

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0113881
(43) 공개일자 2006년11월03일

(21) 출원번호 10-2006-7000472
(22) 출원일자 2006년01월09일
 번역문 제출일자 2006년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/010836 (87) 국제공개번호 WO 2005/022961
 국제출원일자 2004년07월29일 국제공개일자 2005년03월10일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00286948 2003년08월05일 일본(JP)

(71) 출원인 도요 잉키 세이조 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 줌오쿠 교바시 2쵸메 3반 13고

(72) 발명자 나리히로 하루노리
일본국 도쿄도 줌오쿠 교바시 2쵸메 3반 13고 도요 잉키 세이조가부시
끼가이샤 내
다마노 미치코
일본국 도쿄도 줌오쿠 교바시 2쵸메 3반 13고 도요 잉키 세이조가부시
끼가이샤 내
츠시마 노조미
일본국 도쿄도 줌오쿠 교바시 2쵸메 3반 13고 도요 잉키 세이조가부시
끼가이샤 내

(74) 대리인 한양특허법인

심사청구 : 없음

(54) 유기전계 발광소자용 재료 및 그것을 사용한 유기전계발광소자

요약

주쇄(主鎖)에 비공역의 3개의 유기 잔기를 포함하고, 1개의 유기 잔기가 2이상의 기가 공역적으로 결합된 구조를 통해 해당 주쇄에 결합되어 이루어진 유닛, 및 아미노기를 갖는 유닛을 포함하여 이루어진 공중합체를 함유하는 유기전계 발광소자용 재료 및 해당 재료를 사용한 유기전계 발광소자.

명세서

기술분야

본 발명은, 유기전계 발광소자용 재료 및 그것을 사용한 고발광 효율의 유기전계 발광(EL)소자에 관한 것이다.

배경기술

유기물질을 사용한 전계 발광 소자는, 고체 발광형의 저가의 대면적 풀컬러 표시소자로서의 용도가 유망시되어 많은 개발이 이루어지고 있다. 일반적으로 유기전계 발광소자는, 발광층 및 그 층을 사이에 둔 한 쌍의 대향전극으로 구성된다. 발광은, 두 전극 사이에 전계가 인가되면, 음극측으로부터 전자(電子)가 주입되고, 양극측으로부터 정공(正孔)이 주입되어 전자가 발광층에서 정공과 재결합하여, 에너지 준위가 전도대(傳導帶)로부터 가전자대(價電子帶)로 되돌아갈 때에 에너지를 빛으로 방출하는 현상이다.

종래의 유기전계 발광소자는, 무기전계 발광(EL)소자에 비하여 구동 전압이 높아, 발광 휘도나 발광 효율도 낮았다. 또한, 특성 열화도 현저하여 실용화에는 이르지 않았다. 최근, 10V 이하의 저전압으로 발광하는 높은 형광양자효율을 가진 유기 화합물을 함유한 박막을 적층한 유기전계 발광소자가 보고되어 관심을 모으고 있다(예컨대, 하기 비특허문헌1 참조). 이 방법은, 금속 킬레이트 착체를 발광층, 아민계 화합물을 정공 주입층에 사용하여 고휘도의 녹색 발광을 얻고, 6~7V의 직류 전압에서, 휘도는 수 천cd/m²에 달한다. 그러나, 유기 화합물의 증착 조작성을 수반하는 유기전계 발광소자 작성은 생산성에 문제가 있어, 제조공정의 간략화, 대면적화의 관점에서 도포 방식의 소자 작성이 바람직하다.

생산성에 유리한 도포방식의 유기전계 발광소자 작성에 사용되는 유기전계 발광소자의 발광재료로는, 공역(共役)계의 폴리머 발광재료, 예컨대 폴리페닐렌비닐렌계 폴리머가 알려져 있다(예컨대, 하기 비특허문헌 2 및 3 참조). 그러나, 폴리페닐렌비닐렌계 폴리머는, 발광부를 폴리머 주쇄(主鎖)로 가지기 때문에, 발광재료의 농도 제어가 어렵고, 색조, 발광 강도의 미묘한 제어가 어려운 등의 문제가 있다. 동일하게, 도포방식을 사용하는 유기전계 발광소자로서 색소분산계 폴리머를 사용하는 것이 있다. 이 색소분산계 폴리머를 사용하는 소자의 대표적인 것은, 폴리비닐카르바졸 중에 저분자량 색소 등을 분산시키는 소자(예컨대, 하기 특허문헌 1 참조)이다. 이들 색소분산계 폴리머를 사용하는 소자에서는, 전자수송성, 전자주입성, 정공수송성, 정공주입성, 발광성 등 다양한 기능을 갖는 재료를 발광소자에 혼합하여 사용할 수 있다.

폴리비닐카르바졸은, 유리 전이점이 높기 때문에 비교적 높은 내구성을 갖지만, 구동 전압이 높고, 홀(hole) 이동도(移動度), 제막성도 충분하지 않기 때문에, 발광 효율이 낮아 실용상 문제가 있다. 이러한 폴리비닐카르바졸의 문제점을 개선하기 위해 여러 카르바졸 유도체 폴리머, 코폴리머가 제안되어 왔다. 예컨대 카르바졸 유도체와 디아민 유도체의 공중합 폴리머(예컨대, 하기 특허문헌2 및 3 참조), 카르바졸 유도체와 옥사디아졸 유도체의 공중합 폴리머(예컨대, 하기 특허문헌 4~7 참조), 기타 특수한 카르바졸 유닛을 갖는 폴리머(예컨대, 하기 특허문헌 8~10 참조)이지만, 모두 발광 휘도, 발광 효율이 낮고 수명도 짧다.

특허문헌1 : 일본 공개특허 평4-212286호 공보

특허문헌2 : 일본 공개특허 2002-124390호 공보

특허문헌3 : 일본 공개특허 2002-37817호 공보

특허문헌4 : 일본 공개특허 평11-60660호 공보

특허문헌5 : 일본 공개특허 평11-307253호 공보

특허문헌6 : 일본 공개특허 2000-159846호 공보

특허문헌7 : 일본 공개특허 2001-126875호 공보

특허문헌8 : 일본 공개특허 2002-105445호 공보

특허문헌9 : 일본 공개특허 2002-363227호 공보

특허문헌10 : 일본 공개특허 2002-302516호 공보

비특허문헌1 : 어플라이드 피직스 레터즈(Appl. Phys. Lett.), 51권, 913-915페이지, 1987년

비특허문헌2 : 폴리머 불레틴(Polymer Bulletin), 38권, 167-176페이지, 1997년

비특허문헌3 : 마크로모레큘러스(Macromolecules), 32권, 1476-1481페이지, 1999년

발명의 상세한 설명

상기 폴리비닐카르바졸 또는 그 유도체 폴리머를 사용한 색소 분산형 소자의 구동 전압은, 공역계의 폴리머 발광재료, 예컨대 폴리페닐렌비닐렌 유도체를 사용한 유기전계 발광소자에 비해 높다. 이는, 폴리페닐렌비닐렌 유도체의 폴리머 발광재료에 비해 색소분산형 소자에 사용되는 비공역 폴리머 재료의 캐리어의 이동도가 낮기 때문이라 생각된다. 표시장치에서 소(小)소비전력으로 이어지기 때문에 구동 전압은 주목받는 특성의 하나이며, 색소분산형 소자에 사용되는 상기 폴리비닐카르바졸 또는 그 유도체 폴리머를 사용한 색소 분산형 소자에서도 구동 전압의 저하가 요망되고 있다.

본 발명은, 상기와 같은 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 구동 전압이 낮고 발광 효율이 높은 유기전계 발광소자 및 이 소자에서 사용되는 유기전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

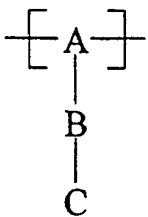
또한, 본 발명의 목적은, 상기와 더불어 유기전계 발광소자를 도포 또는 인쇄에 의해 형성할 때, 제막성이 뛰어나고 또한 내구성이 뛰어난 피막을 형성할 수 있는 유기전계 발광소자용 재료, 및 내구성에 뛰어나며 고품질의 유기전계 발광소자를 제공하는 것이다.

본 발명의 상기 목적은, 유기전계 발광소자용 재료에 사용되는 폴리머로서, 하기 일반식 [1]로 나타내는 유닛 및 아미노기를 갖는 유닛을 포함하는 공중합체를 사용함으로써 달성되었다.

즉, 본 발명은 하기 1 내지 6에 기재된 유기전계 발광소자용 재료 및 하기 7에 기재된 유기전계 발광소자에 관한 것이다.

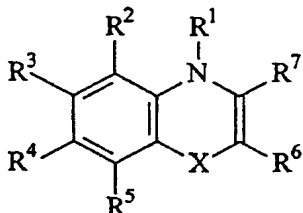
1. 하기 일반식 [1]로 나타내는 유닛 및 아미노기를 갖는 유닛을 갖는 공중합체를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 재료.

일반식 [1] :



(식 중 A는 비공역의 3가(價)의 유기 잔기를 나타내고, B는 치환 또는 미치환의 아릴렌기 및 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택된 2이상의 기가 공역적으로 결합되어 형성되어 이루어진 2가의 유기 잔기를 나타내고, C는 하기 일반식 [2]로 나타내는 1가의 유기 잔기를 나타낸다.)

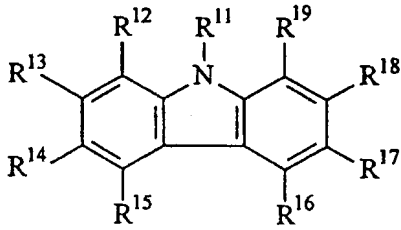
일반식 [2] :



(식 중 R¹~R⁷은 결합부위, 수소원자 또는 치환기를 나타내고, X는 직접 결합, -O-, -S-, -Se-, -NH-, -NR⁸- (R⁸은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.), -S(=O)₂-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂-를 나타내고, R¹~R⁷은 서로 결합하여 아릴환을 형성해도 되고, 그 아릴환에 치환기를 더 가져도 된다.)

2. 상기 1에 기재된 유기전계 발광소자용 재료에서, 일반식 [2]로 나타내는 1가의 유기 잔기가, 하기 일반식 [3]으로 나타내는 1가의 유기 잔기인 유기전계 발광소자용 재료.

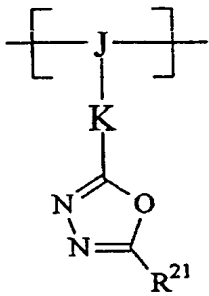
일반식 [3] :



(식 중 R¹¹~R¹⁹는 결합부위, 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.)

3. 상기 1 또는 2에 기재된 유기전계 발광소자용 재료에서, 상기 공중합체가 하기 일반식 [7]로 나타내는 유닛을 더 갖는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 재료.

일반식 [7] :



(식 중 J는 비공역의 3가의 유기 잔기를 나타내고, K는 직접 결합, 치환 또는 미치환의 아릴렌기와 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되어 이루어진 2가의 유기 잔기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴렌기와 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기와 치환 또는 미치환의 에테닐렌기로 이루어진 군에서 선택된 2이상의 기가 결합하여 형성되어 이루어진 2가의 유기 잔기를 나타낸다. 단, 치환 또는 미치환의 에테닐렌기가 선택되는 경우는, 그 에테닐렌기는 아릴렌기 및/또는 헤테로아릴렌기 사이의 기가 된다. 또한, R²¹은 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.)

4. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 유기전계 발광소자용 재료에서, 상기 공중합체가 N-비닐카르바졸 또는 N-비닐 카르바졸 유도체 유래의 유닛, 스티렌 또는 스티렌 유도체 유래의 유닛, (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴산 유도체 유래의 유닛, 말레산 또는 말레산 유도체 유래의 유닛, 및 유기산 비닐에스테르 유래의 유닛에서 선택된 적어도 하나의 유닛을 더 갖는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 재료.

5. 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 유기전계 발광소자용 재료에서, 삼중항 여기자로부터의 발광이 가능한 발광재료가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 재료.

6. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 유기전계 발광소자용 재료에서, 전자수송재료가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 재료.

7. 한 쌍의 전극 사이에, 발광층 또는 발광층을 포함하는 복수층의 유기 화합물 박막을 형성하여 이루어진 유기전계 발광소자에서, 상기 층의 적어도 한 층이 상기 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 유기전계 발광소자용 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

발명의 효과

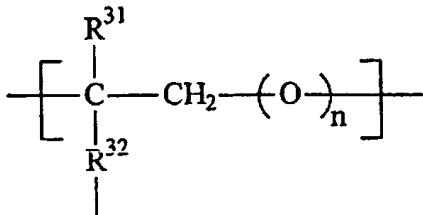
일반식 [1]의 유닛 및 아미노기를 갖는 유닛으로 이루어지는 공중합체 및 이 공중합체에, 공중합 유닛으로서 N-비닐카르바졸 또는 그 유도체 유래의 유닛을 더 포함하는 공중합체는, 발광성, 정공 수송성이 우수하다. 또한, 상기 각 공중합체의 공중합 유닛으로서, 일반식 [7]의 유닛이 더 포함되는 것은, 발광성, 정공 수송성과 더불어 전자 수송성도 우수하다. 이들 공중합체에, 공중합 유닛으로서 스티렌 및 그 유도체, (메타)아크릴산 및 그 유도체, 말레산 및 그 유도체, 유기산 비닐에스테르 등에 유래하는 유닛을 더 포함시킴으로써 공중합체의 물성(物性)의 조정이 가능해지며, 예컨대 제막성이 뛰어난, 즉 평활성이 뛰어난 도포막을 용이하게 형성할 수 있다. 또한, 이들 공중합체는, 내열성, 박막상태의 안정성도 우수하다. 이 때문에, 본 발명의 공중합체는 유기전계 발광소자의 발광재료, 정공수송재료, 전자수송재료 등으로서 우수한 재료이며, 이것을 단독으로 또는 다른 재료와 함께 본 발명의 유기전계 발광소자용 재료로 사용함으로써, 구동 전압이 낮고 발광 효율이 높은 전계발광소자를 형성할 수 있다.

발명의 실시의 형태

본 발명의 유기전계 발광소자용 재료는, 상기 일반식 [1]로 나타내는 유닛 및 아미노기를 갖는 유닛을 갖는 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하고, 또한 본 발명의 유기전계 발광소자는, 이 공중합체를 포함하는 유기전계 발광소자용 재료로서 소자의 층구성 재료로서 사용하는 것을 특징으로 하는 것이다.

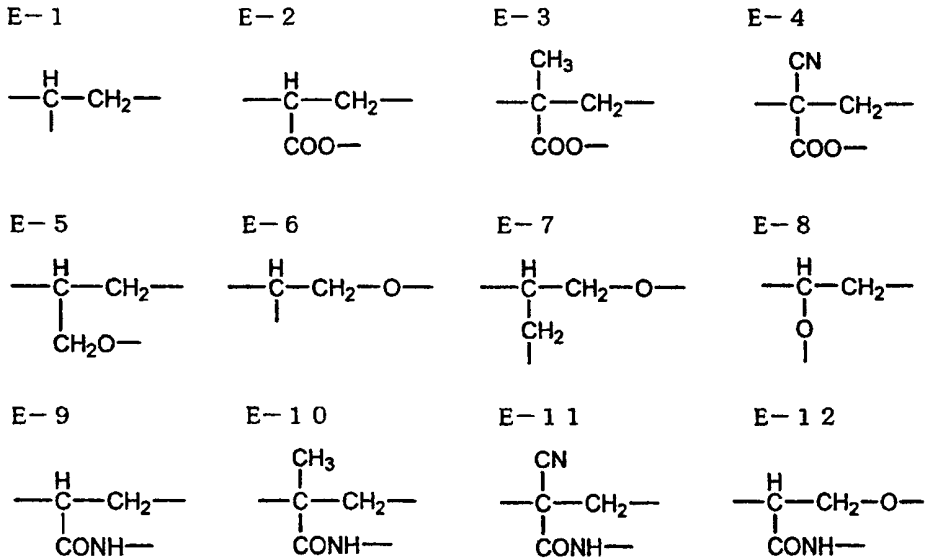
상기 공중합체를 구성하는 유닛인 일반식 [1]에서, 기 A는 기 B, 기 C를 측쇄에 갖는, 비공역 주쇄 골격을 형성할 수 있는 임의의 3가의 유기 잔기를 나타낸다. 기 A의 비공역 주쇄 골격을 형성할 수 있는 3가의 기로는, 예컨대 다음 일반식 [8]로 나타내는 기를 들 수 있다.

일반식 [8] :



(식 중 R³¹은 수소원자, 메틸기 또는 -CN을 나타내고, R³²는 직접 결합, -CH₂-, -CH₂O-, -O-, -COO- 또는 -CONH-을 나타내고, n은 0 또는 1을 나타낸다.)

일반식 [8]로 나타내는 3가의 유기 잔기의 예를 하기 E-1~E-12에 나타내지만, 이에 의해 기 A가 한정되는 것은 아니다.



일반식 [1]의 기 B는, 치환 또는 미치환의 아틸렌기 및 치환 또는 미치환의 헤테로아틸렌기로 이루어지는 군에서 선택된 2이상의 기가 공역적으로 결합되어 형성되어 이루어진 2가의 유기 잔기를 나타낸다. 기 B의 일부를 구성할 수 있는 상기 미치환 아틸렌기는, 바람직하게는 탄소수 6~60의 단환 또는 축합환의 아틸렌기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~40, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~30의 아틸렌기이다. 구체예로는, 페닐렌, 나프탈렌디일, 안트라센디일, 페난트롤렌디일, 피렌디일, 트리페닐렌디일, 벤조페난트롤렌디일, 페릴렌디일, 펜타페닐렌디일, 펜타센디일 등을 들 수 있고, 치환 아틸렌기로는, 이들 아틸렌기에 치환기를 갖는 것을 들 수 있다.

또한, 상기 미치환 헤테로아틸렌기는, 바람직하게는 탄소수 4~60의 단환 또는 축합환의 방향족 헤테로환기이고, 보다 바람직하게는 질소원자, 산소원자 또는 황원자의 적어도 하나를 함유하는 탄소수 4~60의 단환 또는 축합환의 방향족 헤테로환기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 4~30의 5원 또는 6원의 방향족 헤테로환기이다. 방향족 헤테로환기의 구체예로는 피롤디일, 푸란디일, 티에닐렌, 피리딘디일, 피리다진디일, 피리미딘디일, 피라진디일, 퀴놀린디일, 이소퀴놀린디일, 신놀린디일, 퀴나졸린디일, 퀴녹살린디일, 프탈라진디일, 프테리딘디일, 아크리딘디일, 페나진디일, 페난트롤렌디일 등을 들 수 있고, 치환 헤테로아틸렌기로는, 이들 헤테로아틸렌기에 치환기를 갖는 것을 들 수 있다.

