

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(45) 공고일자 2003년12월18일
(11) 등록번호 10-0411184
(24) 등록일자 2003년12월02일

(21) 출원번호 10-2001-0060656
(22) 출원일자 2001년09월28일

(65) 공개번호 특2003-0027421
(43) 공개일자 2003년04월07일

(73) 특허권자 학교법인 서강대학교
서울 마포구 신수동 1번지

(72) 발명자 이후성
서울특별시서초구방배2동2525번지방배우성아파트102동201호
김주현
서울특별시서초구반포2동경남아파트1동1101호

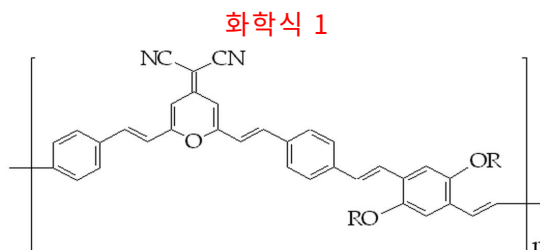
(74) 대리인 허상훈

심사관 : 최성근

(54) 고 효율의 적색 유기발광 고분자 및 이를 이용한 전기발광소자

요약

본 발명은 고 효율의 적색 유기발광 고분자 및 이를 이용한 전기발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리(*p*-페닐렌비닐렌)의 주쇄에 피란 말로니트릴이 새롭게 도입되어 있음으로써, 발광 층에 전자의 주입을 용이하게 하여 발광 효율을 높임과 동시에 시아노기에 의하여 공액결합 길이를 연장시킴으로써 적색발광을 하도록 하는 다음 화학식 1로 표시되는 적색 유기발광 고분자 및 이러한 적색 유기발광 고분자를 이용한 전기발광 소자에 관한 것이다.



상기 화학식 1에서 : R은 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분쇄형 알킬기를 나타내고, n은 4 내지 20 범위의 정수이다.

대표도

도 6

색인어

발광 고분자, 전기발광 소자, PPV, 피란 말로니트릴

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 1,4-비스-도데실옥시-2,5-디비닐벤젠 단량체의 ^1H -NMR 스펙트럼이다.
 도 2는 2-{2,6-비스-[2-(4-브로모-페닐)-비닐]-피란-4-일리덴}-말로니트릴 단량체의 ^1H -NMR 스펙트럼이다.
 도 3은 유기발광 고분자(PM-PPV)의 (a) ^1H -NMR (b) FT-IR 스펙트럼이다.
 도 4는 유기발광 고분자(PM-PPV)를 이용한 (a) 단층 및 (b) 이중층 구조를 갖는 전기발광 소자의 구조이다.
 도 5는 유기발광 고분자(PM-PPV)의 (a) UV-visible과 (b) PL 스펙트럼이다.
 도 6은 유기발광 고분자(PM-PPV)를 이용한 (a) 단층 또는 (b) 다층 구조를 갖는 전기발광 소자의 EL 스펙트럼이다.
 도 7은 유기발광 고분자(PM-PPV)를 이용한 단층 전기발광 소자의 전압-전류, 전압-EL세기 특성 곡선 및 전류-EL 양자효율 곡선이다.
 도 8은 유기발광 고분자(PM-PPV)와 PPV를 이용한 이중층 전기발광 소자의 전압-전류, 전압-EL세기 특성 곡선 및 전류-EL 양자효율 곡선이다.
 도 9는 유기발광 고분자(PM-PPV)의 단층 및 이중층 전기발광 소자의 전류-외부양자효율(external quantum efficiency) 특성 곡선의 비교이다.

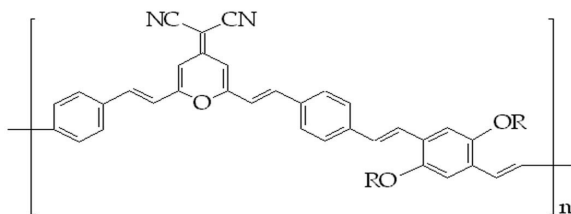
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고 효율의 적색 유기발광 고분자 및 이를 이용한 전기발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리(p -페닐렌비닐렌)의 주쇄에 피란 말로니트릴이 새롭게 도입되어 있음으로써, 발광 층에 전자의 주입을 용이하게 하여 발광 효율을 높임과 동시에 시아노기에 의하여 공액결합 길이를 연장시킴으로써 적색발광을 하도록 하는 다음 화학식 1로 표시되는 적색 유기발광 고분자 및 이러한 적색 유기발광 고분자를 이용한 전기발광 소자에 관한 것이다.

화학식 1



상기 화학식 1에서 : R은 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분쇄형 알킬기를 나타내고, n은 4 내지 20 범위의 정수이다. 지난 수 십 년간 실리콘 반도체를 이용한 반도체 산업은 눈부신 발전을 거듭 해 왔으며, 거기에 대응하여 유기반도체들 또한 눈부신 발전을 거듭하여 왔다. 최근 광통신 및 멀티미디어 분야의 발전으로 인해 광전자 소재는 정보통신 산업의 중심이 되어가고 있다. 정보통신의 발전에 의하여 디스플레이 기술도 날로 발전하고 있다. 현재 대표적으로 이용되고 있는 액정 디스플레이는 기존의 CRT에 비해 경량화 할 수 있는 장점을 가지는 반면에, 시야각(viewing angle)이 제한되어 있고 배면 광(back light)이 필요하다는 단점을 갖고 있다. 이에 반하여, 유기 전기발광 다이오드(organic light emitting diode: OLED)를 이용한 디스플레이는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 가볍고 얇으며, 소형화 할 수 있으며, 빠른 응답 속도를 갖고 있다. 전기 발광 소자는 무기 발광 소자 및 유기 발광 소자로 분류할 있으며, 무기 발광 소자는 GaN, ZnS 등으로 구성 할 수 있고, 현재 상업적으로 시판되고 있다. 그러나 무기발광 소자는 구동 전압이 200 V(교류) 이상이고, 소자의 대형화가 어려울 뿐만 아니라 가격 또한 고가이다. 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak Co.)사에서 Tang 등에 의하여 공액 이중결합으로 이루어진 유기금속화합물인 알루미늄 착물(Alq_3)을 발광 물질로 이용한 녹색 빛을 발광하는 다층 구조의 유기 발광 소자를 발표하였으며, 이 유기발광 소자는 10V 이하에서 양자효율(나오는 빛의 양자 개수/주입된 전자 개수 $\times 100$, external quantum efficiency)이 1%, 휘도(luminance)가 1000 cd/m^2 를 갖는다. 이후 많은 연구단의 노력에 의하여 칼라 튜닝(color tuning)이 용이하며, 높은 양자효율을 갖는 유기 발광 소자분야에 눈부신 발전을 거듭하였다. 그러나 기계적인 성질이 떨어지며 소자 작동시 발생하는 열에 의하여 소자 구성체인 유기 물질들의 재배열(결정화 등)에 의하여 발광 효율이 떨어지며, 소자의 수명이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 단점은 공액 이중결합을 갖는 고분자 물질로 대체함으로써 극복할 수 있다.

