



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년05월18일  
(11) 등록번호 10-1035453  
(24) 등록일자 2011년05월11일

(51) Int. Cl.  
C09K 11/06 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-7026148  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년03월26일  
심사청구일자 2008년10월24일  
(85) 번역문제출일자 2008년10월24일  
(65) 공개번호 10-2009-0005064  
(43) 공개일자 2009년01월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/057330  
(87) 국제공개번호 WO 2007/119629  
국제공개일자 2007년10월25일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2006-085639 2006년03월27일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20030189216 A1\*  
W02005086628 A2\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
쇼와 덴코 가부시카이가이사  
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13번  
9고  
(72) 발명자  
교야마, 다마미  
일본 2670056 치바켄 치바시 미도리구 오노다이  
1-1-1 쇼와 덴코 가부시카이가이사 코포레이트 알  
앤드 디 센터 내  
이가라시, 다께시  
일본 2670056 치바켄 치바시 미도리구 오노다이  
1-1-1 쇼와 덴코 가부시카이가이사 코포레이트 알  
앤드 디 센터 내  
(74) 대리인  
박보현, 장수길

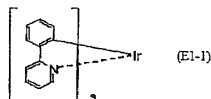
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 오현식

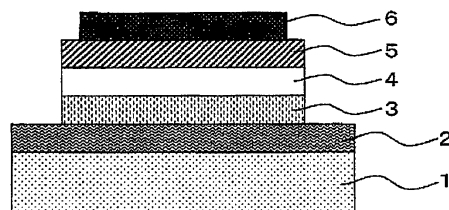
**(54) 캐리어 수송성 및 인광 발광성 화합물을 이용한 유기 발광 소자**

**(57) 요약**

본 발명은 양극과 음극 사이에 끼워진 하나 이상의 유기층을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기층의 하나 이상이 정공 수송성 또는 전자 수송성 및 인광 발광성인 중합성 화합물 (a1)로부터 유도되는 구조 단위 및 반대 전하의 캐리어 수송이 가능한 중합성 화합물 (b)로부터 유도되는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물 (I) 을 포함하는 발광층이고, 상기 중합성 화합물 (a1)이 하기 화학식 (E1-1) 등으로 이루어진 군으로부터 선택된다.



대표도 - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

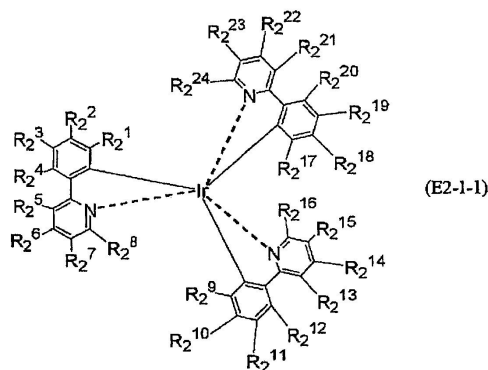
삭제

**청구항 5**

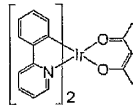
양극과 음극 사이에 끼워진 하나 이상의 유기층을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기층의 적어도 하나가 정공 수송성 및 인광 발광성인 화합물 (a2)와, 전자 수송성인 중합성 화합물 (b)로부터 유도되는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물 (II)를 포함하는 발광층이고,

상기 화합물 (a2)가 하기 화학식 (E2-1-1), (E2-4) 내지 (E2-9) 및 (E2-13) 내지 (E2-31)로 이루어지는 군에서 선택되는 화합물이고,

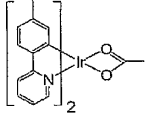
상기 발광층이 상기 화합물 (a2) 및 상기 고분자 화합물 (II)의 전체량에 대하여, 상기 화합물 (a2)를 15 내지 30 중량%의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.



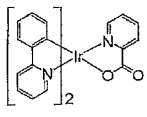
(화학식 (E2-1-1) 중,  $R_2^1$  내지  $R_2^{24}$ 는, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기에 의해 치환될 수 있는 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 또는 실릴기를 나타내고,  $R_2^1$  내지  $R_2^{24}$  중 1개 이상은, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기에 의해 치환될 수 있는 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기를 나타낸다.)



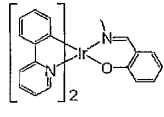
E2-4



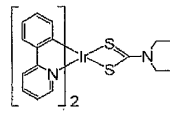
E2-5



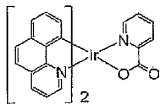
E2-6



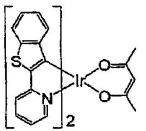
E2-7



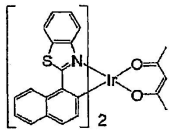
E2-8



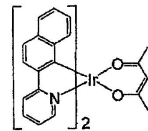
E2-9



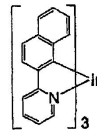
E2-13



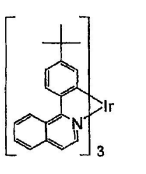
E2-14



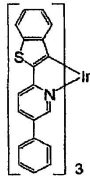
E2-15



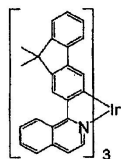
E2-16



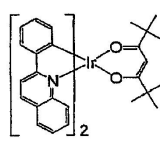
E2-17



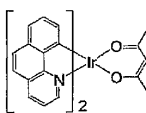
E2-18



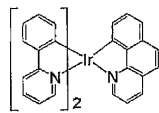
E2-19



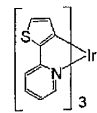
E2-20



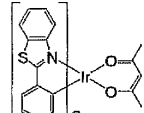
E2-21



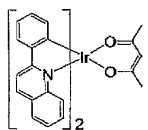
E2-22



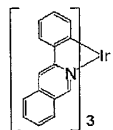
E2-23



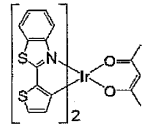
E2-24



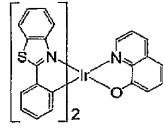
E2-25



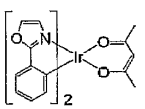
E2-26



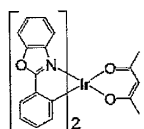
E2-27



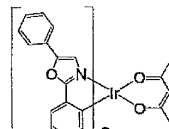
E2-28



E2-29



E2-30



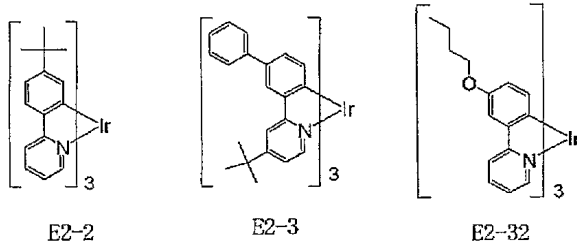
E2-31

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 화합물 (a2)가 상기 화학식 (E2-1-1)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 화학식 (E2-1-1)으로 표시되는 화합물이, 하기 화학식 (E2-2), (E2-3) 또는 (E2-32)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.



**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

제5항에 있어서, 상기 발광층이 상기 화합물 (a2)보다도 낮은 에너지에서 발광하는 인광 발광성 화합물 (d)를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 13**

제5항, 제6항, 제7항 또는 제12항에 기재된 유기 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치.

**청구항 14**

제5항, 제6항, 제7항 또는 제12항에 기재된 유기 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 면발광 광원.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 캐리어 수송성 및 인광 발광성 화합물에 의해 얻어진 유기 발광 소자에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 캐리어 수송성 및 인광 발광성을 갖고, 특정한 치환기를 포함하는 화합물을 이용함으로써 높은 발광 효율 및 우수한 내구성이 얻어지는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 유기 발광 소자로는 정공 수송층 및 전자 수송층의 사이에, 인광 발광성 저분자 화합물을 포함하는 발광층을 갖는 다층 구조의 소자가 알려져 있다.

[0003] 한편, 인광 발광성의 중합성 화합물, 정공 수송성의 중합성 화합물 및 전자 수송성의 중합성 화합물을 공중합하여 얻어지는 인광 발광성 고분자 화합물도 개발되어 있다. 이러한 인광 발광성 고분자 화합물은, 1개의 화합물 중에 인광 발광성 및 정공 수송성뿐만 아니라 전자 수송성의 기능을 갖기 때문에, 이 고분자 화합물로 이루어지는 층을 1층 설치하는 것만으로 유기 발광 소자가 얻어지는 이점이 있다.

[0004] 종래, 상기 고분자 화합물의 합성에서는, 공지된 인광 발광성 저분자 화합물, 정공 수송성 저분자 화합물 및 전자 수송성 저분자 화합물에 각각 중합성 치환기를 도입한 중합성 화합물이 이용되고 있다(특허 문헌 1 및 2 참조).

[0005] 그러나, 이와 같이, 다층 구조의 소자에서 바람직하게 이용되는 인광 발광성 저분자 화합물이 정공 수송성의 중합성 화합물 및 전자 수송성의 중합성 화합물과 공중합되면, 다층 구조의 소자보다도 열화되기 쉬운 경향을 갖는 소자가 얻어지는 경우가 있다.

[0006] 또한, 상기 고분자 화합물에 있어서, 인광 발광성의 구조 단위상에서 효율적으로 여기자(exiton)를 생성시켜, 높은 발광 효율을 얻는 것은 어려웠다. 이것은 단층 내에 모든 기능을 갖는 고분자 화합물로서는 다층 구조의 소자를 제조하는 경우보다도, 인광 발광성, 정공 수송성 및 전자 수송성의 각 화합물이 갖는 에너지 레벨을 엄밀히 조합할 필요가 있음에 기인하여, 각 화합물의 선택이 매우 곤란하기 때문이다.

[0007] 또한, 발광 효율을 향상시키기 위해서 인광 발광성의 구조 단위를 고농도로 포함하는 고분자 화합물을 이용하는 경우에는, 반대로 농도 소광이 발생하여, 결과적으로 높은 발광 효율을 얻을 수 없는 것도 알려져 있다.