상기 아틸렌기 및 헤테로아틸렌기의 치환기로는, 할로젠원자(예컨대 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 티오알콕시기, 시아노기, 아미노기, 모노 또는 디치환 아미노기, 수산기, 메르캅토기, 치환 또는 미치환의 아틸옥시기, 치환 또는 미치환의 아틸티오기, 치환 또는 미치환의 아틸기, 치환 또는 미치환의 헤테로아틸기를 들 수 있다. 또한 치환기는, 인접한 치환기끼리 치환 또는 미치환의 환을 형성해도 된다. 이와 같은 인접한 치환기끼리 형성되는 환으로는, 예컨대 5~7원환의 산소원자, 질소원자, 황원자 등이 포함되어어도 되는 지방족, 탄소환식 방향족, 복소환식 방향족, 복소환을 들 수 있다. 이들 환은 임의의 위치에 치환기를 더 가져도 된다.

상기 치환기 중, 치환 또는 미치환의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 이소옥틸기, 스테아릴기, 트리클로로메틸기, 트리플로로메틸기, 시클로프로필기, 시클로헥실기, 1,3-시클로헥사디에닐기, 2-시클로펜텐-1-일기, 2,4-시클로펜타디엔-1-인덴일기 등을 들 수 있다.

치환 또는 미치환의 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 스테아릴옥시기, 트리플로로메톡시기 등이 있다.

치환 또는 미치환의 티오알콕시기로는, 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 부틸티오기, sec-부틸티오기, tert-부틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기 등이 있다.

또한, 모노 또는 디치환 아미노기로는, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 디페닐아미노기, 비스(아세트옥시메틸)아미노기, 비스(아세트옥시에틸)아미노기, 비스(아세트옥시프로필)아미노기, 비스(아세트옥시부틸)아미노기, 디벤질아미노기 등을 들 수 있다.

치환 또는 미치환의 아릴옥시기로는, 페녹시기, p-tert-부틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기 등이 있다.

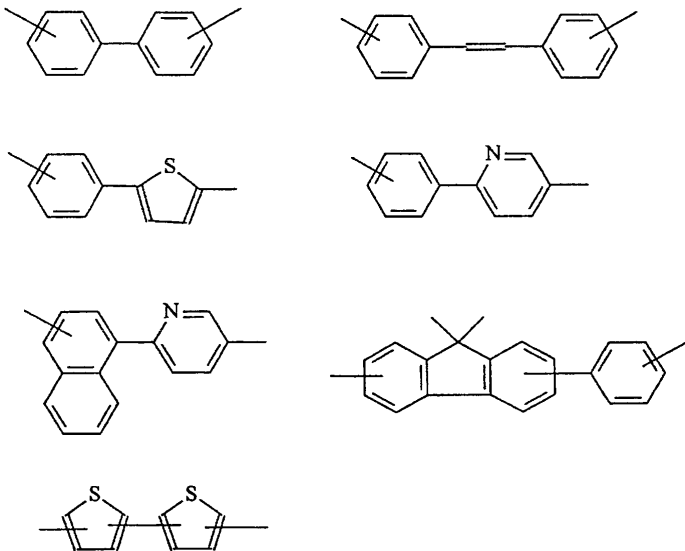
치환 또는 미치환의 아릴티오기로는, 페닐티오기, 3-플루오로페닐티오기 등이 있다.

치환 또는 미치환의 아릴기를 구체적으로 예시하면, 예컨대 페닐기, 비페닐레닐기, 트리페닐레닐기, 테트라페닐레닐기, 3-니트로페닐기, 4-메틸티오페닐기, 3,5-디시아노페닐기, o-, m- 및 p-톨릴기, 자일릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페날레닐기, 플루오레닐기, 안트릴기, 안트라퀴노닐기, 3-메틸안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 크리세닐기, 2-에틸-1-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 6-클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오발레닐기 등을 들 수 있다.

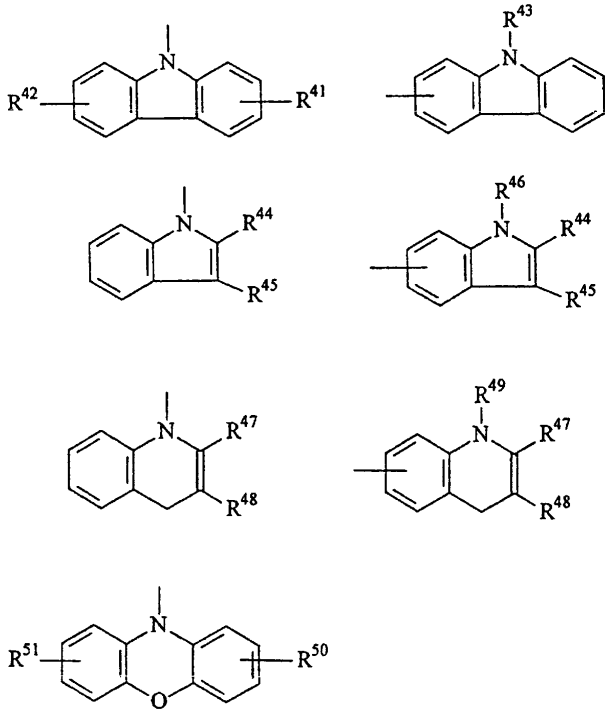
치환 또는 미치환의 헤테로아릴기를 구체적으로 예시하면, 예컨대 티오닐기, 푸릴기, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 피리딜기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 인돌릴기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 프탈라지닐기, 퀴놀살리닐기, 퀴나졸리닐기, 카르바졸릴기, 아크리디닐기, 페나지닐기, 푸루푸릴기, 이소티아졸릴기, 이속사졸릴기, 푸라자닐기, 페녹사지닐기, 벤조티아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 2-메틸피리딜기, 3-시아노피리딜기 등을 들 수 있다.

아릴렌기 및 헤테로아릴렌기의 바람직한 치환기는, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 알콕시기, 페닐기, 시아노기 등이다.

기 B는, 상기 치환 또는 미치환의 아릴렌기 및 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기로 이루어지는 군에서 선택된 2이상의 기가, 직접 또는 예컨대 에테닐렌기 등을 통해 공역적으로 연결되어 형성된 2가의 유기 잔기이면 어느 것이어도 된다. 즉, 본 발명의 일반식 [1]의 기 B는, 치환 또는 미치환의 아릴렌기 및 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기에서 선택된 2이상의 기가 직접 결합된 2가의 기, 또는 상기 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기가 필요에 따라 에테닐렌기 등을 통해 서로 결합한 2가의 기이다. 상기 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기가 치환기를 갖는 경우, 치환기끼리 일체로 되어 새로운 환을 형성하는 것이 있어도 된다. 이하에, 치환 또는 미치환의 아릴렌기 및 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기로 이루어지는 군에서 선택된 2종 이상의 기가, 직접 또는 필요에 따라 에테닐렌기를 통해 연결되어 형성된 2가의 유기 잔기의 기본 골격의 몇가지를 예시한다. 물론, 본 발명의 기 B는, 하기에 예시한 것 또는 하기 기본 골격이 치환기에 의해 치환된 기에 한정되는 것은 아니다. 또, 에테닐렌기로는 에테닐렌기, 1-메틸에테닐렌기, 1-에틸에테닐렌기 등을 들 수 있다.



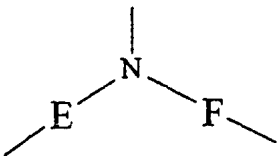
일반식 [1]의 기 C는, 상기 일반식 [2]로 나타내는 기이고, 바람직하게는 상기 일반식 [3]으로 나타내는 기이다. 일반식 [2] 및 일반식 [3]에서의, R¹~R⁷ 및 R¹¹~R¹⁹의 치환기로는, 상기 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기의 치환기와 동일한 기를 들 수 있다. 일반식 [2] 또는 일반식 [3]으로 나타내는 바람직한 기의 구체예를 이하에 나타내지만, 일반식 [2] 또는 일반식 [3]으로 나타내는 기가 하기에 예시한 것에 한정되는 것은 아니다.



상기 식 중 R⁴¹~R⁵¹은 수소원자 또는 치환기이고, 치환기는 R¹~R⁷ 및 R¹¹~R¹⁹와 동일한 기를 나타낸다. R⁴¹~R⁵¹의 치환기로는, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기, 디메틸아미노기 등의 치환 아미노기, 페닐기 등의 아릴기가 바람직하다.

한편, 본 발명의 공중합체를 구성하는 아미노기를 갖는 유닛에서는, 아미노기는 공중합체의 주쇄 또는 측쇄에 존재한다. 이 아미노기를 갖는 유닛은, 하기 일반식 [4]로 나타내는 구조를 유닛내에 갖는 것이 바람직하다.

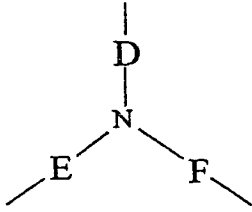
일반식 [4] :



(식 중 E 및 F는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 아릴렌기와 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기로 이루어지는 군에서 선택되어 이루어진 2가의 유기 잔기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴렌기와 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기와 치환 또는 미치환의 에테닐렌기로 이루어지는 군에서 선택된 2이상의 기가 결합하여 형성되어 이루어진 2가의 유기 잔기를 나타낸다. 단, 치환 또는 미치환의 에테닐렌기가 선택되는 경우에는, 그 에테닐렌기는 아릴렌기 및/또는 헤테로아릴렌기 사이의 기가 된다.)

또한, 보다 바람직하게는 하기 일반식 [5]로 나타내는 구조를 유닛내에 가지는 것이다.

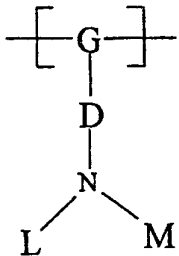
일반식 [5] :



(식 중 D, E, F는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 아릴렌기와 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기로 이루어지는 군에서 선택되어 이루어진 2개의 유기 잔기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴렌기와 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기와 치환 또는 미치환의 에테닐렌기로 이루어지는 군에서 선택된 2이상의 기가 결합하여 형성되어 이루어진 2개의 유기 잔기를 나타낸다. 단, 치환 또는 미치환의 에테닐렌기가 선택되는 경우는, 그 에테닐렌기는 아릴렌기 및/또는 헤테로아릴렌기 사이의 기가 된다.)

아미노기를 갖는 유닛은, 더욱 바람직하게는 하기 일반식 [6]으로 나타내는 유닛이다.

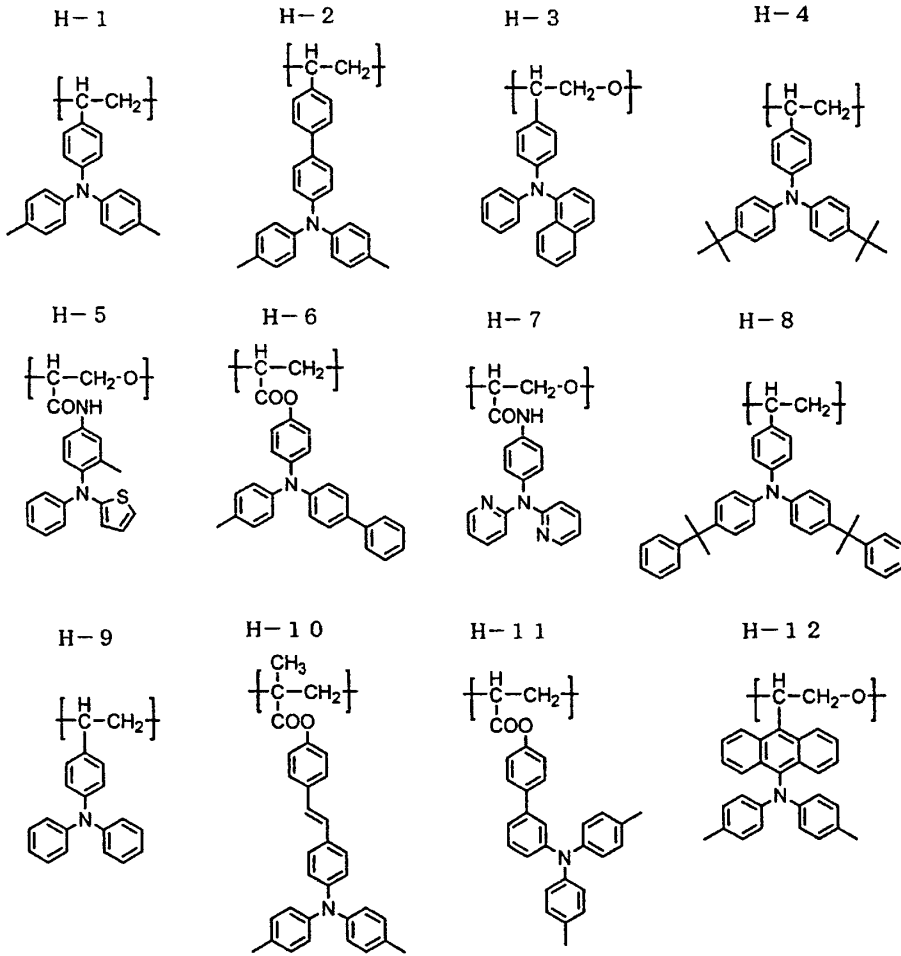
일반식 [6] :



(식 중 D는 상기에서 정의한 기를 나타내고, L 및 M은 치환 또는 미치환의 아릴기 또는 치환 또는 미치환의 헤테로아릴기로 이루어지는 군에서 선택되어 이루어진 1개의 유기 잔기를 나타내고, G는 비공역의 3개의 유기 잔기를 나타낸다.)

상기 일반식 [6]의 기(G)로는, 상술한 일반식 [1]의 기(A)와 동일한 것을 예시할 수 있다. 또한, 일반식 [4]~[6]에서의 기(D, E, F)에서의, 치환 또는 미치환의 아릴렌기, 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기로는, 일반식 [1]의 기(B)의 치환 또는 미치환의 아릴렌기, 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기와 동일한 기가 예시된다. 또한, 일반식 [6]의 기(L, M)에서의 치환 또는 미치환의 아릴기, 치환 또는 미치환의 헤테로아릴기로는, 일반식 [1]의 기(B)의 치환 또는 미치환의 아릴기, 치환 또는 미치환의 헤테로아릴기와 동일한 기를 들 수 있다. 또, 기(L 및 M)의 아릴기 또는 헤테로아릴기의 치환기로는, 치환 또는 미치환의 아릴기, 치환 또는 미치환의 헤테로아릴기, 이들 아릴 또는 헤테로아릴 치환알킬기 등이 선택되어도 된다. 또한, 일반식 [4]~[6]의 기(D, E, F)에서의 에테닐렌기로는, 에테닐렌기, 1-메틸에테닐렌기, 1-에틸에테닐렌기 등을 들 수 있다.

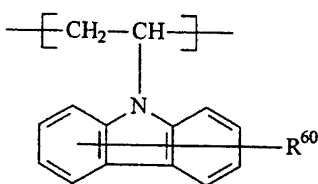
일반식 [6]으로 나타내는 유닛으로는, 이하의 표 1의 H-1 ~ H-12에 나타내는 것을 바람직한 것으로 들 수 있다. 그러나, 일반식 [6]으로 나타내는 유닛이 하기에 기재한 것에 한정되는 것은 아니다.



본 발명의 공중합체에서는, 일반식 [1]로 나타내는 유닛 및 아미노기를 갖는 유닛은 공중합체를 구성하는 유닛으로서 필수이며, 일반식 [1]의 유닛과 아미노기를 갖는 유닛의 공중합비는, 바람직하게는 몰비로 0.1:99.9~99.9:0.1, 바람직하게는 5:95~95:5이다. 이들 유닛을 갖는 공중합체는, 공중합 유닛으로서 상기 일반식 [7]로 나타내는 유닛, N-비닐카르바졸 또는 N-비닐카르바졸 유도체 유래의 유닛, 스티렌 또는 스티렌 유도체 유래의 유닛, (메타)아크릴산 또는 그 유도체 유래의 유닛, 말레산 또는 그 유도체 유래의 유닛 및/또는 유기산 비닐에스테르 유래의 유닛 등을 더 갖고 있어도 된다. 일반식 [7]의 유닛의 비율은, 통상 공중합체 중 90mol% 이하, 예컨대 5~70mol% 정도가 된다. 또한, N-비닐카르바졸 또는 N-비닐카르바졸 유도체 유래의 유닛은, 공중합체 중 90mol% 이하, 바람직하게는 70mol% 이하, 예컨대 5~60mol% 정도가 된다. 스티렌 또는 스티렌 유도체 유래의 유닛, (메타)아크릴산 또는 그 유도체 유래의 유닛, 말레산 또는 그 유도체 유래의 유닛 및 유기산 비닐에스테르 유래의 유닛의 공중합체 중에서의 공중합비는, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위내의 적절한 값이면 되지만, 통상 50mol% 이하, 예컨대 1~40mol% 정도가 된다.

N-비닐카르바졸 또는 그 유도체 유래의 유닛으로는, 예컨대 다음 일반식 [9]로 나타내는 유닛을 들 수 있다.

일반식 [9] :

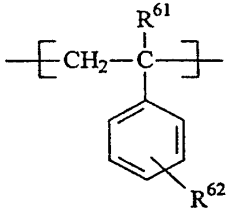


(식 중 R^{60} 은 1이상의 치환기를 나타내고, 치환기가 복수 존재하는 경우는 동일하거나 상이해도 되며, 수소원자, 치환 또는 미치환의, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.)

N-비닐카르바졸 또는 그 유도체로는, N-비닐카르바졸, N-비닐-3,6-디메틸카르바졸, N-비닐-3,6-디에틸카르바졸, N-비닐-3,6-디페닐카르바졸, N-비닐-3-메틸 카르바졸, N-비닐-3-에틸카르바졸, N-비닐-3-페닐카르바졸 등을 바람직한 것으로 들 수 있다.

스티렌 또는 그 유도체 유래의 유닛으로는, 예컨대 다음 일반식 [10]으로 나타내는 유닛을 들 수 있다.