1990년 영국의 캠브리지 대학의 Friend 등에 의하여 공액 이중결합을 갖는 폴리(p -페닐렌비닐렌) (PPV)를 이용한 전기발광 소자가 개발된 이후 유기 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되어, 가시광 영역의 빛을 발광하는 레드(red), 그린(green), 블루(blue)의 유기 발광 고분자가 개발되었으며, 그 다층구조를 갖는 양자 효율이 우수한 고분자 LED(li

ght emitting diode)가 개발되었다.

유기발광 고분자에서 발광하는 빛의 색깔은 호모(HOMO)와 루모(LUMO) 에너지 준위의 차이인 밴드갭(band gap)에 의하여 결정된다. 그리고, 발광 고분자 소자(polymer light emitting diode: PLED)의 구동전압과 양자효율을 지배하는 요인은 정공(hole)을 주입하는 양극(anode)의 일함수(work function)와 호모준위의 차이, 전자(electron)를 주입하는 음극(cathode)의 일함수와 루모 에너지 준위의 차이에 의하여 결정된다. 대부분의 유기 발광 고분자의 호모준위는 대표적으로 사용하는 양극물질인 산화인듐주석(indium tin oxide: ITO)의 일함수와의 에너지차이가 작기 때문에 음극으로부터 정공을 받아들이기 쉬운 반면 양극으로부터 전자를 받아들이기 힘들다. 그러므로 정공 주입율(또는 양)과 전자 주입율(또는 양)의 균형이 맞지 않아 먼저 주입된 정공이 음극으로 터널링(tunneling)되어 옴전류(ohmic current)가 생겨 양자효율이 낮아지고, 열 발생으로 인하여 소자의 수명이 단축된다. 여러 연구 그룹들에 의하여 이러한 정공, 전자 주입의 균형을 맞추기 위하여 고분자 주쇄 또는 측쇄에 전자친화력이 강한 시아노(CN), 옥사디아졸 등의 작용기를 도입하여 루모준위를 낮추어 주어 전자의 주입을 원활히 해주면서, 호모준위 또한 낮추어 주어 정공주입과 전자주입의 균형을 맞추어 주어 발광에 대한 양자효율이 상당히 향상되었다. 그러나 이러한 구조를 갖는 발광소자는 작동 전압이 높아지는 단점이 있다. 전자친화력이 강한 물질을 발광층과 양극사이에 박막으로 코팅하여 다층구조의 EL device를 구성하거나, 이러한 물질들을 발광물질과 섞어(blend)주어 양자효율을 증대시켜 주는 노력도 계속되어 왔다. 그러나 공간전하의 발생과 섞어준 물질의 재배열 또는 상분리(phase separation)에 의하여 소자의 수명을 단축시키는 단점이 있다. 폴리알킬티오펜과 디알콕시 시아노-PPV(dialkoxy CN-PPV)는 대표적인 적색 유기발광 고분자이다. 폴리알킬티오펜은 최대 발광 봉우리는 620 ~ 650 nm의 적색 빛을 방출하지만 낮은 효율(10^{-5} %)을 갖고 있다. CDT(Cavendish Display Technology)사의 디알콕시 시아노-PPV(dialkoxy CN-PPV)의 최대 발광 봉우리는 695 nm의 적색영역의 빛을 방출하며, 이 발광 고분자를 포함하는 다층구조(multilayer structure) EL device의 효율이 매우 높다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

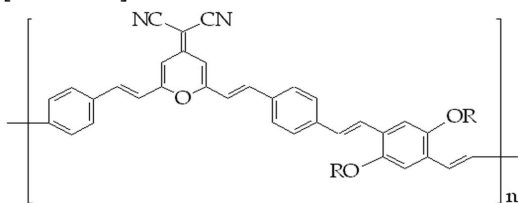
본 발명의 발명자들은 색 순도가 우수한 적색 유기발광 고분자를 개발하기 위하여 연구 노력하였고, 그 결과 폴리(*p*-페닐렌비닐렌)의 주쇄에 피란 말로니트릴이 도입된 신규 구조의 적색 유기 발광 고분자를 합성하였는 바, 시아노기의 도입으로 공액 결합 길이를 연장시켜 발광색을 적색영역으로 이동시켜 주고, 그리고 시아노기의 전자받개 효과에 의하여 음극으로부터 발광층으로 전자의 주입을 원활하게 하여 발광 효율을 높여줌을 알게됨으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 상기 화학식 1로 표시되는 신규 구조의 적색 유기발광 고분자를 제공하는데 있다.

또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 화학식 1로 표시되는 적색 유기발광 고분자를 포함하는 전기발광 소자를 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

다음 화학식 1로 표시되는 고효율의 적색 유기발광 고분자 및 이를 이용한 전기발광 소자를 그 특징으로 한다.
[화학식 1]

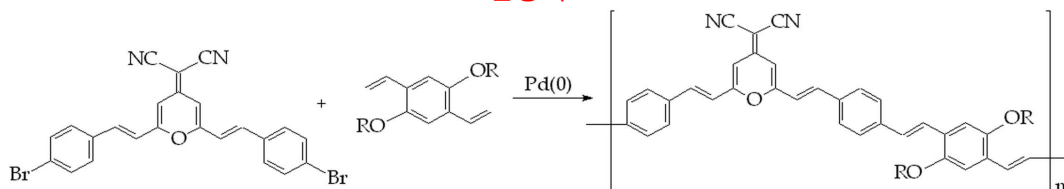


상기 화학식 1에서 : R은 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분쇄형 알킬기를 나타내고, n은 4 내지 20 범위의 정수이다. 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

적색 유기발광 고분자는 반복단위에서 효과적인 공액 결합을 이루고 있어야 한다. 이에 본 발명에서는 효과적인 공액 이중결합을 이루게 하기 위하여 고분자 주쇄에 피란 말로니트릴기를 도입하였는 바, 시아노기의 도입으로 인해 고분자의 루모 에너지준위를 낮춰 줌과 동시에 호모 준위도 낮추어 주어 효과적인 전자와 정공의 재결합(recombination)을 이룰 수 있게 하였다. 이로 인해 단층구조의 전기발광 소자의 효율이 높아졌으며, 티오펜옥시 선중합체(thiophenoxy precursor polymer)를 통한 PPV를 전공 전달층으로 사용하여 전기발광 소자의 효율을 더욱 크게 하였다.

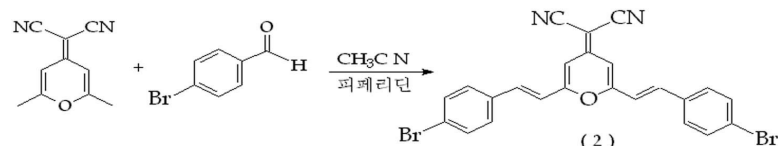
상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 고분자에 있어 OR이 도입된 페닐기는 주쇄에서 2- 및 5- 위치로 연결되어 있다. 한편, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 고분자는 다음 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 다음 화학식 2로 표시되는 2-[2,6-비스-[2-(브로모아릴)-비닐]-피란-4-일리덴]-말로니트릴과 다음 화학식 3으로 표시되는 알콕시기가 치환된 방향족 디비닐벤젠을 Pd(0) 촉매 하에서 Heck결합(Heck coupling)반응하여 제조한다.

