



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0074795
(43) 공개일자 2009년07월07일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7009249

(22) 출원일자 2007년10월03일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년05월04일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2007/003746

(30) 우선권주장

00620046.3 2006년10월10일 영국(GB)

(71) 출원인

씨디티 옥스포드 리미티드

영국 씨비23 6디더블유 캄브리지셔 캄버튼 비지니스 파크 빌딩 2020 아이피 디파트먼트 내

수메이션 컴퍼니 리미티드

일본 도쿄도 104-8260 추오쿠 신카와 2-초메 27-1

(72) 발명자

월슨 리차드

영국 씨비23 6디더블유 캄브리지셔 캄버튼 캄버튼 비즈니스 파크 빌딩 2020 캄브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드 아이피 디파트먼트 내

(74) 대리인

김창세, 장성구

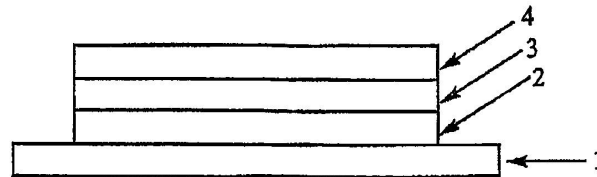
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 동일한 색상의 형광 유기 발광 물질과 인광 유기 발광 물질을 포함하는 유기 발광 소자용 조성물에 관한 것이다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

동일한 색상의 형광 유기 발광 물질 및 인광 유기 발광 물질을 포함하는, 유기 발광 소자용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 형광 유기 발광 물질이 중합체인, 조성물.

청구항 3

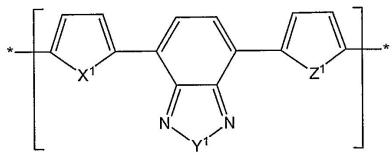
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 형광 유기 발광 물질이 형광 적색 발광 물질인, 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 형광 적색 발광 물질이, 하기 화학식 8의 임의로 치환된 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하는, 조성물:



8

상기 식에서,

X^1 , Y^1 및 Z^1 은 각각 독립적으로 O, S, CR_2 , SiR_2 또는 NR, 더욱 바람직하게는 O 또는 S, 가장 바람직하게는 S이며,

각각의 R은 독립적으로 알킬, 아릴 또는 H이다.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 인광 유기 발광 물질이 유기금속 착물인, 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 인광 유기 발광 물질이 인광 적색 발광 물질인, 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 인광 적색 발광 물질이 하나 이상의 가용화(solubilizing) 기로 치환된 트라이스(페닐아이소퀴놀린)이리듐(III)인, 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 형광 유기 발광 물질 및 인광 유기 발광 물질이 혼합물로 함께 블렌드되는 별도의 물질로서 제공되거나 서

로 화학적으로 결합되어 있는, 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이 추가로, 다른 색상을 가진 추가의 유기 발광 물질을 포함하는, 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 추가의 유기 발광 물질이, 상기 동일한 색상의 형광 유기 발광 물질 및 인광 유기 발광 물질과의 혼합물로 함께 블렌드되는 별도의 물질로서 제공되거나 또는 상기 동일한 색상의 형광 유기 발광 물질 및 인광 유기 발광 물질 중 하나 또는 둘다에 화학적으로 결합되어 있는, 조성물.

청구항 11

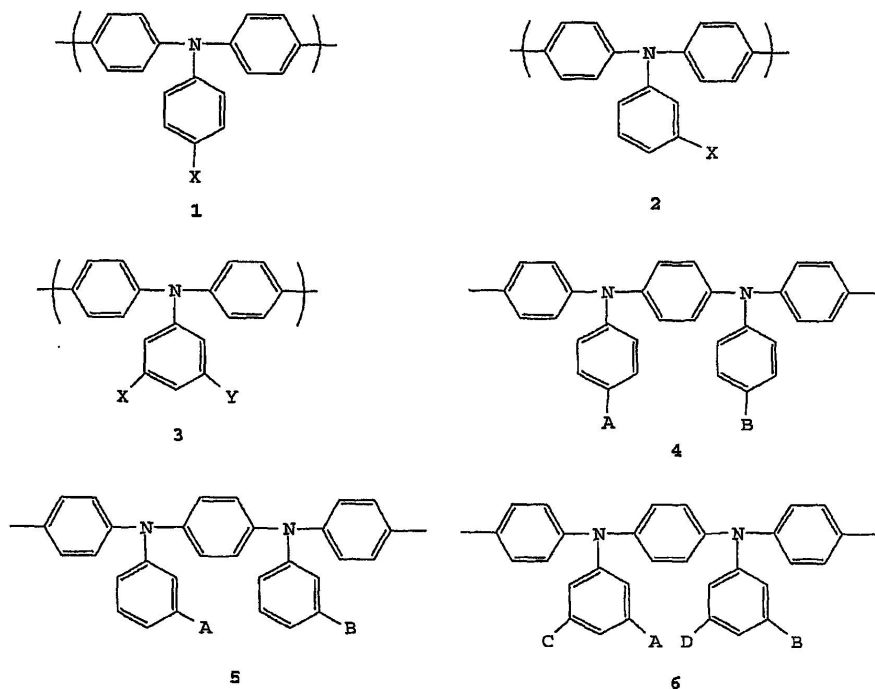
제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 추가의 유기 발광 물질이 청색 형광 물질인, 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 청색 형광 물질이, 하기 화학식 1 내지 6 중 하나 이상의 임의로 치환된 반복단위를 포함하는 중합체를 포함하는, 조성물:



상기 식에서,

X, Y, A, B, C 및 D는 독립적으로 H 또는 치환기 중에서 선택되며,

상기 반복 단위 1 내지 6의 임의의 두 개의 페닐 고리는 직접 결합 또는 2가 잔기, 바람직하게는 헤테로원자, 더욱 바람직하게는 O 또는 S에 의해 연결될 수 있다.