일반식 [10] :

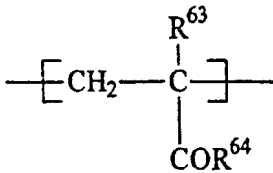


(식 중 R⁶¹은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁶²는 1이상의 치환기를 나타내고, 치환기가 복수 존재하는 경우는 동일하거나 상이해도 되고, 치환 또는 미치환의 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기를 나타낸다.)

스티렌 또는 그 유도체로는, 스티렌, α-메틸스티렌 및 스티렌의 알킬 치환체, 예컨대 메틸, 에틸, n-부틸, tert-부틸 치환체 등을 바람직한 것으로 들 수 있다.

(메타)아크릴산 또는 그 유도체 유래의 유닛으로는, 예컨대 다음 일반식 [11]로 나타내는 유닛을 들 수 있다.

일반식 [11] :

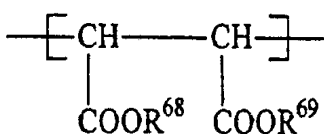


(식 중 R⁶³은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁶⁴는 -OR⁶⁵ 또는 -NR⁶⁶R⁶⁷을 나타내고, R⁶⁵, R⁶⁶ 및 R⁶⁷은 수소원자, 치환 또는 미치환의, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R⁶⁶ 및 R⁶⁷은 동일하거나 상이해도 된다.)

(메타)아크릴산 또는 그 유도체로는, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산메틸에스테르, 아크릴산에틸에스테르, 아크릴산부틸에스테르, 메타크릴산메틸에스테르, 메타크릴산에틸에스테르, 메타크릴산부틸에스테르, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드의 N-알킬 또는 아릴 치환체 또는 N,N-알킬 또는 아릴 치환체 등을 바람직한 것으로 들 수 있다.

말레산 또는 그 유도체 유래의 유닛으로는, 예컨대 다음 일반식 [12]로 나타내는 유닛을 들 수 있다.

일반식 [12] :

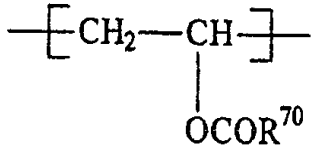


(식 중 R⁶⁸ 및 R⁶⁹는 동일하거나 상이해도 되고, 수소원자, 치환 또는 미치환의, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.)

말레산 또는 그 유도체로는, 예컨대 말레산, 말레산모노메틸에스테르, 말레산디메틸에스테르, 말레산디에틸에스테르, 말레산디페닐에스테르 등을 바람직한 것으로 들 수 있다.

유기산 비닐에스테르 유래의 유닛으로는, 예컨대 다음 일반식 [13]으로 나타내는 유닛을 들 수 있다.

일반식 [13] :



(식 중 R⁷⁰은 치환 또는 미치환의, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.)

유기산 비닐에스테르로는, 예컨대 아세트산비닐을 바람직한 것으로 들 수 있다.

또, 상기 일반식 [9]~[12]의 R⁶², R⁶⁴~R⁷⁰의 치환 또는 미치환의, 알킬기 또는 아릴기의 치환기로는, 일반식 [1]의 기(B)에서 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기의 치환기로서 기재된 기와 동일한 기를 들 수 있다.

일반식 [7]에서, 기(J)는 기(K) 및 옥사졸릴기를 측쇄에 갖는, 비공역 주쇄 골격을 형성할 수 있는 임의의 3가의 유기 잔기를 나타내지만, 기(J)의 3가의 유기 잔기의 예로는, 상기 일반식 [1]의 기(A), 일반식 [6]의 기(G)와 동일한 기를 들 수 있다. 또한, 일반식 [1]의 기(A), 일반식 [6]의 기(G) 및 일반식 [7]의 기(J)는 동일하거나 상이한 것이어도 된다. 일반식 [7]의 기(K)는, 직접 결합, 치환 또는 미치환의 아릴렌기, 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기, 또는 이들의 기 및 에테닐렌기가 조합되어 이루어진 2가의 유기 잔기를 나타낸다. 기(K)를 구성하는 치환 또는 미치환의 아릴렌기, 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기로는, 일반식 [1]의 기(B)의 치환 또는 미치환의 아릴렌기, 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기와 동일한 것을 들 수 있다. 또한 에테닐렌기 관해서도, 일반식 [4]~[6]에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 또한, 일반식 [7]의 R²¹의 치환기로는, 일반식 [1]의 치환 또는 미치환의 아릴렌기, 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기의 치환기에서 설명한 기와 동일한 기를 들 수 있다.

본 발명의 유기전계 발광소자용 재료에서 사용되는 상기 각 공중합체는, 해당하는 유닛에 상당하는 모노머의 중합에 의해 얻어진다. 공중합체를 형성할 때의 비공역 주쇄 골격 모노머의 중합양식은, 적절한 방법, 예컨대 라디칼 중합, 양이온 중합, 음이온 중합 등의 비닐중합, 축(縮)중합, 개환(開環)중합, 여러 중합반응에 의한 공중합체 형성을 행할 수 있고, 중합방법은 특별히 한정되지 않지만, 본 발명에서는 특히 비닐중합에 의한 공중합체 형성이 바람직하다.

비닐중합에 의해, 공중합체가 통상의 라디칼 중합법에 의해 형성되는 경우, 중합 촉매로는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 등의 아조 화합물, 과산화벤조일(BPO) 등의 과산화물, 테트라에틸티우람디설피드 등의 디티오카르바메이트 유도체 등의 공지의 라디칼 중합개시제가 사용된다. 또한, 리빙 라디칼 중합법에 의한 경우에는, 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘-N-옥사이드(TEMPO) 등의 N-옥시라디칼과, 상기 라디칼 중합개시제를 조합한 촉매계에 의한 리빙 라디칼 중합법, 원자이동(atom transfer) 중합 등에 의한 리빙 라디칼 중합법을 이용할 수도 있다. 라디칼 중합 촉매의 사용 비율은, 모노머 1mol에 대하여 1~0.00001mol이다. 라디칼 중합법에서의 중합 용매로는, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산, 시클로헥산 등의 탄화수소계 용매, γ-부티로락톤, 락트산 에틸 등의 에스테르계 용매, 시클로헥실벤조페논, 시클로헥사논, 2-에틸펜타논, 에틸이소아밀케톤 등의 케톤계 용매, 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르나 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 지방족 에테르류 등의 에테르계 용매를 사용할 수 있다. 반응온도는, 예컨대 0~200℃이고, 반응시간은 예컨대 0.5~72시간이다.

통상의 음이온 중합법에 의한 경우에는, 중합 촉매로서 나프틸나트륨 등의 알칼리 금속, 메틸리튬, 에틸리튬, 부틸리튬 등의 알킬리튬, 페닐리튬 등의 아릴리튬, 디에틸아연 등의 알킬아연, 리튬알킬마그네슘, 리튬알킬바륨 등의 아트 착체(ate complex) 등의 알칼리금속, 알칼리토륨금속 등의 금속에 의한 유기금속 화합물 등이 사용된다. 또한, 리빙 음이온 중합법

에 의한 경우에는, 촉매로서 부틸리튬 등을 사용하여 중합을 행하면 된다. 음이온 중합 촉매의 사용 비율은, 통상 모노머 1mol에 대하여 0.1~0.00001mol이다. 또한 중합 용매로는, 벤젠, 톨루엔, 헥산, 헵탄, 시클로헥산 등의 탄화수소, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르 화합물 등을 사용할 수 있다. 반응온도는 예컨대 -50~100℃이고, 그 반응시간은 예컨대 5분~24시간이다.

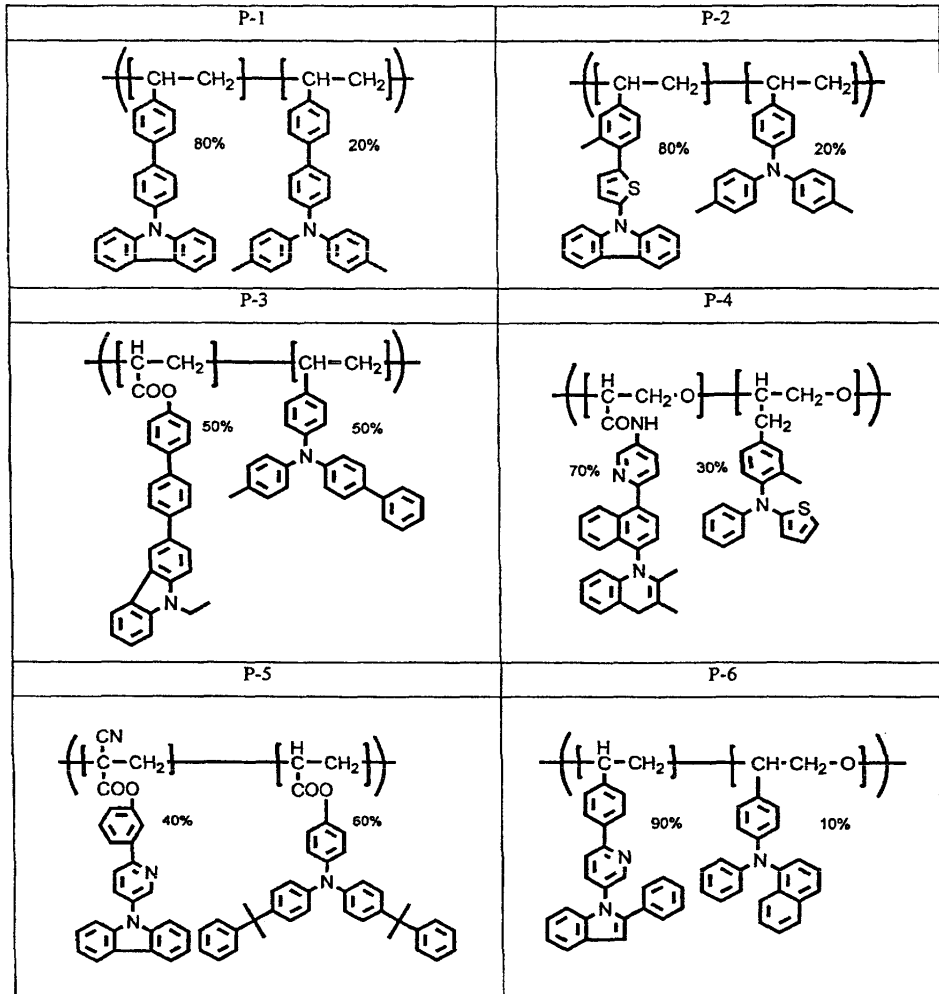
통상의 양이온 중합법에 의한 경우에는, 중합 촉매로서 트리플루오로보레이트, 사염화주석 등의 루이스산, 황산, 염산 등의 무기산, 양이온 교환수지 등을 사용하면 된다. 또한, 리빙 양이온 중합법에 의한 경우에는, 촉매로서 HI, HI-ZnI₂ 등을 사용하면 된다. 양이온 중합 촉매의 사용 비율은, 모노머 1mol에 대하여 0.01~0.00001mol이다. 이와 같은 양이온 중합법에서, 중합 용매로는 메틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등으로 대표되는 할로젠화 탄화수소류, 디부틸에테르, 디페닐에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르류, 아세토니트릴, 니트로벤젠 등의 고극성 용매 등을 사용할 수 있다. 또한, 반응온도는 예컨대 -150~150℃이고, 그 반응시간은 예컨대 0.01~12시간이다.

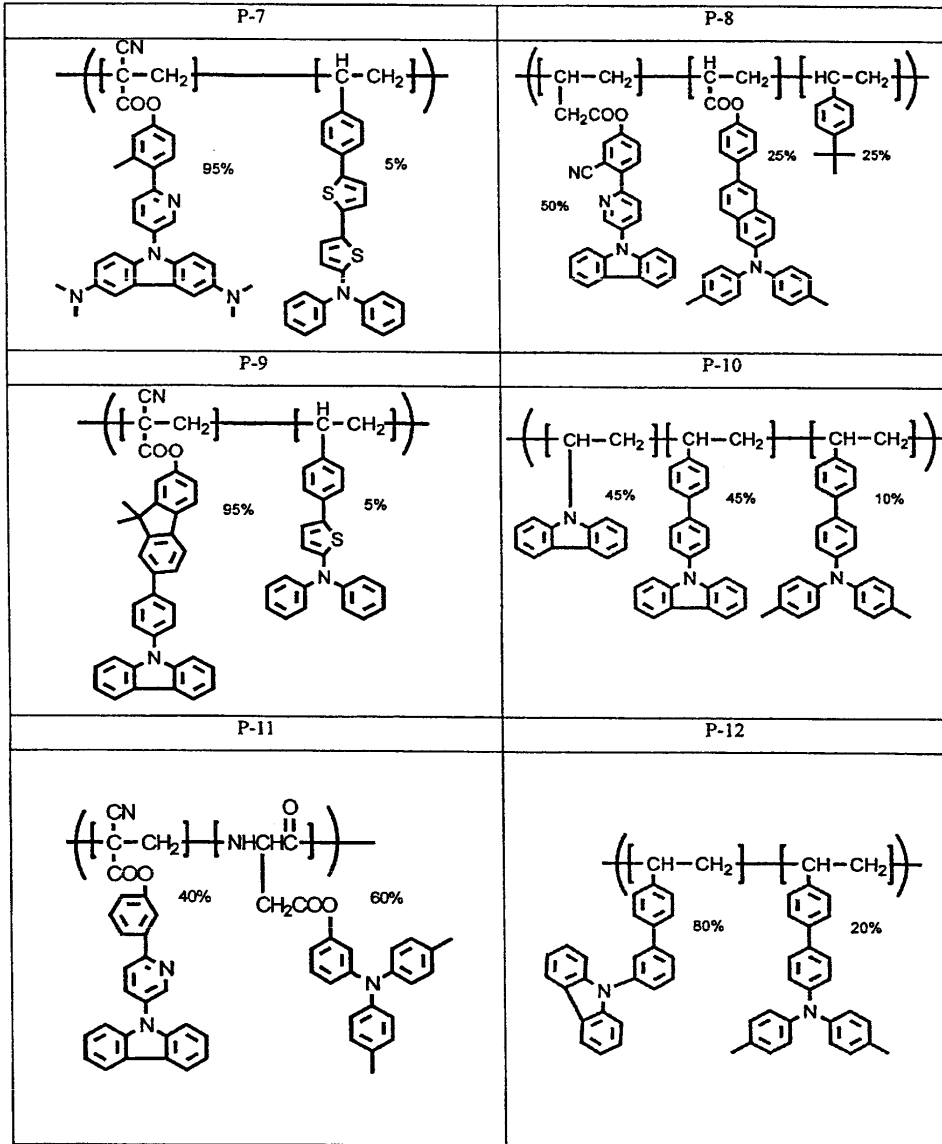
또한, 일반식 [1]의 기(B, C)로 이루어지는 1가의 유기 잔기, 아미노기를 갖는 유닛의 아미노기가 측쇄에 있는 경우의 아미노기를 포함하는 유기 잔기, 일반식 [7]의 기(K) 및 옥사디아졸기로 이루어지는 1가의 유기 잔기 등은, 비공역 주쇄 골격 모노머의 단계에서 도입되어 있지 않아도, 비공역 주쇄 골격이 형성된 후 도입·변성되어도 된다.

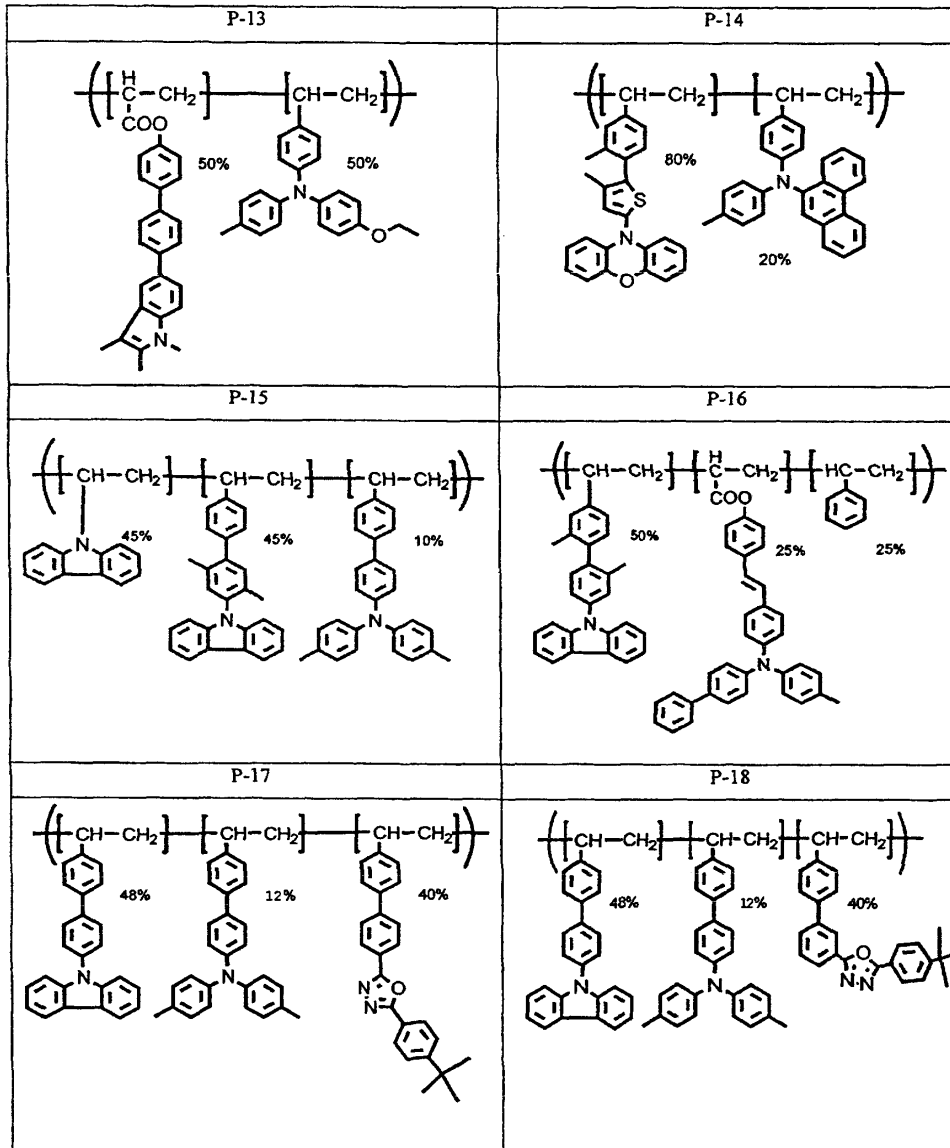
또한, 본 발명의 일반식 [1]로 나타내는 유닛과 아미노기를 갖는 유닛의 공중합체는 랜덤, 블록 또는 그라프트 공중합체이어도 되고, 그들의 중간적인 구조를 갖는 고분자, 예컨대 블록성을 갖는 랜덤 공중합체이어도 된다. 또는 이들 유닛과 함께, 공중합 유닛으로서 공중합체 중에 도입되어 있어도 되는, 일반식 [7]로 나타내는 유닛, N-비닐카르바졸 또는 그 유도체, 스티렌 및 그 유도체, 아크릴산 및 그 유도체, 말레산 및 그 유도체, 유기산 비닐에스테르 등에 유래하는 유닛을 포함하는 공중합체도, 랜덤, 블록 또는 그라프트 공중합체이어도 되고, 그들의 중간적인 구조를 갖는 고분자, 예컨대 블록성을 갖는 랜덤 공중합체이어도 된다.

