

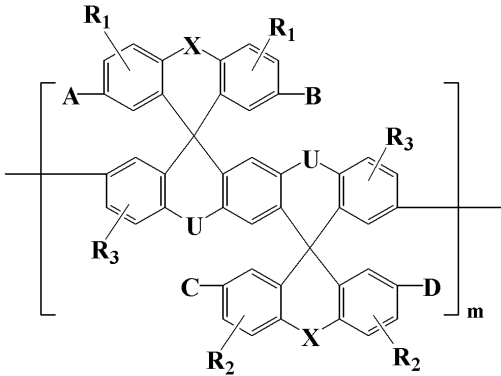
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자:

[화학식 1]



상기식중, X 및 U는 서로 독립적으로 단일결합을 의미하거나 -O-, -S-, -CO-, -Si(R')(R'')-, -N(R')-, -C(R')(R'')-이고, 단, X 및 U가 동시에 단일결합인 경우는 제외되며,

A, B, C, D는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-20의 고리형 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R₁, R₂, R₃는 서로 독립적으로 일치환(mono-substituted) 또는 다치환된(multi-substituted) 작용기로서, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-20의 고리형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴기, 하이드록시기, 시아노기, -N(R')(R'')로 이루어진 군으로부터 선택되고,

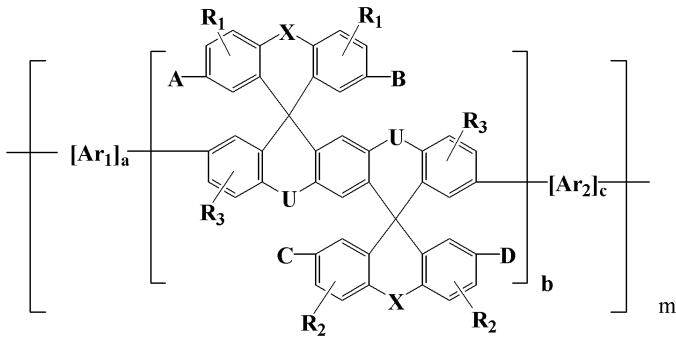
R'과 R''은 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1-30의 알킬기, 탄소수 6-30의 아릴기, 탄소수 2-30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 3-20의 고리형 알킬기를 나타내고,

m은 중합도로서, 5 내지 1,000의 실수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, Ar₁ 반복단위와 Ar₂ 반복단위중 선택된 하나 이상을 더 포함하여 하기 화학식 2로 표시되는 발광 고분자:

[화학식 2]



상기식중, X 및 U는 서로 독립적으로 단일결합을 의미하거나 -O-, -S-, -CO-, -Si(R')(R'')-, -N(R')-, -C(R')(R'')-이고, 단, X 및 U가 동시에 단일결합은 제외되며,

A, B, C, D는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-20의 고리형 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R₁, R₂, R₃는 서로 독립적으로 일치환(mono-substituted) 또는 다치환된(multi-substituted) 작용기로서, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-20의 고리형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴기, 하이드록시기, 시아노기, -N(R')(R'')로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R'과 R''은 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1-30의 알킬기, 탄소수 6-30의 아릴기, 탄소수 2-30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 3-20의 고리형 알킬기를 나타내고,