[0008] [특허 문헌 1] 일본 특허공개공보 제2002-293830호

[0009] [특허 문헌 2] 일본 특허공개공보 제2003-73479호

**발명의 상세한 설명**

[0010] <발명의 개시>

[0011] <발명이 해결하고자 하는 과제>

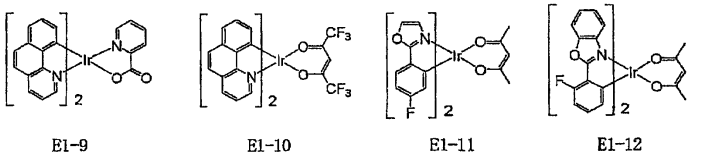
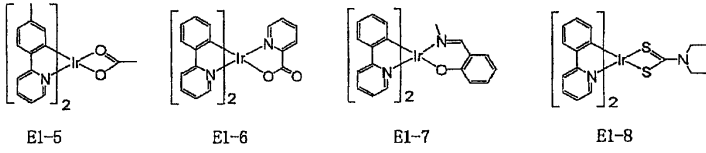
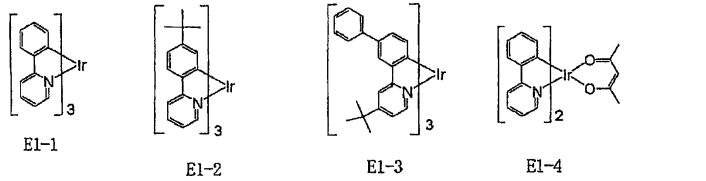
[0012] 본 발명의 목적은 높은 발광 효율을 갖고, 내구성이 우수한 유기 발광 소자를 제공하는 것에 있다.

[0013] <과제를 해결하기 위한 수단>

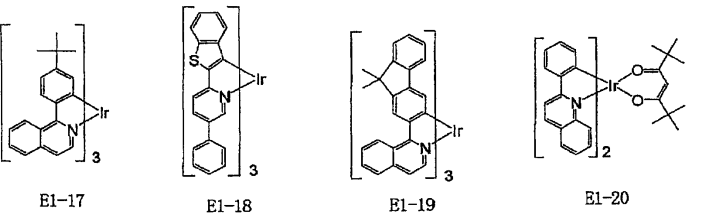
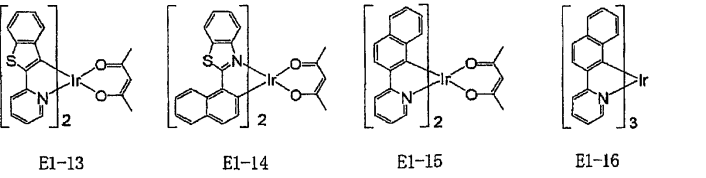
[0014] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구한 결과, 캐리어 수송성 및 인광 발광성을 가짐과 동시에, 특정한 치환기를 갖는 화합물을 이용함으로써, 높은 발광 효율 및 우수한 내구성을 갖는 유기 발광 소자가 얻어짐을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0015] 즉, 본 발명은 이하와 같이 요약된다.

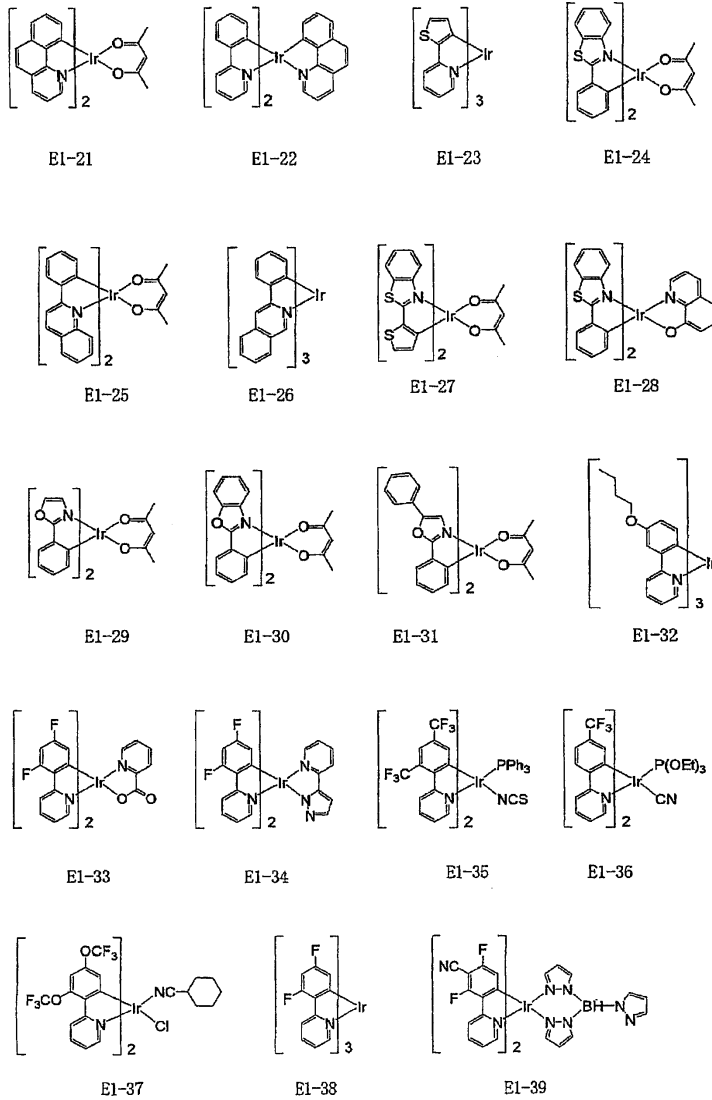
[0016] [1] 양극(anode)과 음극(cathode)의 사이에 끼워진 하나 이상의 유기층을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기층의 적어도 하나가 정공 수송성 또는 전자 수송성 및 인광 발광성인 중합성 화합물 (a1)로부터 유도되는 구조 단위 및 반대 전하의 캐리어 수송이 가능한 중합성 화합물 (b)로부터 유도되는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물 (I)을 포함하는 발광층이고, 상기 중합성 화합물 (a1)이 하기 화학식 (E1-1) 내지 (E1-39)로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.



[0017]



[0018]

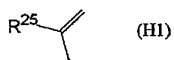


[0019]

[0020]

(화학식 (E1-1) 중, 수소 원자 중 1개 이상은 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기에 의해 치환될 수 있는 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되고, 수소 원자 중 1개는 하기 화학식 (H1)로 표시되는 중합성 치환기로 치환되고,

[0021]



[0022]

여기서, R<sup>25</sup>는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄상 알킬기를 나타내고; 상기 치환은 화학식 (E1-2) 내지 화학식 (E1-39) 중의 수소 원자에 대해서도 적용됨)

[0023]

[2] 상기 중합성 화합물 (a1)이 정공 수송성 및 인광 발광성의 화합물이고, 상기 중합성 화합물 (b)가 전자 수송성의 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 유기 발광 소자.

[0024]

[3] 상기 중합성 화합물 (a1)이 전자 수송성 및 인광 발광성의 화합물이고, 상기 중합성 화합물 (b)가 정공 수송성의 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 유기 발광 소자.

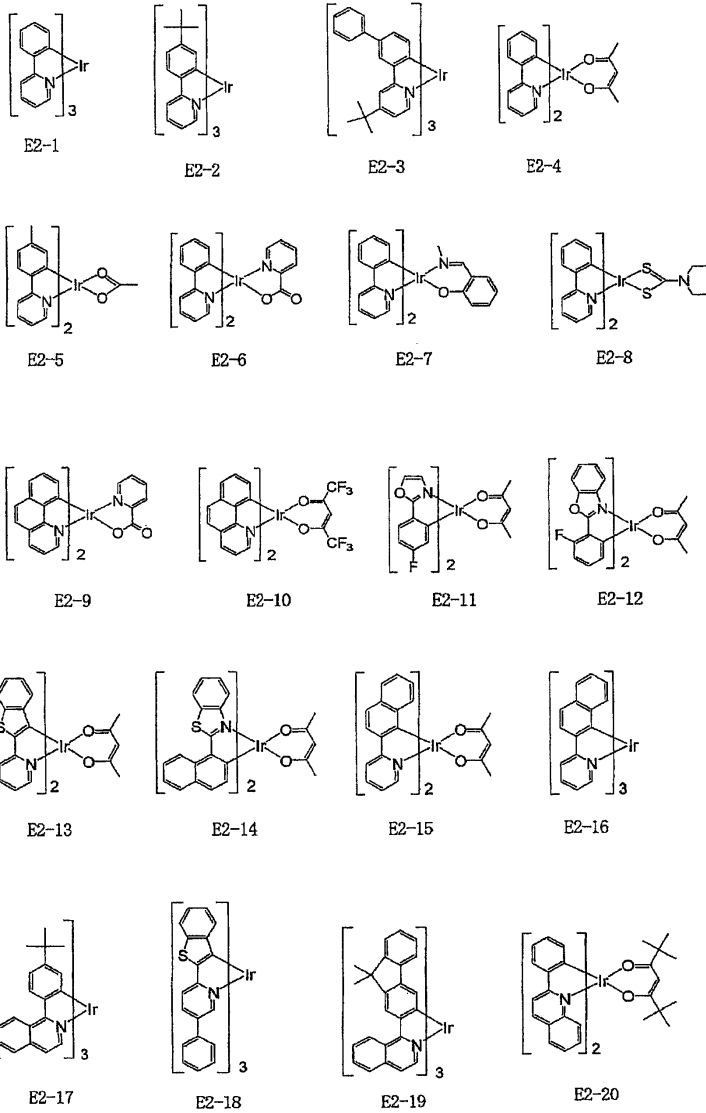
[0025]

[4] 상기 중합성 화합물 (a1)이 상기 화학식 (E1-1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 상기 [2]에 기재된 유기 발광 소자.