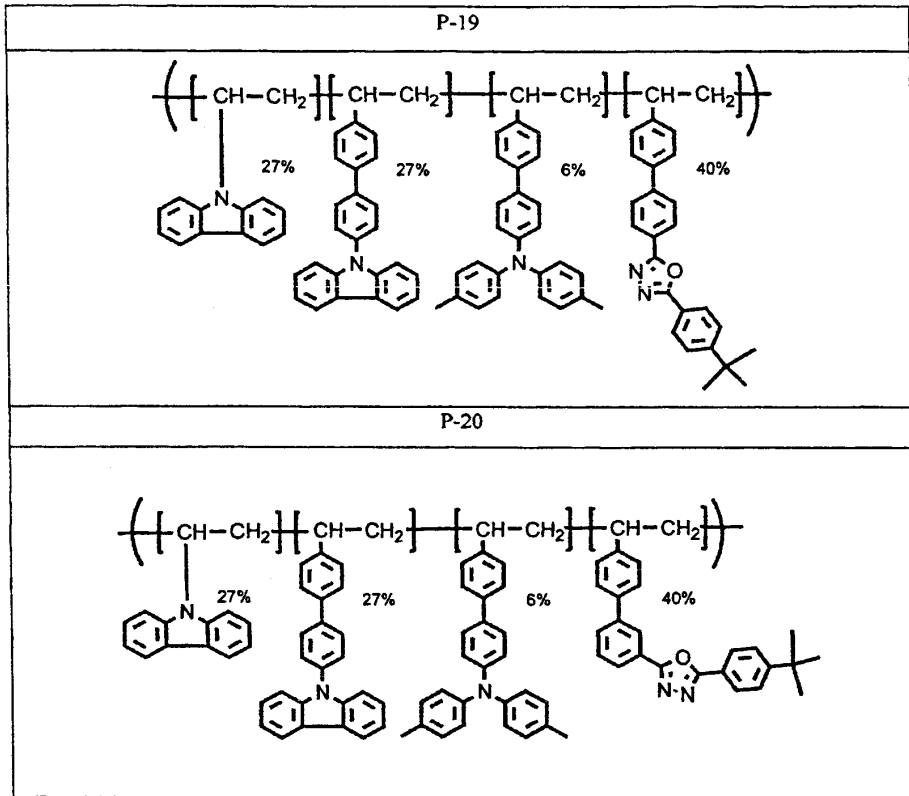
본 발명의 유기전계 발광소자용 재료로서 사용되는 공중합체는, 재료의 내열성, 박막상태의 안정성을 고려하면, 겔투과 크로마토그래피(GPC) 측정법에 의한 폴리스티렌 환산 중량평균분자량으로 1,000~1,000,000, 특히 3,000~500,000인 것이 바람직하다. 그러나, 이에 의해, 본 발명의 유기전계 발광소자용 재료로서 사용되는 공중합체의 중량평균분자량이 상기에 예시한 것에 한정되는 것은 아니다.

공중합체를 구성하는 유닛 및 이들 유닛에 의한 공중합체의 구조예를, 표 1에 구체적으로 나타내지만, 본 발명의 유기전계 발광소자용 재료에 사용되는 공중합체가, 이하의 구체예에 의해 한정되는 것은 아니다. 표 1은, 각 유닛 모노머의 구조를 나타낼 뿐, 그 중합형태를 나타낸 것은 아니다. 또한, 표 중의 %는 중량%를 나타낸다.









본 발명의 일반식 [1]의 유닛 및 아미노기를 갖는 유닛으로 이루어지는 공중합체는, 발광성, 정공수송성이 우수하다. 또한 이 공중합체에, 공중합 유닛으로서 N-비닐카르바졸 또는 그 유도체, 스티렌 및 그 유도체, 아크릴산 및 그 유도체, 말레산 및 그 유도체, 유기산 비닐에스테르 등에 유래하는 유닛을 더 포함하는 공중합체도 동일한 특성을 갖는다. 따라서, 이들 공중합체는, 유기전계 발광소자의 정공수송성 발광재료로서 유효하게 사용할 수 있다. 물론 유기전계 발광소자의 정공수송 재료로서도 유효하게 사용할 수 있다. 또, 공중합 유닛으로서 사용되는 스티렌 및 그 유도체, 아크릴산 및 그 유도체, 말레산 및 그 유도체, 유기산 비닐에스테르 등에 유래하는 유닛은, 공중합체의 물성의 개선, 예컨대 제막(製膜)성 등을 개선하기 위해, N-비닐카르바졸 또는 그 유도체는, 이와 더불어 정공수송성의 조정, 향상 등도 목적으로 하여 공중합체 중에 더 도입되는 것이다. 또한, 공중합 유닛으로서, 일반식 [7]의 유닛을 포함하는 공중합체는 전자수송성도 부여된다. 따라서, 일반식 [7]의 유닛을 포함하는 공중합체는, 유기전계 발광소자의 발광재료, 정공수송재료, 전자수송재료의 어느 것으로서도 사용할 수 있다.

본 발명의 공중합체는, 단독으로 유기전계 발광소자용 재료로서 사용할 수 있고, 다른 유기재료나 무기재료와 병용하여 유기전계 발광소자용 재료로서 사용할 수도 있다. 본 발명의 공중합체와 병용하는 유기재료는 저분자 유기재료이어도, 고분자 유기재료이어도 된다. 또한, 다른 고분자 유기재료와 적층 도포하여 사용하는 것도 가능하다. 또한, 저분자 화합물과 혼합하거나 적층하여 사용하는 것도 가능하다. 이 경우, 저분자 화합물은 폴리머 바인더와 혼합하여 도포하여도, 진공 증착, 스퍼터링 등의 방법으로 적층해도 된다.

이하, 본 발명의 유기전계 발광소자용 재료 및 이것을 사용한 본 발명의 유기전계 발광소자에 관해 구체적으로 설명하지만, 이에 의해 본 발명의 유기전계 발광소자용 재료 및 유기전계 발광소자가 한정되는 것은 아니다.

유기전계 발광소자는, 양극과 음극 사이에 일층 또는 다층의 유기 박막을 형성한 소자이다. 일층형의 경우, 양극과 음극 사이에 발광층이 형성된다. 발광층은, 발광재료를 함유하고, 그에 더하여 양극으로부터 주입한 정공, 또는 음극으로부터 주입한 전자를 발광재료까지 수송시키기 위해 정공수송재료 또는 전자수송재료를 함유해도 된다. 다층형으로는, [양극/정공주입대역/발광층/음극], [양극/발광층/전자주입대역/음극], [양극/정공주입대역/발광층/전자주입대역/음극]의 다층 구성으로 적절한 유기전계 발광소자가 있다. 또한, 발광소자의 내압성, 층간의 밀착성 등을 개선하기 위해, 이들 층간에 보조적인 층을 형성하는 것도 알려져 있다. 본 발명의 유기전계 발광소자는, 이러한 종래 알려진 어떠한 층구성을 갖는 것이어도 된다. 그리고, 이들 각 층을 갖는 유기전계 발광소자는, 통상 다음과 같이 형성된다. 즉, 먼저 투명기판 위에 양극층이 형성되고, 이 양극층 위에 필요에 따라 정공주입대역이 형성되고, 이 정공대역 위에는 발광층이 형성된다. 또한, 이 발광층 위

에는, 필요에 따라 전자주입대역이 형성되고, 음극층이 더 형성된다. 그리고, 양극층 및 음극층은 직류 전원에 접속된다. 또, 상기 예에서는 기관 위에 먼저 양극층을 형성하기 때문에 층을 형성했지만, 먼저 음극층을 기관 위에 형성하도록 해도 된다. 또한, 정공주입대역, 발광층, 전자주입대역은, 각각 2층 이상의 층구성에 의해 형성되어도 된다. 그 때에는, 정공주입대역의 경우, 전극으로부터 정공을 주입하는 층을 정공주입층, 정공주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층을 정공수송층이라 부른다. 마찬가지로, 전자주입대역의 경우, 전극으로부터 전자를 주입하는 층을 전자주입층, 전자주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층을 전자수송층이라 부른다. 이들 각 층은, 재료의 에너지 준위, 내열성, 유기층 또는 금속 전극과의 밀착성 등의 각 요인에 의해 선택되어 사용된다.

투명기관으로는, 유리기관, 투명수지기관, 석영유리기관 등을 사용할 수 있다. 유기전계 발광소자의 양극에 사용되는 도전성 물질로는, 4eV보다 큰 일함수를 갖는 것이 적합하고, 탄소, 알루미늄, 바나듐, 철, 코발트, 니켈, 텅스텐, 은, 금, 백금, 팔라듐 등 및 그들의 합금, ITO 기관, NESA 기관에서 사용되는 산화주석, 산화인듐 등의 산화금속, 또한 폴리티오펜이나 폴리피롤 등의 유기 도전성 수지를 들 수 있다. 또한, 음극에 사용되는 도전성 물질로는, 4.0eV보다 작은 일함수를 갖는 것이 적합하고, 마그네슘, 바륨, 칼슘, 세슘, 알루미늄, 주석, 납, 티타늄, 이트륨, 리튬, 루테튬, 망간 등 및 그들의 합금이 사용되지만, 양극 및 음극에 사용되는 도전성 물질이 이들에 한정되는 것은 아니다. 양극 및 음극은 필요에 따라 2층 이상의 층구성에 의해 형성되어 있어도 된다.

본 발명의 유기전계 발광소자용 재료를 구성하는 공중합체는, 상기와 같이 발광성, 정공수송성이 우수하다. 또한, 일반식 [7]의 유닛을 갖는 경우, 전자수송성도 우수하다. 이 때문에, 발광재료, 정공수송재료, 전자수송재료로서 사용할 수 있고, 발광층, 정공주입대역, 전자주입대역을 구성하는 재료로서 사용할 수 있지만, 특히 발광층의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명의 공중합체는, 단독으로 사용되어도, 동일층 중에서 다른 발광재료, 정공 또는 전자수송성 화합물과 혼합하여 사용해도 관계없다. 이러한 발광재료로는 일중항(一重項) 여기자(勵起子)로부터 발광하는 것, 삼중항 여기자로부터 발광하는 것 및 그 양자로부터 발광하는 것이 있고, 본 발명의 유기전계 발광소자용 재료에서는 그들의 어느 발광재료도 사용가능하다. 본 발명의 공중합체와 함께 발광층에 사용할 수 있는 발광재료 또는 도펀트 재료로는, 폴리알킬플루오렌 유도체 및 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티오펜 유도체, 기타 발광성 고분자를 들 수 있다. 또한, 그 밖에, 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 코로넨, 크리센, 플루오레세인, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 알다진, 비스벤족사졸린, 비스스티릴, 피라진, 시클로펜타디엔, 퀴놀린 금속 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 이민, 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸, 피란, 티오피란, 폴리메틴, 메로시아닌, 이미다졸킬레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 루브렌 및 색소 레이저용이나 증감용의 형광색소 등이 있지만, 발광재료가 이들에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 공중합체와 함께 발광층에 사용할 수 있는 발광재료 또는 도펀트 재료로는, 특히 삼중항 여기자로부터의 발광이 가능한 발광재료가 바람직하다. 삼중항 여기자로부터의 발광이 가능한 발광재료로는, 삼중항 발광성의 금속 착체가 있고, 이리듐 착체 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium(III) with 2-Phenylpyridine) 등이 알려져 있다. $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 을 사용한 녹색 발광소자는, 8%의 외부 양자수율을 달성하고 있어, 종래 유기전계 발광소자의 한계라 여겨졌던 외부 양자수율 5%를 능가하였다 (Applied Physics Letters 75, 4(1999)). 그 외에, Ir 착체 화합물, 금속 배위 폴리피린 화합물이 본 발명의 공중합체와 함께 사용가능하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

발광층에는, 필요에 따라 또한 정공수송재료나 전자수송재료를 사용할 수도 있다. 유기전계 발광소자는, 다층 구조로 함으로써 켄칭(quenching)에 의한 휘도나 수명의 저하를 방지할 수 있다. 필요에 따라, 발광재료, 도펀트 재료, 정공수송재료나 전자수송재료를 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 도펀트 재료에 의해 발광 휘도나 발광 효율의 향상, 적색이나 청색의 발광을 얻을 수도 있다.

발광층에서, 본 발명의 공중합체와 함께 사용되는, 또는 정공수송층을 형성할 때 사용되는 정공수송재료는, 정공을 수송하는 능력을 가지며, 양극으로부터의 정공주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공주입효과를 가지며, 발광층에서 생성한 여기자의 전자주입대역 또는 전자수송재료로의 이동을 방지하고, 또한 박막형성능력이 우수한 화합물이라면 어느 것이어도 된다. 구체적으로는, PEDOT(상품명: 바이엘사 제조 폴리(3,4-에틸렌디옥시)-2,5-티오펜과 폴리스티렌 술폰산과의 착체), 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 폴리피린 유도체, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 이미다졸티온, 피라졸린, 피라졸론, 테트라히드로이미다졸, 히드라존, 아실히드라존, 폴리아릴알칸, 스티벤, 부타디엔, 벤지딘형 트리페닐아민, 스티릴아민형 트리페닐아민, 디아민형 트리페닐아민 등과, 그들의 유도체 및 폴리비닐카르바졸, 폴리실란, 도전성 고분자 등의 고분자 재료 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명의 유기전계 발광소자에서 사용되는 정공수송재료가 이들에 한정되는 것은 아니다.

또한, 발광층에서, 본 발명의 공중합체와 함께 사용되는, 또는 전자수송층을 형성할 때 사용되는 전자수송재료는, 전자를 수송하는 능력을 가지며, 음극부터의 정공주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 전자주입효과를 가지며, 발광층에서 생성한 여기자의 정공주입대역으로의 이동을 방지하고, 또한 박막형성능력이 우수한 화합물이라면 어느 것이어도 된다. 구체적으로는, 예컨대, 플루오레논, 안트라퀴노디메탄, 디페노퀴논, 티오피란디옥시드, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카르복실산, 플루오레닐리덴메탄, 안트라퀴노디메탄, 안트론 등과 그들의 유도체 등을 들 수 있지만, 본 발명의 유기전계 발광소자에서 사용되는 전자수송재료가 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 정공수송재료에 전자수용물질, 전자수송재료에 전자 공여(供與)성 물질을 첨가함으로써 증감시킬 수도 있다.

본 발명의 공중합체는, 유리 전이점이나 용점이 높기 때문에, 전계 발광에서의 유기층 중, 유기층간 또는, 유기층과 금속 전극간에 발생하는 주열(joule)열에 대한 내성(내열성)이 향상되므로, 유기전계 발광소자 재료로 사용한 경우 높은 발광 휘도를 나타내며, 장시간 발광시킬 때에도 유리하다.

본 발명의 유기전계 발광소자용 재료의 막형성 방법으로는, 특별히 한정되지 않고, 예컨대 분말 상태에서부터의 진공 증착법, 용매에 용해한 후 도포하는 방법(예컨대 잉크젯법, 스프레이법, 인쇄법, 스핀코팅법, 캐스팅법, 디핑법, 바코트법, 롤코트법 등)등을 이용할 수 있다. 그러나, 소자 제조공정의 간략화, 가공성, 대면적화의 관점에서 도포방식이 바람직하다. 도포방식으로 막을 형성하는 경우에 사용하는 용매로는, 디클로로에탄, 디클로로메탄, 클로로포름 등의 유기 할로젠계 용매, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르계 용매, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매, 또는 이들의 혼합 용매이어도 된다. 고분자의 구조, 분자량에 따라서도 다르지만, 통상 용매의 0.01~10중량%, 바람직하게는 0.1~5중량% 용해한 용액을 사용하여 막을 형성한다. 또, 정공주입대역, 발광층, 전자주입대역의 각 막두께에 특별히 제한은 없지만, 통상 각각 1~1000nm의 범위에서 선택된다.

본 발명의 유기전계 발광소자용 재료를 사용한 유기전계 발광소자는, 벽걸이 TV 등의 플랫패널 디스플레이나, 평면 발광체로서 복사기나 프린터 등의 광원, 액정 디스플레이나 계기류(計器類) 등의 광원, 표시관, 표시등(標識燈) 등으로의 응용이 고려되며, 그 공업적 가치는 매우 크다.

