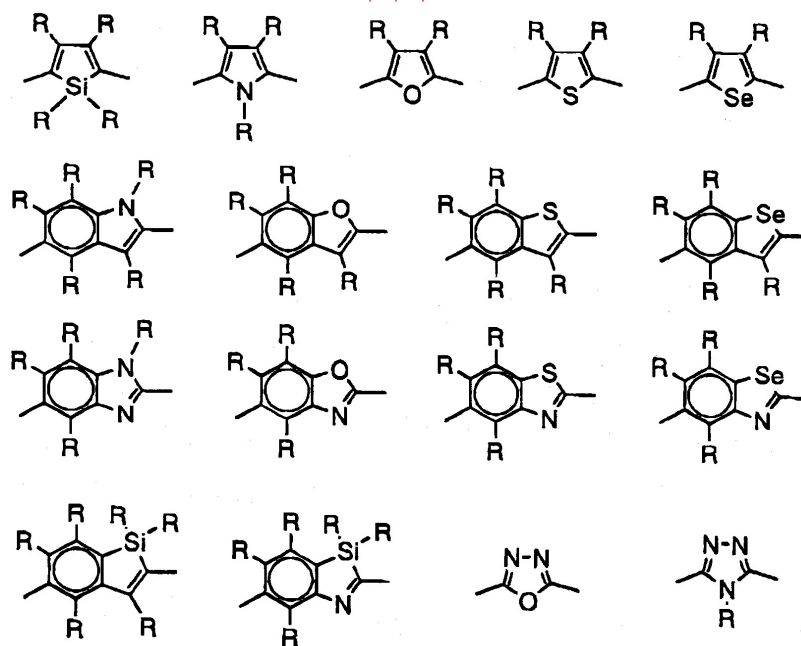
화학식 13



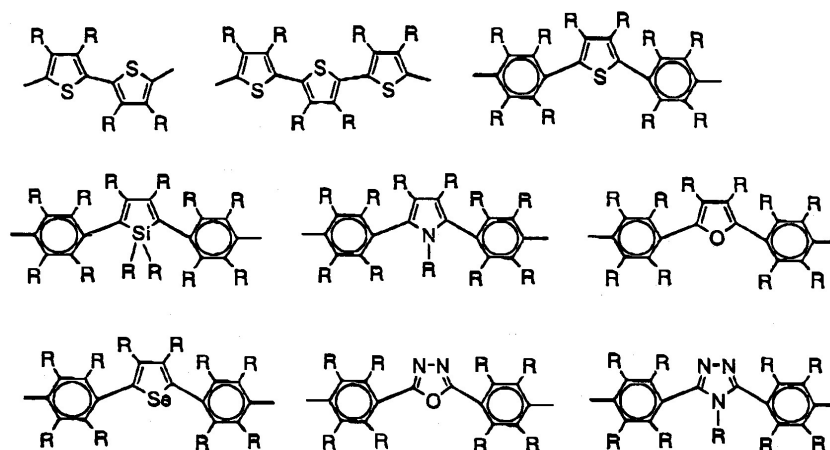
화학식 14



화학식 15



화학식 16



위의 식에서, R은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자 1 내지 20개를 가진 알킬 그룹; 탄소원자 1 내지 20개를 가진 알콕시 그룹; 탄소원자 1 내지 20개를 가진 알킬티오 그룹; 탄소원자 1 내지 60개를 가진 알킬실릴 그룹; 탄소원자 1 내지 40개를 가진 알킬아미노 그룹; 탄소원자 6 내지 60개를 가진 아릴 그룹; 탄소원자 6 내지 60개를 가진 아릴옥시 그룹; 탄소원자 7 내지 60개를 가진 아릴알킬 그룹; 탄소원자 7 내지 60개를 가진 아릴알콕시 그룹; 탄소원자 8 내지 60개를 가진 아릴알케닐 그룹; 탄소원자 8 내지 60개를 가진 아릴알키닐 그룹; 탄소원자 6 내지 60개를 가진 아릴아미노 그룹; 탄소원자 3 내지 60개를 가진 헤테로사이클릭 화합물 그룹 및 시아노 그룹을 나타낸다.

전술한 예에서, 하나의 구조식에는 동일하거나 상이할 수 있는 복수개의 R이 존재하며, 이들은 각각 독립적으로 선택된다. Ar₁이 복수개의 치환체를 갖는 경우에, 이들은 동일하거나 상이한 것일 수 있다. 용매에 대한 용해성을 향상시키기 위하여, 치환체는 수소원자 이외의 다른 치환체가 1개 이상인 것이 바람직하고, 치환체를 포함하는 반복 단위의 형태는 대칭성이 적은 것이 바람직하다.

R₁, R₂가 수소원자 또는 시아노 그룹 이외의 다른 치환체인 경우, 탄소원자 1 내지 20개를 가진 알킬 그룹의 예로는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹, 옥틸 그룹, 노닐 그룹, 데실 그룹, 라우릴 그룹 등이 있다. 이 중에서, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 옥틸 그룹 및 데실 그룹이 적합하다.

탄소원자 1 내지 20개를 가진 알콕시 그룹의 예로는 메톡시 그룹, 에톡시 그룹, 프로필옥시 그룹, 부톡시 그룹, 펜틸옥시 그룹, 헥실옥시 그룹, 헵틸옥시 그룹, 옥틸옥시 그룹, 노닐옥시 그룹, 데실옥시 그룹, 라우릴옥시 그룹 등이 있다. 이 중에서, 펜틸옥시 그룹, 헥실옥시 그룹, 옥틸옥시 그룹 및 데실옥시 그룹이 적합하다.

탄소원자 1 내지 20개를 가진 알킬티오 그룹의 예로는 메틸티오 그룹, 에틸티오 그룹, 프로필티오 그룹, 부틸티오 그룹, 펜틸티오 그룹, 헥실티오 그룹, 헵틸티오 그룹, 옥틸티오 그룹, 노닐티오 그룹, 데실티오 그룹, 라우릴티오 그룹 등이 있다. 이 중에서, 펜틸티오 그룹, 헥실티오 그룹, 옥틸티오 그룹 및 데실티오 그룹이 적합하다.

탄소원자 1 내지 60개를 가진 알킬실릴 그룹의 예로는 메틸실릴 그룹, 에틸실릴 그룹, 프로필실릴 그룹, 부틸실릴 그룹, 펜틸실릴 그룹, 헥실실릴 그룹, 헵틸실릴 그룹, 옥틸실릴 그룹, 노닐실릴 그룹, 데실실릴 그룹, 라우릴실릴 그룹, 트리메틸실릴 그룹, 에틸디메틸실릴 그룹, 프로필디메틸실릴 그룹, 부틸디메틸실릴 그룹, 펜틸디메틸실릴 그룹, 헥실디메틸실릴 그룹, 헵틸디메틸실릴 그룹, 옥틸디메틸실릴 그룹, 노닐디메틸실릴 그룹, 데실디메틸실릴 그룹, 라우릴디메틸실릴 그룹 등이 있으며, 이 중에서 펜틸실릴 그룹, 헥실실릴 그룹, 옥틸실릴 그룹, 데실실릴 그룹, 펜틸디메틸실릴 그룹, 헥실디메틸실릴 그룹, 옥틸디메틸실릴 그룹 및 데실디메틸실릴 그룹이 바람직하다.

탄소원자 1 내지 40개를 가진 알킬아미노 그룹의 예로는 메틸아미노 그룹, 디메틸아미노 그룹, 에틸아미노 그룹, 프로필아미노 그룹, 부틸아미노 그룹, 펜틸아미노 그룹, 헥실아미노 그룹, 헵틸아미노 그룹, 옥틸아미노 그룹, 노닐아미노 그룹, 데실아미노 그룹, 라우릴아미노 그룹 등이 있다. 이 중에서, 펜틸아미노 그룹, 헥실아미노 그룹, 옥틸아미노 그룹 및 데실아미노 그룹이 적합하다.

탄소원자 6 내지 60개를 가진 아릴 그룹의 예로는 페닐 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐 그룹(C_1 내지 C_{12} 는 탄소원자의 수가 1 내지 12개임을 나타내는 것으로, 이하 동일한 방식으로 지칭된다), C_1 내지 C_{12} 알킬페닐 그룹, 1-나프틸 그룹, 2-나프틸 그룹 등이 있다. 이 중에서, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐 그룹과 C_1 내지 C_{12} 알킬페닐 그룹이 적합하다.

탄소원자 6 내지 60개를 가진 아릴옥시 그룹의 예로는 페녹시 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시페녹시 그룹, C_1 내지 C_{12} 알킬페녹시 그룹, 1-나프틸옥시 그룹, 2-나프틸옥시 그룹 등이 있다. 이 중에서, C_1 내지 C_{12} 알콕시페녹시 그룹 및 C_1 내지 C_{12} 알킬페녹시 그룹이 적합하다.

탄소원자 6 내지 60개를 가진 아릴알킬 그룹의 예로는 페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, 1-나프틸- C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹, 2-나프틸- C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹 등이 있다. 이 중에서, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹 및 C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬 그룹이 적합하다.