Ar₁ 및 Ar₂은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

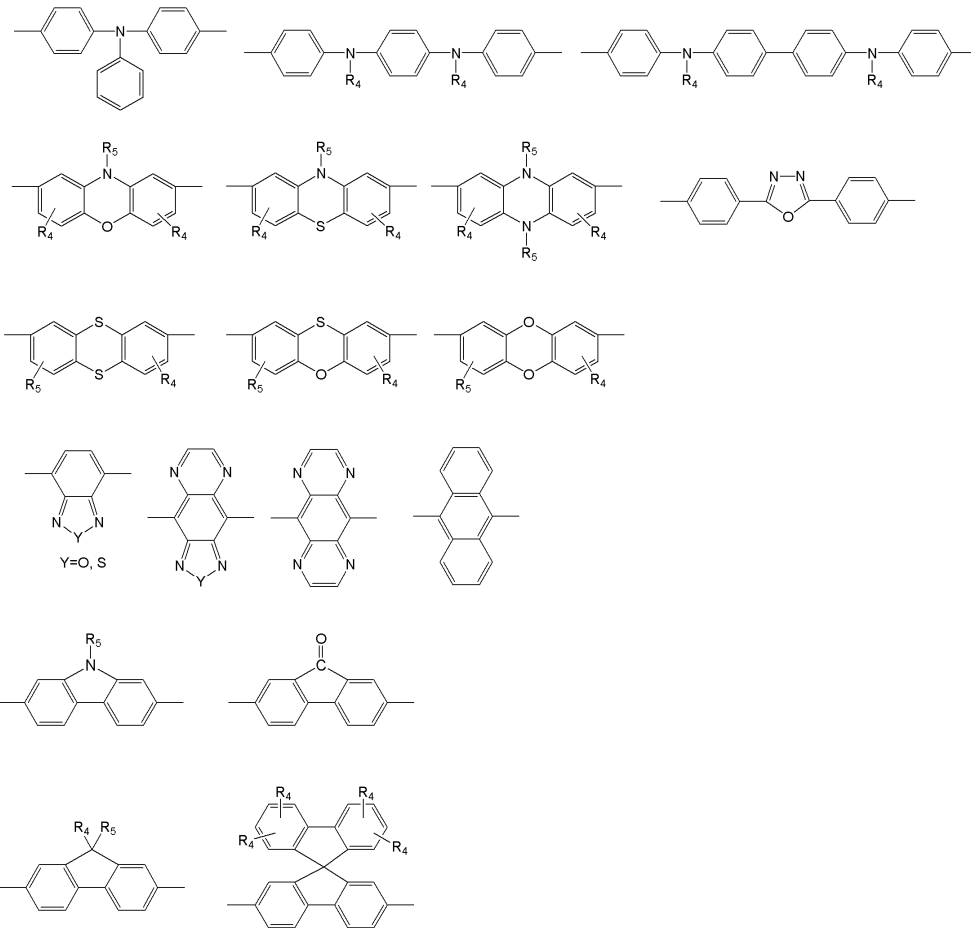
m은 중합도로서, 5 내지 1,000의 실수이고,

a는 0 내지 20 몰%이고, b는 60 내지 99 몰%이고, c는 0 내지 20 몰%이고, a와 c가 동시에 0인 경우는 제외된다.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 Ar₁ 반복단위와 Ar₂ 반복단위가 서로에 관계없이 하기 화학식 3으로 표시되는 그룹중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

[화학식 3]



상기식에서, R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1-30의 알킬기, 탄소수 1-30의 알콕시기, 탄소수 6-30의 아릴기, $-N(R')(R'')$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 R' 및 R'' 은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1-12의 알킬기 또는 탄소수 6-14의 아릴기이다.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자의 중량평균분자량(Mw)이 1만 내지 20만이고, 분자량 분포(MWD)가 1.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

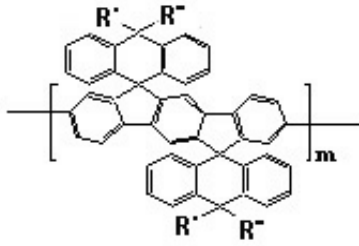
청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 고분자의 중량평균분자량(Mw)이 1만 내지 20만이고, 분자량 분포(MWD)가 1.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 6으로 표시되는 고분자인 것을 특징으로 하는 발광 고분자:

[화학식 6]

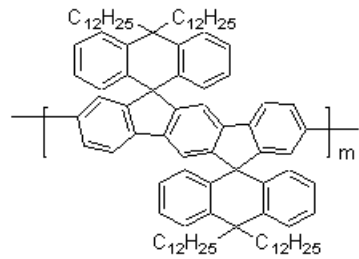


상기식중, R' 및 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, m은 5 내지 1,000의 실수이다.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 4로 표시되는 고분자인 것을 특징으로 하는 발광 고분자:

[화학식 4]

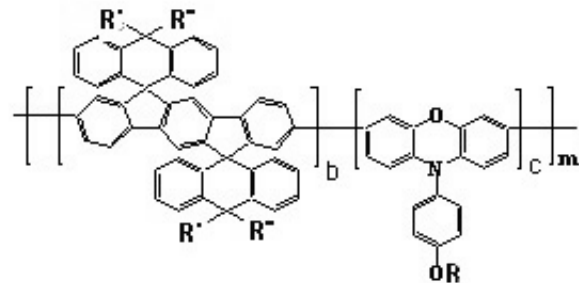


상기식중, m은 5 내지 1,000의 실수이다.

청구항 8.