반응식 1

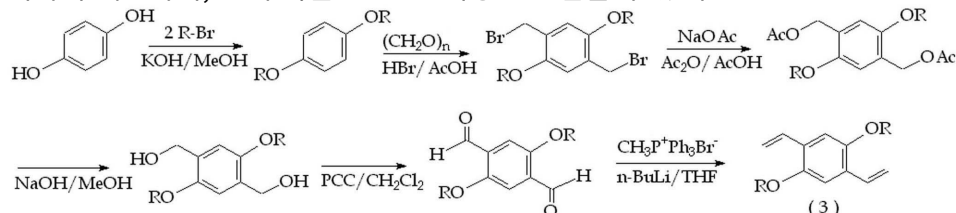


상기 반응식 1에서 : R 및 n은 각각 상기에서 정의한 바와 같다.

또한, 상기 반응식 1에 따른 제조방법에 사용되는 상기 화학식 2로 표시되는 두 개의 할로겐을 갖는 2-{2,6-비스-[2-(브로모아릴)-비닐]-피란-4-일리덴}-말로니트릴 단량체는 2,6-디메틸 피란 말로니트릴과 할로아릴알데히드 유도체를 피페리딘 촉매 하에 축합 반응에 의하여 합성한다.



그리고, 상기 화학식 3으로 표시되는 알콕시기가 치환된 방향족 디비닐벤젠 단량체는 일반적으로 잘 알려진 방법으로 디알콕시 디카르보알데히드를 제조한 후 이것과 메틸트리페닐포스핀 염의 일리드(ylid)의 Wittig 축합반응에 의하여 제조하며, 그 수득률은 75 % 이상으로 얻을 수 있다.



본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 고분자는 결과지에 긴 사슬의 알콕시기(-OR)가 도입되어 있어 일반적인 유기 용매에 대한 용해도가 우수하며 결함(defect)없는 박막 형성 능력이 뛰어나다.

한편, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 고분자 또는 그 유기 발광 고분자를 함유하는 혼합물이 발광 층으로 되는 단층 또는 다층 구조의 전기발 광 소자를 포함한다. 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 고분자 또는 그 화합물을 함유하는 혼합물이 발광층이 되게 하여 양극/발광층/음극의 구조를 갖는 발광 다이오드(light emitting diode: LED)를 제작하며, 발광 효율을 증가시키기 위하여 티오펜옥시 선중합체(thiophenoxy precursor polymer)를 통한 PPV를 정공 주입 층으로 코팅한 양극/PPV/발광층/음극의 구조를 갖는 광 다이오드를 제작한다. 그 발광 다이오드의 구체적인 구조는 다음의 실시예에서 나타내기로 한다. 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 고분자를 발광층으로 사용한 단층 발광 다이오드 (single layer EL device)의 켜짐 전압(turn-on voltage)은 7.5 V 이며, 적(red)색을 발하고, 양자효율은 0.003 %로 일반적인 MEH-PPV(0.0002 %)에 비하여 양자 효율이 15배 높다. PPV를 정공 주입 층으로 사용한 이중층(bilayer) 발광 다이오드(bilayer EL device)의 켜짐 전압은 5.5 V로 단층 발광 다이오드 보다 2 V 정도 낮고, 양자효율은 0.05 %로 MEH-PPV보다 250배 크며, 단층 발광 다이오드에 비해 약 17배 정도 높다. 이상에서 설명한 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

제조예 : 단량체의 제조

제조예 1 : 1,4-비스-도데실옥시-벤젠의 제조

200 mL의 메탄올에 16.82 g(0.30 mol)의 수산화칼륨을 용해시킨 후 16.52 g(0.15 mol)의 히드로퀴논을 용해시켰다. 이 용액에 74.77 g(0.30 mol)의 1-브로모도데칸을 넣은 후 질소 분위기 하에서 24 시간동안 환류시켰다. 이 반응 용액을 상온으로 냉각한 후 침전물을 여과하였다. 여과한 침전물을 메탄올과 증류수로 세척하였다. 이 침전물을 건조한 후 메탄올로 재결정하여 흰색 고체 화합물을 78.3 %의 수율로 얻었다.

녹는점: 72 ~ 73 °C. MS [M⁺]: m/z 447. ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 6.83(s, 4H), 3.92 ~ 3.90(t, J=6.6, 4H), 1.79 ~ 1.74(m, 4H), 1.48 ~ 1.42(m, 4H), 1.35 ~ 1.28(m, 32H), 0.91 ~ 0.89(t, J=6.6, 6H). ¹³C-NMR(CDCl₃, ppm): δ 153.18, 115.34, 68.62, 31.92, 29.66, 29.64 ~ 29.60, 29.59, 29.42, 29.40, 29.35, 26.06, 22.69, 14.12. Anal. Calcd. for C₃₀H₅₄O₂: C, 80.65; H, 12.18. Found: C, 80.68; H, 12.15.

제조예 2 : 1,4-비스-브로모메틸-2,5-비스-도데실옥시-벤젠의 제조

44.67 g(0.10 mol)의 1,4-비스-도데실옥시-벤젠과 30.00 g(1.0 mol)의 파라포름알데히드 혼합물에 HBr(30 %) 초산용액을 질소분위기 하에서 서서히 가하였다. 이 혼합물을 80 ~ 90 °C에서 12시간동안 교반하였다. 반응용액을 상온으로 냉각시킨 후 100 mL의 물을 서서히 가한 후 250 mL의 클로로포름을 서서히 가하였다. 유기 층을 물과 탄산수소나트륨 수용액으로 세척하였다. 유기 층을 무수 MgSO₄ 로 건조, 여과, 증발한 후 클로로포름/메탄올로 재결정하여 흰색 고체를 63.3 %의 수율로 얻었다.

녹는점: 95 ~ 96 °C. MS [M⁺]: m/z 633. ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 6.86(s, 4H), 4.54(s, 4H), 4.00 ~ 3.98(t, J=6.5, 4H), 1.85 ~ 1.79(m, 4H), 1.53 ~ 1.47(m, 4H), 1.37 ~ 1.28(m, 32H), 0.91 ~ 0.87(t, J=6.9, 6H). ¹³C-NMR(CDCl₃, ppm): δ 150.64, 127.49, 114.61, 68.98, 31.92, 29.67, 29.64, 29.59, 29.56, 29.35, 29.32, 28.75, 26.0

7, 22.69, 14.12. Anal. Calcd. for $C_{32}H_{56}Br_2O_2$: C, 60.76; H, 8.92. Found: C, 60.78; H, 8.91.

제조예 3 : 아세트산 4-아세톡시메틸-2,5-비스-도데실옥시-벤질 에스테르의 제조

250 mL의 초산에 27.20 g(0.043 mol)의 1,4-비스-브로모메틸-2,5-비스-도데실옥시-벤젠, 21.32 g(0.260 mol)의 초산나트륨과 13.26 g(0.130 mol)의 무수초산을 넣은 후 질소분위기 하에서 24시간동안 환류시켰다. 반응용액을 상온으로 냉각시킨 후 200 mL의 클로로포름을 반응용액에 넣어주었다. 유기층을 분리하여 물, 탄산수소나트륨 수용액, 소금물 등으로 세척한 후, 무수 $MgSO_4$ 로 건조, 여과, 증발한 후 클로로포름/메탄올로 재결정하여 흰색 고체를 98.5 %의 수율로 얻었다.