탄소원자 6 내지 60개를 가진 아릴알콕시 그룹의 예로는 페닐- C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹, 1-나프틸- C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹, 2-나프틸- C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹 등이 있다. 이 중에서, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹 및 C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_1 내지 C_{12} 알콕시 그룹이 적합하다.

탄소원자 6 내지 60개를 가진 아릴아미노 그룹의 예로는 페닐아미노 그룹, 디페닐아미노 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐아미노 그룹, 디-(C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐)아미노 그룹, 디(C_1 내지 C_{12} 알킬페닐)아미노 그룹, 1-나프틸아미노 그룹, 2-나프틸아미노 그룹 등이 있다. 이 중에서, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐아미노 그룹 및 디(C_1 내지 C_{12} 알킬페닐)아미노 그룹이 적합하다.

탄소원자 4 내지 60개를 가진 헤테로사이클릭 화합물 그룹의 예로는 티에닐 그룹, C_1 내지 C_{12} 알킬티에닐 그룹, 피롤릴 그룹, 푸릴 그룹, 피리딜 그룹, C_1 내지 C_{12} 알킬피리딜 그룹 등이 있다. 이 중에서, 티에닐 그룹, C_1 내지 C_{12} 알킬티에닐 그룹, 피리딜 그룹 및 C_1 내지 C_{12} 알킬피리딜 그룹이 적합하다.

R의 예 중에서, 알킬쇄를 함유하는 치환체는 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭이거나 또는 이의 복합체일 수 있다. 직쇄가 아닌 예로는, 이소아밀 그룹, 2-에틸헥실 그룹, 3,7-디메틸옥틸 그룹, 사이클로헥실 그룹, 4- C_1 내지 C_{12} 알킬사이클로헥실 그룹 등이 있다. 고분자 형광체의 용매에 대한 용해성을 향상시키기 위해서는, 하나 이상의 치환체 Ar_1 중에 사이클릭 또는 측쇄의 알킬쇄가 포함되는 것이 적합하다. 또한, 알킬쇄 중 일부의 탄소원자는 헤테로원자 함유 그룹으로 치환될 수 있다. 헤테로원자의 예로는 산소원자, 황원자, 질소원자 등이 있다. 또한, R의 예 중에서 아릴 그룹 또는 헤테로사이클릭 화합물 그룹이 치환체에 포함되는 경우에는 이들은 1개 이상의 치환체를 함유할 수 있다.

위의 화학식 1에서, k는 0 또는 1을 나타낸다. 화학식 1에서 R_1 과 R_2 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자 1 내지 20개를 가진 알킬 그룹, 탄소원자 6 내지 20개를 가진 아릴 그룹, 탄소원자 4 내지 20개를 가진 헤테로사이클릭 화합물 그룹 및 시아노 그룹 중에서 선택되는 그룹을 나타낸다.

R_1 과 R_2 가 수소원자 또는 시아노 그룹 이외의 다른 치환체인 경우, 탄소원자 1 내지 20개를 가진 알킬 그룹의 예로는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹, 옥틸 그룹, 노닐 그룹, 데실 그룹 및 라우릴 그룹이 있다. 이 중에서, 메틸 그룹, 에틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹 및 옥틸 그룹이 적합하다.

탄소원자 6 내지 20개를 가진 아릴 그룹의 예로는 페닐 그룹, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐 그룹, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐 그룹, 1-나프틸 그룹, 2-나프틸 그룹 등이 있다. 이 중에서, 페닐 그룹과 C_1 내지 C_{12} 알킬페닐 그룹이 적합하다.

탄소원자 4 내지 20개를 가진 헤테로사이클릭 화합물 그룹의 예로는 티에닐 그룹, C₁ 내지 C₁₂ 알킬티에닐 그룹, 피롤릴 그룹, 푸릴 그룹, 피리딜 그룹, C₁ 내지 C₁₂ 알킬피리딜 그룹 등이 있다. 이 중에서, 티에닐 그룹, C₁ 내지 C₁₂ 알킬티에닐 그룹, 피리딜 그룹, C₁ 내지 C₁₂ 알킬피리딜 그룹이 적합하다.

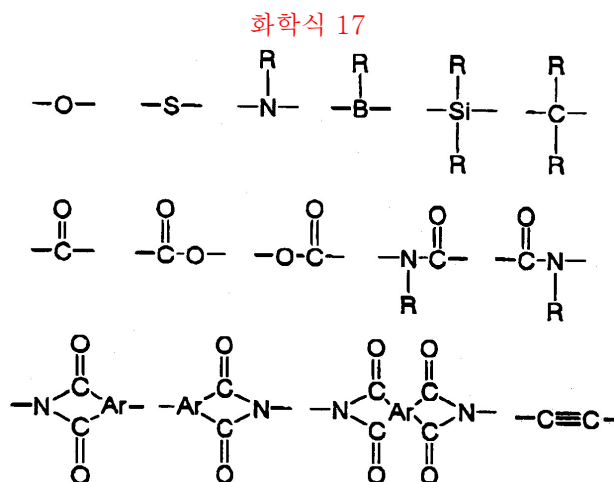
*또한, 고분자 형광체의 말단 그룹과 관련하여 중합성 그룹이 그대로 남아있는 경우에는 이를 이용한 소자의 발광성과 수명이 저하될 수 있으므로 안정한 그룹으로 보호되는 것이 좋다.

바람직하게는, 주쇄의 공액 구조와 공액 결합이 연속 결합된 것이 좋다. 예를 들어, 비닐렌 그룹을 통하여 아릴 그룹 또는 헤테로사이클릭 화합물 그룹에 결합한 구조가 예시된다. 구체적으로, JP-A 제9-45478호에 기재되어 있는 화학식 10과 같은 치환체를 예로 들 수 있다.

이러한 고분자 형광체의 합성에 있어서, 주쇄가 비닐렌 그룹인 경우에는, 예를 들어, JP-A 제5-202355호에 개시된 방법을 사용할 수 있다. 즉, 비티그(Wittig) 반응에 의한 디포스포늄염과 디알데하이드 화합물의 중합, 디할로젠 화합물과 디비닐 화합물의 중합 또는 헤크(Heck) 반응에 의한 비닐할로젠 화합물 자체의 중합, 호너-바스워스-엠몬스(Horner-Wadsworth-Emmons) 방법에 의한 비스포스포이트 에스테르 화합물과 디알데하이드 화합물의 중합, 2개의 메틸 할라이드 그룹을 가진 화합물의 탈수소화 방법에 의한 중축합, 2개의 설포늄 염기 그룹을 가진 화합물의 설포늄염 분해 방법에 의한 중축합, 노예브나겔(Knoevenagel) 반응에 의한 디아세토니트릴 화합물과 디알데하이드 화합물의 중합, 맥머리(McMurry) 반응에 의한 디알데하이드 화합물의 중합 등을 예로 들 수 있다.

또한, 주쇄에 비닐렌 그룹이 없는 경우에는, 상응하는 단량체로부터 스즈키(Suzuki) 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, 그리냐르(Grignard) 반응에 의해 중합하는 방법, Ni(O) 촉매에 의해 중합하는 방법, FeCl₃ 등과 같은 산화제를 사용하여 중합하는 방법, 전기화학적으로 산화 중합하는 방법, 적당한 이탈 그룹을 가진 중간체 고분자를 분해시키는 방법 등을 사용할 수 있다.

이러한 고분자 형광체는 발광성과 전하 운송성을 저하시키지 않는 범위에서 화학식 1의 반복 단위 이외의 다른 반복 단위를 포함할 수 있다. 화학식 1의 반복 단위, 또는 화학식 1의 반복 단위 이외의 다른 단위는 비공액 단위를 통해 결합되거나, 또는 이러한 비공액 부분이 반복 단위 중에 포함될 수 있다. 결합 구조로서는 하기 화학식 17에 예시된 것이나, 비닐렌 그룹과 하기 화학식 17에 예시된 것의 조합, 하기 화학식 17에 예시된 것의 2개 이상의 조합 등을 예로 들 수 있다. 여기서, R은 각각 독립적으로 전술한 치환기 중에서 선택되는 그룹을 나타내며, Ar은 C₆ 내지 C₆₀의 탄화수소 그룹을 나타낸다. 이 그룹의 구체적인 예는 전술한 것과 같다.



또한, 이 고분자 형광체는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체이거나 또는 중간체 구조를 가진 고분자(예컨대 블로킹성이 있는 랜덤 공중합체)일 수 있다. 형광 양자 수율이 높은 고분자 형광체를 수득하기 위해서는 완전한 랜덤 공중합체보다 블로킹성이 있는 랜덤 공중합체 및 블록 또는 그래프트 공중합체가 더 바람직하다. 주쇄에 분지를 갖고 있고 3개 이상의 말단 그룹을 갖는 공중합체 또는 덴드리머 역시 사용될 수 있다.

또한, 박막으로부터의 발광을 이용하므로 당해 고분자 형광체는 고상의 형광 발광 재료가 적합하게 사용된다.

고분자 형광체의 양호한 용매로는 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 디클로로에탄, 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 테트라린, 데칼린, n-부틸벤젠 등이 있다. 고분자 형광체는 보통 이러한 용매 속에 0.1중량% 이상의 양으로 용해될 수 있지만, 이 양은 고분자 형광체의 구조 및 분자량에 따라 달라진다.