제2항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 7로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 발광 고분자

[화학식 7]

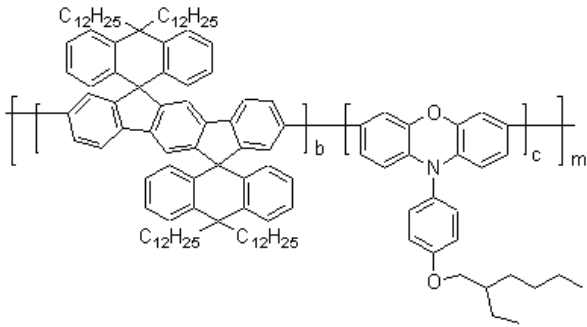


상기식중, R, R' 및 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, m은 5 내지 1,000의 실수이고, b는 80 내지 99 몰%이고, c는 1 내지 20 몰%이다.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 고분자인 것을 특징으로 하는 발광 고분자:

[화학식 5]



상기식중, m은 5 내지 1,000의 실수이고, b는 80 내지 99 몰%이고, c 은 1 내지 20의 몰%이다.

청구항 10.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제9항중 어느 한 항의 발광 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 청색 발광 고분자 및 이를 이용하여 휘도 및 효율 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자는 유기막 형성재료의 특성과 제작 공정 면에서 크게 저분자를 이용한 소자와 고분자를 이용한 소자로 분류될 수 있다. 저분자를 이용한 소자 제조시에는 진공 증착을 통하여 박막을 형성하며, 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 및 색순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 여전히 남아 있다.

한편, 고분자를 이용한 전계발광 소자에 대한 연구는, π-공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(PPV)에 전기를 가했을 때 빛이 발광한다는 사실이 보고된 이후, 활발한 연구가 진행되고 있다. π-공액 고분자는 단일 결합(혹은 σ결합)과 이중 결합(혹은 π 결합)이 교대로 있는 화학 구조를 가지고 있어, 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π 전자를 가지고 있다. π 고분자는 이러한 반도체적인 성질로 인하여 그들을 전계발광 소자의 발광층에 적용시 HOMO-UMO 밴드갭(band-gap)에 해당하는 전 가시광 영역의 빛을 분자 설계를 통하여 용이하게 얻을 수 있으며, 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 간단히 박막을 형성할 수 있어 소자 제조공정이 간단하고 비용이 저렴하며, 높은 유리전이온도를 가지고 있기 때문에 우수한 기계적 성질의 박막을 제공할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

그러나, 고분자를 이용한 유기 전계 발광 소자의 경우, 색순도 저하, 높은 구동전압, 저효율 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 일례로, 폴리(9,9-알킬플루오렌)(PAF) 또는 플루오렌 함유하는 공중합체(참조: 미국 특허 제 6,169,163호)는 발광효율이 높고 색상면에서도 공중합을 통해 고효율의 특성을 얻을 수 있었지만, 광산화와 고분자 주쇄 내의 결합 등에 의한 재료 자체의 수명 향상 정도가 미흡하여, 발광 고분자 특히 청색 발광 고분자의 짧은 수명이 고분자를 이용한 유기 전계 발광 소자의 개발 속도를 저해해 왔다.

한편, 청색 발광 고분자로서 스피로플루오렌 화합물을 이용할 수 있다는 연구 결과가 발표되었다. (미국 특허 제5,621,131호 및 제5,763,636호 및 일본 특개평 02/326965)

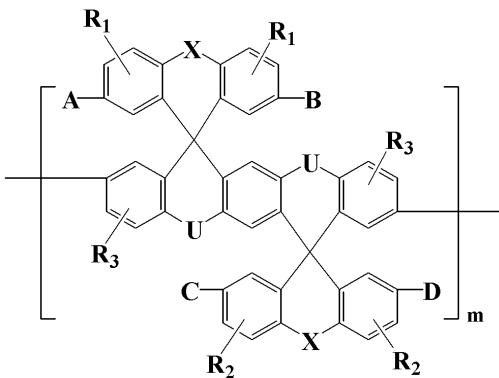
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점들을 감안하여 전하 이동성과 우수한 발광 특성을 가질 뿐만 아니라, 열적, 화학적으로 안정한 발광 고분자와 이를 이용하여 효율 및 휘도 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자에 의하여 달성된다.