녹는점: 83 ~ 84 °C. MS [M^+]: m/z 591. 1H -NMR($CDCl_3$, ppm): δ 6.88(s, 2H), 5.14(s, 4H), 3.96 ~ 3.93(t, $J=6.5$, 4H), 2.10(s, 6H), 1.79 ~ 1.74(m, 4H), 1.49 ~ 1.41(m, 4H), 1.31 ~ 1.27(m, 32H), 0.90 ~ 0.87(t, $J=6.8$, 6H). ^{13}C -NMR($CDCl_3$, ppm): δ 150.77, 125.07, 113.77, 69.01, 61.67, 31.89, 29.65, 29.61, 29.59, 29.37, 29.33, 26.04, 22.67, 21.06, 14.11. Anal. Calcd. for $C_{36}H_{62}O_6$: C, 73.18; H, 10.58. Found: C, 73.13; H, 10.66.

제조예 4 : (2,5-비스-도데실옥시-4-히드록시메틸-페닐)-메탄올의 제조

250 mL의 메탄올에 9.30 g(0.23 mol)의 수산화나트륨을 녹인 후 23.04 g(0.039 mol)의 아세트산 4-아세톡시메틸-2,5-비스-도데실옥시-벤질 에스테르를 넣은 후 질소분위기 하에서 12시간동안 환류시켰다. 반응용액을 상온으로 냉각시킨 후 형성된 고체화합물을 여과 한 후 메탄올과 물로 세척하였다. 세척한 고체화합물을 메탄올로 재결정하여 흰색 고체를 화합물을 90.6 %의 수율로 얻었다.

녹는점: 109 ~ 110 °C. MS [M^+]: m/z 507. 1H -NMR($CDCl_3$, ppm): δ 6.85(s, 2H), 4.68 ~ 4.67(d, $J=6.5$, 4H), 4.00 ~ 3.97(t, $J=6.5$, 4H), 2.37 ~ 2.35(t, $J=6.5$, 2H), 1.81 ~ 1.76(m, 4H), 1.49 ~ 1.40(m, 4H), 1.35 ~ 1.27(m, 32H), 0.90 ~ 0.87(t, $J=6.7$, 6H). ^{13}C -NMR($CDCl_3$, ppm): δ 150.64, 129.04, 112.32, 68.74, 62.20, 31.92, 29.65, 29.62, 29.59, 29.57, 29.41, 29.37, 29.34, 26.15, 22.69, 14.11. Anal. Calcd. for $C_{32}H_{58}O_4$: C, 75.84; H, 11.54. Found: C, 75.88; H, 11.63.

제조예 5 : 2,5-비스-도데실옥시-벤젠-1,4-디카바알데히드의 제조

250 mL의 디클로로메탄에 16.72 g(0.033 mol)의 (2,5-비스-도데실옥시-4-히드록시메틸-페닐)-메탄올과 28.00 g의 셀라이트(celite)을 섞은 후 0 °C에서 28.07 g(0.13 mol)의 피리디늄 클로로크로메이트(pyridinium chlorochromate; PCC)를 고체 상태로 가하였다. 반응의 완결 정도는 박막크로마토그래피(이동상: 아세트산에틸/n-헥산=3/7)로 확인하였다. 반응물이 확인되지 않으면 반응물에 200 mL의 디에틸에테르를 가하였다. 짙은 갈색 침전을 제거한 유기층의 유기용매를 제거하였다. 얻은 고체를 컬럼크로마토그래피로(이동상: 아세트산에틸/n-헥산=3/7) 정제하면 75.8 %의 수율로 녹황색 고체를 얻었다.

녹는점: 90 ~ 91 °C. MS [M^+]: m/z 503. 1H -NMR($CDCl_3$, ppm): δ 10.5(s, 2H), 7.43(s, 2H), 4.09 ~ 4.07(t, $J=6.3$, 4H), 1.86 ~ 1.80(m, 4H), 1.50 ~ 1.44(m, 4H), 1.35 ~ 1.26(m, 32H), 0.89 ~ 0.86(t, $J=6.8$, 6H). ^{13}C -NMR($CDCl_3$, ppm): δ 189.49, 155.19, 129.21, 115.53, 69.18, 31.89, 29.62, 29.60, 29.55, 29.52, 29.32, 29.29, 29.02, 25.98, 22.66, 14.11. Anal. Calcd. for $C_{32}H_{54}O_4$: C, 76.45; H, 10.83. Found: C, 76.37; H, 11.01.

제조예 6 : 1,4-비스-도데실옥시-2,5-디비닐벤젠의 제조

질소분위기 하에서 무수 THF 50 mL에 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드를 넣어 현탁액(suspension)을 만든 후 0 °C를 유지하였다. 0 °C에서 18.3 mL의 노말부틸리튬용액(2.0 mmol, 1.2 M 노말헥산 용액)을 상기에서 제조한 현탁액에 서서히 가한 후 상온에서 30분 동안 더 저어주었다(노말부틸리튬용액을 모두 가하면 빨간색의 반응 용액이 형성된다). 그리고, 50 mL의 무수 THF에 용해시킨 5.003 g의 2,5-비스-도데실옥시-벤젠-1,4-디카바알데히드 용액을 상기한 반응 용액에 서서히 가하였다. 모두 가한 후 반응 용액을 약하게 4 시간동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 200 mL의 디에틸에테르와 100 mL의 물을 가하였다. 유기층을 분리하고 수용액 층을 30 mL의 디에틸에테르로 세 번 추출하였다. 모든 유기층을 합한 후에 소금물과 물로 여러 번 세척하였다. 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조한 후, 여과, 증발시킨 후 THF/메탄올로 재결정하여 80.6 %의 수율로 고체 화합물을 얻었다. 이 화합물의 1H -NMR 스펙트럼은 도 1과 같다.

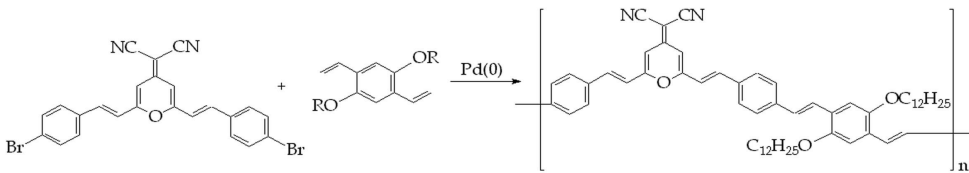
MS [M^+]: 498. 1H -NMR($CDCl_3$, ppm): δ 7.07 ~ 7.02(dd, $J=6.7$ and $J=11.1$, 2H), 6.99(s, 2H), 5.75 ~ 5.71(dd, $J=1.4$ and $J=16.3$, 2H), 5.27 ~ 5.24(dd, $J=1.4$ and $J=9.8$, 2H), 3.98 ~ 3.95(t, $J=6.5$, 4H), 1.81 ~ 1.77(m, 4H), 1.49 ~ 1.45(m, 4H), 1.36 ~ 1.27(m, 32H), 0.90 ~ 0.87(t, $J=6.8$, 6H) 6.73(s, 2H). ^{13}C -NMR($CDCl_3$, ppm): δ 150.62, 131.53, 113.99, 110.49, 69.31, 31.92, 29.67, 29.64, 29.60, 29.59, 29.44, 29.41, 29.36, 26.14, 22.69, 14.12. Anal. Calcd. for $C_{34}H_{58}O_2$: C, 81.87; H, 11.72. Found: C, 81.85; H, 11.77.