도면의 간단한 설명

- 도 1은 화합물 1의 적외선 흡수 스펙트럼도
- 도 2는 화합물 1의 ¹H-NMR 스펙트럼도
- 도 3은 화합물 2의 적외선 흡수 스펙트럼도
- 도 4는 화합물 2의 ¹H-NMR 스펙트럼도
- 도 5는 화합물 3의 적외선 흡수 스펙트럼도
- 도 6은 화합물 3의 ¹H-NMR 스펙트럼도
- 도 7은 공중합체 P-1의 적외선 흡수 스펙트럼도
- 도 8은 공중합체 P-10의 적외선 흡수 스펙트럼도
- 도 9는 화합물 5의 적외선 흡수 스펙트럼도
- 도 10은 화합물 5의 ¹H-NMR 스펙트럼도
- 도 11은 공중합체 P-12의 적외선 흡수 스펙트럼도
- 도 12는 공중합체 P-15의 적외선 흡수 스펙트럼도

도 13은 화합물 7의 적외선 흡수 스펙트럼도

도 14는 화합물 7의 ¹H-NMR 스펙트럼도

도 15는 공중합체 P-17의 적외선 흡수 스펙트럼도

도 16은 화합물 8의 적외선 흡수 스펙트럼도

도 17은 화합물 8의 ¹H-NMR 스펙트럼도

도 18은 공중합체 P-20의 적외선 흡수 스펙트럼도

실시예

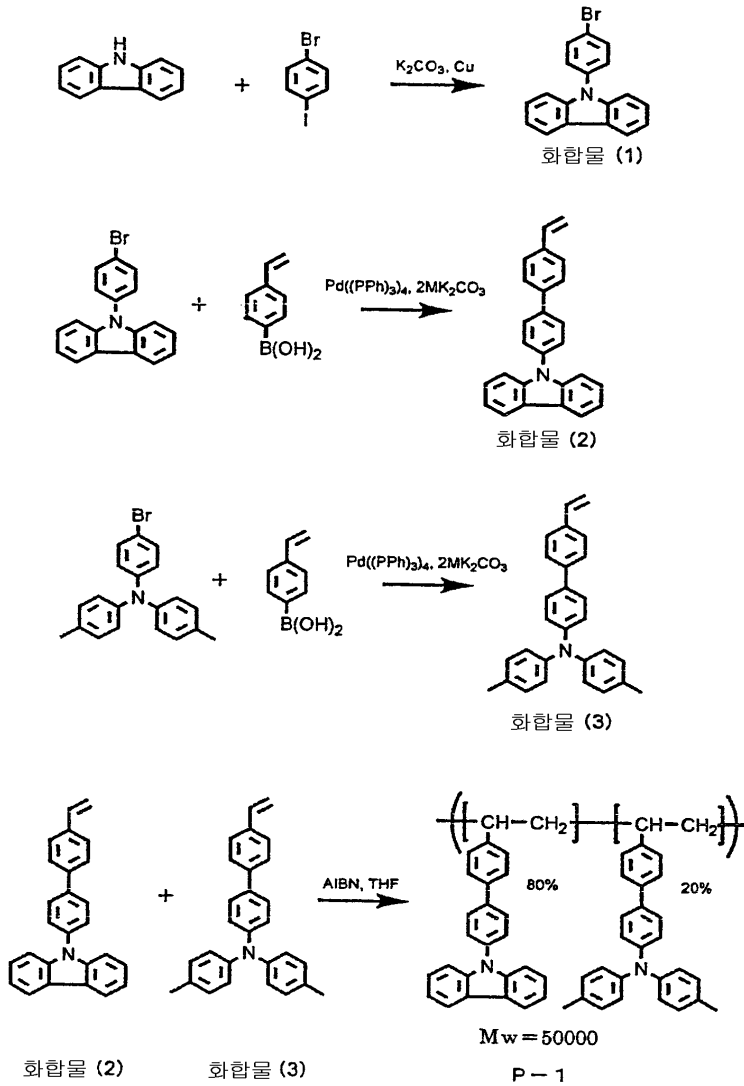
발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하, 본 발명의 유기전계 발광소자용 재료 및 그것을 사용한 유기전계 발광소자를, 제조예, 실시예 등에 근거하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이에 의해 한정되는 것이 아니다.

이하의 제조예, 실시예, 비교예의 설명 중, 부(部)는 중량부, %는 중량%를 나타낸다. 또한, 이하의 제조예에서는, 적외선 흡수 스펙트럼(IR)은, Perkin-Elmer사 제조 Spectrum One Ver.A 푸리에 변환 적외선 분광 분석 장치를 사용하여 측정하였다. 또한, NMR 스펙트럼은, 일본 전자사 제조 GSX270 FT-NMR분석장치를 사용하여 측정하였다. 또한, GPC 분석은 도소사 제조 GPC-8020(칼럼 : TSKgel Multipore-H)를 사용하여 측정하였다.

제조예 1 : 공중합체 P-1의 합성방법

공중합체 P-1의 합성을, 이하의 반응 경로에 따라서 실시하였다.



<화합물 (1)의 합성>

건조질소 기류하에 p-브로모요오드벤젠 15.4g(54.4mmol), 카르바졸 10.0g(59.8mmol), Cu 분말 0.3g, K_2CO_3 7.9g (57.0mmol)과, 용매로서 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)을 100ml 첨가하여 190°C에서 18시간 교반하였다. 반응액을 물 700ml에 붓고 석출물을 여과한 후 70°C에서 건조시켜 크루(crude)드 생성물을 얻었다. 이 크루드 생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 단리 정제하여 화합물 (1)을 얻었다. 수율 55%.

이 화합물 (1)의 구조 결정은 원소분석, 질량분석, 적외선 흡수 스펙트럼, NMR 스펙트럼 등에 의해 행하였다. 화합물 (1)의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 1에, 1H -NMR 스펙트럼을 도 2에 나타낸다.

<화합물 2의 합성>

사구 플라스크에 냉각관을 붙여, 화합물 (1) 2.5g(7.8mmol), 4-비닐페닐보로닉에시드 1.72g(11.6mmol)에, 테트라히드로푸란(THF) 30ml를 첨가하여 교반하였다. 여기에 2M K_2CO_3 aq 30ml를 첨가하였다. 테트라키스 트리페닐포스핀 팔라듐(O)(Pd(PPh₃)) 200mg(174μmol) 및 THF 10ml를 첨가하여 80°C에서 24시간 환류하였다. 칼럼 크로마토그래피 및 메탄올 재침전에 의해 정제하여 화합물 (2)를 얻었다. 수율은 62% 였다.

이 화합물 (2)의 구조 결정은, 원소분석, 질량분석, 적외선 흡수 스펙트럼, NMR 스펙트럼 등에 의해 행하였다. 화합물 (2)의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 3에, 1H -NMR 스펙트럼을 도 4에 나타낸다.

<화합물3의 합성>

사구 플라스크에 냉각관을 붙이고, 4-브로모-N,N-디티릴아민 6.79g(19.27mmol), 4-비닐페닐보로닉애시드 3.0g (20.27mmol)에 THF 50ml를 첨가하여 교반하였다. 여기에 2M K₂CO₃aq 50ml를 첨가하였다. 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (O)(Pd(PPh₃)) 351mg(304μmol) 및 THF 10ml를 첨가하여 80℃에서 24시간 환류하였다. 칼럼 크로마토그래피 및 메탄올 재침전에 의해 정제하여 화합물 (3)을 얻었다. 수율은 65% 였다.

이 화합물 (3)의 구조 결정은, 원소분석, 질량분석, 적외선 흡수 스펙트럼, NMR 스펙트럼 등에 의해 행했다. 화합물 (3)의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 5에, ¹H-NMR 스펙트럼을 도 6에 나타낸다.

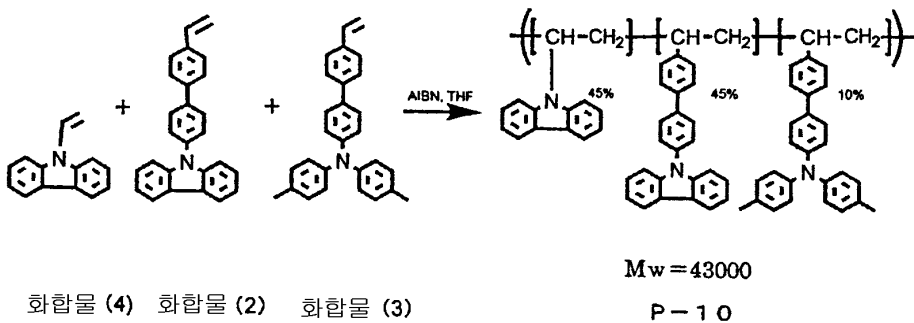
<공중합체 P-1의 합성>

슈랭크형 플라스크에 화합물 (2) 및 화합물 (3)을 각각 0.8g, 0.2g 넣어 진공 탈기를 수회 반복하였다. 여기에 아조비스이소부티로니트릴 0.02g, THF 2.7ml를 첨가하여 70℃에서 9시간 교반하였다. 반응액은 점도를 띠었다. 메탄올 재침전에 의해 정제하였다. 수율은 90%였다.

얻어진 백색 분말의 원소분석, 적외선 흡수 스펙트럼, NMR 스펙트럼 등을 행한 결과, 상기 구조를 갖는 공중합체 P-1(공중합비 80:20)로 판명되었다. GPC 분석의 결과, 공중합체 P-1의 중량평균분자량(Mw)은 50,000이었다. 공중합체 P-1의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 7에 나타낸다.

제조예 2 : 공중합체 P-10의 합성

공중합체 P-10의 합성을, 이하의 반응식에 따라서 행했다.

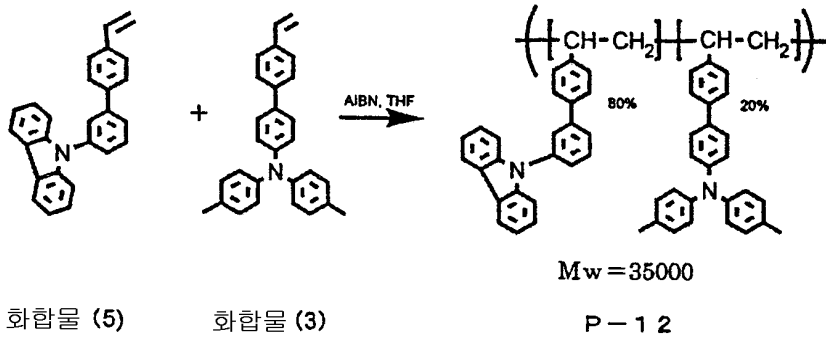


슈랭크형 플라스크에, 화합물 (4), 화합물 (2) 및 화합물 (3)을 각각 0.34g, 0.45g, 0.1g 넣고 진공 탈기를 수회 반복하였다. 여기에 아조비스이소부티로니트릴(0.02g), THF 2.7ml를 첨가하여 70℃에서 9시간 교반하였다. 반응액은 점도를 띠었다. 메탄올 재침전에 의해 정제하였다. 수율은 90%였다.

얻어진 백색 분말의 원소분석, 적외선 흡수 스펙트럼, NMR 스펙트럼 등을 행한 결과, 상기 구조를 갖는 공중합체 P-10(공중합비 45:45:10)으로 판명되었다. GPC 분석의 결과, 공중합체 P-10의 중량평균분자량(Mw)은 43,000이었다. 공중합체 P-10의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 8에 나타낸다.

제조예 3 : 공중합체 P-12의 합성

공중합체 P-12의 합성을, 이하의 반응식에 따라서 행했다.

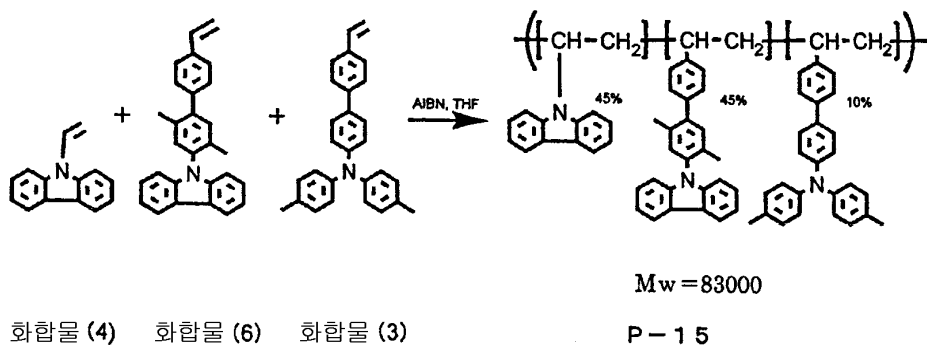


슈랭크형 플라스크에, 화합물 (5) 및 화합물 (3)을 각각 0.80g, 0.20g 넣고 진공 탈기를 수회 반복하였다. 여기에 아조비스 이소부티로니트릴 0.02g 및 THF 2.7ml를 첨가하여 70°C에서 9시간 교반하였다. 반응액은 점도를 띠었다. 메탄올 재침전에 의해 정제하였다. 수율은 90%였다.

얻어진 백색 분말의 원소분석, 적외선 흡수 스펙트럼, NMR 스펙트럼 등을 행한 결과, 상기 구조를 갖는 공중합체 P-12(공중합비 80:20)로 판명되었다. GPC 분석의 결과, 공중합체 P-12의 중량평균분자량(M_w)은 35,000이었다. 화합물 (5)의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 9에, 1H -NMR 스펙트럼을 도 10에, 또한 공중합체 P-12의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 11에 나타낸다.

제조예 4 : 공중합체 P-15의 합성

공중합체 P-15의 합성을, 이하의 반응식에 따라서 행했다.

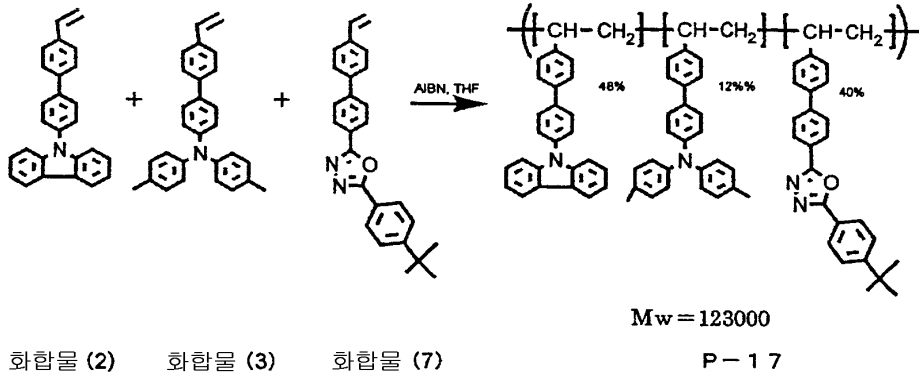


슈랭크형 플라스크에, 화합물 (4), 화합물 (6) 및 화합물 (3)을 각각 0.45g, 0.45g, 0.1g 넣고 진공 탈기를 수회 반복하였다. 여기에 아조비스 이소부티로니트릴 0.02g 및 THF 2.7ml를 첨가하여 70°C에서 9시간 교반하였다. 반응액은 점도를 띠었다. 메탄올 재침전에 의해 정제하였다. 수율은 90%였다.

얻어진 백색 분말의 원소분석, 적외선 흡수 스펙트럼, NMR 스펙트럼 등을 행한 결과, 상기 구조를 갖는 공중합체 P-15(공중합비 45:45:10)로 판명되었다. GPC 분석의 결과, 공중합체 P-15의 중량 평균 분자량(M_w)은 83,000이었다. 공중합체 P-15의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 12에 나타낸다.

제조예 5 : 공중합체 P-17의 합성

공중합체 P-17의 합성을, 이하의 반응식에 따라서 실시하였다.

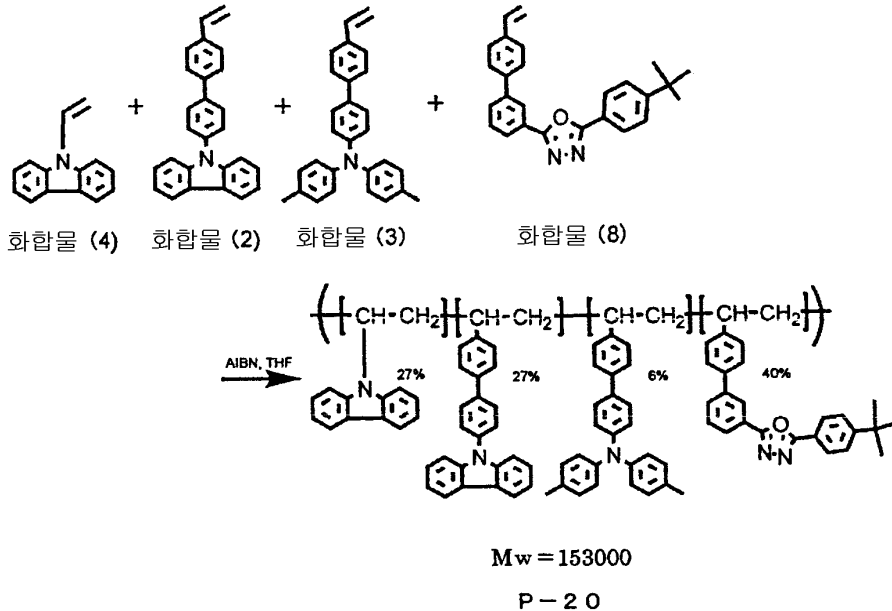


슈렝크형 플라스크에 화합물 (2), 화합물 (3) 및 화합물 (7)을 각각 0.48g, 0.12g, 0.40g 넣고 진공 탈기를 수회 반복하였다. 여기에 아조비스이소부티로니트릴 0.02g 및 THF 2.7ml를 첨가하여 70°C에서 9시간 교반하였다. 반응액은 점도를 띠었다. 메탄올 재침전에 의해 정제하였다. 수율은 90%였다.

얻어진 백색 분말의 원소분석, 적외선 흡수 스펙트럼, NMR 스펙트럼 등을 행한 결과, 상기 구조를 갖는 공중합체 P-17(공중합비 48:12:40)로 판명되었다. GPC 분석의 결과, 공중합체 P-17의 중량평균분자량(Mw)은 123,000이었다. 화합물 (7)의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 13에, ¹H-NMR 스펙트럼을 도 14에, 또한 공중합체 P-17의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 15에 나타낸다.

제조예 6 : 공중합체 P-20의 합성

공중합체 P-20의 합성을, 이하의 반응식에 따라서 실시하였다.



슈렝크형 플라스크에 화합물 (4), 화합물 (2), 화합물 (3) 및 화합물 (8)을 각각 0.27g, 0.27g, 0.06g, 0.4g 넣고 진공 탈기를 수회 반복하였다. 여기에 아조비스이소부티로니트릴 0.02g 및 THF 2.7ml를 첨가하여 70°C에서 9시간 교반하였다. 반응액은 점도를 띠었다. 메탄올 재침전에 의해 정제하였다. 수율은 95%였다.

얻어진 백색 분말의 원소분석, 적외선 흡수 스펙트럼, NMR 스펙트럼 등을 행한 결과, 상기 구조를 갖는 공중합체 P-20(공중합비 27:27:6:40)으로 판명되었다. GPC 분석의 결과, 공중합체 P-20의 중량평균분자량(Mw)은 153,000이었다. 화합물 (8)의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 16에, ¹H-NMR 스펙트럼을 도 17에, 또한 공중합체 P-20의 적외선 흡수 스펙트럼을 도 18에 나타낸다.

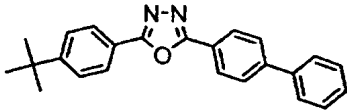
실시예 1

세정한 ITO 전극이 부착된 유리판 위에 PEDOT/PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시)-2,5-티오펜/폴리스티렌술폰산)을 스�핀코트법으로 40nm의 두께로 막을 형성하고, 제조예 1에서 얻어진 공중합체 P-1 및 Ir(ppy)₃(3%)을 1.0wt%의 농도로 디클로로에탄에 용해 분산시켜, 스프인코팅법에 의해 80nm의 막두께의 발광층을 형성하였다. 이 도포 기판에 진공 증착법에 의해 Ca를 20nm, Al을 200nm의 막두께로 전극을 형성시켜 유기 EL 소자(1)를 제작하였다.