고분자 형광체는 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량이 1×10^3 내지 1×10^7 이고, 중합도는 역시 반복 구조 및 그 비율에 따라 달라진다. 막 형성성의 측면에서 반복 구조의 총 양은 일반적으로 20 내지 10000인 것이 바람직하고, 30 내지 10000인 것이 더 바람직하며, 특히 50 내지 5000인 것이 바람직하다.

이러한 고분자 형광체를 고분자 LED의 발광 재료로서 사용하는 경우에, 이의 순도가 발광성에 영향을 미치기 때문에, 중합전의 단량체를 증류, 승화 정제, 재결정 등의 방법으로 정제하고 합성 후에도 재침전 정제, 크로마토그래피 분리 등과 같은 정제 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

본 발명의 고분자 형광체에 있어서, 수분 함량은 1000ppm(중량) 이하가 적합하고, 500ppm(중량) 이하가 더 적합하며, 50ppm(중량) 이하가 특히 적합하다.

수분 함량은 칼-피셔법으로 측정한다. 편리하게는, 적외선 조사에 의한 열건조 중량 측정법과 같은 통상적으로 사용되는 기타 다양한 방법을 사용할 수도 있다.

고분자 형광체가 칼피셔법의 수분 함량 측정용 용매에 가용성인 경우, 형광체는 고체 상태로 수분 함량 측정에 사용될 수 있다. 고분자 형광체가 칼피셔법에 따른 수분 함량 측정용 용매 속에 쉽게 용해되지 않는 경우에는, 당해 형광체를 충분히 용해시킬 수 있고 건조성도 우수한 다른 용매 속에 형광체를 용해시킨 다음, 용액 중의 수분 함량을 칼피셔법으로 측정하여 형광체의 수분 함량을 수득할 수 있다.

수분 함량을 저하시키기 위한 방법으로서 고분자 형광체를 제조할 때에 분리(taking out), 세척, 건조 등의 각 단계에서 다양한 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 고분자 형광체를 제조한 후 분리 처리는 분리할 때에 무수 대기하에서 무수 용매를 사용하여 실시한다. 세척 방법으로는, 발수 용매 등을 사용하여 고분자 형광체를 세척하는 방법을 고려해 볼 수 있다. 건조 방법으로는, 열건조, 감압 또는 진공 건조 및 이의 복합 방법을 사용할 수 있다.

본 발명의 고분자 형광체 용액은 고분자 형광체를 0.1 내지 5중량% 함유하고, 수분 함량은 1000ppm(중량) 이하, 바람직하게는 500ppm(중량) 이하인 것이다. 또한, 수분 함량은 칼-피셔법으로 측정할 수 있다.

본 발명의 고분자 형광체 용액은 수분 함량이 1000ppm(중량) 이하인 용매 속에 고분자 형광체를 용해시켜 제조하는 것이 적합하다. 본 발명의 고분자 형광체 용액을 제조하는 방법은 용액의 수분 함량을 1000ppm(중량) 이하로 만들 수 있는 방법이면 특별히 제한되지 않는다.

예를 들어, (a) 고분자 형광체 용액의 수분 함량이 1000ppm(중량) 이하가 되도록 미리 수분 함량을 조정한 고분자 형광체와 용매를 혼합하여 고분자 형광체 용액을 수득하는 방법 또는 (b) 고분자 형광체 용액을 공지된 다양한 방법 등으로 건조하는 방법 등이 사용될 수 있다.

위의 방법 (b)에서는 수분 함량이 1000ppm(중량) 이하인 용매를 사용하는 것이 적합하다. 특히, 특정한 수분 함량을 가진 고분자 형광체와 수분 함량이 1000ppm(중량) 이하인 용매를 사용하는 것이 더 적합하다.

본 발명의 고분자 형광체에 있어서, 약용매 함량은 10000ppm(중량) 이하가 적합하고, 특히 5000ppm(중량) 이하가 더 적합하며, 특히 3500ppm(중량) 이하가 더욱 적합하다. 하한치에는 특별한 제한은 없지만, 실질적인 측면에서 100ppm(중량) 이상인 것이 적당하다.

약용매의 함량은 가스 크로마토그래피 방법으로 측정한다. 종래 사용되는 다양한 방법 중에서 예컨대 적외선 조사에 의한 열건조를 통한 중량 측정 방법이 편리하게 사용될 수 있다.

가스 크로마토그래피 방법에서 약용매의 함량은 불순물의 함량이 이미 측정되어 있는 고도 정제 용매를 사용하여 측정할 수 있다.

약용매로는 알콜이 있고, 메탄올, 에탄올 및 2-프로판올로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것이 적합하다.

약용매의 함량을 저하시키는 방법으로는 고분자 형광체를 제조할 때에 분리, 세척, 건조 등의 각 단계에서 다양한 방법을 적용할 수 있다. 예컨대, 고분자 형광체를 제조한 후 휘발성 물질을 사용하여 분리 처리를 실시하는 방법이 있다. 세척 방법으로는 휘발성 용매 등을 사용하여 고분자 형광체를 세척하는 방법을 사용할 수 있다. 건조 방법으로는 열건조, 감압 건조 또는 진공 건조 및 이의 복합 방법을 예로 들 수 있다.

본 발명의 고분자 형광체 용액은 고분자 형광체를 0.1 내지 5중량%의 농도로 용매 속에 용해시켜 제조하는 것이 적합하다. 용매는 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 디클로로에탄, 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 데칼린 및 n-부틸벤젠과 같은 유기 용매 중에서 선택한다. 가스 크로마토그래피법으로 측정된 용매 중의 약용매의 함량은 1000ppm(중량) 이하, 바람직하게는 500ppm(중량) 이하이다.

고분자 형광체를 용해시키는데 사용되는 유기 용매로서는 톨루엔, 크실렌 및 클로로포름이 적합하다.

본 발명의 고분자 형광체 용액을 수득하기 위한 방법은 약용매의 함량을 1000ppm(중량) 이하로 감소시킬 수 있으면 특별히 제한되지 않는다.

예를 들어, 고분자 형광체 용액 중의 약용매의 함량이 1000ppm(중량) 이하가 되도록 미리 조정된 고분자 형광체를 용매와 혼합하여 고분자 형광체 용액을 수득한다. 이 방법에 있어서, 약용매의 함량이 1000ppm(중량) 이하인 용매를 사용하는 것이 적합하다.

본 발명의 고분자 발광 소자는 적어도 하나가 투명하거나 반투명한 한쌍의 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 설치되는 고분자 형광체를 함유하는 1개 이상의 발광층을 포함한다. 이 발광층은 직경이 1 μ m 초과인 입자상(particle-like) 이물질은 실질적으로 포함하지 않는다. 발광층은 광을 방출하는 층이고, 유기 전계발광층은 광을 방출하는 유기층이다. 입자상 이물질은 유기 전계발광층을 구성하는 물질과는 다른 상이한 물질이고, 입자상 이물질의 최대 직경은 유기 전계발광층의 평균 두께보다 더 크다.

두께가 1 μ m 초과인 입자상 이물질은 입자상 이물질의 분산 용액을 여과할 때 필터에 의해 포획될 수 있는 입자이다.

발광층이 직경이 1 μ m 초과인 입자상 이물질을 실질적으로 포함하지 않는 본 발명의 고분자 발광 소자를 제조하는 방법은 세공 직경이 1 μ m 이하인 필터를 통해 고분자 형광체 용액을 여과하여 도포재를 제조하고, 고분자 형광체 용액을 사용하여 발광층을 형성시킴으로써 발광층을 형성하는 단계를 포함한다.

당해 방법은 고분자 발광 소자를 구성하는 다른 층 위에 유기 전계발광층을 형성시키기 위하여 위의 용액을 도포하는 단계를 포함한다.

여과 공정은 고분자 전계발광층을 합성하는 단계와 소자를 제조하기 위한 도포 단계 사이에 수행되지만 한다면 특별히 한정되지 않는다.

도포재도 도포될 수만 있다면 특별한 제한은 없으나, 생산성의 측면에서 용액인 것이 적합하다.

도포재를 제조하는 방법은 세공 직경이 1 μ m 이하인 필터를 통해 여과된 고분자 형광체 용액으로부터 고분자 형광체를 고체로서 분리하는 단계를 포함한다.

입자상 이물질의 혼입을 방지하기 위한 측면에서, 세공 직경이 1 μ m인 필터를 사용하여 고분자 형광체를 함유하는 용액을 여과하고 도포재를 제조하는 방법이 바람직하다.

고분자 형광체를 고체로서 분리하는 방법으로는, 예컨대 여과된 용액을 고분자 형광체에 대한 약용매와 접촉시켜 형광체를 침전시키고, 수득된 고체를 건조시킨다. 이와 같이 수득된 고체를 용매 속에 용해시켜 도포 용액을 수득할 수 있다.

본 발명의 방법은 건조 단계, 도포재를 저장하는 단계, 도포재를 운송하는 단계, 농도를 조정하는 단계 및 전술한 단계 이외의 다른 단계들을 포함할 수 있다.

본 발명의 방법은 도포재를 제조하는 단계와 도포재를 도포하여 발광층을 형성하는 단계 사이에 도포재를 보관 및/또는 운송하는 단계를 포함할 수 있다.