제조예 7 : 2-{2,6-비스-[2-(4-브로모-페닐)-비닐]-피란-4-일리덴}-말로니트릴의 제조

1.85 g(10.00 mmol)의 4-브로모벤즈알데히드와 0.861 g(5.00 mmol)의 2,6-디메틸 피란 말로니트릴을 10 mL의 정제된 아세토니트릴에 용해시킨 후 10 방울의 피페리딘을 가한 후 질소분위기 하에서 24시간동안 환류시켰다. 환류가 시작된 후 30분 후부터 노란색을 띄는 고체가 형성되기 시작하였다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시킨 후 침전을 걸렀다. 20 mL의 아세토니트릴로 침전물을 세척하였다. 거른 노란색의 고체를 메탄올로 재결정하여 노란색의 고체 화합물을 75.3 %의 수율로 얻었다. 이 화합물의 1H -NMR 스펙트럼은 도 2와 같다.

MS [M^+]: 506. 1H -NMR($CDCl_3$, ppm): δ 7.61 ~ 7.58(d, $J=8.5$, 4H), 7.47 ~ 7.44(d, $J=8.8$, 4H), 7.48 ~ 7.43(t, $J=15.7$, 2H), 6.80 ~ 6.75(t, $J=15.9$, 1H), 6.73(s, 2H). Anal. Calcd. for $C_{24}H_{14}Br_2N_2O$: C, 56.95; H, 2.79; N, 5.53. Found: C, 56.94; H, 2.73; N, 5.49.

실시예 1 : 유기발광 고분자의 제조(PM-PPV)



유기발광 고분자는 Heck 결합반응(Heck coupling reaction, Heck, R. F. *Org. Reactions* 1982, 27, 345)에 의하여 제조하였다. 1,4-비스-도데실옥시-2,5-디비닐벤젠 0.5 mmol, 2-{2,6-비스-[2-(4-브로모-페닐)-비닐]-피란-4-일리덴}-말로니트릴 0.50 mmol, Pd(OAc)₂ 4.5 mg(0.020 mmol)와 트리-*o*-톨릴포스핀 0.0305 g(0.100 mmol)의 혼합물에 10 mL의 디메틸포름아미드를 가한 후, 트리부틸아민 0.31 mL을 가하였다. 이 반응 용액을 140 °C, 질소분위기 하에서 24 시간동안 저어주었다. 뜨거운 반응 용액을 400 mL의 메탄올에 부어 침전을 형성시켰다. 형성된 침전을 거른 후 100 mL의 클로로포름에 다시 용해시키고 300 mL의 초순수를 가한 후 1 시간동안 교반하였다. 물 층을 잘 따라부어 낸 후 남은 유기층에서 용매를 완전히 제거하였다. 다시 소량의 THF에 포화시킨 후 400 mL의 메탄올에 부어 재 침전을 형성시켰다. 침전을 거른 후 진공에서 건조하면 적색의 고분자를 75 %의 수율로 얻었다. 도 3 (a)와 (b)는 각각 유기발광 고분자(PM-PPV)의 ¹H-NMR과 FT-IR 스펙트럼이다.

실시예 2 : 전기발광 소자(EL device)의 제작

상기 실시예 1에서 제조한 유기발광 고분자(PM-PPV)를 이용하여 제작한 전기발광 소자의 구성은 도 4 (a)와 같은 단층(single layer) 또는 (b)와 같은 이중층(bilayer) 구조로 이루어져 있다.

(1) 단층(single layer) 구조의 전기발광 소자 제작

ITO가 코팅되어 있는 유리판을 원하는 모양으로 패터닝 한 후 이물질을 깨끗하게 세척하였다. 발광 고분자 용액은 클로로포름 용매에 15 mg/mL의 농도로 용해시킨 후 0.45 μm 멤브레인 필터와 주사기를 이용하여 필터하여 발광 고분자 용액 내에 존재하는 미세한 먼지와 이물질을 제거하였다. 깨끗한 패터닝 되어 있는 ITO 유리판에 발광 고분자 용액을 1500 rpm으로 스핀 코팅하였다. 박막을 진공에서 2 시간동안 건조한 후 그 위에 알루미늄 전극을 10⁻⁵ torr 이하에서 진공증착하였다. 알루미늄 막의 두께는 100 ~ 150 nm 이었으며, 알루미늄 막의 두께는 Sigma사의 크리스탈 센서를 이용하여 측정하여, 알루미늄 막의 면적은 마스크(mask)를 이용하여 4 mm²로 고정시켰다.

PVK와 PM-PPV를 1:1 비율로 혼합한 후 클로로포름에 농도가 15 mg/mL 되도록 용해시킨 후, 0.45 μm 멤브레인 필터와 주사기를 이용하여 필터하여 발광 고분자 용액 내에 존재하는 미세한 먼지와 이물질을 제거하였다. 깨끗한 패터닝 되어 있는 ITO 유리판에 발광 고분자 용액을 1500 rpm으로 스핀 코팅하였다. 박막을 진공에서 2 시간동안 건조한 후 알루미늄 막을 위와 같은 방법으로 코팅하였다.

(2) 이중층(bilayer) 구조의 전기발광 소자 제작

상기 단일층 제작과정에서와 같이 패터닝 된 ITO에 PPV 전구체 용액을 1500 rpm으로 스핀 코팅한 후 240 °C, 진공 하에서 2 시간동안 반응시켜 박막의 PPV 필름을 제조하였다. PPV가 코팅되어 있는 ITO판에 위에서와 같은 방법으로 제조한 적색 발광 고분자 용액을 스핀 코팅하였다. 박막을 2 시간동안 건조시킨 후 알루미늄 막을 위와 같은 방법으로 코팅하였다.

실시예 3 : 광학적 특성

상기 실시예 1에서 제조한 유기발광 고분자(PM-PPV) 용액을 수정기판(quartz plate)위에 스핀 코팅하여 박막을 만든 후, 흡수(UV-visible)와 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼을 측정하였다. 흡수 스펙트럼은 Hewlett-Packard사의 모델 8453, 발광 스펙트럼은 PTI사의 형광분광계를 사용하였다. 발광 고분자의 흡수 스펙트럼과 발광스펙트럼을 도 5에 나타내었다.

유기발광 고분자(PM-PPV)는 465 nm에서 최대 흡수 봉우리를 나타내며, 흡수 끝(absorption edge) 파장은 640 nm (1.94 eV)이었다. 그리고 PL 스펙트럼의 최대봉우리는 657 nm로 적색 영역의 빛을 방출하였다.

실시예 4 : EL 스펙트럼 및 전류-전압-EL 세기 특성 곡선 및 전류-EL 양자효율 특성

(1) 단층구조의 전기발광 소자

상기 실시예 1에서 제조한 유기발광 고분자(PM-PPV)를 이용하여 도 4 (a)와 같이 제작한 단층 형태 전기발광 소자의 EL 스펙트럼은 도 6 (a)와 같다. PM-PPV의 최대 발광 봉우리는 646 nm로 적색 영역의 빛을 방출하였다. 도 7은 전류-전압-EL 세기 특성 곡선 및 전류-EL 양자효율 특성곡선을 나타내며 커짐 전압은 7.5 V 이었다. 양자효율은 0.003 %로 MEH-PPV에 비해 15배 크며, 조명이 있는 실내에서 빛의 방출을 쉽게 관측할 수 있었다. MEH-PPV에 비해 높은 효율을 갖는 이유는 고분자의 시아노기의 전자받개 현상 때문에 호모 및 루모 에너지 준위가 낮아져 정공 및 전자 주입의 균형이 맞기 때문이다.