실시예 2

세정한 ITO 전극이 부착된 유리판 위에, PEDOT/PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시)-2,5-티오펜/폴리스티렌술폰산)을 스프인코트법으로 40nm의 두께로 막을 형성하고, 제조예 1에서 얻어진 공중합체 P-1, Ir(ppy)₃(3%) 및 전자수송재료(하기 화합물 (9)) (35%)를, 1.0wt%의 농도로 디클로로에탄에 용해 분산시켜, 스프인코팅법에 의해 80nm의 막두께의 발광층을 형성하였다. 이 도포 기판에 진공 증착법에 의해 Ca를 20nm, Al을 200nm의 막두께로 전극을 형성시켜 유기 EL 소자(2)를 제작하였다.

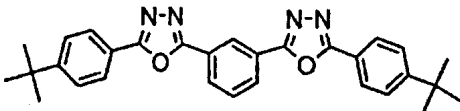
화합물 (9):



실시예 3

세정한 ITO 전극이 부착된 유리판 위에, PEDOT/PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시)-2,5-티오펜/폴리스티렌술폰산)을 스프인코트법으로 40nm의 두께로 막을 형성하고, 제조예 2에서 얻어진 공중합체 P-10 및 Ir(ppy)₃(3%) 및 전자수송재료(하기 화합물 (10)) (35%)를, 1.0wt%의 농도로 톨루엔에 용해 분산시켜, 스프인코팅법에 의해 80nm의 막두께의 발광층을 형성하였다. 이 도포 기판에 진공 증착법에 의해 Ca를 20nm, Al을 200nm의 막두께로 전극을 형성시켜 유기 EL 소자(3)를 제작하였다.

화합물 (10):



실시예 4

세정한 ITO 전극이 부착된 유리판 위에, PEDOT/PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시)-2,5-티오펜/폴리스티렌술폰산)을 스프인코트법으로 40nm의 두께로 막을 형성하고, 제조예 5에서 얻어진 공중합체 P-17 및 Ir(ppy)₃(3%)을 1.0wt%의 농도로 디클로로에탄에 용해 분산시켜, 스프인코팅법에 의해 80nm의 막두께의 발광층을 형성하였다. 이 도포 기판에 진공 증착법에 의해 Ca를 20nm, Al을 200nm의 막두께로 전극을 형성시켜 유기 EL 소자(4)를 제작하였다.

실시예 5

세정한 ITO 전극이 부착된 유리판 위에, PEDOT/PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시)-2,5-티오펜/폴리스티렌술폰산)을 스프인코트법으로 40nm의 두께로 막을 형성하고, 제조예 3에서 얻어진 공중합체 P-12 및 Ir(Me-ppy)₃(6%)을 1.0wt%의 농도로 톨루엔에 용해 분산시켜, 스프인코팅법에 의해 80nm의 막두께의 발광층을 형성하였다. 이 도포 기판에 진공 증착법에 의해 CsF를 1nm, Al을 200nm의 막두께로 전극을 형성시켜 유기 EL 소자(5)를 제작하였다.

실시예 6

세정한 ITO 전극이 부착된 유리판 위에, PEDOT/PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시)-2,5-티오펜/폴리스티렌술폰산)을 스핀코트법으로 40nm의 두께로 막을 형성하고, 제조예 4에서 얻어진 공중합체 P-15 및 Ir(t-Bu-ppy)₃(6%)을 1.0wt%의 농도로 톨루엔에 용해 분산시켜, 스핀코팅법에 의해 80nm의 막두께의 발광층을 형성하였다. 이 도포 기판에 진공 증착법에 의해 Ca를 20nm, Al을 200nm의 막두께로 전극을 형성시켜 유기 EL 소자(6)를 제작하였다.

실시예 7

세정한 ITO 전극이 부착된 유리판 위에, PEDOT/PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시)-2,5-티오펜/폴리스티렌술폰산)을 스핀코트법으로 40nm의 두께로 막을 형성하고, 표 1에 기재된 공중합체 P-18 및 Ir(ppy)₃(3%)을 1.0wt%의 농도로 디클로로에탄에 용해 분산시켜, 스핀코팅법에 의해 80nm의 막두께의 발광층을 형성하였다. 이 도포 기판에 진공 증착법에 의해 Ca를 20nm, Al을 200nm의 막두께로 전극을 형성시켜 유기 EL 소자(7)를 제작하였다.

실시예 8

세정한 ITO 전극이 부착된 유리판 위에, PEDOT/PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시)-2,5-티오펜/폴리스티렌술폰산)을 스핀코트법으로 40nm의 두께로 막을 형성하고, 표 1에 기재된 공중합체 P-19 및 Ir(ppy)₃(3%)을 1.0wt%의 농도로 디클로로에탄에 용해 분산시켜, 스핀코팅법에 의해 80nm의 막두께의 발광층을 형성하였다. 이 도포 기판에 진공 증착법에 의해 Ca를 20nm, Al을 200nm의 막두께로 전극을 형성시켜 유기 EL 소자(8)를 제작하였다.

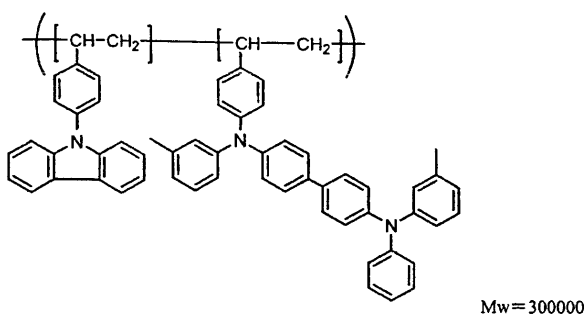
실시예 9

세정한 ITO 전극이 부착된 유리판 위에 PEDOT/PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시)-2,5-티오펜/폴리스티렌술폰산)을 스핀코트법으로 40nm의 두께로 막을 형성하고, 제조예 6에서 얻어진 공중합체 P-20 및 Ir(ppy)₃(6%)을 1.0wt%의 농도로 디클로로에탄에 용해 분산시켜, 스핀코팅법에 의해 70nm의 막두께의 발광층을 형성하였다. 이 도포 기판에 진공 증착법에 의해 Ca를 20nm, Al을 200nm의 막두께로 전극을 형성시켜 유기 EL 소자(9)를 제작하였다.

비교예 1~4

실시예 2의 공중합체 P-1대신 하기 공중합체 (11) 또는 하기 단일 중합체 (12)를 발광층에 사용한 것을 소자 (10, 11)(비교예 1 및 2)로 하였다. 또한, 실시예 3의 공중합체 P-10대신 공중합체 (11) 또는 단일 중합체 (12)를 발광층에 사용한 것을 소자 (12, 13)(비교예 3 및 4)으로 하였다. 또, 공중합체 (11) 및 단일 중합체 (12)에 관해서는, 상기 특허문헌 3을 참조하기 바란다.

공중합체 (11) :



단일 중합체 (12) :

표 2

	소자 No.	발광층 재료	휘도 (8V)	효율 (lm/W)
실시에 1	소자 1	P-1	20	5.1
실시에 2	소자 2	P-1	500	8.2
비교예 1	소자 10	공중합체 (11)	300	4.0
비교예 2	소자 11	단일 중합체 (12)	2.0	4.5
실시에 3	소자 3	P-10	650	12.6
비교예 3	소자 12	공중합체 (11)	200	5.0
비교예 4	소자 13	단일 중합체 (12)	1.0	6.0
실시에 4	소자 4	P-17	180	7.5
실시에 5	소자 5	P-12	150	12.4
실시에 6	소자 6	P-15	210	8.3
실시에 7	소자 7	P-18	150	6.5
실시에 8	소자 8	P-19	120	5.9
실시에 9	소자 9	P-20	200	8.2

표 2의 각 특성의 비교에서, 본 발명의 유기전계 발광소자용 재료를 사용한 전계발광소자(소자 2, 소자 3)는, 종래 공지의 공중합체 (11) 또는 단일 중합체 (12)를 사용한 전계발광소자(소자 10, 소자 11, 소자 12, 소자 13)에 비해 구동 전압이 낮고, 또한 고효율 발광인 것을 알 수 있다.

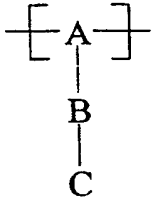
본 발명의 유기전계 발광소자는 저구동전압화, 발광 효율, 발광 휘도의 향상을 달성하는 것이며, 아울러 상기 실시예는 본 발명에서 사용되는 발광재료, 발광보조재료, 정공수송재료, 전자수송재료, 증감제, 수지, 전극재료 등 및 소자 제작 방법을 한정하는 것은 아니다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

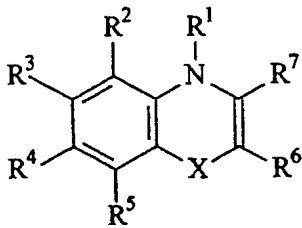
하기 일반식 [1]로 나타내는 유닛 및 아미노기를 갖는 유닛을 갖는 공중합체를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 재료.

일반식 [1] :



(식 중 A는 비공역(非共役)의 3개의 유기 잔기를 나타내고, B는 치환 또는 미치환의 아릴렌기 및 치환 또는 미치환의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택된 2이상의 기가 공역적으로 결합되어 형성되어 이루어진 2개의 유기 잔기를 나타내고, C는 하기 일반식 [2]로 나타내는 1개의 유기 잔기를 나타낸다.)

일반식 [2] :



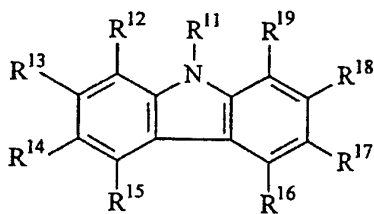
(식 중 R¹~R⁷은 결합부위, 수소원자 또는 치환기를 나타내고, X는 직접 결합, -O-, -S-, -Se-, -NH-, -NR⁸- (R⁸은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.), -S(=O)₂-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂-를 나타내고, R¹~R⁷은 서로 결합하여 아릴환을 형성해도 되고, 그 아릴환에 치환기를 더 가져도 된다.)

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

일반식 [2]로 나타내는 1개의 유기 잔기가, 하기 일반식 [3]으로 나타내는 1개의 유기 잔기인 유기전계 발광소자용 재료.

일반식 [3] :



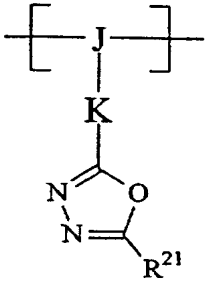
(식 중 R¹¹~R¹⁹는 결합부위, 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.)

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 공중합체가 하기 일반식 [7]로 나타내는 유닛을 더 갖는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 재료.

일반식 [7] :



(식 중 J는 비공역의 3가의 유기 잔기를 나타내고, K는 직접 결합, 치환 또는 미치환의 아틸렌기와 치환 또는 미치환의 헤테로아틸렌기로 이루어진 군에서 선택되어 이루어진 2가의 유기 잔기, 또는 치환 또는 미치환의 아틸렌기와 치환 또는 미치환의 헤테로아틸렌기와 치환 또는 미치환의 에테닐렌기로 이루어진 군에서 선택된 2이상의 기가 결합하여 형성되어 이루어진 2가의 유기 잔기를 나타낸다. 단, 치환 또는 미치환의 에테닐렌기가 선택되는 경우는, 그 에테닐렌기는 아틸렌기 및/또는 헤테로아틸렌기 사이의 기가 된다. 또한, R²¹은 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.)

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공중합체가 N-비닐카르바졸 또는 N-비닐카르바졸 유도체 유래의 유닛, 스티렌 또는 스티렌 유도체 유래의 유닛, (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴산 유도체 유래의 유닛, 말레산 또는 말레산 유도체 유래의 유닛, 및 유기산 비닐에스테르 유래의 유닛에서 선택된 적어도 하나의 유닛을 더 갖는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 재료.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

삼중항(三重項) 여기자로부터의 발광이 가능한 발광재료가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 재료.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

전자수송재료가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자용 재료.

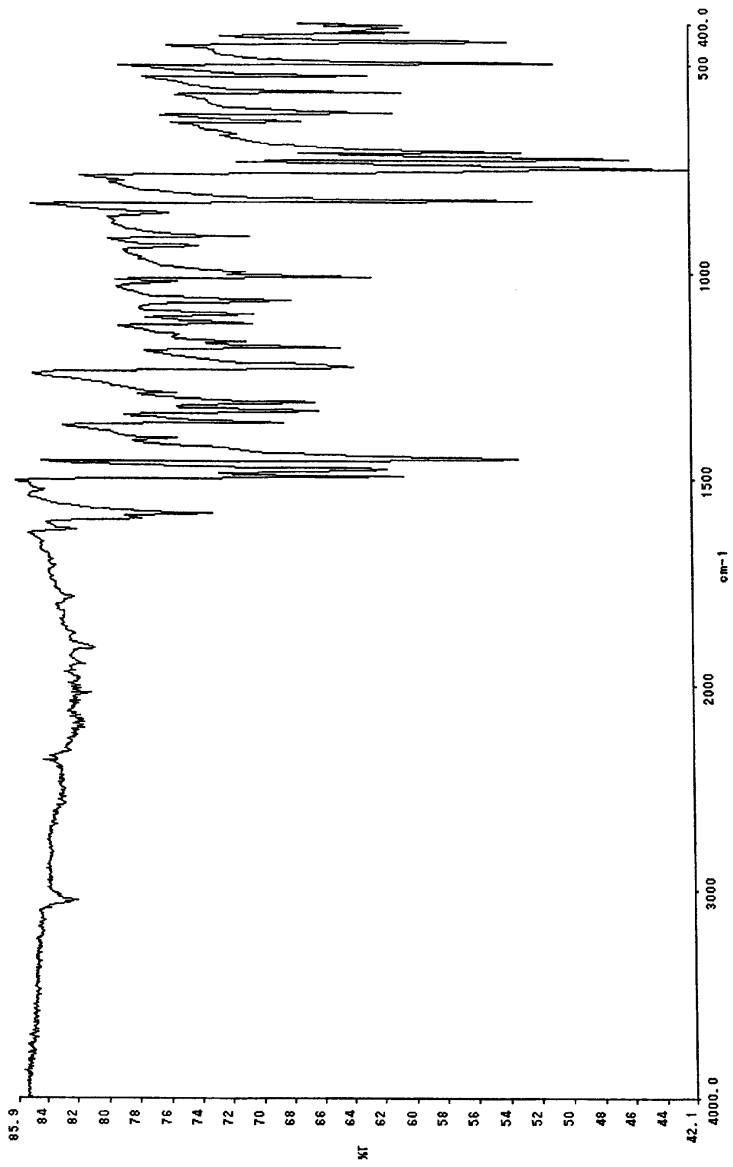
청구항 7.

한 쌍의 전극 사이에, 발광층 또는 발광층을 포함하는 복수층의 유기 화합물 박막을 형성하여 이루어진 유기전계 발광소자에 있어서,

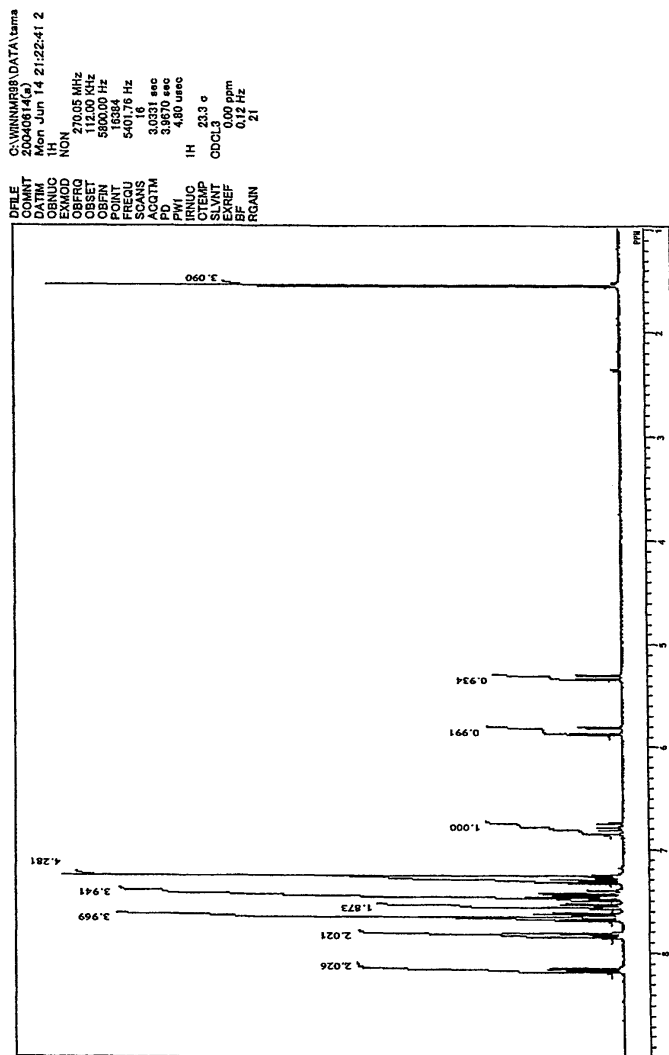
상기 층의 적어도 한층이 상기 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 유기전계 발광소자용 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