청구항 13

제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 동일한 색상의 형광 유기 발광 물질과 인광 유기 발광 물질이 조성물 중에 상기 추가의 발광 물질 대비 5

중량% 미만, 더욱 바람직하게는 1 중량% 미만의 농도로 제공되는, 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 조성물이 백색 발광 조성물인, 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
상기 백색 발광 조성물이 3000 내지 9000 K에서 흑색체가 방출하는 광의 것과 동일한 CIE x 좌표값 및 흑색체가 방출하는 상기 광의 CIE y 좌표값의 0.05 이내의 CIE y 좌표값을 갖는, 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,
유기 정공 수송 물질 및/또는 유기 전자 수송 물질을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 17

애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이의, 동일한 색상의 형광 유기 발광 물질과 인광 유기 발광 물질을 포함하는 유기 발광 영역을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 18

제 17 항에 있어서,
상기 동일한 색상의 형광 유기 발광 물질과 인광 유기 발광 물질이 동일 층에 제공되는, 유기 발광 소자.

청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,
상기 유기 발광 영역이 제1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 20

유기 발광 소자로부터의 발광이 구동 중에 그의 원래의 휘도의 절반으로 저하되는 기간에 걸쳐 색상이 0.02 CIE 좌표값 미만 이동하는, 백색광을 방출할 수 있는 유기 발광 소자.

청구항 21

제 20 항에 있어서,
유기 발광 소자로부터의 발광이 구동 중에 그의 원래의 휘도의 절반으로 저하되는 기간에 걸쳐 색상이 0.015 CIE 좌표값 미만, 가장 바람직하게는 0.013 CIE 좌표값 미만 이동하는, 유기 발광 소자.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 유기 발광 소자 및 유기 발광 소자의 제조에 사용하기 위한 조성물에 관한 것이다.

배경기술

<2> 유기 발광 소자(OLED)는 일반적으로 캐소드(cathode), 애노드(anode), 및 상기 캐소드와 애노드사이의 유기 발광 영역을 포함한다. 발광성 유기 물질은 미국 특허 제4,539,507호에 기술된 바와 같은 소분자 물질 또는 PCT/W090/13148호에 기술된 바와 같은 중합체 물질을 포함할 수 있다. 상기 캐소드는 발광 영역내로 전자를 주입하며 상기 애노드는 정공(hole)을 주입한다. 상기 전자와 정공은 결합하여 포톤(photon)을 생성시킨다.

<3> 도 1은 전형적인 OLED의 단면 구조를 보여준다. 상기 OLED는 전형적으로, 인듐-주석 산화물(ITO)층과 같은 투

명 애노드(2)로 코팅된 유리 또는 플라스틱 기재(1) 상에 제작된다. 상기 ITO-코팅된 기재는 적어도 전기발광 유기 물질(3) 및 캐소드 물질(4)의 박막층으로 피복된다. 예를 들면 상기 전극들과 상기 전기발광 물질간의 전하 수송을 개선하기 위해, 상기 소자에 다른 층들을 추가할 수도 있다.

- <4> 디스플레이 제품에 있어서의 OLED의 사용은 통상적인 디스플레이에 대한 그의 잠재적인 이점 때문에 그 관심이 증가되어 왔다. OLED는 상대적으로 낮은 작동 전압 및 전력 소비를 가지며, 용이하게 가공되어 대면적 디스플레이를 생산할 수 있다. 실용적인 수준으로, 밝고 효과적으로 작동되면서도 신뢰성있게 제작되고 사용시 안정한 OLED를 생산하는 것이 필요하다.
- <5> OLED는 또한 조명 제품, 예를 들면 평판 디스플레이용 백라이트에 사용될 수도 있다. 이 분야에서는, 백색광을 방출하는 OLED의 생산에 특히 관심이 있다. 그러나, 백색에 거의 근접하는 CIE(국제조명위원회) 좌표값을 가진 광을 생성할 수 있는 OLED를 제작하기 위해 많은 제안들이 있었으나, 본 출원인은 실용적으로 사용하기에 성공적으로 제작된 OLED를 발견하지 못하였다.
- <6> 미국 특허 제 5,683,823 호는 청녹색 영역에서 발광하는 형광성 호스트 물질에 형광 적색 발광 물질이 분산되어 있는 형광 발광층을 가져 생성된 광이 실질적으로 백색이라고 할 수 있는 전기발광 소자에 관한 것이다.
- <7> 미국 특허 제 6,127,693 호는 거의 백색광을 방출할 수 있는 발광 다이오드(LED)를 제공한다. 상기 소자의 유기 발광층은 형광서 청색광 방출 폴리(파라페닐렌 비닐렌)과 형광 적색광 방출 알콕시 치환된 PPV 유도체를 함유하여, 상기 LED는 햇빛과 같은 황백색 광을 방출할 수 있다.
- <8> 첸(Chen) 등의 문헌[Polymer Preprints, 41, 835(2000)]에는, 백색광 방출용 발광 다이오드가 개시되어 있다. 전하 포집에 의해 적색광을 방출하는 가교결합된 정공 수송층에 인접하여 도핑된 청녹색 중합체 층을 포함하는 이중층 소자가 개시되어 있다. 상기 청녹색 층은 녹색 형광 염료 피로메텐 546(Py546)으로 도핑된 9,9-비스(2'-에틸헥실)-폴리플루오렌(DEHF)로 구성된다. 녹색 도판트 염료의 존재는 청색, 녹색 및 적색의 3가지 개별 발광의 조합으로서 보고된 백색 발광을 달성하기 위해 필요하다.
- <9> 미국 특허출원 공개 제 2005/013289 호는 백색 유기 발광 소자의 제공을 개시한다. 청색 발광 특성을 가진 호스트와 오렌지색과 적색 중 하나의 발광 특성을 가진 게스트가 발광층 내에 도핑되어 있다. 전자수송층에 녹색 발광 특성을 가진 물질이 포함되어 있다.
- <10> EP 특허 공개 제 1434284 호는 백색 발광 유기전기발광 소자에 관한 것이다. 상기 소자는 적어도 두 가지의 유기 전기발광(EL) 물질과 적어도 하나의 광발광(PL) 물질을 포함한다. 청색과 적색 EL 물질들과 녹색 PL 물질의 조합이 백색 광을 생성한다고 개시되어 있다.
- <11> 공(Gong) 등의 문헌[Advanced Materials, 17, 2053-2058 (2005)]은 발광층으로서 발광성 반도체 중합체와 유기 금속 착물의 블렌드를 사용함으로써 제작된 다층 백색광 방출 PLED를 개시한다. 상기 블렌드는 청색 형광 중합체, 녹색 형광 중합체 및 적색 인광 유기금속 착물을 포함한다.
- <12> 상기 내용을 요약하면, 청색 및 적색 발광자들을 혼합하고 임의로 녹색 발광자를 포함함으로써 백색 광을 생성하려는 시도들이 공지되어 있다.
- <13> 그러나, 조명 제품용 백색 광원으로 실용적으로 사용하기에 적합한 효율 수준으로 작동하고 충분히 안정한 유기 발광 소자에 대한 요구가 존재한다.