[0026]

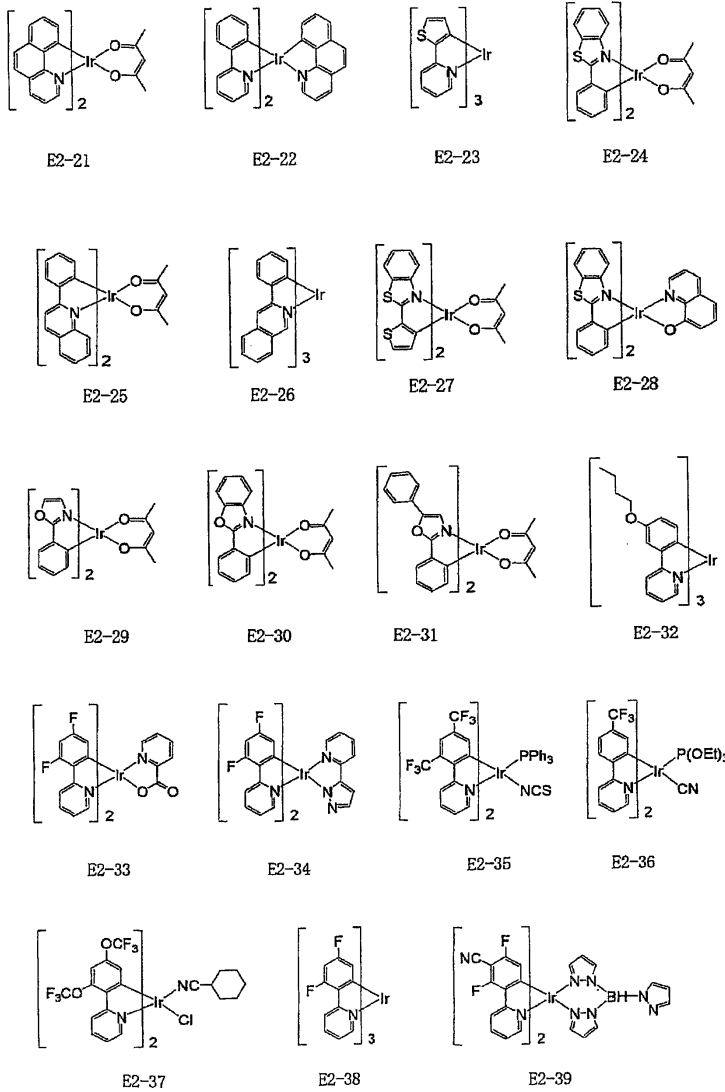
[5] 양극과 음극 사이에 끼워진 하나 이상의 유기층을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기층의 적어도 하나가 정공 수송성 또는 전자 수송성 및 인광 발광성인 화합물 (a2)와, 반대 전하의 캐리어 수송이 가능한 중합성 화합물 (b)로부터 유도되는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물 (II)를 포함하는 발광층이고, 상기 화

합물 (a2)가 하기 화학식 (E2-1) 내지 (E2-39)로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.



[0027]

[0028]



[0029]

[0030]

(화학식 (E2-1) 중, 수소 원자 중 1개 이상은 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기에 의해 치환될 수 있는 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기로 치환되고; 상기 치환은 화학식 (E2-2) 내지 화학식 (E2-39) 중의 수소 원자에 대해서도 적용됨)

[0031]

[6] 상기 화합물 (a2)가 정공 수송성 및 인광 발광성의 화합물이고, 상기 중합성 화합물 (b)가 전자 수송성의 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [5]에 기재된 유기 발광 소자.

[0032]

[7] 상기 화합물 (a2)가 전자 수송성 및 인광 발광성의 화합물이고, 상기 중합성 화합물 (b)가 정공 수송성의 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [5]에 기재된 유기 발광 소자.

[0033]

[8] 상기 화합물 (a2)가 상기 화학식 (E2-1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 상기 [6]에 기재된 유기 발광 소자.

[0034]

[9] 상기 고분자 화합물 (I)이 전체 구조 단위에 대하여, 상기 중합성 화합물 (a1)로부터 유도되는 구조 단위를 3 내지 60 중량%의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자.

[0035]

[10] 상기 발광층이 상기 화합물 (a2) 및 상기 고분자 화합물 (II)의 전체량에 대하여, 상기 화합물 (a2)를 3 내지 60 중량%의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [5] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자.

[0036]

[11] 상기 발광층이 상기 중합성 화합물 (a1)보다도 낮은 에너지에서 발광하는 인광 발광성 화합물 (d)를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 내지 [4] 및 [9] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자.

- [0037] [12] 상기 발광층이 상기 화합물 (a2)보다도 낮은 에너지에서 발광하는 인광 발광성 화합물 (d)를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [5] 내지 [8] 및 [10] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자.
- [0038] [13] 상기 [1] 내지 [12] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치.
- [0039] [14] 상기 [1] 내지 [12] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 면발광 광원.
- [0040] [15] 상기 [1] 내지 [12] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치용 백 라이트.
- [0041] [16] 상기 [1] 내지 [12] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 조명 장치.
- [0042] [17] 상기 [1] 내지 [12] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 내장재.
- [0043] [18] 상기 [1] 내지 [12] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 외장재.
- [0044] <발명의 효과>
- [0045] 본 발명에 의하면, 캐리어 수송성 및 인광 발광성 및 특정한 치환기를 포함하는 화합물을 이용하기 때문에, 높은 발광 효율 및 우수한 내구성의 유기 발광 소자가 얻어진다.

**실시예**

- [0160] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 기재에 의해 어떠한 한정을 받는 것은 아니다.
- [0161] 간략화를 위해, 재료 및 이들에 의해 형성된 층을 이하와 같이 약기한다.
- [0162] ITO: 인듐주석 산화물 (양극)
- [0163] [실시예 1]
- [0164] 25 mm 정사각 유리 기판의 한쪽 면에, 양극이 되는 폭 4 mm의 2개의 ITO 전극이 선(line)상으로 형성된 ITO(산화인듐주석)가 부착된 기판(닛포덴끼, Nippo Electric Co., LTD.)을 이용하여 유기 발광 소자를 제조하였다. 우선, 상기 ITO가 부착된 기판의 ITO(양극) 상에, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(스티렌술폰산)(바이엘사 제조, 상품명 "바이트론 P")을 스핀 코팅법에 의해, 회전 속도 3500 rpm, 코팅 시간 40초의 조건으로 도포한 후, 진공 건조기로 감압하, 100 °C에서 2시간 건조를 행하여, 양극 완충층을 형성하였다. 얻어진 양극 완충층의 막 두께는 약 60 nm였다.
- [0165] 다음으로, 인광 발광성 화합물을 포함하는 층을 형성하기 위한 코팅 용액을 제조하였다. 즉, 전자 수송성의 고분자 화합물인 폴리디[4-(3,5-디메틸-p-테르페닐)]-2,6-디메틸-4-스티릴페닐 보란(poly-(vi2MB)로 약칭됨) 11.5 mg과, 정공 수송성 및 인광 발광성 화합물(색소)인 트리스(4-tert-부틸페닐피리딘)이리듐(III)(G3으로 약칭됨) 1.3 mg을 톨루엔(와코 준야꾸 고교 제조, 보장(guaranteed) 시약) 387.2 mg에 용해하여, 얻어진 용액을 공경 0.2 μm의 필터로 여과하여 코팅 용액으로 하였다. 이 코팅 용액에 포함되는 고형 성분에 차지하는 색소 농도는 10%이다. 다음으로, 양극 완충층 상에, 제조한 코팅 용액을 스핀 코팅법에 의해 회전 속도 3000 rpm, 코팅 시간 30초의 조건으로 도포하여, 140 °C에서 30분간 건조함으로써, 발광층을 형성하였다. 얻어진 발광층의 막 두께는 약 80 nm였다. 다음으로, 발광층을 형성한 기판을 증착 장치 내에 얹어 놓고, 바륨을 증착 속도 0.01 nm/s 내지 2 nm의 두께로 증착하고, 계속해서 음극으로서 알루미늄을 증착 속도 1 nm/s에서 150 nm의 두께로 증착하여, 소자 1을 제조하였다. 여기서, 바륨과 알루미늄의 층은 양극의 길이 방향에 대하여 직교하는 폭 3 mm의 2개의 선상으로 형성하여, 1매의 유리 기판당, 세로 4 mm×가로 3 mm의 유기 발광 소자를 4개 제조하였다.
- [0166] (주)어드밴티스트사 제조 프로그래머블 직류 전압/전류원 TR6143을 이용하여 상기 유기 EL 소자에 전압을 인가하여 발광시키고, 그 발광 휘도를 (주)탐콘사 제조 휘도계 BM-8을 이용하여 측정하였다. 그 결과 얻어진 소자의 외부 양자 효율(%) 및 초기 휘도 100 cd/m<sup>2</sup> 환산에서의 내구성(시간)을 표 3에 나타내었다(각 값은 1매의 기판에 형성된 소자 4개의 평균치임).
- [0167] 표 1에 나타낸 바와 같이, 고형 성분 중에 포함되는 색소 (G3) 농도를 20%, 30%, 40%로 변화시킨 것 이외에는 소자 1과 동일하게 하여 소자 2 내지 4를 제조하였다. 이들 소자에 대해서도 소자 1과 동일하게 EL 발광 특

성의 평가를 행한 결과를 표 3에 나타내었다.

[0168] [비교예 1]

[0169] 표 2에 기재한 바와 같이, 이용하는 코팅 용액 중에 소자 1에서 이용한 전자 수송성의 고분자 화합물(poly-(vi2MB) 대신에, 폴리(N,N'-(3-메틸페닐)-N-페닐-N'-(3-비닐페닐)-1,1'-비페닐-4,4'디아민-Co-디[4-(3,5-디메틸-p-테르페닐)]-2,6-디메틸-4-스티릴페닐 보란)(poly-(HMTPD)-poly-(vi2MB))을 이용한 것 이외에는 소자 1과 동일하게 하여 소자 5 내지 8을 제조하였다. 이들 소자에 대해서도 소자 1과 동일하게 EL 발광 특성의 평가를 행한 결과를 표 3에 나타내었다.