도면

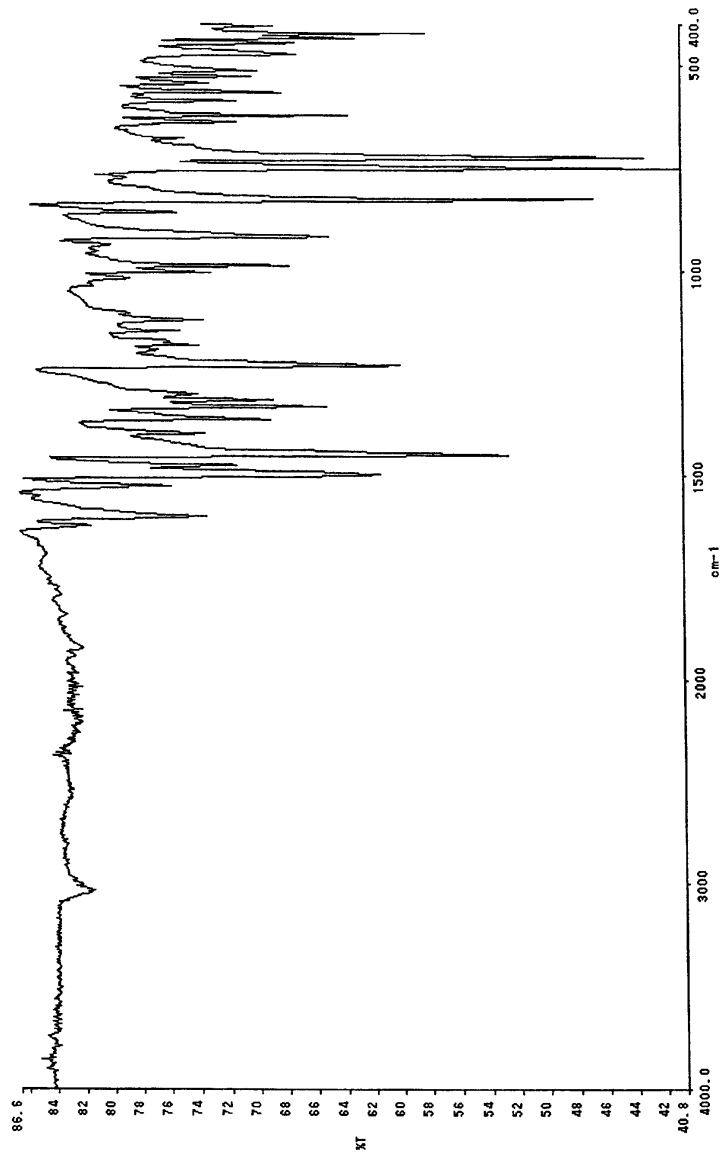
도면1



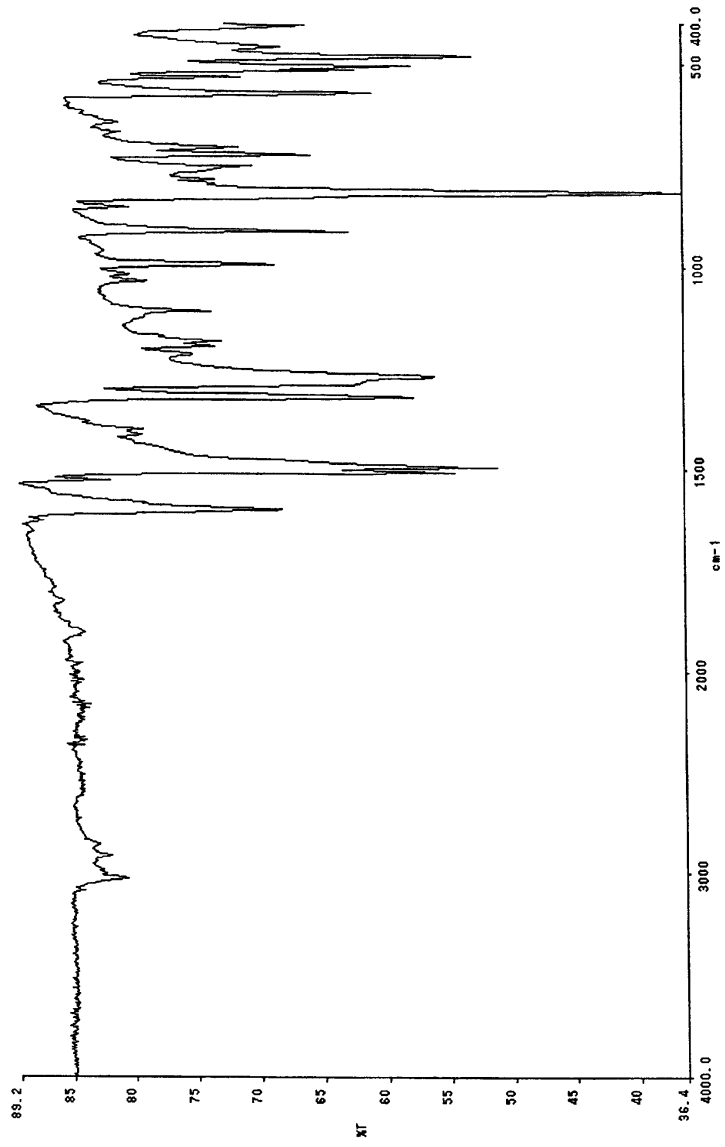
도면2



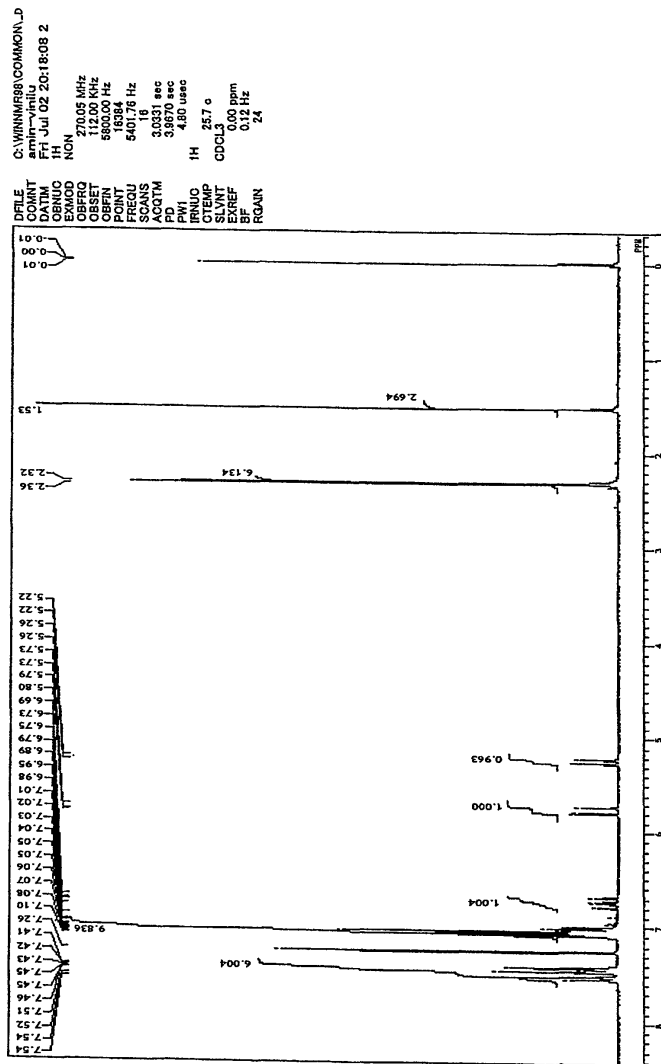
도면3



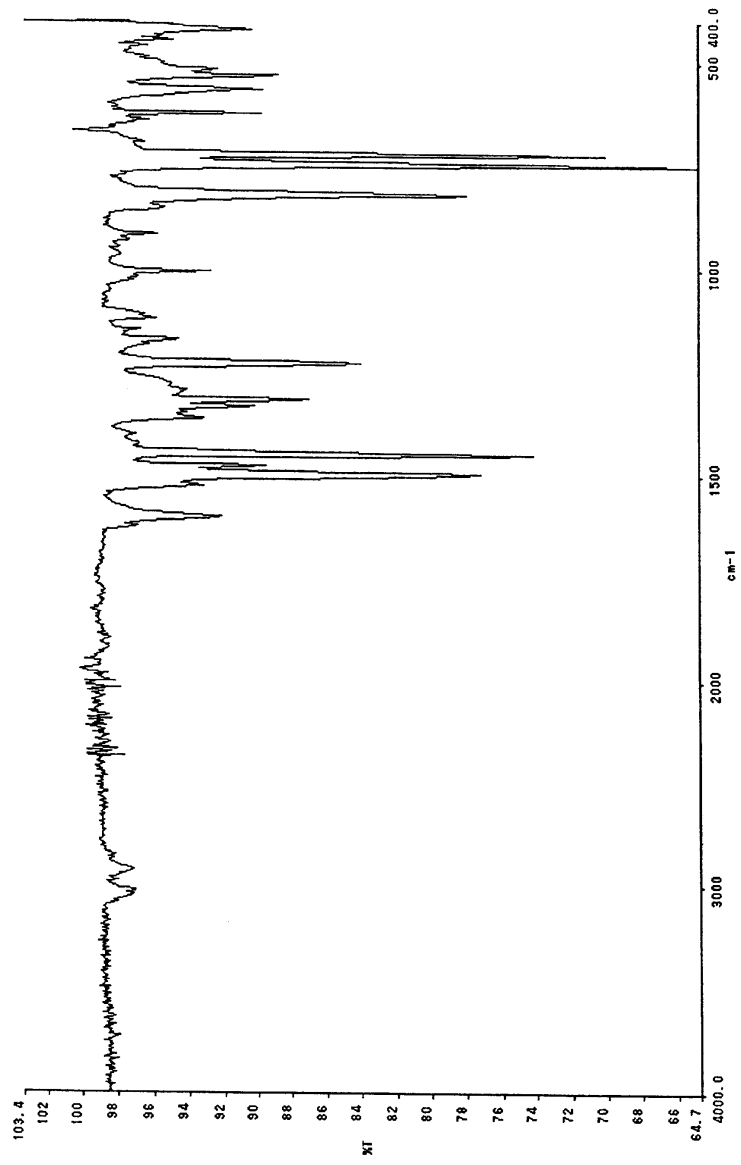
도면5



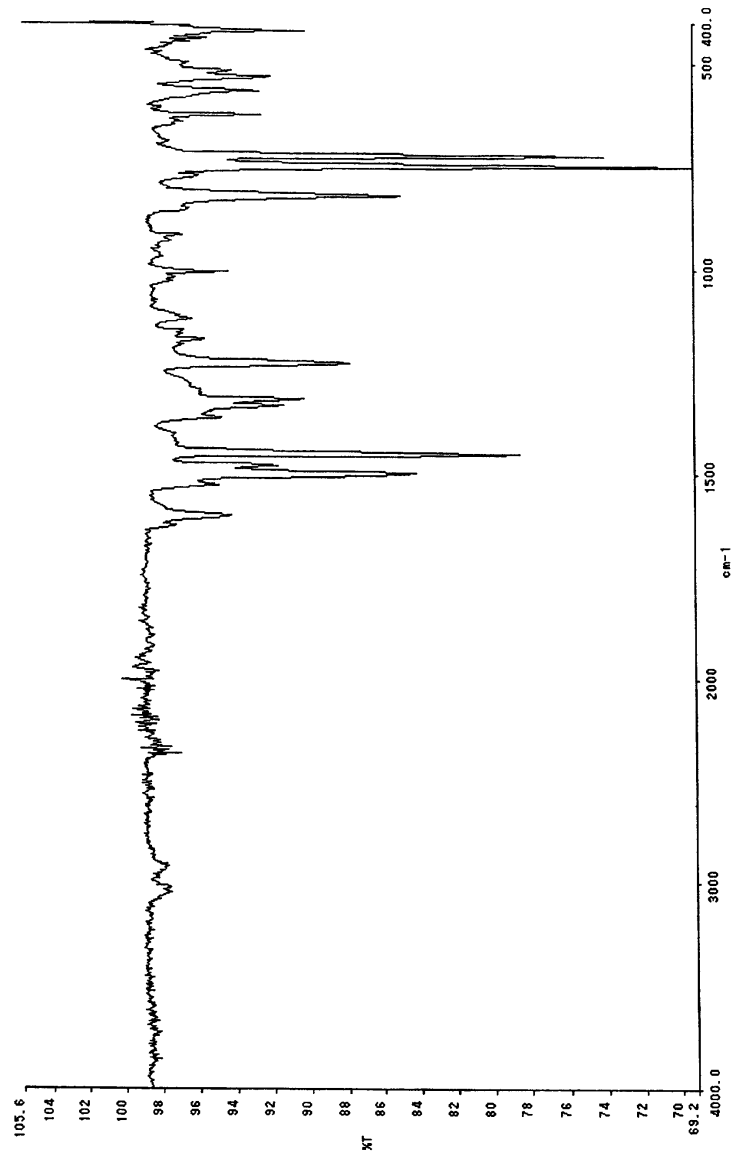
도면6



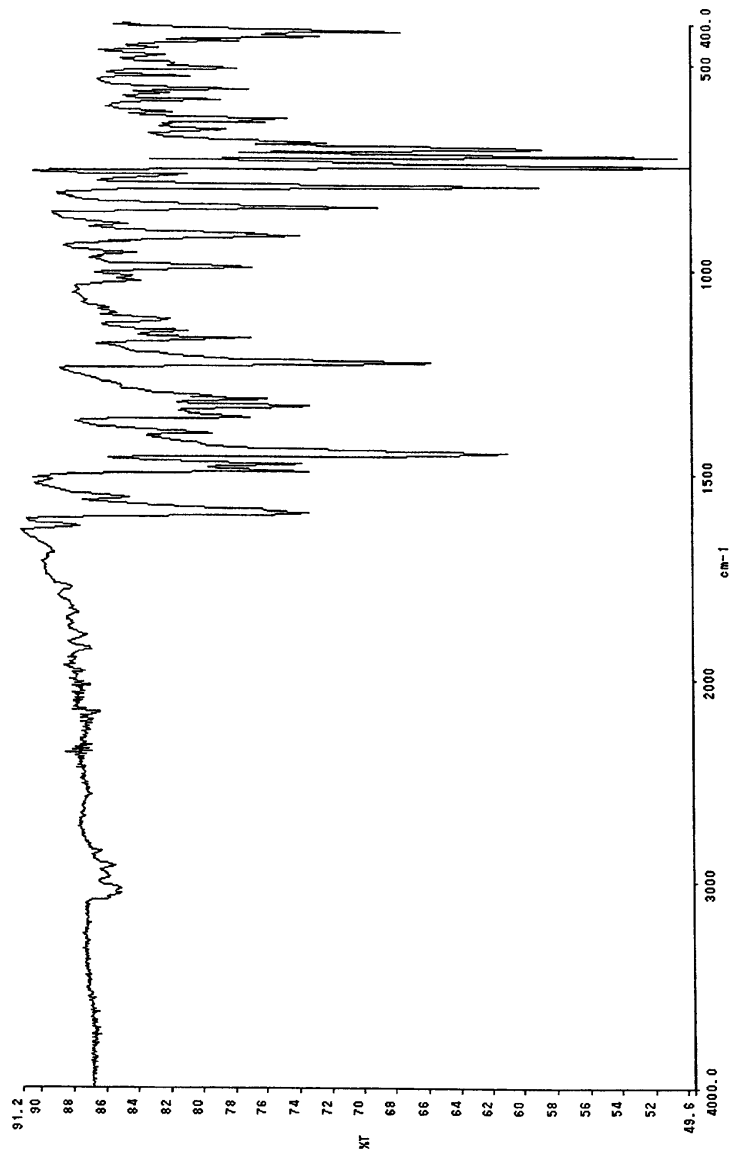
도면7



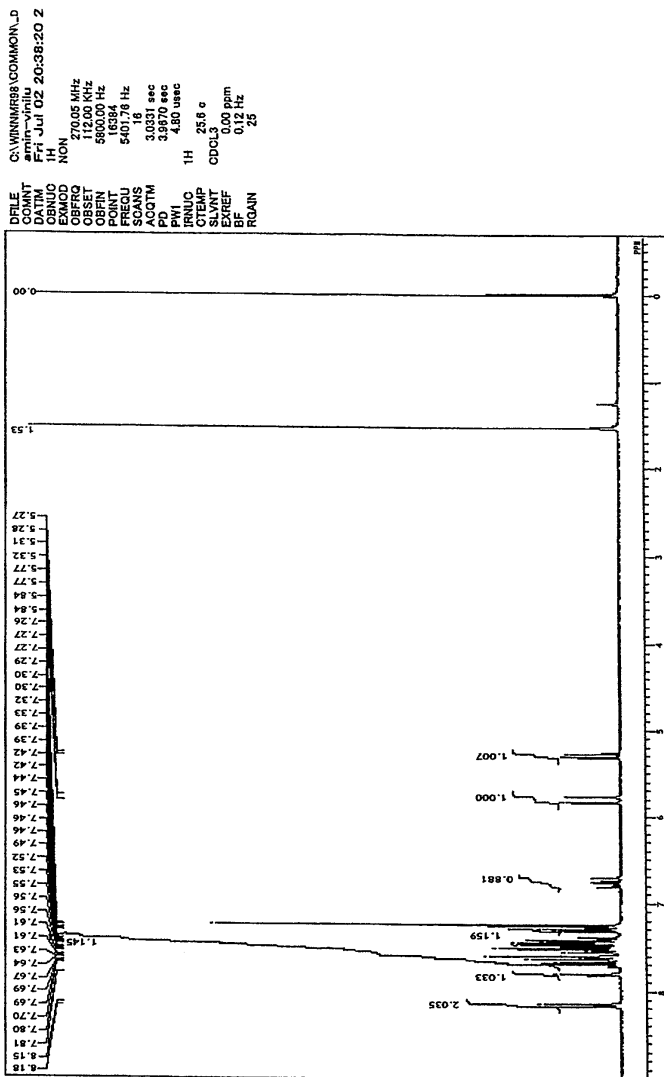
도면8



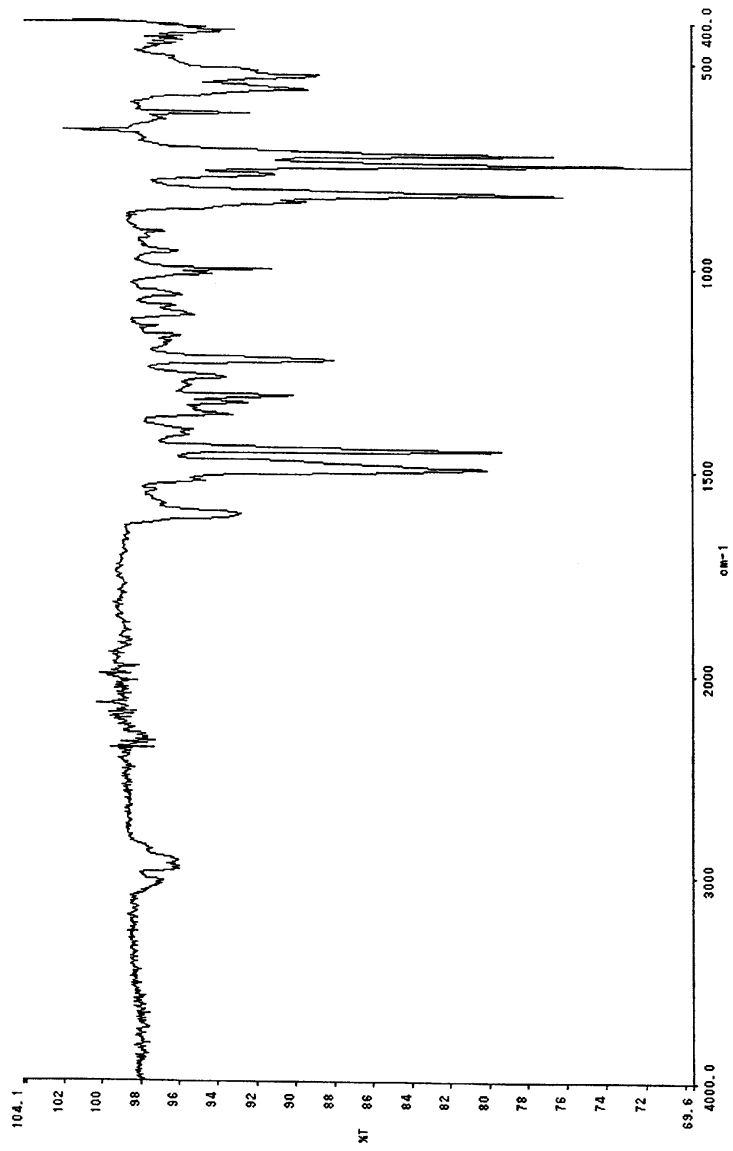
도면9



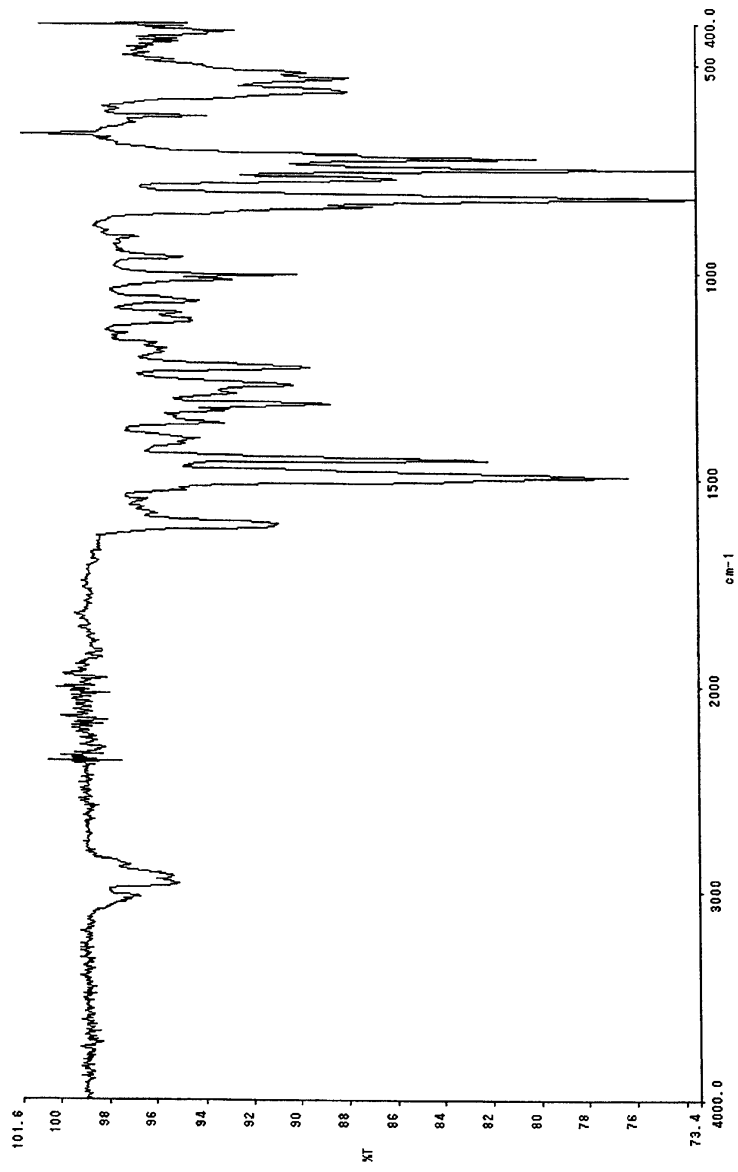
도면10



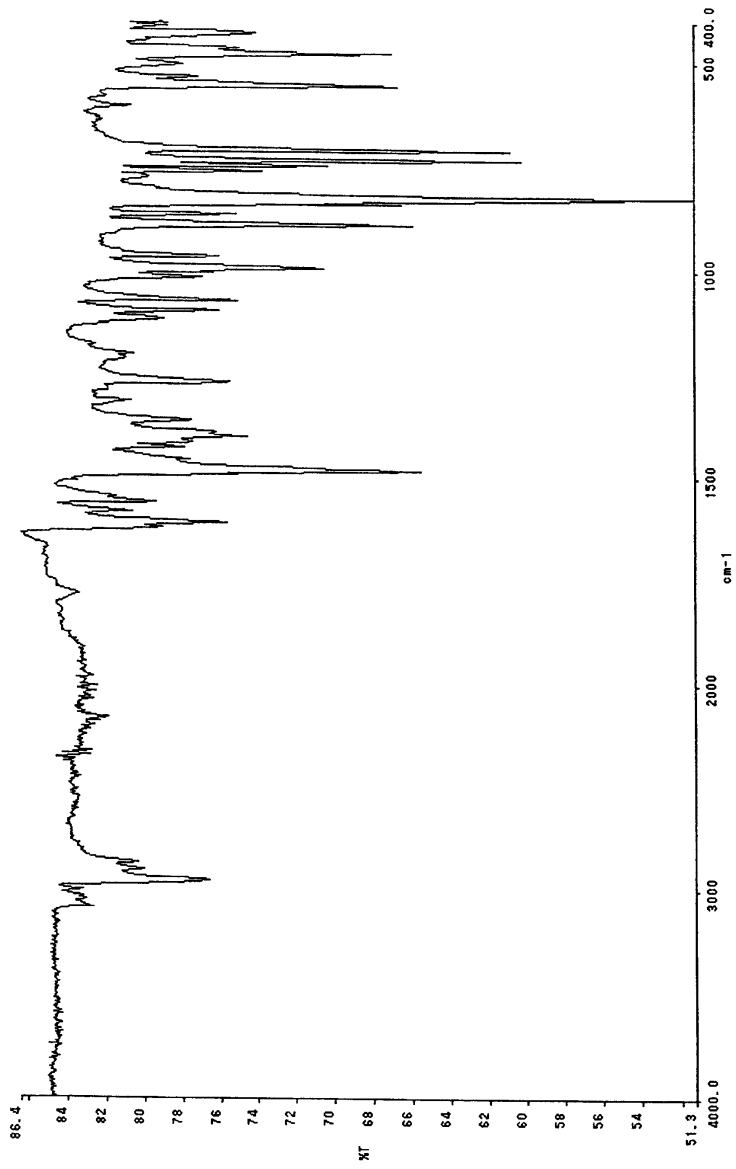
도면11



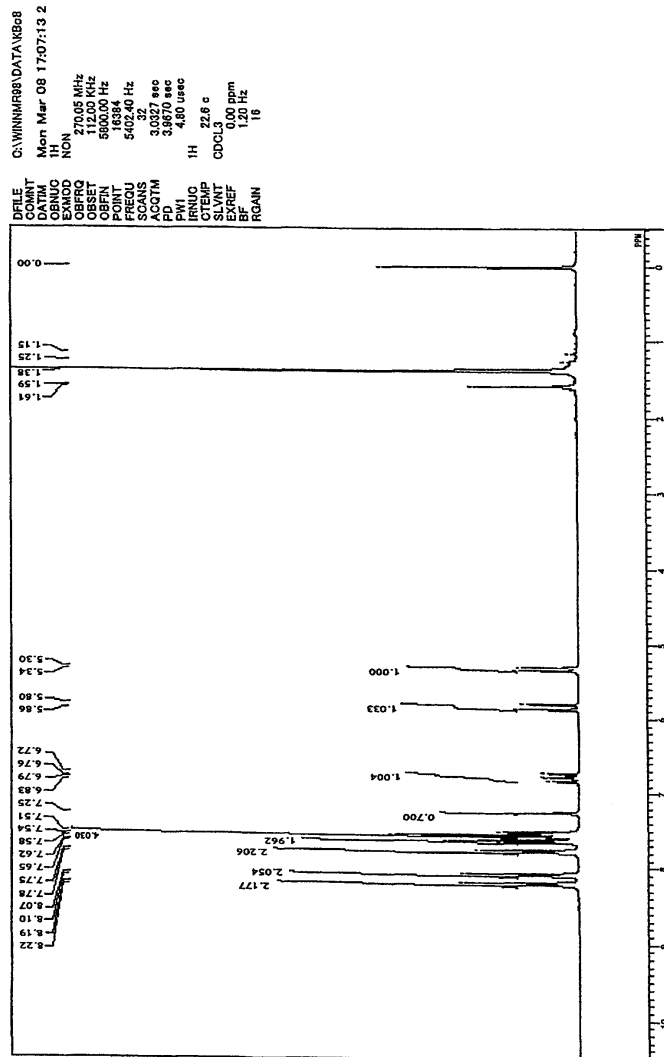
도면12



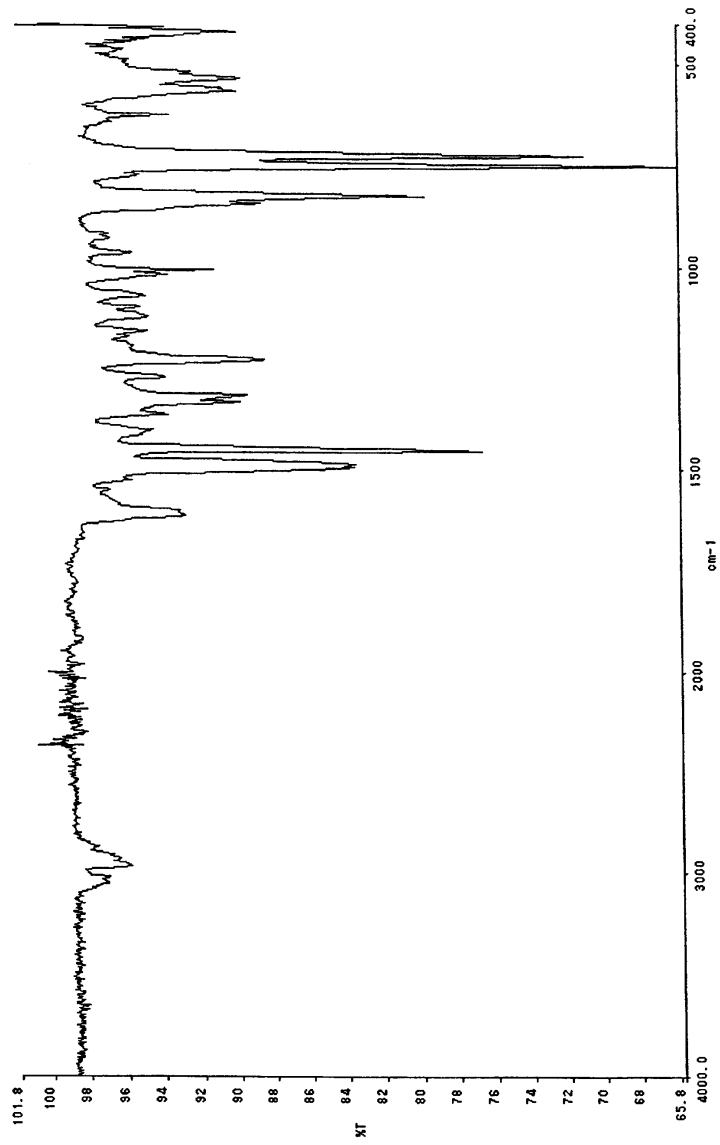
도면13



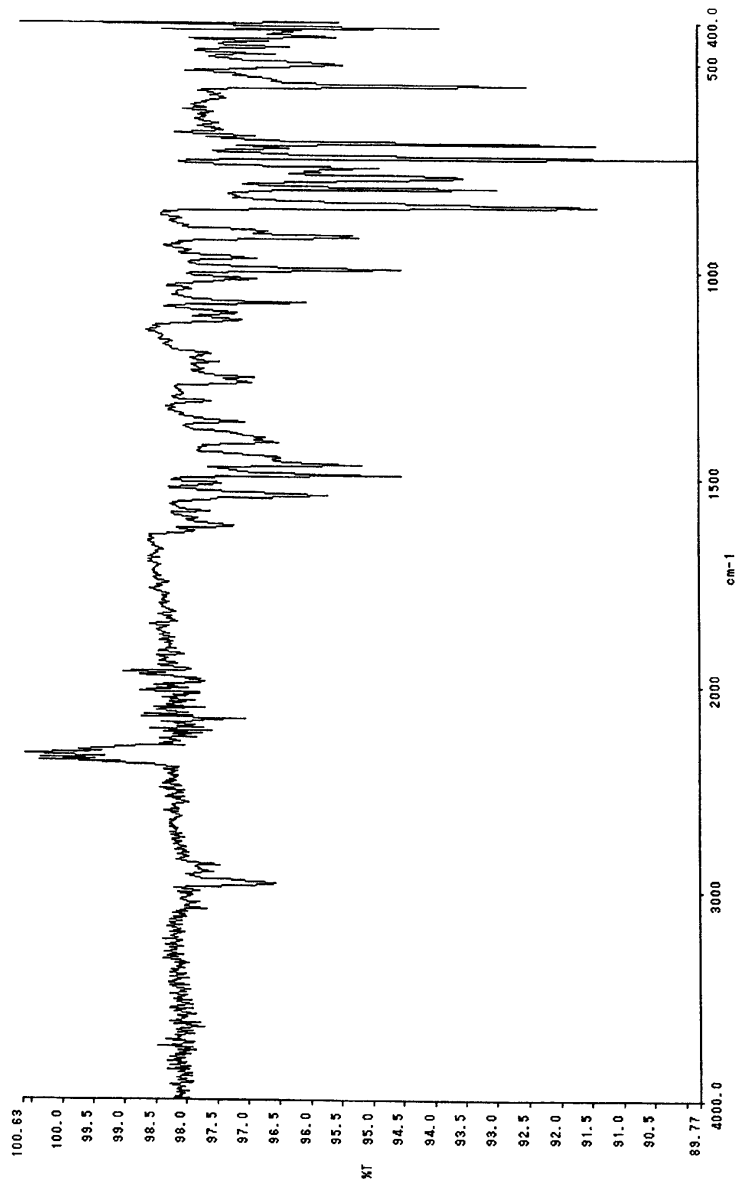
도면14



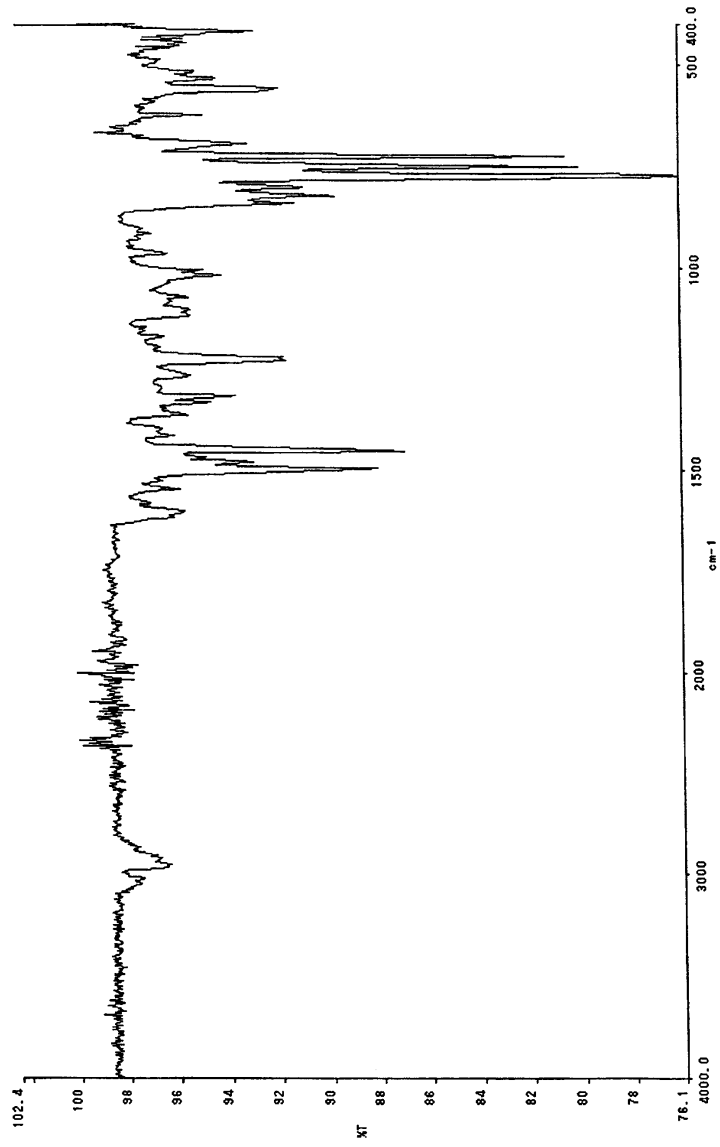
도면15



도면16



도면18



专利名称(译)	有机电致发光器件材料和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020060113881A	公开(公告)日	2006-11-03
申请号	KR1020067000472	申请日	2004-07-29
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋油墨SC控股有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	东洋油墨SC控股有限公司		
[标]发明人	NARIHIRO HARUNORI 나리히로 하루노리 TAMANO MICHIKO 다마노미치코 TSUSHIMA NOZOMI 츠시마노조미		
发明人	나리히로 하루노리 다마노미치코 츠시마노조미		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1425 C09K2211/1475 H01L51/006 H01L51/007 C09K2211/1458 H01L51/5048 H01L51/0072 C09K2211/1416 C09K11/06 H01L51/0043 H05B33/14 C09K2211/1466 H01L51/004 C09K2211/1433 H01L51/0042		
代理人(译)	汉阳专利事务所		
优先权	2003286948 2003-08-05 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

具有单元和氨基的单元，其包括主链中非稠合的3个边缘的有机基团，并且其中单价的有机基团通过其中2个以上的基团结合到该共同区域的结构组合。相应的主链和使用有机电致发光器件的材料和含有该共聚物的相应材料制成有机电致发光器件。