발명의 상세한 설명

- <17> 발명의 개요
- <18> 본 발명자들은 형광 적색 발광 물질과 형광 청색 발광 물질을 함유하는 소자가 소자의 사용기간에 걸쳐 청색 영역쪽으로 색이동하는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 또한, 인광 적색 발광 물질과 형광 청색 발광 물질을 함유하는 소자가 소자의 사용기간에 걸쳐 적색 영역쪽으로 색이동하는 것을 발견하였다. 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 형광 적색 물질의 광발광 효율은 소자의 사용기간 중에 청색 물질에 비해 감소하지만, 인광 적색 물질의 광발광 효율은 소자의 사용기간 중에 청색 물질에 비해 증가한다고 여겨진다. 또한, 적색과 청색 물질들간의 에너지 전달 속도(예를 들면 피스터(Forster) 전달에 의함)의 변화가 상기 결과에 기여할 수 있다고 여겨진다. 사용기간에 걸쳐 발광색이 크게 이동되지 않는 소자를 갖는 것이 바람직함은 자명하다.
- <19> 본 발명자들은 청색 발광 물질과 함께 형광 및 인광 적색 물질 둘다를 구비한 소자를 제공함으로써 상기 문제점들을 해결하였다. 상기 소자는 소자의 사용기간에 걸쳐 색 이동이 크지 않은 안정된 백색 광을 방출할 수

있다. 상기 소자의 사용기간 중에, 상기 형광 적색 물질에 의해 방출되는 적색 광 분율이 상기 인광 적색 물질에 의해 방출된 적색 광 분율에 비해 감소된다. 상기 두 성분은 서로 보상되어, 상기 소자의 총 발광 스펙트럼은 전체 적색 및 청색광이 일정(steady)하게 유지되면서 비교적 안정하게 유지된다.

- <20> 본 발명자들은, 상기 백색 발광 소자의 원리를 색안정성이 문제인 임의의 유기 발광 소자에 보다 일반적으로 적용하였다. 특히, 형광 및 인광 물질의 서로 다른 안정성 특성을 사용하여 소자의 사용기간 중에 서로 보상되도록 하여 유기 발광 소자의 사용기간에 걸쳐 더욱 안정한 총 발광 스펙트럼을 획득할 수 있다.
- <21> 상기 내용에 비추어, 본 발명에 따르면, 동일한 색상을 가진 형광 유기발광 물질 및 인광 유기 발광 물질을 포함하는 유기 발광 소자용 조성물이 제공된다.
- <22> 다양한 색상의 형광 유기 발광 물질과 인광 유기 발광 물질을 포함하는 조성물이 공지되어 있으나, 본 발명자들은 유기 발광 소자에 동일한 색상의 형광 유기 발광 물질과 인광 유기 발광 물질을 사용한 것은 발견하지 못하였다. 실제로, 지금까지는 동일한 색상을 가진 두 가지의 다른 물질을 제공하는 것은 불필요하다고 생각되어 왔었다.
- <23> 그러나, 본 발명자들이 유기 발광 소자의 사용기간에 따른 형광 및 인광 물질들의 발광 특성을 연구한 결과, 동일한 색상의 형광 유기 발광 물질과 인광 유기 발광 물질을 제공하는 것은 소자의 색 안정성을 향상시키는데 유리한 것으로 나타났다.
- <24> 본원에서 "동일한 색상"이라는 용어는, 예를 들면 상기 물질들이 둘다 적색 전기발광 물질이거나, 둘다 황색 전기발광 물질이거나, 둘다 녹색 전기발광 물질이거나 또는 둘다 청색 전기발광 물질임을 의미한다. 바람직하게는 상기 물질들이 둘다 적색 전기발광 물질이거나, 둘다 황색 전기발광 물질이거나, 또는 둘다 녹색 전기발광 물질이고, 단 청색 전기발광 물질은 일반적으로 형광성이다. 가장 바람직하게는 상기 물질들은 둘다 적색 전기발광 물질이다. 형광 및 인광 적색 발광 물질은 사용기간에 걸쳐 색안정성이 우수한 백색 발광 소자에 특히 유용하다. 달리, 상기 물질들은 예를 들면 청색 전기발광 물질을 포함하는 백색 발광 조성물에서의 둘다 황색 전기발광 물질일 수 있다.
- <25> 본원에서 "적색 전기발광 물질"이라는 용어는, 전기발광에 의해, 600 내지 750 nm, 바람직하게는 600 내지 700 nm, 더욱 바람직하게는 610 내지 650 nm 범위의 파장을 가진 방사선, 가장 바람직하게는 650 내지 660 nm 주변에서 발광 피크를 가진 방사선을 방출하는 유기 물질을 의미한다. 본 발명의 목적을 위해, 적색 발광은 0.4 이상, 바람직하게는 0.64의 CIE x 좌표값과 0.4 이하, 바람직하게는 0.33의 CIE y 좌표값을 가진 광으로서 정의될 수 있다.
- <26> 본원에서 "녹색 전기발광 물질"이라는 용어는 전기발광에 의해 510 내지 580 nm, 바람직하게는 510 내지 570 nm 범위의 파장을 가진 방사선을 방출하는 유기 물질을 의미한다.
- <27> 본원에서 "청색 전기발광 물질"이라는 용어는 전기발광에 의해 400 내지 500 nm, 바람직하게는 430 내지 500 nm 범위의 파장을 가진 방사선을 방출하는 유기 물질을 의미한다. 본 발명의 목적을 위해, 청색 발광은 0.25 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 이하의 CIE x 좌표값과, 0.25 이하, 바람직하게는 0.2 이하의 CIE y 좌표값을 가진 광으로서 정의될 수 있다.
- <28> 백색광은 바람직하게는 흑색체에 의해 방출되는 광의 것과 동일한 CIE x 좌표값 및 흑색체에 의해 방출되는 상기 광의 CIE y 좌표값의 0.05 이내의 CIE y 좌표값을 갖는 광이다. "순" 백색 광은 CIE 좌표값이 0.33, 0.33이다.
- <29> 바람직하게는 상기 형광 및 인광 물질의 발광 스펙트럼의 주 피크가 겹친다. 더욱 바람직하게는, 이들 두 물질의 발광 스펙트럼의 주 피크의 절반 최대값에서의 전폭(FWHM)이 중첩된다. 더 더욱 바람직하게는, 이들 두 물질의 발광 스펙트럼의 주 피크의 피크 파장이 서로 40 nm 이내, 20 nm 이내 또는 가장 바람직하게는 서로 10 nm 이내이다.
- <30> 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 상기 조성물은 추가로 다른 색을 발광하는 유기발광 물질을 포함한다. 상기 추가의 유기 발광 물질은 형광 물질, 예를 들면 청색 형광 물질일 수 있다. 우수한 색 안정성을 가진 백색 발광 소자를 형성하는데에는 청색 형광 물질과 적색 형광 및 인광 물질들의 조합이 유용한 것으로 밝혀졌다. 그러나, 본 발명의 개념을 이용하는 다른 물질 조합이 제공될 수도 있음을 주지하여야 한다. 예를 들면 제1 색상을 가진 형광 및 인광 물질들, 상기 제1 색상과 다른 제2 색상을 가진 형광 및 인광 물질들, 및 추가의 발광 물질을 포함하는 색 안정성 소자를 제조하는 것이 가능하다. 상기 소자는 형광 및 인광 적색 물질, 형광 및 인광