표 1

소자 NO.	고분자 화합물 (전자 수송성) poly-(vi2MB)	인광 발광성 화합물 (색소) G3
1	11.5 mg	1.3 mg
2	10.2 mg	2.6 mg
3	9 mg	3.8 mg
4	7.7 mg	5.1 mg

[0170]

표 2

소자 NO.	고분자 화합물 (정공 수송성-전자 수송성) poly-(HMTPD)-poly(vi2MB)	인광 발광성 화합물 (색소) G3
5	11.5 mg	1.3 mg
6	10.2 mg	2.6 mg
7	9 mg	3.8 mg
8	7.7 mg	5.1 mg

[0171]

표 3

	색소 농도	외부 양자 효율 (%)	내구성 (시간)
실시예 1 소자 1	10%	3.0	234
소자 2	20%	5.2	1650
소자 3	30%	4.0	1800
소자 4	40%	3.6	2020
비교예 1 소자 5	10%	3.0	936
소자 6	20%	2.0	1300
소자 7	30%	1.9	1500
소자 8	40%	1.5	1700

[0172]

[0173] 표 3에 나타낸 바와 같이, 정공 수송성 중합성 화합물과 전자 수송성 중합성 화합물의 공중합체에 인광 발광성 화합물(색소)을 첨가하여 제조한 발광 소자(비교예 1)에 비하여, 전자 수송성을 갖는 고분자 화합물에 인광 발광성 화합물(색소)을 첨가하여 제조한 발광 소자(실시예 1) 쪽이 외부 양자 효율이 높고, 내구성도 높은 것을 알 수 있었다.

[0174] 정공 수송성 중합성 화합물과 전자 수송성 중합성 화합물의 공중합체에 인광 발광성 화합물(색소)을 첨가하여 제조한 발광 소자(비교예 1)에서는, 특정한 치환기를 갖는 인광 발광성 화합물(색소)을 이용하고 있기 때문에, 분산성이 개선되고, 색소 농도를 증가시킬 수 있었다. 그러나, 추가로, 본원에서는 상술한 바와 같이 인광 발광성 화합물이 갖는 캐리어 수송성을 활용할 수 있음을 발견하였다. 즉, 정공 수송성 및 전자 수송성 중 어느 한쪽의 캐리어 수송성 및 인광 발광성을 갖는 색소(실시예 1에서는 정공 수송성임)와, 다른 쪽의 캐리어 수송성을 갖는 고분자 화합물(실시예 1에서는 전자 수송성임)의 조합을 실현함으로써, 내구성이 비약적으로 향상되었다.

[0175] [실시예 2]

[0176] 전자 수송성 화합물과 인광 발광성 화합물(색소)을 포함한 실시예 1의 코팅 용액에 추가의 색소를 더 첨가한 코팅 용액을 제조하였다. 즉, poly-(vi2MB) 70 mg과, G3 색소 19.2 mg과, [6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디오네이

트]비스[2-(2-피리딜)벤조티에닐]이리듐(III)(R3으로 약칭됨) 6.7 mg을 톨루엔 2.9 g에 용해하여, 얻어진 용액을 공경 0.2 μm의 필터로 여과하여 코팅 용액을 얻었다. 이 코팅 용액에 포함되는 고휘 성분은 차지하는 색소 농도는 G3이 20%이고, R3이 7%이다. 코팅 용액의 조성 이외의 조작용은 전부 실시예 1에 따라서 수행하여 소자 9를 얻었다.

[0177] 소자 9에 대해서, 소자 1과 동일하게 EL 발광 특성의 평가를 행한 결과를 표 5에 나타내었다.

[0178] [비교예 2]

[0179] 소자 9에서 이용한 코팅 용액 대신에, (poly-(HMTPD)-poly-(vi2MB)) 89.3 mg과, R3을 6.7 mg과 톨루엔 2.9 g에 용해하여, 얻어진 용액을 공경 0.2 μm의 필터로 여과하여 얻어진 코팅 용액을 이용하였다. 이 코팅 용액에 포함되는 고휘 성분은 차지하는 색소 농도는 R3이 7%이다. 코팅 용액의 조성 이외의 조작용은 전부 실시예 1에 따라서 수행하여 소자 10을 제조하였다.

[0180] 소자 10에 대해서, 소자 1과 동일하게 EL 발광 특성의 평가를 행한 결과를 표 5에 나타내었다.

**표 4**

소자 NO.	캐리어 수송성 화합물	인광 발광성 화합물 (색소) R3
소자 9	Poly-(vi2MB) 70 mg +G3 19.2 mg	6.7 mg
소자 10	Poly-(HMTPD)-poly-(vi2MB) 89.3 mg	6.7 mg

[0181]

**표 5**

	외부 양자 효율 (%)	내구성 (시간)
실시예 2 소자 9	4.2	1600
비교예 2 소자 10	2.3	1200

[0182]

[0183] 표 5에 나타낸 바와 같이, 정공 수송성 화합물과 전자 수송성 화합물의 공중합체에, 인광 발광성 화합물(R3 색소)을 첨가하여 제조한 발광 소자(비교예 2)에 비하여, 전자 수송성을 갖는 고분자에 고휘도의 인광 발광성 화합물(G3 색소)을 첨가한 계에, 추가로 G3 색소보다도 에너지가 낮은 R3 색소를 첨가하여 제조한 발광 소자(실시예 2) 쪽이 외부 양자 효율이 높고, 내구성도 높은 것을 알 수 있었다.

**도면의 간단한 설명**

[0046] 도 1은 본 발명에 관한 유기 발광 소자의 예시적인 단면도이다.

[0047] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 간단한 설명>

- [0048] 1: 투명 기판
- [0049] 2: 양극
- [0050] 3: 정공 수송층
- [0051] 4: 발광층
- [0052] 5: 전자 수송층
- [0053] 6: 음극

[0054] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0055] 이하, 본 발명에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0056] 1. 발광 소자의 구성

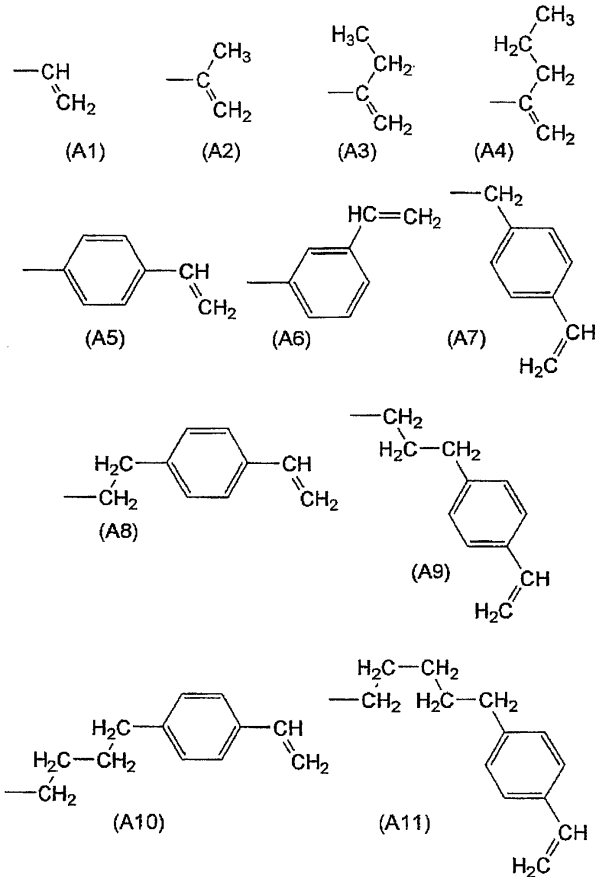
[0057] 본 발명의 유기 발광 소자는 양극과 음극 사이에 끼워진 하나 이상의 유기층을 포함하고, 상기 유기층의 적어도 하나가 발광층을 포함한다.