위의 단계에서는 이물질이나 물의 혼입을 방지하는 것이 적합하다. 따라서, 외부 공기로부터 밀폐될 수 있는 구조를 가진 용기에 넣어 저장 및/또는 운반하는 것이 적합하다.

필터(필터 페이퍼)는 세공 직경이 균일한 것을 사용하는 것이 적합하다. 암반점을 실질적으로 발생시키지 않는 세공 직경은 일반적으로 $1\mu\text{m}$ 이하이며, 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이하인 것이 좋다. 세공 직경이란 일본 산업 기술 표준 JISK3832에 따르는 기포점 시험 방법에 의해 측정되는 세공 직경이다.

필터 재질에 특별한 제한은 없으나, 유기 용매를 사용하는 경우에는 유기 용매에 대한 내성이 높은 폴리테트라플루오로에틸렌으로 제조된 필터가 적합하다.

구체적인 방법은 다음과 같다. 고분자 형광체 용액을 여과한 후 도포에 사용한다. 고분자 형광체를 제조한 후 저장하고 여과한 직후에 도포한다. 고분자 형광체를 제조한 후 이 물질의 용액을 제조하여 용액을 여과하고 여과된 용액으로부터 고분자 형광체를 고체로서 분리한 다음, 고체 상태로 저장한다. 이와 같이 고체 상태로 저장한 후 용액으로 하여 도포한다. 이 중에서, 여과 직후에 도포하는 것이 적합하다. 또한, 여과는 수차례 실시될 수 있다.

유기 막 중에 존재하는 이물질의 수는 현미경으로 관찰할 수 있다. 편리하게는, 소자를 제조하고 발광시켜 암반점으로서 관찰할 수 있다. 이 경우에, 기관 유래의 암반점과 구별하기 위하여, 여과 전의 용액을 사용하여 제조한 소자의 암반점의 수와 여과 후의 용액을 사용하여 제조한 소자의 암반점의 수를 비교하여 유기 막속의 이물질 유래의 암반점의 수를 대부분 계수할 수 있다.

암반점의 수는 적을수록 더 바람직하다. 도트 매트릭스(dot matrix)형 소자에서는 픽셀(pixel)의 크기가 대부분 $300\mu\text{m}^2$ 이기 때문에, 하나의 픽셀 중에 암반점이 2개 미만 발생한다고 가정하면 암반점은 18개/ mm^2 이하인 것이 바람직하다.

본 발명의 고분자 LED는 적어도 하나가 투명 또는 반투명한 양극과 음극으로 이루어진 한쌍의 전극과 이 전극들 사이에 설치되어 있는 발광층을 포함하며, 본 발명의 고분자 형광체가 발광층 중에 포함되어 있는 고분자 LED이다.

또한, 본 발명의 고분자 LED는 적어도 하나가 투명 또는 반투명한 양극과 음극으로 이루어진 한쌍의 전극과 이 전극들 사이에 설치되어 있는 발광층을 포함하며, 고분자 형광체가 본 발명의 고분자 형광체에 의해 제조되는 고분자 LED이다.

본 발명의 고분자 LED로는 음극과 발광층 사이에 전자 운송층이 설치되어 있는 고분자 LED, 양극과 발광층 사이에 정공 운송층이 설치되어 있는 고분자 LED, 음극과 발광층 사이에 전자 운송층이 설치되어 있고 양극과 발광층 사이에 정공 운송층이 설치되어 있는 고분자 LED가 있다.

예를 들면, 구체적으로 다음과 같은 구조 a) 내지 d)를 들 수 있다.

- a) 양극/발광층/음극
- b) 양극/정공 운송층/발광층/음극
- c) 양극/발광층/전자 운송층/음극
- d) 양극/정공 운송층/발광층/전자 운송층/음극

(여기에서, "/"은 각각의 층이 인접하여 적층되어 있음을 나타내는 것으로서, 이하 동일한 방식으로 사용된다).

여기에서, 발광층은 광을 방출하는 기능을 가진 층이고, 정공 운송층은 정공을 운송하는 기능을 가진 층이며, 전자 운송층은 전자를 운송하는 기능을 가진 층이다. 또한, 전자 운송층과 정공 운송층은 일반적으로 전하 운송층으로도 불린다.

또한, 발광층, 정공 운송층 및 전자 운송층은 각각 독립적으로 2층 이상에 사용될 수 있다.

전극에 인접하여 설치된 전하 운송층 중에서, 전극 유래의 전하를 주입시키는 효율을 향상시키는 기능과 소자의 구동 전압을 감소시키는 효과를 가진 층은 특히 전하 주입층(정공 주입층, 전자 주입층)이라고도 불린다.

전극과의 밀착력을 향상시키고 전극 유래의 전하를 주입시키는 효과를 향상시키기 위하여, 전술한 전하 주입층 또는 두께가 2nm 이하인 절연층을 전극에 인접하여 제공할 수 있다. 또한, 계면에 대한 밀착력을 향상시키고 혼합 등을 방지하기 위하여 전하 운송층과 발광층의 계면에 얇은 완충층을 삽입시킬 수도 있다.

적층되는 층의 순서와 개수 및 각 층의 두께는 발광 효율과 소자의 수명을 고려하여 적당하게 조정할 수 있다.

본 발명에 있어서, 전하 주입층이 구비된 고분자 LED로는, 전하 주입층이 음극에 인접하여 설치된 고분자 LED와 전하 주입층이 양극에 인접하여 설치된 고분자 LED가 있다.

예를 들면, 다음과 같은 구조 e) 내지 p)를 구체적으로 들 수 있다.

- e) 양극/전하 주입층/발광층/양극
- f) 양극/발광층/전하 주입층/음극
- g) 양극/전하 주입층/발광층/전하 주입층/음극
- h) 양극/전하 주입층/정공 운송층/발광층/음극
- i) 양극/정공 운송층/발광층/전하 주입층/음극
- j) 양극/전하 주입층/정공 운송층/발광층/전하 주입층/음극
- k) 양극/전하 주입층/발광층/전자 운송층/음극
- l) 양극/발광층/전자 운송층/전하 주입층/음극
- m) 양극/전하 주입층/발광층/전자 운송층/전하 주입층/음극
- n) 양극/전하 주입층/정공 운송층/발광층/전자 운송층/음극
- o) 양극/정공 운송층/발광층/전자 운송층/전하 주입층/음극
- p) 양극/전하 주입층/정공 운송층/발광층/전자 운송층/전하 주입층/음극

전하 주입층의 구체적인 예로는 전도성 고분자를 함유하는 층, 양극과 정공 운송층 사이에 설치되고 양극 재료와 정공 운송층 중에 함유된 정공 운송 재료와의 중간 값의 이온화 전위를 가진 재료를 함유하는 층, 음극과 전자 운송층 사이에 설치되고 음극 재료와 전자 운송층 중에 함유된 전자 운송 재료와의 중간 값의 전자 친화성을 가진 재료를 함유하는 층 등이 있다.

전술한 전하 주입층이 전도성 고분자를 함유하는 층인 경우, 전도성 고분자의 전기 전도성은 10^{-5}S/cm 내지 10^3S/cm 인 것이 바람직하고, 발광 픽셀 사이의 누전을 감소시키기 위해서는 10^{-5}S/cm 내지 10^2S/cm 인 것이 보다 바람직하고, 10^{-5}S/cm 내지 10^1S/cm 인 것이 보다 더 바람직하다.

일반적으로, 전도성 고분자의 전기 전도성을 10^{-5}S/cm 내지 10^3S/cm 가 되도록 전도성 고분자 중에 적당량의 이온을 도핑(doping)시킨다.

도핑되는 이온의 종류에 있어서, 음이온은 정공 주입층에 사용하고 양이온은 전자 주입층에 사용한다. 음이온의 예로는 폴리스티렌 설퍼네이트 이온, 알킬벤젠 설퍼네이트 이온, 캄포르 설퍼네이트 이온 등이 있으며, 양이온의 예로는 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 테트라부틸 암모늄 이온 등이 있다.

전하 주입층의 두께는 예컨대 1nm 내지 100nm, 바람직하게는 2nm 내지 50nm이다.

전하 주입층에 사용되는 재료는 전극과 인접하는 층의 재료를 고려하여 선택하는 것이 적당하며, 그 예로는 폴리아닐린과 이의 유도체, 폴리티오펜과 이의 유도체, 폴리피롤과 이의 유도체, 폴리(페닐렌 비닐렌)과 이의 유도체, 폴리(티에닐렌 비닐렌)과 이의 유도체, 폴리퀴놀린과 이의 유도체, 폴리퀴녹살린과 이의 유도체와 같은 전도성 고분자, 주쇄 또는 측쇄 중에 방향족 아민 구조를 함유하는 고분자 등과 금속 프탈로시아닌(구리 프탈로시아닌 등), 탄소 등이 있다.

두께가 2nm 이하인 절연층은 전하의 주입을 용이하게 하는 기능이 있다. 전술한 절연층의 재료로는, 금속 불화물, 금속 산화물, 유기 절연 재료 등이 있다. 두께가 2nm 이하인 절연층을 가진 고분자 LED로는, 음극에 인접하여 두께가 2nm 이하인 절연층을 가진 고분자 LED 및 양극에 인접하여 두께가 2nm 이하인 절연층을 가진 고분자 LED가 있다.