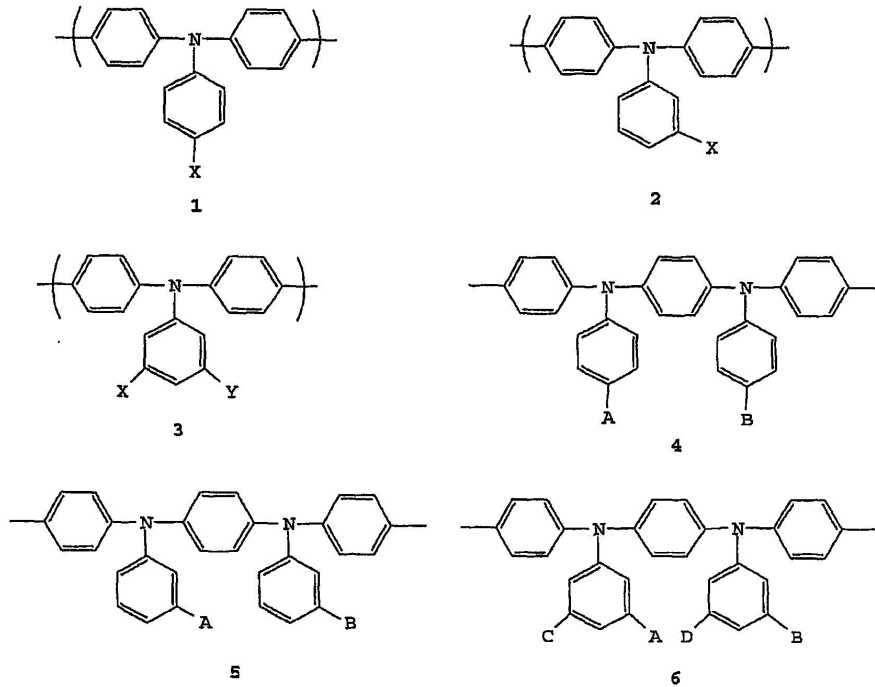
녹색 물질 및 형광 청색 물질을 포함하는 백색 발광 소자일 수 있다. 본 발명에서는 상기 적색 및 녹색 물질 둘다의 색 안정성이 수득된다.