[화학식 1]



상기식중, X 및 U는 서로 독립적으로 단일결합을 의미하거나 -O-, -S-, -CO-, -Si(R')(R'')-, -N(R')-, -C(R')(R'')-이고, 단, X 및 U가 동시에 단일결합인 경우는 제외되며,

A, B, C, D는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-20의 고리형 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R₁, R₂, R₃는 서로 독립적으로 일치환(mono-substituted) 또는 다치환된(multi-substituted) 작용기로서, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-20의 고리형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴기, 하이드록시기, 시아노기, -N(R')(R'')로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R'과 R''은 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1-30의 알킬기, 탄소수 6-30의 아릴기, 탄소수 2-30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 3-20의 고리형 알킬기를 나타내고,

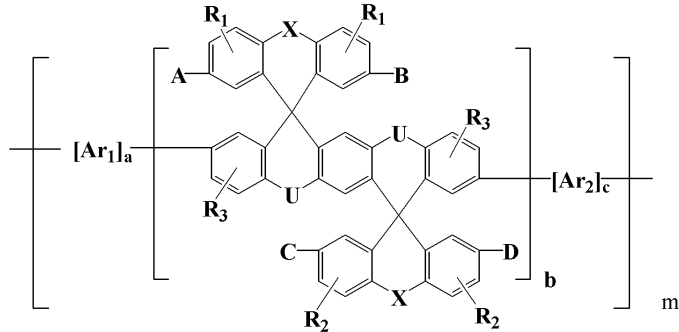
m은 중합도로서, 5 내지 1000의 실수이다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 상술한 발광 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 달성된다.

본 발명은 상술한 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 제공한다. 그리고 Ar₁ 반복단위와 Ar₂ 반복단위중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하여 하기 화학식 2로 표시되는 발광 고분자를 제공한다.

[화학식 2]



상기식중, X 및 U는 서로 독립적으로 단일결합을 의미하거나 -O-, -S-, -CO-, -Si(R')(R'')-, -N(R')-, -C(R')(R'')-이고, 단, X 및 U가 동시에 단일결합은 제외되며,

A, B, C, D는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-20의 고리형 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R₁, R₂, R₃는 서로 독립적으로 일치환(mono-substituted) 또는 다치환된(multi-substituted) 작용기로서, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-20의 고리형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴기, 하이드록시기, 시아노기, -N(R')(R'')로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R'과 R''은 서로에 관계없이 수소, 탄소수 1-30의 알킬기, 탄소수 6-30의 아릴기, 탄소수 2-30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 3-20의 고리형 알킬기를 나타내고,

Ar₁ 및 Ar₂은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

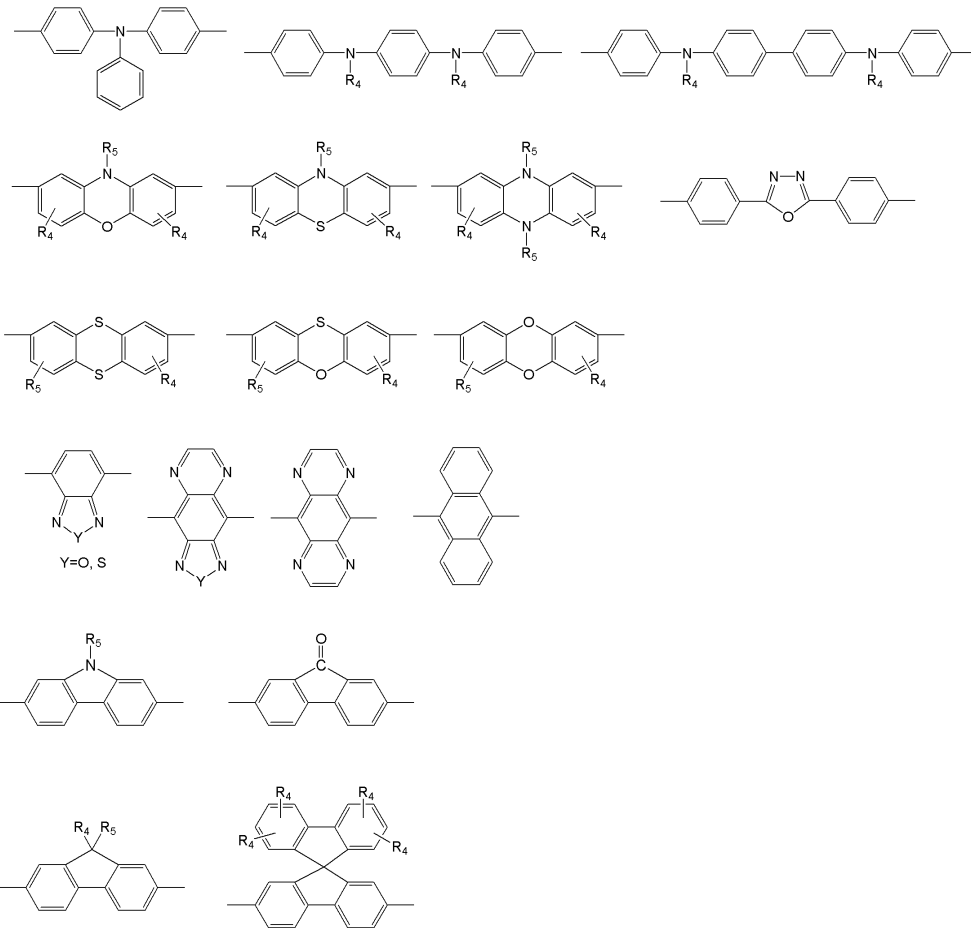
m은 중합도로서, 5 내지 1000의 실수이고,

a는 0 내지 20 몰%이고, b는 60 내지 99몰%이고, c는 0 내지 20몰%이고, a와 c가 동시에 0몰%인 경우는 제외된다.