구체적으로, 다음과 같은 구조 q) 내지 ab)를 예로 들 수 있다.

q) 양극/두께가 2nm 이하인 절연층/발광층/음극

r) 양극/발광층/두께가 2nm 이하인 절연층/음극

s) 양극/두께가 2nm 이하인 절연층/발광층/두께가 2nm 이하인 절연층/음극

t) 양극/두께가 2nm 이하인 절연층/정공 운송층/발광층/음극

u) 양극/정공 운송층/발광층/두께가 2nm 이하인 절연층/음극

v) 양극/두께가 2nm 이하인 절연층/정공 운송층/발광층/두께가 2nm 이하인 절연층/음극

w) 양극/두께가 2nm 이하인 절연층/발광층/전자 운송층/음극

x) 양극/발광층/전자 운송층/두께가 2nm 이하인 절연층/음극

y) 양극/두께가 2nm 이하인 절연층/발광층/전자 운송층/두께가 2nm 이하인 절연층/음극

z) 양극/두께가 2nm 이하인 절연층/정공 운송층/발광층/전자 운송층/음극

aa) 양극/정공 운송층/발광층/전자 운송층/두께가 2nm 이하인 절연층/음극

ab) 양극/두께가 2nm 이하인 절연층/정공 운송층/발광층/전자 운송층/두께가 2nm 이하인 절연층/음극

고분자 LED를 제조하는 데 있어서, 유기 용매에 용해성인 고분자 형광체를 사용하여 용액으로부터 막을 제조하는 경우, 이 용액을 도포한 후 용매를 건조 분리하는 것만이 필요하며, 전하 운송 재료와 발광 재료를 혼합하는 경우에도 동일한 방법을 사용할 수 있어서 제조상 최대의 잇점을 얻을 수 있다. 용액으로부터 막을 형성시키는 방법으로는 스핀 도포법, 캐스팅법, 마이크로그래피어 도포법, 그래피어 도포법, 바 도포법, 로울 도포법, 와이어바 도포법, 침지 도포법, 분무 도포법, 스크린 인쇄법, 플렉소(flexo) 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 도포법을 사용할 수 있다.

발광층의 두께에 있어서, 최적 두께는 사용되는 물질에 따라 다르겠지만, 구동 전압과 발광 효율이 최적값이 되도록 선택하는 것이 적당하며, 예컨대 1nm 내지 1 μ m, 바람직하게는 2nm 내지 500nm, 보다 더 바람직하게는 5nm 내지 200nm인 것이 좋다.

본 발명의 고분자 LED에서는 전술한 고분자 형광체 이외의 다른 발광 재료가 발광층에 혼합될 수 있다. 또한, 본 발명의 고분자 LED에 있어서는 전술한 고분자 형광체를 함유하는 발광층에 전술한 고분자 형광체 이외의 다른 발광 재료를 함유하는 발광층이 적층될 수 있다.

발광 재료로는 공지된 재료를 사용할 수 있다. 저분자량의 화합물인 경우에는, 예컨대 나프탈렌 유도체, 안트라센 또는 이의 유도체, 페틸렌 또는 이의 유도체; 폴리메틴 염료, 크산텐 염료, 쿠마린 염료, 시아닌 염료와 같은 염료; 8-하이드록시퀴놀린 또는 이의 유도체의 금속 착물, 방향족 아민, 테트라페닐사이클로펜탄 또는 이의 유도체, 테트라페닐부타디엔 또는 이의 유도체 등을 사용할 수 있다.

구체적으로, JP-A 제57-51781호, 제59-195393호 등에 예시된 것과 같은 공지의 화합물을 사용할 수 있다.

본 발명의 고분자 LED가 정공 운송층을 갖고 있는 경우, 사용되는 정공 운송 재료로는, 폴리비닐카바졸 또는 이의 유도체, 폴리실란 또는 이의 유도체, 측쇄 또는 주쇄 중에 방향족 아민을 가진 폴리실록산 유도체, 피라졸린 유도체, 아릴아민 유도체, 스틸벤 유도체, 트리페닐디아민 유도체, 폴리아닐린 또는 이의 유도체, 폴리티오펜 또는 이의 유도체, 폴리피롤 또는 이의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 또는 이의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 또는 이의 유도체 등이 있다.

정공 운송 재료의 구체적인 예로는 JP-A 제63-70257호, 제63-175860호, 제2-135359호, 제2-135361호, 제2-209988호, 제3-37992호 및 제3-152184호에 예시된 것을 포함한다.

이 중에서, 정공 운송층에 사용되는 정공 운송 재료로서 폴리비닐카바졸 또는 이의 유도체, 폴리실란 또는 이의 유도체, 측쇄 또는 주쇄 중에 방향족 아민 화합물 그룹을 가진 폴리실록산 유도체, 폴리아닐린 또는 이의 유도체, 폴리티오펜 또는 이의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 또는 이의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 또는 이의 유도체 등과 같은 고분자 정공 운송 재료가 바람직하다. 특히, 폴리비닐카바졸 또는 이의 유도체, 폴리실란 또는 이의 유도체 및 측쇄 또는 주쇄 중에 방향족 아민 화합물 그룹을 가진 폴리실록산 유도체가 더 바람직하다. 정공 운송 재료가 저분자량인 경우에는 고분자 결합체 중에 분산시켜 사용하는 것이 바람직하다.

폴리비닐카바졸 또는 이의 유도체는 예컨대 비닐 단량체로부터 양이온 중합 또는 라디칼 중합을 통해 수득된다.

폴리실란 또는 이의 유도체로는, 문헌[참조: Chem.Rev.,89,1359(1989)] 및 영국 공개공보 제2300196호 등에 예시된 화합물 등이 있다. 합성 방법도 위의 문헌에 개시된 방법을 사용할 수 있으며, 특히 킵핑(Kipping) 방법이 사용하기에 적합하다.

폴리실록산 또는 이의 유도체는, 실록산의 골격 구조에는 정공 운송성이 충분하지 않기 때문에 측쇄 또는 주쇄 중에 저분자량인 전술한 정공 운송 재료의 구조를 갖는 것이 적합하다. 특히, 정공 운송성이 있는 방향족 아민을 측쇄 또는 주쇄 중에 가진 것이 바람직하다.

정공 운송층을 형성시키는 방법에는 제한은 없으나, 정공 운송층이 저분자량인 경우에는 그 운송층이 고분자 결합체와의 혼합 용액으로부터 제조되는 방법이 적합하다. 고분자 정공 운송 재료의 경우에는, 용액으로부터 층을 제조하는 방법이 바람직하다.

용액으로부터 막을 형성시키는 데 사용되는 용매로는 정공 운송 재료를 용해시킬 수만 있다면 특별한 제한은 없다. 용매로는, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 디클로로에탄 등과 같은 염소계 용매, 테트라하이드로푸란 등과 같은 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등과 같은 케톤계 용매 및 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트 등과 같은 에스테르계 용매가 있다.

용액으로부터 막을 형성시키는 방법으로는, 스핀 도포법, 캐스팅법, 마이크로그래피어 도포법, 그라비어 도포법, 바 도포법, 로울 도포법, 와이어 바 도포법, 침지 도포법, 분무 도포법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등과 같은 도포법을 사용할 수 있다.

혼합되는 고분자 결합체로는 전하 운송을 크게 저해하지 않는 것이 바람직하며, 가시광선을 강력하게 흡수하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 고분자 결합체로는, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리(메틸 아크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리(비닐클로라이드), 폴리실록산 등이 있다.

정공 운송층의 두께는 사용되는 재료에 따라 최적 두께가 달라지지만, 구동 전압과 발광 효율이 최적값이 되도록 선택되고, 최소한 핀 효율이 형성되지 않는 정도의 두께가 필요하며, 두께가 너무 두꺼워도 소자의 구동 전압이 증가하기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 정공 운송층의 두께는 예컨대 1nm 내지 1 μ m, 바람직하게는 2nm 내지 500nm, 보다 더 바람직하게는 5nm 내지 200nm인 것이 적합하다.

본 발명의 고분자 LED가 전자 운송층을 갖고 있는 경우, 전자 운송 재료로는 공지의 화합물을 사용할 수 있는데, 그 예로는 옥사디아졸 유도체, 안트라퀴논디메탄 또는 이의 유도체, 벤조퀴논 또는 이의 유도체, 나프토퀴논 또는 이의 유도체, 안트라퀴논 또는 이의 유도체, 테트라시아노안트라퀴논디메탄 또는 이의 유도체, 플루오레논 유도체, 디페닐디시아노에틸렌 또는 이의 유도체, 디페노퀴논 유도체, 또는 8-하이드록시퀴놀린 또는 이의 유도체의 금속 착물 등이 있다.

구체적으로, JP-A 제63-70257호, 제63-175860호, 제2-135359호, 제2-135361호, 제2-209988호, 제3-37992호 및 제3-152184호에 예시된 것을 예로 들 수 있다.