- <31> 인광 물질로부터의 발광은 동일 색상의 형광 물질에 의해 소광될 것으로 예측되었다. 그러나, 놀랍게도 이는 그렇지 않음을 발견하였다. 바람직하게, 동일한 색상을 가진 상기 인광 및 형광 물질은 조성물에 저농도로, 예를 들면 추가의 발광물질 대비 5몰% 미만, 더욱 바람직하게는 1몰% 미만으로 제공된다. 청색 발광 물질 대비 저농도로 적색 또는 황색 인광 물질과 적색 또는 황색 형광 물질을 제공함으로써, 조성물의 주 성분은 적색 인광 물질 보다 높은 삼중항 에너지를 가진 청색 발광 물질이므로, 소광 문제는 감소 또는 배제됨이 확인되었다.
- <32> 상기 형광 또는 인광 물질이 중합체에 반복 단위로 제공되는 경우, 상기 물질의 몰%는 상기 조성물내 모든 다른 단위(중합체성 또는 비중합체성) 대비 그 반복 단위의 몰수이다.
- <33> 상기 조성물의 물질들은 혼합물로 함께 블렌드되는 별도의 물질로서 제공될 수 있다. 달리, 상기 조성물의 물질들은 서로 화학적으로 결합될 수도 있다. 하나의 특정의 바람직한 양태에서, 상기 물질들은 공중합체로 함께 화학적으로 결합된다. 예를 들면 형광 적색 발광 단위, 인광 적색 발광 단위 및 형광 청색 발광 단위를 포함하는 백색 발광 공중합체가 제공될 수도 있다. 상기 조성물의 물질들의 혼합과 화학적 결합을 조합하는 것 또한 가능하다. 예를 들면, 상기 조성물은 형광 적색 발광 단위와 형광 청색 발광 단위를 포함하는 공중합체를 포함할 수도 있으며, 이때 상기 공중합체를 인광 적색 발광 물질과 블렌드하여 백색 발광성 혼합물을 제공할 수도 있다.
- <34> 유기 정공 수송 물질 및/또는 유기 전자 수송 물질과 같은 기타 비-발광성 물질을 상기 조성물에 제공할 수도 있다. 달리, 또는 추가적으로, 하나 이상의 발광 물질이 정공 수송 및/또는 전자 수송 물질일 수도 있다. 상기 조성물이 정공 수송 및/또는 전자 수송 단위와 더불어 발광성 반복 단위를 포함하는 발광성 공중합체를 포함하는 것이 바람직하다.
- <35> 바람직하게는, 상기 조성물의 물질들은 용액 가공가능하며, 상기 조성물은, 상기 물질들이 분산물로서 용해 또는 위치되는 용매를 포함한다. 따라서, 상기 조성물은 용액 가공 방법을 사용하여 침착시킬 수 있다. 본 발명의 조성물은, 용액 가공 방법, 예를 들면 잉크젯 프린팅, 스핀 코팅, 딥 코팅, 롤 프린팅 또는 스크린 프린팅에 의해 침착될 수 있다.
- <36> 상기 조성물의 물질들중 하나 이상은 가교결합성일 수 있다. 그러한 양태에서는, 유기 발광 소자는, 조성물을 침착시킨 후 상기 하나 이상의 물질을 가교결합시켜 보다 강성이고 안정한 가교결합된 층을 형성함으로써 제조될 수 있다.
- <37> 하나의 양태에서, 상기 조성물의 물질들 중 하나 이상은, 상기 조성물의 침착후 선택적인 가교결합에 의해 상호 침투형(interpenetrating) 또는 반-상호침투형(semi-interpenetrating) 망상구조가 형성될 수 있도록, 선택적으로 가교결합성이다. 하나의 실시양태에 따르면, 상기 조성물은 두 개의 중합체를 포함한다. 상기 중합체 중의 단지 하나만 가교결합되고 나머지는 예를 들면 단순한 선형 비-작용화된 중합체(상 분리된 응집체와 반대로 연속상으로서 상기 가교결합된 매트릭스 전체에 걸쳐 위치됨)인 경우, 반-상호침투형 망상구조가 형성된다. 달리, 두 중합체 모두 선택적으로 가교결합되어, 연속 상으로서의 제2 가교결합된 매트릭스 전반에 걸쳐 위치되는 제1 가교결합된 매트릭스를 제공하여, 상기 제1 가교결합된 매트릭스와 상기 제2 가교결합된 매트릭스가 상호침투형 망상구조를 제공할 수도 있다. 이러한 양태에서 상기 두 중합체 간에는 가교결합이 거의 또는 전혀 없다.
- <38> 본 발명의 또 하나의 양태에 따르면, 애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이의, 동일한 색상의 형광 유기 발광 물질과 인광 유기 발광 물질을 포함하는 유기 발광 영역을 포함하는 유기 발광 소자가 제공된다.
- <39> 동일한 색상의 형광 유기 발광 물질과 인광 유기 발광 물질은 별도의 층으로 제공되거나 동일 층 내에 제공될 수 있으며, 바람직하게는 동일 층 내에 제공된다.
- <40> 상기 유기 발광 소자는 평판 디스플레이용 백라이트에 사용될 수도 있고, 기타 조명 제품, 특히 주변 조명(ambient lighting) 원(source)으로서 사용될 수도 있다.
- <41> 본 발명의 또하나의 양태에 따르면, 구동 중에 유기 발광 소자로부터의 발광이 그의 원래의 휘도의 절반으로 떨어지는 기간에 걸쳐 색상이 0.02 CIE 좌표값 미만 만큼 이동하는 백색광 방출 유기 발광 소자가 제공된다. 즉, 상기 유기발광 소자로부터의 발광은 0.02 CIE 좌표의 반경을 가진 CIE 차트 상의 원 내에 위치하며 상기 CIE 차트의 백색 영역에 중심을 둔다. 더욱 바람직하게는 상기 원의 반경이 0.015 CIE 좌표값 미만, 가장 바람직하게는 0.013 CIE 좌표값 미만이다.

<42> 전형적으로, 상기 소자는 다른 발광 물질이 존재하지 않도록 3 원 발광 성분 시스템을 포함한다. 예를 들면, 상기 소자는 적색 형광 물질, 적색 인광 물질 및 청색 전기발광 물질을 포함할 수 있다.

<43> 바람직하게는 상기 청색 전기발광 물질은 청색 전기발광 중합체, 더욱 바람직하게는 공액결합된 중합체, 전형적으로 공중합체를 포함한다. 바람직하게는 상기 중합체는 용액 가공성이다. 바람직하게는 상기 청색 전기발광 물질은 형광이다.

<44> 상기 청색 전기발광 물질은 바람직하게는 반도체성 중합체이며, 트리아릴아민 반복 단위를 포함할 수 있다. 특히 바람직한 트리아릴아민 반복 단위를 하기 화학식 1 내지 6에 도시한다:

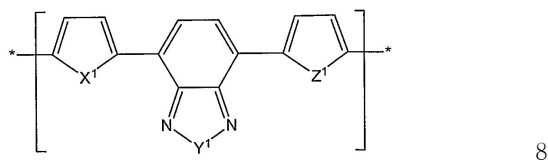


<45>

<46> 상기 식에서, X, Y, A, B, C 및 D는 독립적으로 H 또는 치환체 중에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, X, Y, A, B, C 및 D 중 하나 이상은 독립적으로 임의로 치환된, 분지형 또는 선형 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 시아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴 및 아릴알킬 기로 이루어진 군 중에서 선택된다. 가장 바람직하게는, X, Y, A 및 B는 C₁₋₁₀ 알킬이다. 상기 반복 단위 1 내지 6의 임의의 두 개의 페닐 고리는 직접 결합 또는 2가 잔기, 바람직하게는 헤테로원자, 더욱 바람직하게는 O 또는 S에 의해 연결될 수 있다.

<47> 바람직하게는, 상기 적색 형광 물질은 적색 전기발광 중합체, 더욱 바람직하게는 공액 결합된 중합체, 전형적으로 공중합체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 중합체는 용액 가공성이다.

<48> 바람직한 적색 형광 물질은 하기 화학식 8의 임의로 치환된 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함한다.