- [0058] 상기 유기 발광 소자의 구성의 일례를 도 1에 나타내지만, 상기 소자의 구성은 이것에 제한되지 않는다. 도 1에서는 투명 기관 (1) 상에 설치한 양극 (2) 및 음극 (6)의 사이에, 정공 수송층 (3), 발광층 (4) 및 전자 수송층 (5)를 이 순으로 설치하고 있다.
- [0059] 상기 유기 발광 소자로서는, 예를 들면 양극 (2)와 음극 (6)의 사이에, 1) 정공 수송층/발광층 또는 2) 발광층/전자 수송층, 또는 3) 발광층 한층 만을 설치할 수도 있다. 또한, 발광층을 2층 이상 적층할 수도 있고, 양극 (2)와 정공 수송층 (3)의 사이에 양극 완충층을 설치할 수도 있고, 발광층 (4)와 전자 수송층 (5)의 사이에 정공 블럭층을 설치할 수도 있다. 추가로, 또한, 4) 정공 수송성 화합물, 발광성 화합물, 전자 수송성 화합물을 포함하는 층, 5) 정공 수송성 화합물 및 발광성 화합물을 포함하는 층, 6) 발광성 화합물 및 전자 수송성 화합물을 포함하는 층, 또는 7) 정공 수송성 및 전자 수송성을 갖는 화합물 및 발광성 화합물을 포함하는 층을 설치할 수도 있다.
- [0060] 상기한 각 층은 바인더로서 고분자 재료 등을 혼합하여 형성할 수도 있다. 상기 고분자 재료로서는, 예를 들면 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리(페닐렌옥시드) 등을 들 수 있다.
- [0061] 한편, 본 명세서에 있어서, 전자 수송성을 갖는 화합물, 정공 수송성을 갖는 화합물 및 발광성을 갖는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 유기전계 발광(본 명세서에 있어서, 유기 EL이라고도 함) 화합물이라고도 하고, 상기 화합물로 이루어지는 층을 유기 EL 화합물층이라고도 한다. 또한, 정공 수송성을 갖는 화합물, 전자 수송성을 갖는 화합물, 정공 수송성 및 전자 수송성을 갖는 화합물을 캐리어 수송성 화합물이라고도 한다.
- [0062] 2. 발광층
- [0063] 본 발명에 이용되는 발광층은 [A] 고분자 화합물 (I)을 포함하는 발광층; 또는 [B] 화합물 (a2) 및 고분자 화합물 (II)를 포함하는 발광층이고, [C] 고분자 화합물 (I) 및 화합물 (d)를 포함하는 발광층; 또는 [D] 화합물 (a2), 고분자 화합물 (II) 및 화합물 (d)를 포함하는 발광층일 수도 있다.
- [0064] <발광층 [A]>
- [0065] 발광층 [A]는 중합성 화합물 (a1)로부터 유도되는 구조 단위 및 중합성 화합물 (b)로부터 유도되는 구조 단위를 포함하는 고분자 화합물 (I)을 포함한다. 고분자 화합물 (I)은 중합성 화합물 (a1) 및 중합성 화합물 (b)를 공중합하여 얻어진다.
- [0066] 중합성 화합물 (a1)은 정공 수송성 및 전자 수송성 중 어느 한쪽의 캐리어 수송성 및 인광 발광성을 갖고, 상기 화학식 (E1-1) 내지 (E1-39)로 이루어지는 군에서 선택된다. 즉, 중합성 화합물 (a1)은 정공 수송성 또는 전자 수송성 및 인광 발광성 혼합물이다. 중합성 화합물 (a1)은 동종의 캐리어 수송성을 갖는 것이면 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0067] 화학식 (E1-1) 중, 수소 원자 중 1개 이상은 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기에 의해 치환될 수 있는 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기를 나타낸다.
- [0068] 상기 할로젠 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0069] 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 아밀기, 헥실기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다.
- [0070] 상기 탄소수 6 내지 10의 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 메시틸기, 나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬기에 의해 치환될 수 있는 아미노기로서는, 예를 들면 아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디부틸아미노기 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 탄소수 1 내지 10의 알콕시기로서는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기, t-부톡시기, 헥실옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 데실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0073] 상기 실릴기로서는, 예를 들면 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기 및 t-부틸디메틸실릴기 등을 들 수 있다.
- [0074] 이들 중에서, 불소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기가 바람직하고, 불소 원자, t-부틸기, 디메틸아미노기, 메톡시기가 보다 바람직하다.

[0075] 화학식 (E1-1) 중, 수소 원자 중 1개는 상기 화학식 (H1)로 표시되는 중합성 치환기를 나타낸다. 여기서, R<sup>25</sup>는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄상 알킬기를 나타낸다. 이들 중에서, 메틸기, 에틸기, 프로필기가 바람직하다.

[0076] 상기 중합성 치환기는 헤테로 원자를 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로만 구성되는 유기기를 통해 이리듐 착체에 결합하는 것과 같은 치환기일 수도 있다.

[0077] 상기 중합성 치환기로서는, 구체적으로는 하기 화학식 (A1) 내지 (A11)로 표시되는 치환기가 바람직하게 이용된다.



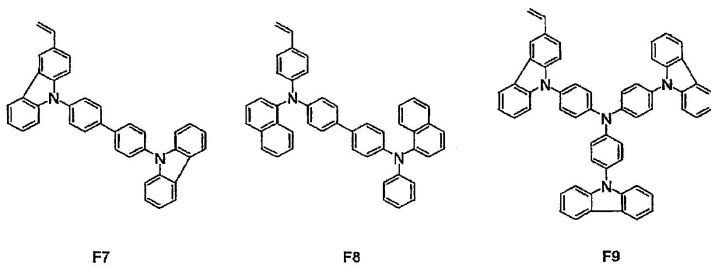
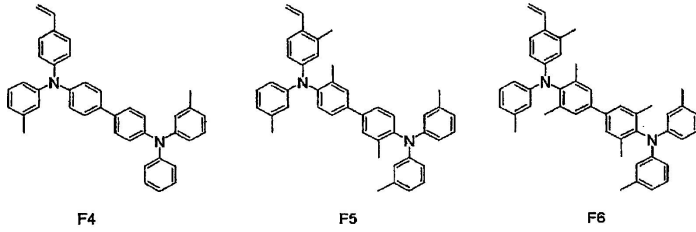
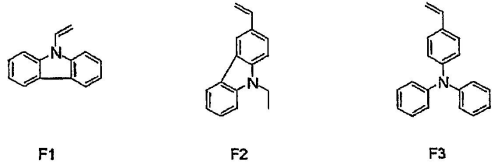
[0078]

[0079] 상기 치환은 화학식 (E1-2) 내지 화학식 (E1-39) 중의 수소 원자에 대해서도 적용된다.

[0080] 중합성 화합물 (b)는 정공 수송성 또는 전자 수송성의 캐리어 수송성 중 어느 한쪽의 캐리어 수송성을 갖는다. 즉, 중합성 화합물 (b)는 정공 수송성 또는 전자 수송성이다. 중합성 화합물 (b)는 중합성 치환기를 포함하는 것 이외에, 특별히 제한되지 않고, 공지된 캐리어 수송성의 화합물이 이용된다. 중합성 화합물 (b)는 동종의 캐리어 수송성을 갖는 것이면 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

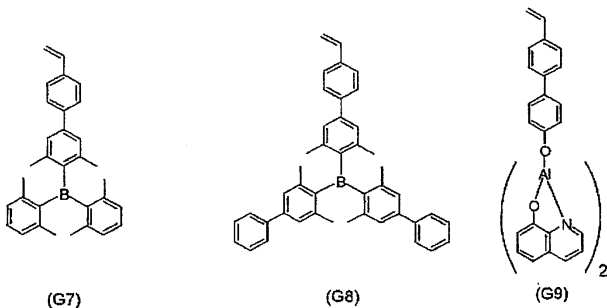
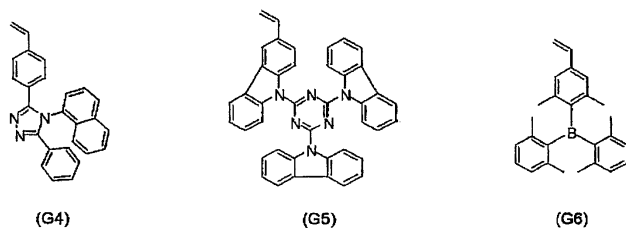
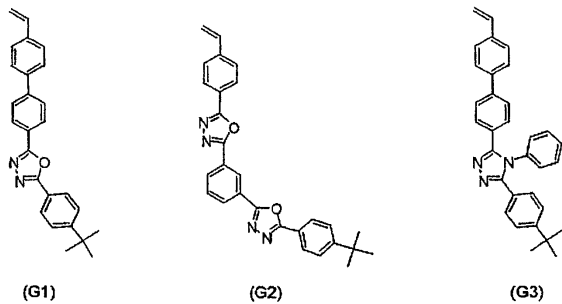
[0081] 상기 중합성 치환기는 상기 화학식 (E1-1)로 표시되는 중합성 화합물에 있어서의 중합성 치환기와 동일한 의미를 갖고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0082] 정공 수송성을 갖는 중합성 화합물 (b)로서는 하기 화학식 (F1) 내지 (F9)로 표시되는 화합물이 바람직하게 이용된다.



[0083]

[0084] 전자 수송성을 갖는 중합성 화합물 (b)로서는 하기 화학식 (G1) 내지 (G9)로 표시되는 화합물이 바람직하게 이용된다.



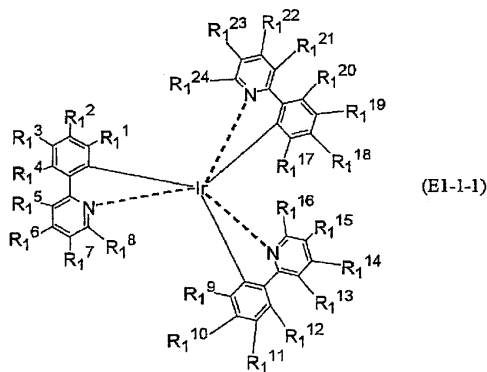
[0085]

[0086] 한편, 상기 화학식 (F1) 내지 (F9), (G1) 내지 (G9)에 있어서, 중합성 치환기는 상기 화학식 (A1)로 표시되어 있지만, 상기 화학식 (H1)로 표시되는 중합성 치환기일 수 있다.

[0087] 중합성 화합물 (a1)이 정공 수송성 또는 전자 수송성 및 인광 발광성 화합물이고 중합성 화합물 (b)는 반대 전

하의 캐리어를 수송하는 것이 가능하다. 구체적으로, <1> 중합성 화합물 (a1)이 인광 발광성과 동시에 정공 수송성의 캐리어 수송성을 가질 때에는, 중합성 화합물 (b)는 전자 수송성의 캐리어 수송성을 갖고, 또한, <2> 중합성 화합물 (a1)이 인광 발광성과 동시에 전자 수송성의 캐리어 수송성을 가질 때에는, 중합성 화합물 (b)는 정공 수송성의 캐리어 수송성을 갖는다. <1>, <2> 어느 경우에도, 각각, 2종의 화합물을 공중합하는 것만으로, 인광 발광성, 정공 수송성 및 전자 수송성의 모든 기능을 갖는 고분자 화합물을 얻을 수 있다. 각각의 기능을 갖는 3종의 화합물을 이용한 종래의 고분자 화합물에 비교하여, 단량체로서 이용되는 화합물의 종류가 적어도 충분하기 때문에, 내구성이 우수한 고분자 화합물을 얻을 수 있다. 또한, 2종의 화합물만을 선택하면 충분하기 때문에, 종래에 비교하여, 에너지 레벨의 조정도 용이하다. 또한, 중합성 화합물 (a1)이 캐리어 수송성 및 인광 발광성을 모두 겸비하고 있기 때문에, 중합성 화합물 (a1)로부터 유도되는 구조 단위 상에서 보다 높은 확률로 여기자가 생성되고, 높은 발광 효율이 얻어질 수 있다.