이 중에서, 옥사디아졸 유도체, 벤조퀴논 또는 이의 유도체, 안트라퀴논 또는 이의 유도체, 또는 8-하이드록시퀴놀린 또는 이의 유도체의 금속 착물이 바람직하고, 특히 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 벤조퀴논, 안트라퀴논, 트리스(8-퀴놀리닐)알루미늄 및 폴리퀴놀린이 바람직하다.

전자 운송층을 형성시키는 방법에는 특별한 제한은 없으나, 전자 운송 재료가 저분자량인 경우에는 분말을 이용한 증착법, 또는 용액 또는 용융 상태에서부터의 막 형성법을 사용할 수 있으며, 고분자 전자 운송 재료인 경우에는 용액 또는 용융 상태에서부터의 막 형성법을 사용할 수 있다. 용액 또는 용융 상태에서부터 막을 형성시키는 경우에는 고분자 결합제를 함께 사용할 수 있다.

용액으로부터 막을 형성시키는 데 사용되는 용매는 전자 운송 재료 및/또는 고분자 결합제를 용해시킬 수만 있다면 특별한 제한은 없다. 용매로는 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 디클로로에탄 등과 같은 염소계 용매, 테트라하이드로퓨란 등과 같은 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 등과 같은 케톤계 용매, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트 등과 같은 에스테르계 용매가 있다.

용액 또는 용융 상태에서부터 막을 형성시키는 방법으로는, 스핀 도포법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 도포법, 그라비아 도포법, 바 도포법, 로울 도포법, 와이어 바 도포법, 침지 도포법, 분무 도포법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등과 같은 도포법을 사용할 수 있다.

혼합되는 고분자 결합제로는 전하 운송을 크게 저해하지 않으며 가시광선을 강력하게 흡수하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 고분자 결합제로는, 폴리(N-비닐카바졸), 폴리아닐린 또는 이의 유도체, 폴리티오펜 또는 이의 유도체, 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 또는 이의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌 비닐렌) 또는 이의 유도체, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리(메틸 아크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리(비닐클로라이드), 폴리실록산 등이 있다.

전자 운송 층의 두께는 사용되는 재료에 따라 최적 두께가 달라지지만, 구동 전압과 발광 효율이 최적값이 되도록 선택되고, 최소한 핀 효율이 형성되지 않는 정도의 두께가 적당하며, 두께가 너무 두꺼워도 소자의 구동 전압이 증가하기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 전자 운송층의 두께는 예컨대 1nm 내지 1 μ m, 바람직하게는 2nm 내지 500nm, 보다 더 바람직하게는 5nm 내지 200nm인 것이 적합하다.

본 발명의 고분자 LED를 형성하는 기판은 전극과 유기 물질 층이 형성될 때에 변화하지 않고, 또한 전기분해 도핑시에도 변화하지 않는 것이 바람직하다. 그 예로는 유리, 플라스틱, 고분자 막, 실리콘 기판 등이 있다. 불투명 기판인 경우에는 반대쪽 전극이 투명하거나 반투명한 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 양극은 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다. 이러한 양극 재료로는, 전자 전도성 금속 산화물 막, 반투명 금속 박막 등이 사용된다. 구체적으로, 산화인듐, 산화아연, 산화주석 및 금속 산화물 복합체인 산화주석인듐(ITO), 산화아연인듐 등과 금, 백금, 은, 구리 등으로 이루어진 전자 전도성 유리에 의해 제조된 막(NESA 등)이 사용된다. 이 중에서, ITO, 산화아연인듐, 산화주석이 바람직하다. 제조 방법으로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 도금법, 도금법 등이 사용된다. 양극으로는, 폴리아닐린 또는 이의 유도체, 폴리티오펜 또는 이의 유도체 등과 같은 유기 투명 전도성 막을 사용할 수 있다.

양극의 두께는 광 투과율 및 전기 전도성을 고려하여 적당하게 선택할 수 있으며, 예컨대 10nm 내지 10 μ m, 바람직하게는 20nm 내지 1 μ m, 보다 바람직하게는 50nm 내지 500nm일 수 있다.

또한, 용이한 전하 주입을 위하여 프탈로시아닌 유도체 전도성 고분자, 탄소 등을 포함하는 층 또는 금속 산화물, 금속 불화물, 유기 절연 재료 등을 포함하는, 평균 막 두께가 2nm 이하인 층이 양극 위에 제공될 수 있다.

본 발명의 고분자 LED에 사용되는 음극 재료로는, 일함수가 낮은 것이 바람직하다. 예컨대, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 스칸듐, 바나듐, 아연, 이트륨, 인듐, 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀, 이터븀 등과 같은 금속이나, 또는 이들 금속을 2종 이상 포함하는 합금, 또는 이들 금속 중 하나 이상과 금, 은, 백금, 구리, 망간, 티탄, 코발트, 니켈, 텅스텐 및 주석 중 하나 이상을 포함하는 합금, 흑연 또는 흑연 삽입(intercalation) 화합물 등이 사용될 수 있다. 합금의 예로는 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 인듐-은 합금, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-마그네슘 합금, 리튬-인듐 합금, 칼슘-알루미늄 합금 등이 있다. 음극은 2층 이상의 층으로 이루어진 적층 구조로 제조될 수 있다.

음극의 두께는 광투과율과 전기 전도성을 고려하여 적당하게 선택할 수 있으며, 예컨대 10nm 내지 10 μ m, 바람직하게는 20nm 내지 1 μ m, 보다 바람직하게는 50nm 내지 500nm일 수 있다.

음극을 제조하는 방법으로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 금속 박막을 열과 압력에 부착하는 적층 방법 등이 사용될 수 있다. 또한, 음극과 유기층 사이에는 전도성 고분자를 포함하는 층이나 또는 금속 산화물, 금속 불화물, 유기 절연 재료 등을 포함하는 평균 막 두께가 2nm 이하인 층이 제공될 수 있으며, 음극의 제조 후에는 고분자 LED를 보호하는 보호층이 장착될 수도 있다. 고분자 LED를 장기간 동안 안정하게 사용하기 위해서는 소자를 외부로부터 보호하기 위해 보호층 및/또는 보호 커버를 장착하는 것이 바람직하다.

보호층으로는, 고분자 화합물, 금속 산화물, 금속 불화물, 금속 봉산염 등이 사용될 수 있다. 보호 커버로는, 표면이 저투수율(lower-water-permeation) 처리된 플라스틱 판이나 유리판 등이 사용될 수 있다. 또한, 열경화 수지 또는 광경화 수지로 소자의 기판에 커버를 붙여 밀폐시키는 방법을 사용하는 것이 적합하다. 스페이서를 사용하여 공간을 유지한다면 소자의 손상을 방지하는 것이 용이할 것이다. 이 공간에 질소 및 아르곤과 같은 내부 가스를 밀봉시키면 음극의 산화를 방지할 수 있고, 산화바륨 등과 같은 건조제를 위의 공간에 첨가하면 생산 공정에서 부착된 수분이 소자를 손상시키는 것을 용이하게 억제할 수 있다. 이러한 수단 중에서, 어느 하나의 수단 또는 그 이상이 적용되는 것이 바람직하다.

본 발명의 고분자 LED를 사용하여 평면 형태로 광 방출될 수 있도록 하기 위해서는, 평면 형태의 양극과 음극이 서로 적층되도록 적당하게 배치할 수 있다. 또한, 패턴 형태로 광 방출이 이루어지도록 하기 위해서는, 전술한 평면 광방출 소자 상에 패턴 형태의 윈도우를 가진 마스크를 설치하는 방법, 비발광부의 유기층을 극히 두꺼운 두께로 제조하여 실질적인 비발광을 제공하는 방법, 및 양극 또는 음극 중 어느 하나 또는 그 둘 모두를 패턴으로 형성하는 방법이 사용될 수 있다. 이러한 방법 중 어느 한 방법으로 패턴을 형성하고 독립적인 온/오프(on/off)가 가능하도록 일부 전극을 설치하면 아라비아 숫자, 문자, 간단한 표식 등을 나타낼 수 있는 세그먼트(segment) 타입의 표시 장치를 수득할 수 있다. 또한, 도트 매트릭스 장치를 형성시키기 위하여, 양극과 음극을 줄무늬 형태로 형성하여 직각으로 서로 교차하도록 배치하는 것이 유리할 수 있다. 여러 색의 광을 방출하는 복수 종류의 고분자 형광체를 분리 설치하는 방법 또는 칼라 필터 또는 발광 변환 필터를 사용하는 방법에 의해 영역 컬러 표시 및 다중 컬러 표시가 수득된다.

도트 매트릭스 표시 장치는 TFT 등과 조합된 능동 구동 또는 수동 구동에 의해 구동될 수 있다. 이러한 표시 장치는 컴퓨터, TV, 휴대용 단말기, 휴대용 전화, 자동차 네비게이션, 비디오 카메라의 뷰 파인더 등의 표시 장치로서 사용될 수 있다.

또한, 전술한 평면 형태의 발광 소자는 박막의 자가 발광 소자로서, 액정 표시의 백라이트용 면광원 또는 조명의 면광원으로서 적합하게 사용될 수 있다. 또한, 가요성 판을 사용하는 경우에는 곡면 광원이나 표시로서 사용될 수 있다.