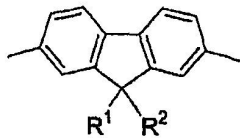
<49>

<50> 상기 식에서, X¹, Y¹ 및 Z¹은 각각 독립적으로 O, S, CR₂, SiR₂ 또는 NR, 더욱 바람직하게는 O 또는 S, 가장 바람직하게는 S이며, 각각의 R은 독립적으로 알킬, 아릴 또는 H이다. 상기 화학식 8의 반복 단위의 바람직한 치환체는 화학식 8의 반복단위의 고리 중 하나 이상 위에 존재할 수 있는 C₁₋₂₀ 알킬이다.

<51> 화학식 8의 반복 단위가 치환되는 경우, 치환체는 바람직하게는 알킬, 알콕시, 및 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 치환체를 포함한다.

<52> 더욱 바람직하게는, 상기 적색 형광 물질은 상기 화학식 8의 임의로 치환되는 반복단위 및 전자 수송 및/또는 정공 수송 반복 단위를 포함하는 공중합체이다. 특히 바람직한 전자 수송 반복 단위는 임의로 치환된 2,7-결합

된 플루오렌, 가장 바람직하게는 하기 화학식 7의 반복 단위를 포함한다:



7

<53>

<54>

상기 식에서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소 또는 임의로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬 중에서 선택된다. 더욱 바람직하게는 R¹ 및 R² 중 하나 이상은 임의로 치환된 C₄-C₂₀ 알킬 또는 아릴 기를 포함한다.

<55>

적색 형광 공중합체 중의 특히 바람직한 정공 수송 반복 단위는 상기 화학식 1 내지 6의 트리아릴아민 반복 단위를 포함한다.

<56>

예시적인 적색 인광 물질은 세 개의 임의로 치환된 바이덴테이트(bidentate) 리간드로 둘러싸인 금속(M)을 포함하는 금속 착물일 수 있다. 그러한 적색 인광 물질의 예로는 트라이스(페닐아이소퀴놀린)이리듐(III)이 있다. 상기 금속 착물은 알킬 또는 알콕시 기와 같은 가용화 치환체로 치환될 수도 있다. 상기 적색 인광 물질은, 하나 이상의 덴드론(dendron)으로 둘러싸인 덴드리머(dendrimer)의 코어를 형성할 수도 있다. 바람직하게는, 상기 덴드론들은 공액결합된다. 바람직하게는 상기 덴드론은 상기 덴드리머의 가용화를 위한 표면 기를 포함한다. 특히 바람직한 덴드론은 WO 02/066552 호에 개시되어 있다. 상기 적색 인광 물질은 또한 중합체에 반복 단위 및/또는 말단-캡핑 기로서 제공될 수도 있다. 반복 단위로서 제공되는 경우, 상기 적색 인광 물질은 상기 중합체 주쇄내의 반복 단위로서 또는 상기 주쇄의 치환체 측쇄로서 제공될 수도 있다.

<57>

정공 수송 물질을 포함하는 정공 수송층은 상기 애노드와 상기 유기발광 영역 사이에 존재할 수도 있다. 상기 정공 수송 물질에 적합한 물질로는 정공 수송 중합체, 특히 트리아릴아민 반복 단위를 포함하는 중합체가 포함된다. 바람직한 트리아릴아민 반복 단위로는 상기 화학식 1 내지 6의 것들이 포함된다.

<58>

특히 바람직한 이 유형의 정공 수송 중합체는 플루오렌 반복 단위와 트리아릴아민 반복 단위의 AB 공중합체이다.

<59>

첨부 도면을 참조로 본 발명을 더욱 상세히 기술하겠다.

<60>

도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 전기발광 소자의 구조체는 투명 유리 또는 플라스틱 기판(1), 인듐주석 산화물로 된 애노드(2) 및 캐소드(4)를 포함한다. 애노드(2)와 캐소드(4) 사이에 유기발광 영역(3)이 제공된다.

<61>

애노드(2)와 캐소드(3) 사이에 추가의 층, 예를 들면 전하 수송, 전하 주입 및/또는 전자 차단 층이 위치될 수도 있다.

<62>

특히, 애노드(2)와 전기발광층(3) 사이에 도핑된 유기 물질로 형성된 전도성 정공 주입층을 위치시켜 애노드로부터 반도체성 중합체층(들) 내로의 정공 주입을 보조하는 것이 바람직하다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예로는, EP 제 0901176 호 및 EP 제 0947123 호에 개시된 바와 같은 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 특히 폴리스타이렌 설포네이트(PSS)로 도핑된 PEDT, 또는 미국 특허 제 5723873 호 및 제 5798170 호에 개시된 바와 같은 폴리아닐린이 포함된다.

<63>

존재한다면, 애노드(2)와 전기발광층(3) 사이에 위치한 정공 수송층은 5.5 eV 이하, 더욱 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5 eV의 HOMO 준위를 갖는다.

<64>

존재한다면, 전기발광층(3)과 캐소드(4) 사이에 위치한 전자 수송층은 바람직하게는 약 3 내지 3.5 eV의 LUMO 준위를 갖는다.

<65>

상기 유기발광 영역(3)은 동일한 색상의 형광 유기발광 물질 및 인광 유기발광 물질을 포함한다.

<66>

캐소드(4)는 유기발광 영역내로 전자의 주입을 허용하는 일함수를 갖는 물질들 중에서 선택된다. 다른 인자들, 예를 들면 상기 캐소드와 상기 유기발광 영역간의 바람직하지 않은 상호작용의 가능성이 상기 캐소드의 선택에 영향을 미친다. 캐소드는 알루미늄층과 같은 단일 물질로 구성될 수도 있다. 달리, 캐소드는 WO 98/10621 호에 개시된 바와 같이 복수의 금속들, 예를 들면 칼슘과 알루미늄의 2층, WO 98/57381 호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 WO 02/84759 호에 개시된 바와 같은 원소형 바륨, 또는 전자 주입을 보조하기 위

한 금속 화합물의 박막, 예를 들면 WO 00/48258 호에 개시된 불화 리튬 박막, 또는 문헌 [Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바와 같은 불화 바륨 박막, 또는 산화 바륨 박막을 포함할 수도 있다. 상기 소자에 전자를 효율적으로 주입하기 위해 상기 캐소드는 바람직하게는 3.5 eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일함수를 갖는다.