PVK와 혼합한 PM-PPV를 이용한 단층 전기발광 소자의 EL 스펙트럼은 도 6 (b)와 같다. 최대 발광 봉우리는 633 nm로 적색 영역의 빛을 방출하였다.

(2) 이중층(bilayer) 구조의 전기발광 소자

상기 실시예 1에서 제조한 유기발광 고분자(PM-PPV)를 이용하여 도 4 (a)와 같이 제작한 이중층 형태의 전기발광 소자의 EL 스펙트럼은 도 6 (b)와 같다. PM-PPV의 최대발광 봉우리는 643 nm로 적색 영역의 빛을 방출하였다. 도 8은 이중층 구조의 전기발광 소자의 전류-전압-EL 세기 특성 곡선 및 전류-EL 양자효율 특성곡선을 나타내며 커짐 전압은 5.5 V로 단층구조의 전기발광 소자에 비하여 2 V 낮다. 양자효율은 0.003 %로 MEH-PPV에 비해 250배 높고, 단층구조의 전기발광 소자에 비해 약 17배 높으며, 조명이 있는 실내에서 빛의 방출을 쉽게 관측할 수 있다. 이와 같이 이중층 구조의 전기발광 소자가 단층구조의 전기발광 소자보다 낮은 커짐 전압과 높은 효율을 나타내는 것은 PVK가 효과적인 정공 전달층 역할을 하고, 고분자의 시아노기가 전자의 주입을 원활하게 해주기 때문이다.

발광색은 CDT사(Cavendish Display Technology)의 디알콕시 CN-PPV에 비하여 50 nm 청색으로 이동하였다. 그리고 널리 알려진 이스트만 코닥사(Eastman Kodak co.) DCM유도체(585 597 nm) 보다는 적색 영역으로 이동하였다. 색좌표를 측정한 결과, 다음 표 1에 나타난 바와 같이 CDT사의 CN-PPV와 Eastman Kodak사의 DCM 유도체 보다 NTSC 표준 적색 좌표에 가까운 것을 알 수 있다.

[표 1]

구동전압	발 광 물 질	x	y
-	NTSC 표준 적색좌표	0.67	0.33
8 V	PM-PPV (이중층 전기 발광소자)	0.69	0.31
9 V	PM-PPV (이중층 전기 발광소자)	0.69	0.31
10 V	PM-PPV (이중층 전기 발광소자)	0.69	0.31
-	CN-PPV (CDT 사)	0.63	0.32
-	DCM (Eastman Kodak 사)	0.62	0.36

비교실시에

도 9는 본 발명의 한 구체예인 PM-PPV의 단층 및 이중층 전기발광 소자의 전류-외부양자효율(external quantum efficiency) 특성 곡선과 MEH-PPV를 이용하여 도 4 (a)와 같이 제작한 단층 구조의 전기발광 소자의 전류-외부양자효율(external quantum efficiency) 특성 곡선의 비교를 나타낸다. PM-PPV는 단층의 경우 외부양자효율이 0.003 %, 이중층의 경우 0.05 %로 MEH-PPV의 0.0002 % 보다 매우 높다.

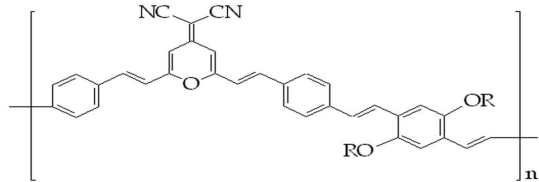
발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 적색 유기발광 고분자는 CDT사(Cavendish Display Technology)의 디알콕시 CN-PPV 에 비하여 50 nm 청색으로, 이스트만 코닥사(Eastman Kodak co.) DCM유도체(585 597 nm) 보다는 적색 영역으로 이동하여 적색에 대한 색순도가 향상되었다. 단층 구조의 전기발광 소자의 경우 일반적인 PPV보다 높은 효율을 나타내며, PPV를 정공 전달층으로 사용한 이중층 구조의 전기발광 소자의 매우 향상된 효율을 보이고 있다. EL 스펙트럼의 봉우리는 633 645 nm 범위에서 나타나 모두 적색 영역의 빛을 방출한다. 적색 발광 물질을 PVK(poly-N-vinylcarbazole)와 혼합하여 전기발광 소자를 구성하였을 때 또한 높은 효율(0.003 % 이상)을 나타낸다. PVK의 비율에 따른 EL 스펙트럼의 봉우리의 위치는 630 640 nm 범위에서 나타나, 역시 모두 적색 영역의 빛을 방출한다. 또한, 결가지인 알콕시 그룹 때문에 일반적인 용매에 대한 용해도가 좋고 필름형성능력이 뛰어나다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

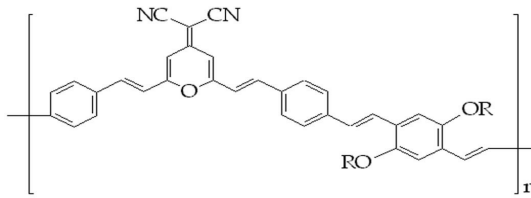
다음 화학식 1로 표시되는 것임을 특징으로 하는 적색 유기발광 고분자.
[화학식 1]



상기 화학식 1에서 : R은 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분쇄형 알킬기를 나타내고, n은 4 내지 20 범위의 정수이다.

청구항 2.

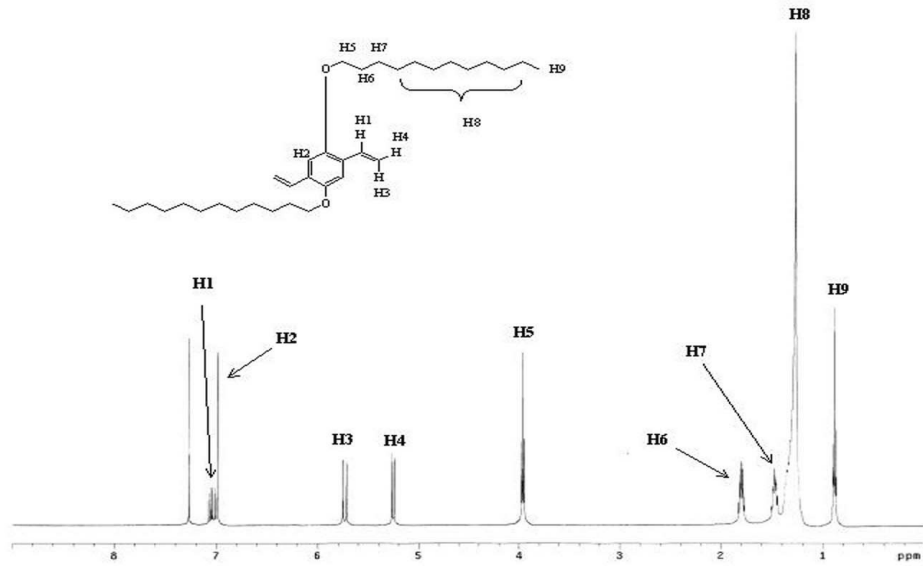
다음 화학식 1로 표시되는 유기발광 고분자 또는 그 유기 발광 고분자를 함유하는 혼합물이 발광 층으로 되어 있는 단층 또는 다층 구조의 유기전기 발광 소자.
[화학식 1]