본 발명의 고분자 LED를 제조하는 방법은 본 발명의 고분자 형광체 용액을 사용하여 발광층을 형성시키는 단계를 포함한다. 여기에서, 고분자 발광 소자는 적어도 하나의 전극이 투명 또는 반투명한 한쌍의 양극과 음극 사이에 설치되는 고분자 형광체를 함유하는 1개 이상의 발광층을 포함하고, 이 발광층은 화학식 1의 반복 단위를 1개 이상 가진 고분자 형광체를 포함한다. 발광층을 제조하는 방법으로는, 전술한 용액으로부터 막을 형성시키는 방법이 사용될 수 있다.

다음 실시예는 본 발명을 상세하게 설명하는 것이지만, 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니다.

이 실시예에서 사용된 수평균분자량과 관련하여, 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량은 용매로서 클로로포름을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하였다.

고분자 형광체 1의 합성

2,5-비스(클로로메틸)-4'-(3,7-디메틸옥틸옥시)비페닐 1.83g, 2-메틸-5-(3,7-디메틸옥틸)-p-크실릴렌 디브로마이드 1.63g 및 2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-p-크실릴렌 디클로라이드 0.244g을 무수 1,4-디옥산 660g에 용해시켰다. 이 용액을 통해 20분 동안 질소를 버블링시켜 시스템을 질소로 퍼징하고, 그 다음 용액을 질소 대기하에서 95℃까지 가열하였다. 이 용액에, 무수 1,4-디옥산 80g 중에 t-부톡시화칼륨 4.7g을 용해시켜 미리 제조한 용액을 약 10분간에 걸쳐 적가하였다. 첨가 후, 97℃에서 2.5시간 동안 중합시켰다.

중합 후, 중합된 용액을 50℃까지 냉각시킨 후, 아세트산을 첨가하여 중화시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 중합된 용액을 메탄올 800g에 붓고, 생성된 침전물을 회수하였다. 이 침전물을 에탄올로 세척한 다음 감압하에 건조시켰다. 수득된 중합체 1.5g을 THF 400g에 용해시켰다. 이 용액을 메탄올 800g에 붓고, 생성된 침전물을 회수하였다. 이 침전물을 에탄올로 세척한 다음, 감압하에 건조시켜 중합체 1.4g을 수득하였다. 이 중합체를 고분자 형광체 1이라 지칭한다. 고분자 형광체 1은 수평균분자량이 2×10^5 이었다.

고분자 형광체 2의 합성

1,4-비스(클로로메틸)-2-{4'-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐}벤젠을 트리에틸 포스파이트와 반응시켜 수득한 디포스포네이트 0.66g, 2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-p-크실릴렌 디클로라이드를 트리에틸 포스파이트와 반응시켜 수득한 디포스포네이트 0.11g, 및 1,4-디포르밀-2-{4'-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐}벤젠 0.50g을 THF(무수) 30g에 용해시키고, 이 시스템의 대기를 질소로 치환시켰다. 이 용액에, 3급-부톡시 칼륨 0.46g을 THF(무수) 15ml에 용해시켜 제조한 용액 중 질반량을 약 20분 동안 적가하고, 질소 기체를 버블링하여 질소 기체 치환을 실시하였다. 적가 후, 실온에서 1시간 동안 반응을 지속하였다. 그 다음, 남은 3급-부톡시 칼륨 용액 절반을 이 반응 용액에 첨가하였다. 첨가 후, 실온에서 2시간 동안 추가 반응을 실시하였다. 상기 반응은 질소 기체 대기하에서 실시하였다.

다음, 아세트산을 첨가하여 중화시켰다. 이 용액에 메탄올을 첨가하고 침전물을 회수하였다. 에탄올로 세척한 후, 침전물을 감압하에 건조시켜 중합체 0.74g을 수득하였다.

그 다음, 침전물을 소량의 클로로포름에 용해시킨 후, 침전물을 메탄올로 재침전시켰다. 수득되는 침전물을 에탄올로 세척하고, 감압하에 건조시켜 중합체 0.65g을 수득하였다. 수득된 중합체를 고분자 형광체 2라고 지칭한다.

이 고분자 형광체 2의 폴리스티렌으로 환산한 수평균 분자량은 2.2×10^4 이었다.

고분자 형광체 3의 합성

4-비스(클로로메틸)-2-{4'-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐}벤젠 0.41g, 1,4-비스(브로모메틸)-2-(디메틸옥틸실릴)벤젠 0.184g, 2-메틸-5-(3,7-디메틸옥틸)-p-크실릴렌 디브로마이드 0.18g 및 2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-p-크실릴렌 디클로라이드 0.0533g을 1,4-디옥산(무수) 200g에 용해시켰다. 이 시스템의 대기는 20분 동안 질소 기체 버블링에 의해 질소로 치환시키고, 용액의 온도는 95℃로 상승시켰다. 이 용액에, 3급-부톡시 칼륨 1.1g을 THF(무수) 30ml에 용해시켜 제조한 용액을 약 10분 동안 적가하고, 질소 기체 버블링을 실시하였다. 이어서, 95℃에서 2시간 동안 추가 반응을 실시하였다. 반응은 질소 기체 대기하에서 실시하였다.

냉각 후, 아세트산을 첨가하여 용액을 중화시켰다. 이 용액에 메탄올을 첨가하고 생성된 침전물을 회수하였다. 에탄올로 세척한 후, 침전물을 감압하에 건조시켜 중합체 0.40g을 수득하였다. 그 다음, 침전물을 THF 약 120g에 용해시킨 후, 메탄올로 재침전시켜 침전물을 정제하였다.

생성된 침전물을 에탄올로 세척하고 감압하에 건조시켜 중합체 0.36g을 수득하였다. 생성된 중합체를 고분자 형광체 3이라고 지칭하였다.

위의 고분자 형광체 3의 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량은 1.2×10^5 이었다.

실시예 1

소자의 제조 및 평가

폴리(3,4)에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌설포산(Baytron P TP AI 4083, 바이엘 제품) 현탁액을 0.5 μ m 막 필터를 통해 여과한 후, 스퍼터링 방법으로 형성된 두께가 150nm인 ITO 막을 상부에 보유하는 유리 기판 위에 스핀 도포하여 두께가 70nm인 막을 수득하고, 오븐에서 120℃로 1시간 동안 건조시켰다. 고분자 형광체 1을 분자체로 건조된 클로로포름 용액에 용해시켜 0.4% 용액을 수득하였다. 클로로포름 용액의 수분 함량은 칼-피셔법으로 1ppm(중량) 이하인 것으로 측정되었다. 그 다음, 이 용액을 사용하여 100nm 두께의 발광층을 위의 PEDOT로 도포된 ITO 막을 가진 기판 위에 스핀 도포로 형성시켰다. 다시, 감압하에 80℃에서 1시간 동안 건조시킨 다음, 불화리튬을 약 0.4nm의 두께로 증착시키고, 그 후 칼슘을 40nm의 두께로 증착시키며, 그 다음 알루미늄을 음극으로서 70nm의 두께로 증착시켜 고분자 LED 소자를 제조하였다. 증착시 진공도는 모두 8×10^{-6} Torr 이하이었다. 수득된 소자에 5.0V의 전압을 인가하면, 전류 밀도 10mA/cm²의 전류가 흐르고, 휘도가 550cd/m²인 황색의 EL 발광이 관찰되었다. 이러한 조작에서 발광 효율은 5.6cd/A이고, 소자의 발광 스펙트럼은 560nm에서 피크를 나타내었다.

*비교예 1

분자체로 건조시킨 클로로포름 20g에 정제수 0.04g을 첨가하고, 수분 함량이 2000ppm(중량)인 클로로포름 용액을 제조하였다. 분자체로 건조시킨 클로로포름 용액을 사용하는 대신에 물이 첨가된 클로로포름 용액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 고분자 LED 소자를 제조하였다.

수득된 소자에 5.0V의 전압을 인가하면, 전류 밀도 5.6mA/cm²의 전류가 흐르고, 휘도가 150cd/m²인 황색의 EL 발광이 관찰되었다. 이러한 조작에서 발광 효율은 2.7cd/A이었다.

실시예 2

유기 용매 함량의 측정

고분자 형광체 1의 0.48%(중량) 클로로포름 용액을 제조하여, 유기 용매 함량을 가스 크로마토그래피법으로 측정한 결과, 테트라하이드로푸란 6.31ppm(중량)과 메탄올 12.6ppm(중량)이 포함되어 있다. 사용된 클로로포름에 존재하는 이들 용매의 함량은 검출 한계치 이하의 양이었으며, 고분자 형광체 1에는 테트라하이드로푸란 약 1300ppm(중량)과 메탄올 약 2600ppm(중량)이 포함되어 있는 것으로 관찰되었다.