<67> 광학 소자는 수분 및 산소에 민감성인 경향이 있다. 따라서, 상기 기판은 바람직하게는 소자내로 수분 및 산소가 침입하는 것을 방지하기 위해 우수한 차단 특성을 갖는다. 상기 기판은 통상 유리지만, 특히 소자의 유연성이 바람직한 경우는 다른 기판을 사용할 수도 있다. 예를 들면, 상기 기판은 플라스틱과 장벽층이 교대로 위치되는 미국 특허 제 6268695 호에 개시된 바와 같은 플라스틱 또는 EP 제 0949850 호에 개시된 바와 같은 얇은 유리나 플라스틱의 적층체를 포함할 수도 있다.

<68> 상기 소자는 바람직하게는 밀봉체(도시되지 않음)로 밀봉되어 수분 및 산소의 침입을 방지한다. 적합한 밀봉제로는 유리 시트, 예를 들면 WO 01/81649 호에 개시된 바와 같이 중합체와 유전체의 교대 적층체와 같은 적합한 차단 특성을 가진 필름, 또는 예를 들면 WO 01/19142 호에 개시된 바와 같은 기밀 용기가 포함된다. 상기 기판과 상기 밀봉체 사이에, 상기 기판 또는 밀봉체를 통과할 수 있는 대기의 수분 및/또는 산소의 흡수를 위한 게터(getter) 물질이 위치될 수 있다.

<69> 실용적인 소자에서, 광이 흡수(광반응성 소자의 경우) 또는 방출(OLED의 경우)되도록 하기 위해 상기 전극들 중 최소한 하나는 반투명성이다. 애노드가 투명성인 경우, 상기 애노드는 전형적으로 인듐주석 산화물을 포함한다. 투명 캐소드의 예는 예를 들면 GB 제 2348316 호에 개시되어 있다.

<70> 도 1의 실시양태는 기판 상에 애노드를 우선 형성한 다음 전기발광층 및 캐소드를 침착시킴으로써 형성되는 소자를 예시한다. 그러나, 본 발명의 상기 소자는 또한, 기판 상에 캐소드를 우선 형성한 다음 전기발광층 및 애노드를 침착시킴으로써 형성될 수도 있음을 알 것이다.

<71> 본 발명의 실시양태에 따른 중합체의 제조에 바람직한 방법은 예를 들면 WO 00/53656 호에 기재된 바와 같은 스즈끼(Suzuki) 중합 및 예를 들면 문헌[T. Yamamoto, "Electrically conducting and thermally stable π -conjugated poly(arylene)s prepared by organometallic processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 기술된 바와 같은 야마모토 중합이다. 상기 중합 기법들은 둘다, 금속 착물 촉매의 금속 원자가 단량체의 아릴 기와 이탈기 사이로 삽입되는 "금속 삽입"을 통해 수행된다. 야마모토 중합의 경우 니켈 착물 촉매가 사용되며, 스즈끼 중합의 경우는 팔라듐 착물 촉매가 사용된다.

<72> 예를 들면, 야마모토 중합에 의한 선형 중합체의 합성에는 두개의 반응성 할로젠 기를 가진 단량체가 사용된다. 유사하게, 스즈끼 중합의 방법에 따르면, 적어도 하나의 반응성 기는 붕산 또는 붕산 에스테르와 같은 붕소 유도체 기이고, 나머지 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드이며, 가장 바람직하게는 브롬이다.

<73> 따라서, 본원 전반에 걸쳐 예시된 바와 같은 아릴기를 포함하는 반복 단위 및 말단기는 적합한 이탈기를 함유하는 단량체로부터 유도될 수 있다.

<74> 스즈끼 중합은 레지오레귤러(regioregular), 블록형 및 랜덤형 공중합체 제조에 사용될 수 있다. 특히, 하나의 반응성 기가 할로젠이고 나머지 반응성 기가 붕소 유도체 기인 경우, 동중중합체(homopolymer) 또는 랜덤 공중합체가 제조될 수 있다. 달리, 블록 또는 레지오레귤러, 특히 AB 공중합체는 제1 단량체의 두 반응성 기가 붕소이고 제2 단량체의 두 반응성 기가 할로젠인 경우 제조될 수 있다.

<75> 할로젠화물의 대체물로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈기로는 토실레이트, 메실레이트 및 트리플레이트 기가 포함된다.

<76> 단일 중합체 또는 복수개의 중합체들은 용액으로부터 침착되어 층을 형성할 수 있다. 폴리아릴렌, 특히 폴리플루오렌에 적합한 용매로는 모노- 또는 폴리-알킬벤젠, 예를 들면 톨루엔 및 자일렌이 포함된다. 특히 바람직한 용액 침착 기법은 스핀 코팅 및 잉크젯 프린팅이다.

<77> 스핀 코팅은 발광 물질의 패터닝이 불필요한 소자, 예를 들면 조명 제품 또는 간단한 단색 세그먼트 디스플레이에 특히 바람직하다.

<78> 잉크젯 프린팅은 고 정보량 디스플레이, 특히 전색 디스플레이에 특히 적합하다. OLED의 잉크젯 프린팅은 예를 들면 EP 제 0880303 호에 개시되어 있다.

<79> 상기 소자의 다수 층이 용액 가공에 의해 형성되는 경우, 당업자들은 예를 들면, 한층을 후속층의 침착전에 가 교결합시키거나 상기 층들중의 제1층을 형성하는 물질이 제2층 침착에 사용된 용매에 가용성이지 않도록 인접층 물질을 선택함으로써 인접층들의 상호혼합을 방지하는 기법을 잘 알 것이다.

실시예

<80> 상기 화학식 4의 형광 청색 발광 트리아릴아민 반복 단위 및 상기 화학식 8의 형광 적색 발광 반복 단위를 포함하는 백색 발광 폴리머를 WO 00/53656 호에 개시된 바와 같은 스즈끼 중합에 의해 제조하였다.

<81> 트라이스-(페닐아이소퀴놀린)이리듐(III)을 포함하는 적색 인광 텐드리머 물질을 WO 02/066552 호에 개시된 바와 같이 제조하였다.