[0088] 발광층 [A]에 있어서는, 중합성 화합물 (a1)로서 정공 수송성 및 인광 발광성을 갖는 상기 화학식 (E1-1), 그 중에서도 하기 화학식 (E1-1-1)로 표시되는 중합성 화합물과, 전자 수송성을 갖는 중합성 화합물 (b)의 조합이 발광 효율 및 내구성에 더 우수한 소자가 얻어지기 때문에 가장 바람직하다.



[0089]

[0090] 화학식 (E1-1-1) 중, R<sub>1</sub><sup>1</sup> 내지 R<sub>1</sub><sup>24</sup> 중 1개 이상은 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기에 의해 치환될 수 있는 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기를 나타낸다. R<sub>1</sub><sup>1</sup> 내지 R<sub>1</sub><sup>24</sup> 중 1개는 중합성 치환기를 나타낸다. 상기 중합성 치환기는 상술한 치환기와 동일한 의미를 갖고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0091] 또한, 발광층 [A]에 있어서, 중합성 화합물 (b)로서 정공 수송성 및 전자 수송성의 캐리어 수송성을 갖는 중합성 화합물, 즉 일반적으로 「바이폴라성」이라고 불리는 성질을 갖는 중합성 화합물을 이용할 수도 있다. 상기 바이폴라성을 갖는 중합성 화합물은 일반적으로 정공 수송성 또는 전자 수송성 중 어느 하나가 우위이고, 이 화합물을 이용하는 경우에는 중합성 화합물 (a1)의 캐리어 수송성에 의해서 캐리어 균형이 조절될 수 있다.

[0092] 상기 바이폴라성을 갖는 중합성 화합물의 예는, 구체적으로는 4,4'-n,n'-디카르바졸비페닐(CBP) 등을 포함한다.

[0093] 고분자 화합물 (I)은 전체 구조 단위 중, 중합성 화합물 (a1)로부터 유도되는 구조 단위를 바람직하게는 3 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 30 중량%의 양으로 포함한다. 여기서, 구조 단위의 양은 ICP 원소 분석 및 <sup>13</sup>C-NMR 측정에 의해서 측정되는 값이다. 본 발명에 이용되는 고분자 화합물 (I)에 있어서, 중합성 화합물 (a1)이 상기한 바와 같이 특정한 치환기를 갖기 때문에, 중합성 화합물 (a1)로부터 유도되는 구조 단위가 많이 포함되더라도, 성막성이 우수하고, 내구성이 우수한 발광층이 얻어진다. 또한, 농도 소광도 억제할 수 있고, 더 높은 발광 효율도 얻을 수 있다.

[0094] 또한, 고분자 화합물 (I)의 분자량은, 중량 평균 분자량으로 1,000 내지 2,000,000이 바람직하고, 20,000 내지 100,000이 보다 바람직하다. 여기서, 중량 평균 분자량은 40 °C에서 테트라히드로푸란을 용매로 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해서 측정된 값이다.

[0095] 고분자 화합물 (I)은 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 및 교대 공중합체 중 어느 것일 수도 있다.

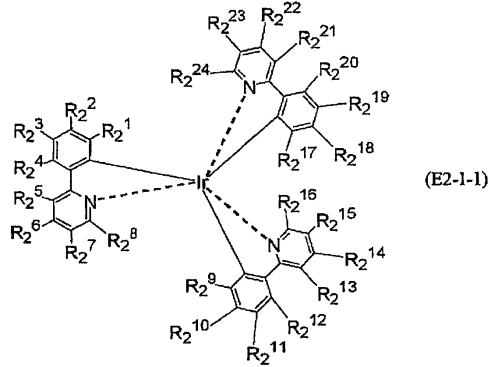
[0096] 고분자 화합물 (I)을 얻기 위한 중합 방법은 라디칼 중합, 양이온 중합, 음이온 중합, 부가 중합의 어느 것일 수도 있지만, 라디칼 중합이 바람직하다. 이들 고분자 화합물의 제조 방법으로서, 보다 구체적으로는, 예를 들면 일본 특허 공개 제2003-342325호 공보, 일본 특허 공개 제2003-119179호 공보, 일본 특허 공개 제2003-

113246호 공보, 일본 특허 공개 제2003-206320호 공보, 일본 특허 공개 제2003-147021호 공보, 일본 특허 공개 제2003-171391호 공보, 일본 특허 공개 제2004-346312호 공보, 일본 특허 공개 제2005-97589호 공보 등에 개시되어 있다.

- [0097] 발광층 [A]의 제조 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이하와 같이 제조할 수 있다. 우선, 고분자 화합물 (I)을 용해한 용액을 제조한다. 상기 용액의 제조에 이용하는 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 클로로포름, 염화메틸렌, 디클로로에탄 등의 염소계 용매, 테트라히드로푸란, 아니솔 등의 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매 등을 포함한다. 이어서, 이와 같이 제조된 용액을 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그래비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어바 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 습식 코팅법 등에 의해 기판 상에 코팅한다. 이용하는 화합물 및 성막 조건 등에 의존하지만, 예를 들면, 스핀 코팅법이나 침지 코팅법의 경우에는, 상기 용액은 고분자 화합물 (I)을 0.5 내지 5 중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0098] <발광층 [B]>
- [0099] 발광층 [B]는 화합물 (a2) 및 중합성 화합물 (b)로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 고분자 화합물 (II)를 포함한다. 고분자 화합물 (II)는 중합성 화합물 (b)를 중합하여 얻어진다.
- [0100] 화합물 (a2)는 정공 수송성 또는 전자 수송성 중 어느 한쪽의 캐리어 수송성 및 인광 발광성을 갖고, 상기 화학식 (E2-1) 내지 (E2-39)로 이루어지는 군에서 선택된다. 즉, 화합물 (a2)는 정공 수송성 또는 전자 수송성 및 인광 발광성의 화합물이다. 화합물 (a2)는 동종의 캐리어 수송성을 갖는 것이면 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0101] 화학식 (E2-1) 중, 수소 원자 중 1개 이상은 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기에 의해 치환될 수 있는 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기를 나타낸다. 바람직한 치환기는 화학식 (E1-1)과 동일하다.
- [0102] 상기 치환은 화학식 (E2-2) 내지 화학식 (E2-39) 중의 수소 원자에 대해서도 적용된다.
- [0103] 중합성 화합물 (b)는 정공 수송성 또는 전자 수송성 중 하나의 캐리어 수송성을 갖는다. 즉, 중합성 화합물 (b)는 정공 수송성 또는 전자 수송성 화합물이다. 중합성 화합물 (b)는 중합성 치환기를 포함하는 것 이외에, 특별히 제한되지 않고, 공지된 캐리어 수송성의 화합물이 이용될 수 있다. 중합성 화합물 (b)는 동종의 캐리어 수송성을 갖는 것이면 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0104] 상기 중합성 치환기는 상기 화학식 (E1-1)로 표시되는 중합성 화합물에 있어서의 중합성 치환기와 동일한 의미를 갖고, 바람직한 범위도 동일하다.
- [0105] 정공 수송성을 갖는 중합성 화합물 (b)로는 상기 화학식 (F1) 내지 (F9)로 표시되는 화합물이 바람직하게 이용되고, 전자 수송성을 갖는 중합성 화합물 (b)로서는 상기 화학식 (G1) 내지 (G9)로 표시되는 화합물이 바람직하게 이용된다. 한편, 상기 화학식 (F1) 내지 (F9), (G1) 내지 (G9)에 있어서, 중합성 치환기는 상기 화학식 (A1)로 표시되어 있지만, 상기 화학식 (H1)로 표시되는 중합성 치환기일 수 있다.
- [0106] 또한, 고분자 화합물 (II)의 분자량은 중량 평균 분자량으로 1,000 내지 2,000,000가 바람직하고, 20,000 내지 100,000이 보다 바람직하다. 여기서, 중량 평균 분자량은 40 ℃에서 테트라히드로푸란을 용매로 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해서 측정되는 값이다.
- [0107] 고분자 화합물 (II)의 중합 방법은 라디칼 중합, 양이온 중합, 음이온 중합, 부가 중합의 어느 것일 수도 있지만, 라디칼 중합이 바람직하다. 이들 고분자 화합물은 공지된 방법에 의해서 얻어질 수 있다.
- [0108] 화합물 (a2)가 정공 수송성 또는 전자 수송성 및 인광 발광성 화합물이고 중합성 화합물 (b)는 반대 전하의 캐리어를 수송하는 것이 가능하다. 구체적으로, <1> 화합물 (a2)가 인광 발광성과 동시에 정공 수송성의 캐리어 수송성을 가질 때에는, 중합성 화합물 (b)는 전자 수송성의 캐리어 수송성을 갖고, 또한, <2> 화합물 (a2)가 인광 발광성과 동시에 전자 수송성의 캐리어 수송성을 가질 때에는, 중합성 화합물 (b)는 정공 수송성의 캐리어 수송성을 갖는다. <1>, <2> 중 어느 경우에도, 각각, 2종의 화합물을 이용하는 것만으로도, 인광 발광성, 정공 수송성 및 전자 수송성의 모든 기능을 갖는 발광층이 얻어진다. 이 때문에, 우수한 내구성을 갖는다. 또한, 2종의 화합물만을 선택하면 되기 때문에, 종래 방법과 비교하여, 에너지 레벨의 조정도 용이하다. 또한, 화합물

(a2)가 캐리어 수송성 및 인광 발광성을 겸비하고 있기 때문에, 화합물 (a2) 상에서, 보다 높은 확률로 여기자가 생성되고, 높은 발광 효율도 얻어진다.