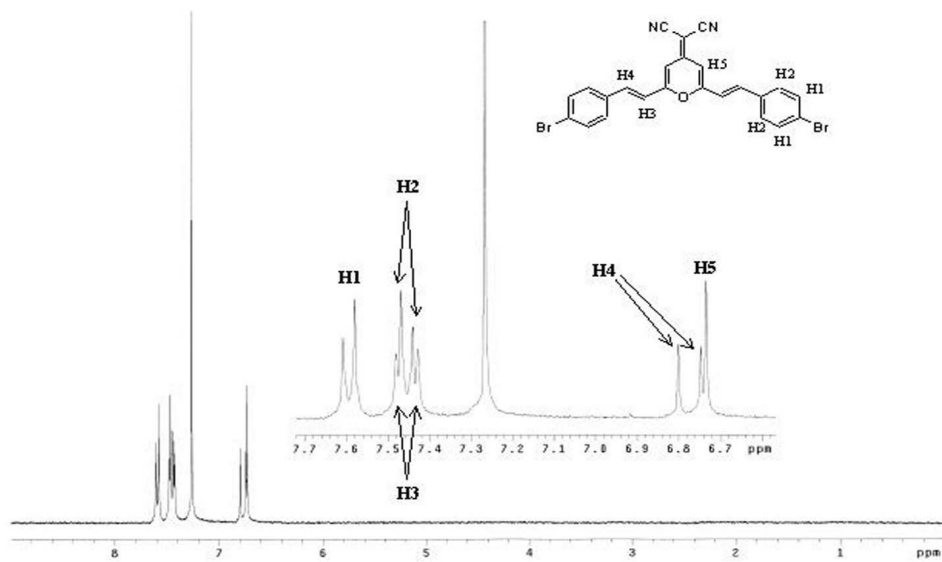
상기 화학식 1에서 : R은 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분쇄형 알킬기를 나타내 고, n은 4 내지 20 범위의 정수이다.