<82> 미국 콜로라도 소재의 어플라이드 필름스(Applied Films)에서 구입가능한 유리 기판상에 지지된 인듐주석 산화물 애노드 위에, 독일 레베르쿠센 소재의 스타크(H C Starck)로부터 베이트론(Baytron) P(상표명)로 구입가능한 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)/폴리(스타이렌 설포네이트)(PEDT/PSS)를 스핀 코팅에 의해 침착시켰다. 상기 PEDT/PSS 층 위에, 자일렌 용액으로부터의 스핀 코팅에 의해 정공 수송층을 약 10 nm의 두께로 침착시킨 후 180 °C에서 1시간 동안 가열하였다. 상기 F8-TFB 층 위에, 상기 형광 중합체 및 인광 텐드리머의 블렌드를 자일렌 용액으로부터의 스핀 코팅에 의해 약 65 nm의 두께로 침착시켰다. 상기 중합체 위에, 마름으로된 제1 층을 약 10 nm 이하의 두께로 그리고 알루미늄으로된 제2 층을 약 100 nm의 두께로 상기 반도체성 중합체 위로 증발시킴으로써 Ba/Al 캐소드를 형성하였다. 최종적으로, 소자 위에 위치되어 기판 상에 접촉되어 기밀 밀봉을 형성하는 게터를 함유하는 금속 밀봉제를 사용하여, 상기 소자를 밀봉하였다.

<83> 상기 소자를 펄스 구동하여, 그의 초기 강도의 절반으로 저하될 때 까지의 휘도를 측정하였다. 발광 스펙트럼을 초기, 및 휘도가 초기 값의 절반으로 저하된 구동 후에 측정하였다.

<84> 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 첫번째 줄에서 "형광 적색"은 백색 발광 중합체를 포함하는 비교용 예에 대한 것이다(즉, 모든 적색 발광은 형광 발광이다). 두번째 줄의 "형광 + 인광 적색"은 형광 백색 발광 중합체와 인광 적색 물질의 블렌드를 포함하는 예에 대한 것이다.

	비구동 CIE	구동 CIE	Δ CIE-x	Δ CIE-y	펄스구동된 시간 (시간)
형광 적색	(0.295,0.267)	(0.268,0.256)	-0.027	-0.011	440
형광 + 인광 적색	(0.308,0.261)	(0.296,0.255)	-0.011	-0.006	440

<86> 인광 물질이 포함된 경우 소자의 사용기간에서는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나, 백색 발광 물질만을 포함하는 소자의 색은 구동시 크게 변하지만 인광 적색 물질을 추가로 포함하는 소자의 색은 구동시 그다지 크게 변하지는 않는다는 점에서, 발광 스펙트럼에 있어서는 서로 큰 차이가 있다.

<87> 도 2는 형광 백색 발광 물질을 포함하는 소자의 구동 중에 발광 스펙트럼이 어떻게 변화하는지를 보여준다. 도 3은 적색 인광 물질을 포함하는 소자가 구동 중에 발광 스펙트럼이 어떻게 변화하는지를 보여준다. 각 스펙트럼에서 위의 곡선은 비구동 소자로부터의 발광 스펙트럼이고 각 스펙트럼에서 아래 곡선은 휘도가 초기값의 절반이 된 구동 후 소자로부터의 발광 스펙트럼이다.

<88> 형광 백색 발광 물질만을 포함하는 소자의 적색 영역에서의 발광 강도는 청색 영역에서의 발광 강도에 비해 감소되어 소자의 색이 청색 이동되었음을 알 수 있다. 그러나, 인광 적색 발광자를 추가로 포함하는 소자의 적색 영역의 발광 강도는 청색 영역의 것과 거의 동일한 정도로 남아있어 소자의 색이 크게 변하지는 않는다.

<89> 따라서, 상기 결과는 동일한 색상의 유기 형광 및 인광 물질을 제공하는 것은 소자의 사용기간 전체에 걸쳐 우수한 색 안정성을 가진 유기 발광 소자를 제작하는데 유리함을 나타낸다.

<90> 본 발명을 그의 바람직한 실시양태를 참조로 구체적으로 도시하고 기술하였지만, 당업자들은 첨부된 특허청구범위에 의해 한정되는 본 발명의 범주에서 벗어나지 않고도 다양한 형태 및 구체에 변화가 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

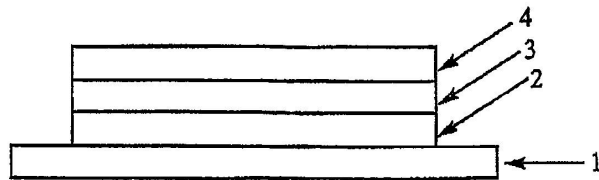
<14> 도 1은 OLED의 전형적인 단면 구조를 나타내고,

<15> 도 2는 적색 형광 물질 및 청색 형광 물질을 포함하는 소자를 구동시키는 중에 발광 스펙트럼이 어떻게 변하는지를 보여주며,

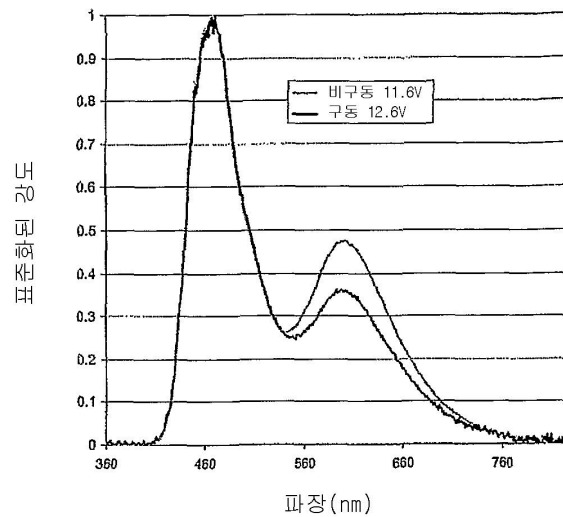
<16> 도 3은 적색 형광 물질, 적색 인광 물질 및 청색 형광 물질을 포함하는 소자를 구동시키는 중에 발광 스펙트럼이 어떻게 변하는지를 보여준다.

도면

도면1



도면2



도면3