[0109] 발광층 [B]에 있어서는, 화합물 (a2)로서 정공 수송성 및 인광 발광성을 갖는 상기 화학식 (E2-1), 특히, 하기 화학식 (E2-1-1)로 표시되는 화합물과, 전자 수송성을 갖는 중합성 화합물 (b)로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 고분자 화합물 (II)와의 조합이 발광 효율 및 내구성에 더 우수한 소자가 얻어지기 때문에 가장 바람직하다.



[0110]

[0111] 화학식 (E2-1-1) 중,  $R_2^1$  내지  $R_2^{24}$  중 1개 이상은 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기에 의해 치환될 수 있는 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기를 나타낸다.

[0112] 또한, 발광층 [B]에 있어서, 중합성 화합물 (b)로서 정공 수송성 및 전자 수송성의 캐리어 수송성을 갖는 중합성 화합물, 즉 일반적으로 「바이폴라성」이라고 불리는 성질을 갖는 중합성 화합물을 이용할 수도 있다. 상기 바이폴라성을 갖는 중합성 화합물은 일반적으로 정공 수송성 및 전자 수송성 중 어느 하나가 우위이고, 이 화합물을 이용하는 경우에는 화합물 (a2)의 캐리어 수송성에 의해서 캐리어 균형을 조절할 수 있다.

[0113] 상기 바이폴라성을 갖는 중합성 화합물의 예로는, 4,4'-n,n'-디카르바졸비페닐(CBP) 등을 포함한다.

[0114] 발광층 [B]는 화합물 (a2) 및 고분자 화합물 (II)의 전체량에 대하여, 화합물 (a2)를 바람직하게는 3 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 30 중량%의 양으로 포함한다. 본 발명에 이용되는 화합물 (a2)는 상기한 바와 같이 특정한 치환기를 갖기 때문에, 우수한 성막성과 함께 특히 우수한 분산성이 갖게 되어, 고농도로 사용할 수 있다. 또한, 분산성이 우수하기 때문에, 내구성이 매우 높은 발광층을 얻을 수 있다. 또한, 농도 소광도 발생하기 어렵고, 높은 발광 효율도 얻을 수 있다.

[0115] 발광층 [B]의 제조 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이하의 방법과 같이 제조할 수 있다. 우선, 화합물 (a2)와 고분자 화합물 (II)를 용해한 용액을 제조한다. 상기 용액의 제조에 이용하는 용매로서는, 특별히 한정되지 않으며, 발광층 [A]의 경우와 동일한 용매가 이용된다. 이어서, 이와 같이 제조한 용액을 발광층 [A]의 경우와 동일하게 기판 상에 코팅한다. 이용하는 화합물 및 성막 조건 등에 의존하지만, 예를 들면, 스핀 코팅법이나 침지 코팅법의 경우에는, 상기 용액은, 고형분 농도가 0.5 내지 5 중량%이고, 상기 고형분 전체량에 대하여 화합물 (a2)를 15 내지 30 중량%의 양으로 포함하고, 고분자 화합물 (II)를 85 내지 70 중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.

[0116] <발광층 [C]>

[0117] 발광층 [C]는 또한 중합성 화합물 (a1)보다도 낮은 에너지에서 발광하는 인광 발광성 화합물 (d)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0118] 이 경우에는, 고분자 화합물 (I)은 호스트로서 이용된다. 고분자 화합물 (I)은 내구성 및 캐리어 수송성이 우수하기 때문에, 화합물 (d)에 효율적으로 에너지 이동이 발생하여, 화합물 (d)가 높은 효율로 발광한다.

[0119] 화합물 (d)로서는 중합성 화합물 (a1)보다도 낮은 에너지에서 발광하는 화합물이면 제한 없이 사용된다. 화합물 (d)는 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다. 예를 들면, 중합성 화합물 (a1)로서 청색을 발광하는 화합물을 이용한 경우에는, 녹색, 황색 또는 적색을 발광하는 화합물 (d)를 이용할 수 있고, 중합성 화합물 (a1)로서 녹색을 발광하는 화합물을 이용한 경우에는, 황색 또는 적색을 발광하는 화합물 (d)를 이용할 수 있고, 중합성 화합물 (a1)로서 황색을 발광하는 화합물을 이용한 경우에는, 적색을 발광하는 화합물

(d)를 이용할 수 있다. 여기서, 화합물이 발광되는 에너지란, 분광 광도계로 측정되는 흡수 파장 또는 발광 파장으로부터 요구되는 여기 에너지값을 말한다.

[0120] 발광층 [C]는 고분자 화합물 (I) 및 화합물 (d)의 전체량에 대하여, 고분자 화합물 (I)을 99.5 내지 80 중량%의 양으로 포함하고, 화합물 (d)를 0.5 내지 20 중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.

[0121] 발광층 [C]의 제조 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이하의 방법에 의해서 제조할 수 있다. 우선, 고분자 화합물 (I)과 화합물 (d)를 용해한 용액을 제조한다. 상기 용액의 제조에 이용하는 용매는 특별히 한정되지 않으며, 발광층 [A]의 경우와 동일한 용매가 이용된다. 이어서, 이와 같이 제조한 용액을 발광층 [A]의 경우와 동일하게 기판 상에 코팅한다. 예를 들어, 이용하는 화합물 및 성막 조건 등에 의존하지만, 스핀 코팅법이나 침지 코팅법의 경우에는, 상기 용액은, 고형분 농도가 0.5 내지 5 중량%이고, 상기 고형분 전체량에 대하여 고분자 화합물 (I)을 99.5 내지 80 중량%의 양으로 포함하고, 화합물 (d)를 0.5 내지 20 중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.

[0122] <발광층 [D]>

[0123] 발광층 [D]는 또한 화합물 (a2)보다도 낮은 에너지에서 발광하는 인광 발광성 화합물 (d)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0124] 이 경우에는 화합물 (a2) 및 고분자 화합물 (II)는 호스트로서 이용된다. 화합물 (a2) 및 고분자 화합물 (II)로 이루어지는 발광층은 내구성 및 캐리어 수송성이 우수하기 때문에, 화합물 (d)에 효율적으로 에너지 이동이 발생하여, 화합물 (d)가 높은 효율로 발광한다.

[0125] 화합물 (d)로서는 발광층 [C]와 동일하게, 화합물 (a2)보다도 낮은 에너지에서 발광하는 화합물이면 어떠한 제한 없이 사용할 수 있다. 화합물 (d)는 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0126] 발광층 [D]는 화합물 (a2), 고분자 화합물 (II) 및 화합물 (d)의 전체량에 대하여, 화합물 (a2)를 15 내지 30 중량%의 양으로 포함하고, 고분자 화합물 (I)을 70 내지 85 중량%의 양으로 포함하고, 화합물 (d)를 0.5 내지 20 중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.

[0127] 발광층 [D]의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이하의 방법에 의해서 제조할 수 있다. 우선, 화합물 (a2)와 고분자 화합물 (II)와 화합물 (d)를 용해한 용액을 제조한다. 상기 용액의 제조에 이용하는 용매로서는, 특별히 한정되지 않고, 발광층 [A]의 경우와 동일한 용매가 이용된다. 이어서, 이와 같이 제조한 용액을 발광층 [A]의 경우와 동일하게 기판 상에 코팅한다. 예를 들어, 이용하는 화합물 및 성막 조건 등에 의존하지만, 스핀 코팅법이나 침지 코팅법의 경우에는, 상기 용액은 고형분 농도가 0.5 내지 5 중량%이고, 상기 고형분 전체량에 대하여 화합물 (a2)를 15 내지 30 중량%의 양으로 포함하고, 고분자 화합물 (I)을 70 내지 85 중량%의 양으로 포함하고, 화합물 (d)를 0.5 내지 20 중량%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.

[0128] 3. 그 밖의 층

[0129] 이하, 본 발명의 유기 발광 소자에 이용할 수 있는 층에 대해서 설명한다.

[0130] <양극 완충층: 바이트론(BAYTRON) 등을 사용하는 경우>

[0131] 상기 양극 완충층에 이용되는 화합물로서는 양극 표면 및 그의 상층에 양호한 부착성을 갖는 화합물이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)과 폴리(스티렌술폰산)(PSS)의 혼합물, 폴리아닐린과 폴리(스티렌술폰산염)의 혼합물(PANI) 등의 공지된 도전성 중합체 등을 들 수 있다. 이들 도전성 중합체에 톨루엔, 이소프로필 알코올 등의 유기 용제를 첨가하여 이용할 수도 있다. 또한, 계면활성제 등의 제3 성분을 포함하는 도전성 중합체일 수도 있다. 상기 계면활성제로서는, 예를 들면 알킬기, 알킬아릴기, 플루오로알킬기, 알킬실록산기, 황산염, 술폰산염, 카르복실레이트, 아마이드, 베타인 구조, 제4급화 암모늄기 등을 포함하는 계면활성제를 들 수 있지만, 불화물 베이스의 비이온성 계면활성제를 이용할 수도 있다.

[0132] <정공 블럭층>

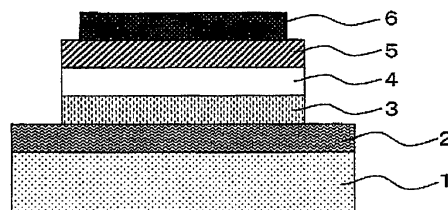
[0133] 또한, 정공이 발광층을 통과하는 것을 억제하고, 발광층 내에서 정공과 전자를 효율적으로 재결합시킬 목적으로, 발광층의 음극측에 인접하여 정공 블럭층을 설치할 수도 있다. 이 정공 블럭층에는 발광성 화합물보다 최고 점유 분자 궤도(Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO) 준위가 낮은 화합물이 이용되고, 상기 화합물로서는, 구체적으로는 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 알루미늄 착체 등을 들 수 있다.