도면

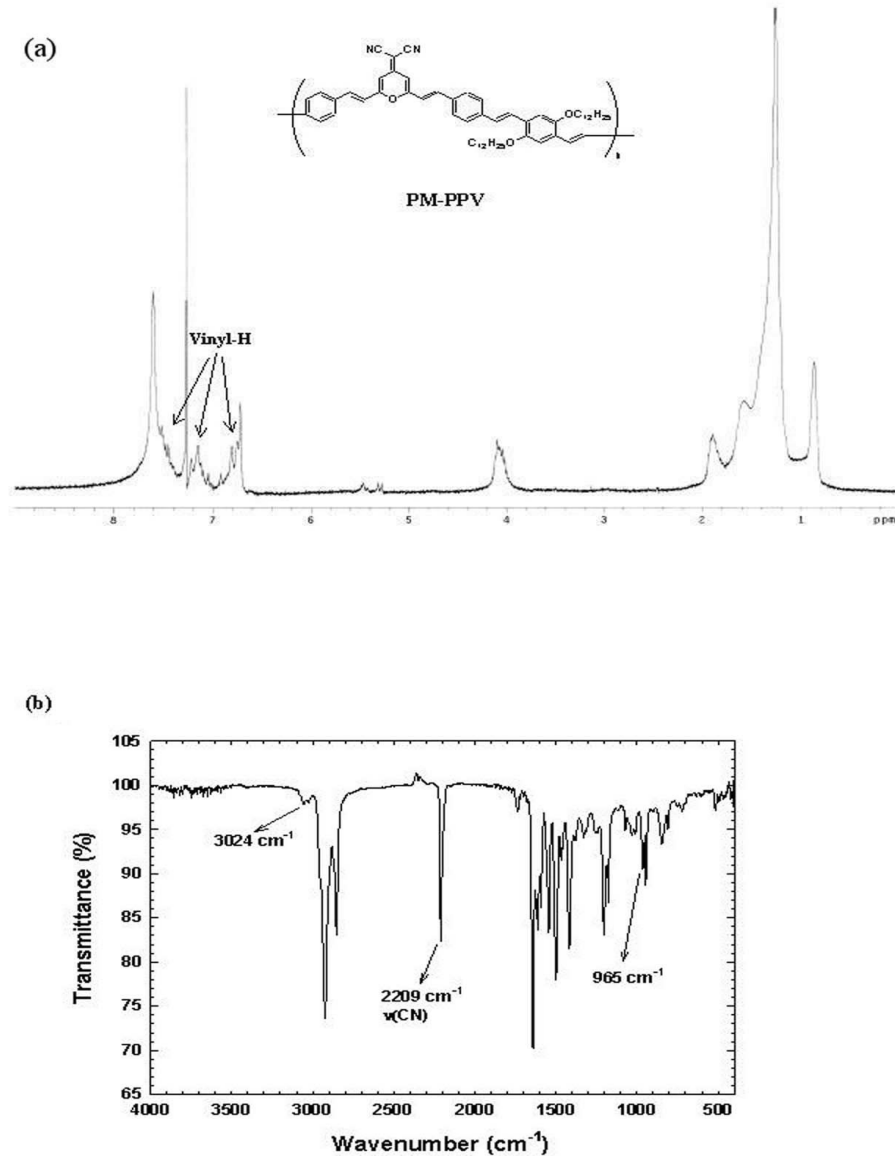
도면1



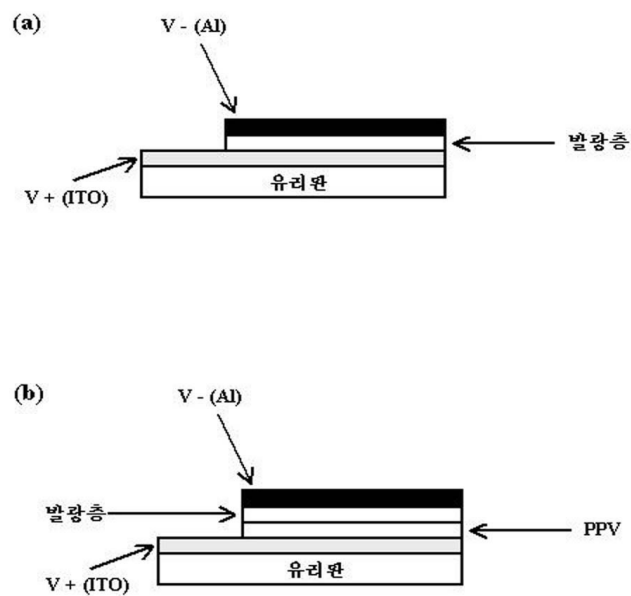
도면2



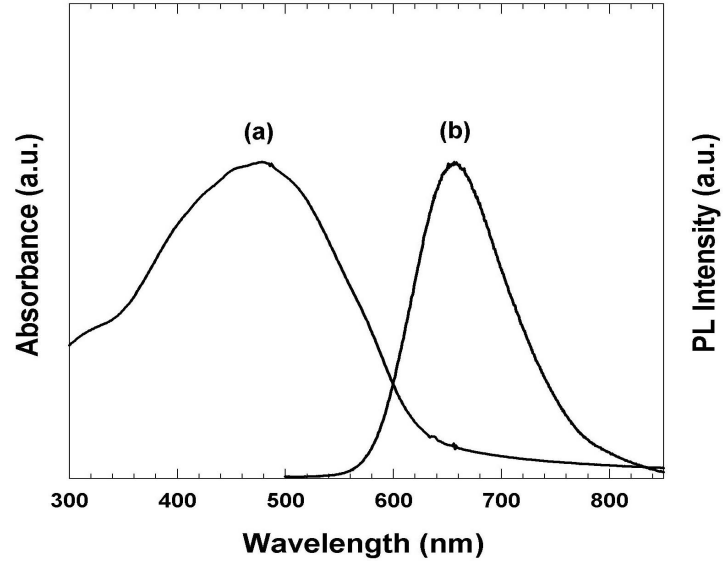
도면3



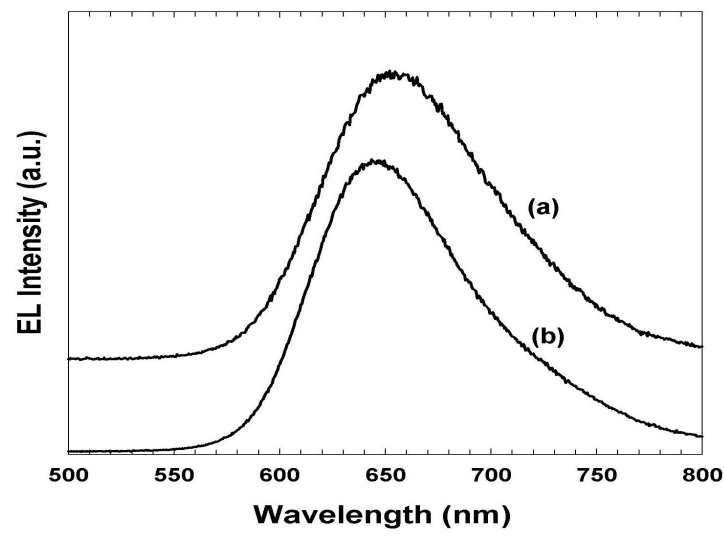
도면4



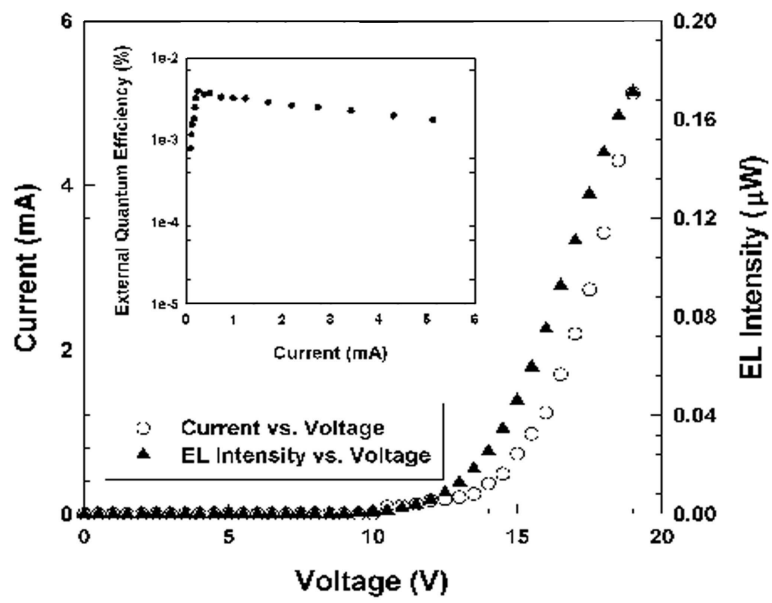
도면5



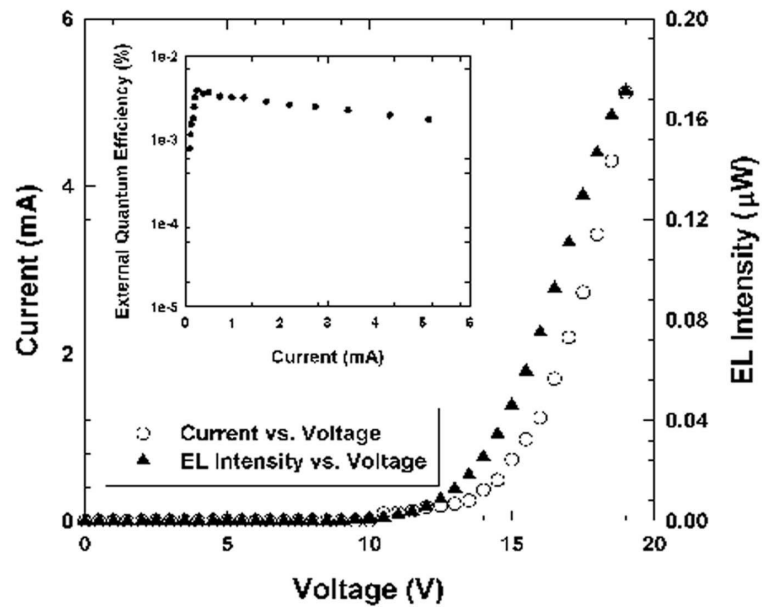
도면6



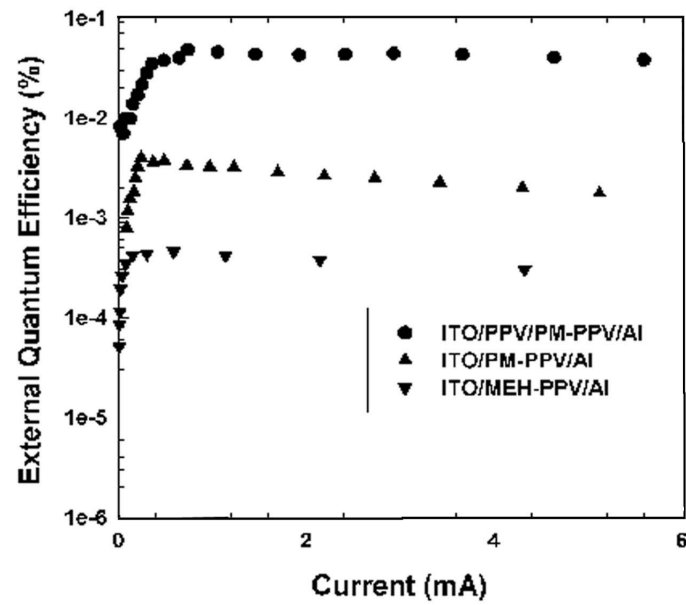
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	高效红色有机发光聚合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR100411184B1	公开(公告)日	2003-12-18
申请号	KR1020010060656	申请日	2001-09-28
申请(专利权)人(译)	学校法人西江		
当前申请(专利权)人(译)	学校法人西江		
[标]发明人	LEE HOOSUNG 이후성 KIM JOOHYUN 김주현		
发明人	이후성 김주현		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0035 H01L51/5012 H05B33/14 C09K2211/1425 C09K2211/145 H01L2251/308 Y10S428/917		
代理人(译)	Heosanghun		
其他公开文献	KR1020030027421A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供红色有机发光聚合物和使用该聚合物的电致发光器件，以提高效率，对普通溶剂的溶解性和成膜性。组成：红色有机发光聚合物由式1表示，其中R为C3-C20的直链或支链烷基；n是4-20的整数。电致发光器件包括含有式1聚合物的发光层或含有该聚合物的混合物。©KIPO 2003