소자의 제조 및 평가

폴리(3,4)에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌설포산(Baytron P AI 4083, 바이엘 제품) 현탁액을 0.5 μ m 막 필터를 통해 여과한 후, 스퍼터링 방법에 의해 형성된 두께가 150nm인 ITO 막을 상부에 보유하는 유리 기판 위에 스핀 도포하여 두께가 70nm인 막을 수득하고, 열판 위에서 120℃로 10분 동안 건조시켰다. 이 고분자 형광체 1을 톨루엔 용매(Kanto Kagaku 제품, EL 등급)에 용해시켜 0.6% 용액을 수득하였다. 그 다음, 이 용액을 사용하여 80nm의 두께를 가진 발광층을 위의 PEDOT로 도포된 ITO 막을 가진 기판 위에 스핀 도포로 형성시켰다. 다시, 감압하에 80℃에서 1시간 동안 건조시킨 다음, 불화리튬을 약 0.4nm의 두께로 증착시키고, 그 후 칼슘을 40nm의 두께로 증착시키며, 그 다음 알루미늄을 음극으로서 70nm의 두께로 증착시켜 고분자 LED 소자를 제조하였다. 증착시 진공도는 모두 8×10^{-6} Torr 이하이었다. 수득된 소자에 4.0V의 전압을 인가하면, 전류 밀도 10mA/cm²의 전류가 흐르고, 황색의 EL 발광이 관찰되었다. 이러한 조작에서 발광 효율은 7.2cd/A이고, 소자의 발광 스펙트럼은 556nm에서 피크를 나타내었다.

비교예 2

에탄올 0.2g을 톨루엔 10g에 첨가하여, 에탄올 19600ppm(중량)을 가진 톨루엔 용액을 제조하였다. 이 용액을 사용하여 위의 고분자 형광체 1을 용해시켜 0.6% 용액을 제조하였다. 이 용액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2에서와 동일한 방식으로 고분자 LED 소자를 제조하였다. 수득된 소자에 4.0V의 전압을 인가하면, 황색의 EL 발광이 관찰되었다. 이러한 조작에서 발광 효율은 5.9cd/A이고, 이 소자의 발광 스펙트럼은 556nm에서 피크를 나타내었다.

실시예 3 내지 5

고분자 형광체 2를 사용하여, 1.0중량%의 클로로포름 용액을 제조하였다. 이 용액을 각각 PTFE 필터 페이퍼[0.2 μ m (Advantec Toyo Co., Inc.) 및 0.5 μ m] 및 1.0 μ m PTFE 필터 페이퍼(Acrodisc 주사기 필터)(Gelman Sciences Inc.)를 통해 여과하여 용액을 제조하였다.

스퍼터링 방법에 의해 150nm의 두께로 ITO 필름이 부착된 유리 기판에 대하여, 폴리-(3,4)에틸렌 디옥시티오펜/폴리스티렌 설폰산(Bytron P TP AI4083, 바이엘 제품) 현탁액을 세공 직경이 0.5 μ m인 PTFE 필터 페이퍼(Advantec Toyo Co., Inc.)를 통해 여과한 후, 스핀 도포법으로 두께가 약 50nm인 막을 형성시키고 120℃에서 10분 동안 건조시켰다.

이 막 위에, 위의 고분자 형광체 2의 3가지 클로로포름 용액을 사용하여 각각 스핀 도포법으로 두께가 100nm 내지 120nm인 발광층 막을 형성시켰다.

또한, 감압하에 1시간 동안 80℃에서 건조시킨 후, 진공도를 5×10^{-5} Pa로 만든 후, Li 0.5%를 함유하는 AL-Li 합금을 50nm 두께로 증착시켜 유기 전계발광 소자를 제조하였다.

제조된 소자에, 질소 스트림하에 0.1mA를 인가한 후, 20배율의 현미경 하에서 2mm x 2mm 범위내에 존재하는 관찰가능한 최소 크기를 포함하는 암반점을 조사하였다. 표 1에 제시된 바와 같이, 세공 직경이 1 μ m 이하인 필터 페이퍼를 통해 여과한 샘플의 암반점의 수는 크게 감소하였다. 따라서, 비교예 3과 4에서 관찰되는 암반점은 투명 전극과 같은 전극이나 폴리티오펜 유도체 필름의 돌기 또는 이물질에 의해 생성되는 것이 아니라 용액 중에 존재하는 이물질에 의해 생성되는 것으로 여겨진다. 본 실시예는 용액 중에 함유된 이물질이 세공 직경이 1 μ m 이하인 필터 페이퍼를 통한 여과에 의해 제거될 수 있음을 보여준다.

니혼 밀리포어 인코포레이티드(Nihon Millipore, Inc.) 제품인 플루오리네이트 막 타입의 5.0 μ m PTFE 필터 페이퍼를 통해 여과하여 용액을 제조하였다(비교예 3). 다른 용액(비교예 4)은 여과하지 않았다.

이 용액들을 사용하여, 실시예 3에서와 유사한 방식으로 유기 전계발광 소자를 제조하고 암반점의 수를 계수하였다.

실시예 3 내지 5에서 계수된 암반점의 수와 비교예 3 및 4에서 계수된 암반점의 수는 표 1에 제시한 바와 같다.

[표 1]

| | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 비교예 3 | 비교예 4 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 고분자 형광체 3 | 5 | 8 | 3 | 183 | 250 |

실시예 6

소자의 제조 및 평가

고분자 형광체 3을 사용하여 0.75중량% 톨루엔 용액을 제조하였다. 이 용액을 1.0 μ m PTFE 필터 페이퍼(Advantec Toyo Co., Inc.)를 통해 여과하였다. 이 용액을 사용하여, 실시예 3에서와 동일한 방식으로 유기 전계발광 소자를 제조하고 암반점의 수를 계수하였다.

비교예 5 및 6

고분자 형광체 3을 사용하여 0.75중량% 톨루엔 용액을 제조하였다.

이 용액을 니혼 밀리포어 인코포레이티드 제품인 플루오리네이트 막 타입의 5.0 μ m PTFE 필터 페이퍼를 통해 여과하였다(비교예 5). 제조된 다른 용액은 여과하지 않았다(비교예 6).

이 용액들을 사용하여, 실시예 1에서와 유사한 방식으로 유기 전계발광 소자를 제조하고 암반점의 수를 계수하였다.

실시예 6과 비교예 5 내지 6에서 계수된 암반점의 수는 표 2에 제시되어 있다.

[표 2]

| | 실시예 6 | 비교예 5 | 비교예 6 |
|-----------|-------|-------|-------|
| 고분자 형광체 3 | 31 | 86 | 113 |

실시예 7

고분자 형광체 3을 사용하여 1% 클로로포름 용액을 제조하였다. 이 용액을 0.5 μ m PTFE 필터 페이지(Advantec Toyo Co., Inc.)를 통해 여과하고, 이소프로필 알콜에 첨가하여 침전시켰다. 수득되는 침전물을 수거하여 건조시켰다. 침전물을 톨루엔에 용해시켜 0.75중량% 용액을 제조하였다. 이 용액을 사용하여, 실시예 3에서와 유사한 방식으로 유기 전계발광 소자를 제조하여 암반점의 수를 계수한 결과 67로 나타났다.

발명의 효과

본 발명의 고분자 형광체 또는 고분자 형광체 용액을 사용하여 제조한 고분자 LED는 보다 높은 발광 효율을 나타낸다. 따라서, 이 고분자 LED는 곡면 또는 평면 형태의 광원, 세그먼트형 표시 장치 및 도트 매트릭스의 평면 패널 표시 장치 등과 같은 장치에 바람직하게 사용될 수 있다.

본 발명의 유기 전계발광 소자는 유기 전계발광 소자의 바람직한 특성을 보유하면서 암반점의 수가 적기 때문에, 평면 형태의 광원, 평면 패널 표시 장치 등과 같은 장치에 특히 바람직하게 사용될 수 있다.

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 使用聚合物荧光物质的聚合物发光装置及其制造方法 | | |
| 公开(公告)号 | KR1020070042512A | 公开(公告)日 | 2007-04-23 |
| 申请号 | KR1020070029035 | 申请日 | 2007-03-26 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 住友化学有限公司 另一位家长住友化学有限公司是分租 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 住友化学 (株) 制 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 住友化学 (株) 制 | | |
| [标]发明人 | OHNISHI TOSHIHIRO 오니시도시히로 NOGUCHI TAKANOBU 노구치다카노부 TSUBATA YOSHIAKI 쓰바타요시아키 UEDA MASATO 우에다마사토 SASAKI SHIGERU 사사키시게루 | | |
| 发明人 | 오니시도시히로 노구치다카노부 쓰바타요시아키 우에다마사토 사사키시게루 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 H05B33/10 H05B33/14 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/12 | | |
| CPC分类号 | H05B33/10 C08G61/10 H05B33/14 C09K11/06 Y10S428/917 C08G61/122 C08G61/02 | | |
| 代理人(译) | 李, 何炳 李昌勋 | | |
| 优先权 | 2000074072 2000-03-16 JP 2000147620 2000-05-19 JP 2000266643 2000-09-04 JP | | |
| 其他公开文献 | KR100952849B1 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

通过使用含有低于聚合物荧光的水的聚合物荧光物质溶液, 作为高分子发光二极管[聚合物发光二极管 (发光装置)]可以显示出高发光效率的聚合荧光物质或聚合物荧光物质溶液提供每种 (不良溶剂) 或药用的物质或含水量低于特定量或药用量的特定量。此外, 实质上不含直径为1 μ m过量的颗粒状异物的发光层包括在1上, 并且提供没有摇头点的有机电致发光器件。聚合物荧光物质, 约溶剂, 发光层, 有机电致发光器件。