- [0134] 또한, 여기자가 음극 금속에서 실패되는 것을 막는 목적으로, 발광층의 음극층에 인접하여 엑시톤 블럭층을 설치할 수도 있다. 이 엑시톤 블럭층에는 발광성 화합물보다 여기 삼중항 에너지가 높은 화합물이 이용되고, 상기 화합물로서는, 구체적으로는 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 알루미늄 착체 등을 들 수 있다.
- [0135] <각 층의 형성법>
- [0136] 상기한 각 층은 저항 가열 증착법, 전자 빔 증착법, 스퍼터링법 등의 건식 성막법 이외에, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그래비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어바 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 습식 성막법 등에 의해 형성할 수 있다. 저분자 화합물의 경우에는 건식 성막법이 바람직하게 이용되고, 고분자 화합물의 경우에는 습식 성막법이 바람직하게 이용된다.
- [0137] <양극>
- [0138] 본 발명에 관한 유기 발광 소자에 이용하는 양극 재료로서는, 발광을 기관을 통해서 관찰하는 경우에는, 예를 들면 ITO(산화인듐주석), 산화주석, 산화아연, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등 공지된 투명 도전 재료가 바람직하게 이용된다. 또한, ITO 표면에 광 투과성을 손상하지 않도록 1 내지 3 nm의 금속 박막을 설치할 수도 있다. 상기 금속으로서, 예를 들면 금, 니켈, 망간, 이리듐, 몰리브덴, 팔라듐, 백금 등을 들 수 있다.
- [0139] 또한, 상부의 전극을 통해서 발광을 관찰하는 경우(탑 에미션(top emission))에는 양극의 투과성이 필요 없다. 이 때문에, 이러한 양극 재료로서는, 예를 들면 일함수가 4.1 eV 보다도 높은 금속 또는 금속 화합물 등이 바람직하게 이용되고, 구체적으로는 상기 언급한 금속과 유사한 것이 사용된다. 이들 금속을 단독으로, 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0140] 양극의 표면 저항은 1 내지 50 Ω/□(옴/스퀘어)인 것이 바람직하고, 양극의 두께는 2 내지 300 nm인 것이 바람직하다.
- [0141] 상기 양극의 성막 방법으로서, 예를 들면 진공 증착법, 전자 빔 증착법, 스퍼터링법, 화학 반응법, 코팅법 등이 이용된다.
- [0142] <양극 표면 처리>
- [0143] 또한, 양극 완충층 등의 성막시에 양극 표면을 전 처리함으로써, 양극 완충층 등의 성능(양극 기관과의 밀착성, 표면 평활성, 정공 주입 장벽의 감소화 등)이 개선된다. 상기 전 처리의 방법의 예로는, 고주파 플라즈마 처리를 비롯하여, 스퍼터링 처리, 코로나 처리, UV 오존 조사 처리, 산소 플라즈마 처리 등을 들 수 있다.
- [0144] <음극>
- [0145] 본 발명에 관한 유기 발광 소자의 음극 재료로는 일함수가 낮고, 또한 화학적으로 안정한 재료이면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, Li, Na, K, Cs 등의 알칼리 금속; Mg, Ca, Ba 등의 알칼리 토금속; Al; MgAg 합금; AlLi, AlCa 등의 Al과 알칼리 금속의 합금 등이 바람직하게 이용된다. 화학적 안정성을 고려하면 일함수는 2.9 eV 이하인 것이 바람직하다. 음극의 두께는 10 nm 내지 1 μm가 바람직하고, 50 내지 500 nm가 보다 바람직하다.
- [0146] 상기 음극 재료의 성막 방법으로서, 예를 들면 저항 가열 증착법, 전자 빔 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등이 이용된다.
- [0147] 또한, 음극으로부터 유기층에의 전자 주입 장벽을 내려, 전자의 주입 효율을 올릴 목적으로, 음극 완충층을 제공할 수도 있다. 이 음극 완충층에서는 음극보다 일함수가 낮은 금속층이 이용되고, 음극과 음극에 인접하는 유기층의 사이에 삽입된다. 상기 음극 완충층에 이용되는 금속으로서, 예를 들면 알칼리 금속(Na, K, Rb, Cs), 알칼리 토금속(Sr, Ba, Ca, Mg), 희토류 금속(Pr, Sm, Eu, Yb) 등을 들 수 있다. 또한, 음극보다 일함수가 낮은 것이면, 합금, 금속 화합물 등도 사용할 수 있다. 상기 음극 완충층의 두께는 0.05 내지 50 nm가 바람직하고, 0.1 내지 20 nm가 보다 바람직하고, 0.5 내지 10 nm가 더욱 바람직하다.
- [0148] 또한, 음극 완충층은 낮은 일함수의 금속과 전자 수송성 화합물의 혼합물로서 형성할 수도 있다. 이 전자 수송성 화합물로는 예시한 바와 같은 상기 화합물이 이용된다. 이러한 음극 완충층의 두께는 0.1 내지 100 nm가 바람직하고, 0.5 내지 50 nm가 보다 바람직하고, 1 내지 20 nm가 더욱 바람직하다.

- [0149] 또한, 음극과 유기층의 사이에, 도전성 고분자를 포함하는 층, 금속 산화물, 금속 불화물, 유기 절연 재료 등을 포함하는 층(평균막 두께 2 nm 이하의 층) 등을 제공할 수도 있다.
- [0150] 상기 음극 완충층의 성막 방법으로는 증착법, 공중착법, 스퍼터링법 등이 이용된다. 또한, 이용하는 재료에 따라서는 스프인 코팅법, 테이프 코팅법, 잉크젯법, 인쇄법, 분무법, 디스펜서법 등의 성막 방법도 이용된다.
- [0151] <기관>
- [0152] 본 발명에 관한 유기 발광 소자의 기관으로서의 상기 발광 재료의 발광 파장에 대하여 투명한 절연성 기관이 바람직하게 이용되고, 구체적으로는 유리 이외에, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), 폴리카르보네이트 등의 투명 플라스틱 등이 이용된다.
- [0153] <밀봉>
- [0154] 음극을 제조한 후, 상기 유기 발광 소자를 보호하기 위해서, 보호층 및/또는 보호 커버를 제공할 수도 있다. 이에 따라, 상기 유기 발광 소자의 내구성이 향상된다. 보호층으로는, 고분자 화합물, 금속 산화물, 금속 불화물, 금속 붕화물 등으로 이루어지는 층이 이용된다. 보호 커버로는, 유리판, 표면에 저투수율 처리를 실시한 플라스틱판, 금속 등이 이용되고, 상기 커버를 열 효과 수지, 광경화 수지 등으로 소자 기관과 접합시켜 밀폐하는 방법이 바람직하게 이용된다.
- [0155] 또한, 스페이서를 이용하여 공간을 유지하면, 소자에 흠집이 생기기 어렵게 된다. 이 공간에 질소, 아르곤 등의 불활성 가스를 봉입하면, 음극의 산화를 방지할 수 있다. 또한, 산화바륨 등의 건조제를 상기 공간 내에 설치하면, 제조 공정에서 흡착한 수분에 의한 소자의 손상이 억제된다. 이들 중에서, 어느 하나 이상의 방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0156] 4. 용도
- [0157] 본 발명의 유기 발광 소자를 이용하여 패턴상의 발광을 얻기 위해서는, 상기 면상의 발광 소자의 표면에 패턴상의 창을 설치한 마스크를 설치하는 방법, 비발광부의 유기물층을 극단적으로 두껍게 형성하여 실질적으로 비발광으로 하는 방법, 양극 및/또는 음극을 패턴상으로 형성하는 방법을 들 수 있다. 이들 중 어느 하나의 방법으로 패턴을 형성하여, 몇 개의 전극을 독립적으로 On/OFF 할 수 있도록 배치하여, 세그먼트 타입의 표시 소자를 얻을 수 있다. 이에 따라, 숫자나 문자, 간단한 기호 등을 표시할 수 있는 표시 장치를 얻을 수 있다.
- [0158] 또한, 도트 매트릭스 소자를 형성하기 위해서는 양극 및 음극과 함께 스트라이프상으로 형성하여 직교하도록 배치할 수 있다. 발광색이 다른 복수의 유기 EL 화합물을 분할 도포하는 방법, 컬러 필터 또는 형광 변환 필터를 이용하는 방법 등에 의해, 부분 컬러 표시 또는 멀티 컬러 표시가 가능해진다. 도트 매트릭스 소자는 패시브 구동일 수도 있고, TFT 등과 조합하여 액티브 구동일 수도 있다. 이들 표시 소자는 컴퓨터, 텔레비전, 휴대 단말, 휴대 전화, 차 내비게이션, 비디오 카메라의 뷰 파인더 등의 표시 장치로서 바람직하게 이용된다.
- [0159] 본 발명의 유기 발광 소자를 이용하여 면상의 발광을 얻기 위해서, 면상의 양극과 면상의 음극이 중첩되도록 배치할 수 있다. 이러한 면상의 발광 소자는 자가-발광의 얇은 유형이기 때문에, 면발광 광원, 액정 표시 장치 등의 화상 표시 장치용 백 라이트, 면상의 조명 장치, 내장재, 외장재로서 바람직하게 이용된다. 또한, 플렉시블한 기관을 이용하면, 곡면상의 광원 또는 표시 장치로서도 사용할 수 있다.

**도면**

**도면1**



专利名称(译)	使用载流子传输性和磷光化合物的有机发光装置		
公开(公告)号	<a href="#">KR101035453B1</a>	公开(公告)日	2011-05-18
申请号	KR1020087026148	申请日	2007-03-26
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司		
[标]发明人	KOYAMA TAMAMI 고야마다마미 IGARASHI TAKESHI 이가라시다께시		
发明人	고야마, 다마미 이가라시, 다께시		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/004 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0037 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/007 H01L51/0071 H01L51/008 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14		
代理人(译)	Jangsugil Bakbohyeon		
优先权	2006085639 2006-03-27 JP		
其他公开文献	KR1020090005064A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

ÖKIPO0026 #WIPO 2009