상술한 화학식 1 또는 2로 표시되는 발광 고분자는 그 스피로안트라센 구조를 갖는 인데놀플루오렌 반복단위를 포함하고 있다. 이러한 화학 구조적인 특징으로 말미암아 용이한 전하 이동성과 발광 특성 특히 청색 발광 특성을 가지며, 열적, 화학적으로 안정하다.

본 발명의 청색 전계발광 고분자의 주쇄를 구성하는 상기 Ar₁ 반복단위와 Ar₂ 반복단위는 서로 동일하거나 또는 상이하게 선택될 수 있고, 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시되는 그룹중에서 선택된다.

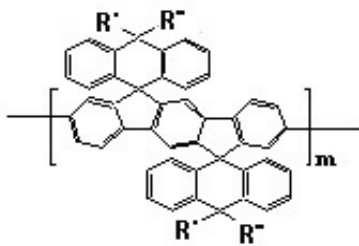
[화학식 3]



상기식에서, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1-30의 알킬기, 탄소수 1-30의 알콕시기, 탄소수 6-30의 아릴기, -N(R')(R'')로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 R' 및 R''은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1-12의 알킬기 또는 탄소수 6-14의 아릴기이다.

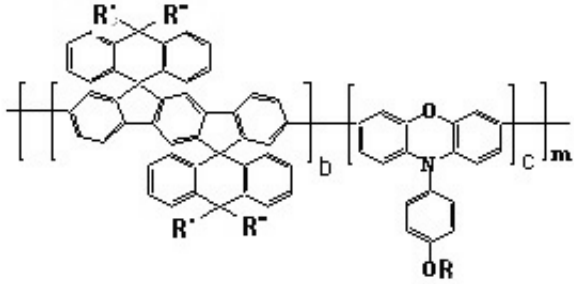
상기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자의 예로서, 하기 화학식 6 및 7로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[화학식 6]



상기식중, R' 및 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, m은 5 내지 1,000의 실수이다.

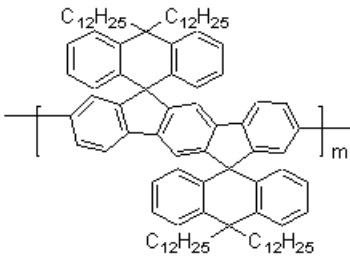
[화학식 7]



상기식중, R, R' 및 R"은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, m은 5 내지 1000의 실수이고, b는 80 내지 99 몰%이고, c는 1 내지 20몰%이다.

상기 화학식 6으로 표시되는 고분자의 예로서, 하기 화학식 4로 표시되는 고분자를 들 수 있다.

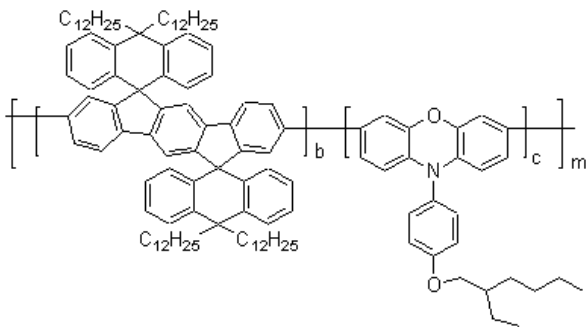
[화학식 4]



상기식중, m은 5 내지 1000의 실수이다.

상기 화학식 7로 표시되는 발광 고분자의 구체적인 예로서, 하기 화학식 5로 표시되는 고분자를 들 수 있다.

[화학식 5]



상기식중, m은 5 내지 1000의 실수이고, b는 80 내지 99 몰%이고, c는 1 내지 20 몰%이고,

m은 5 내지 1,000의 실수이다.

본 발명에 따른 화학식 1 또는 2로 표시되는 발광 고분자의 합성스킴에 대한 일예는 도 1 및 도 2에 도시되어 있다. 이에 나타난 방법을 이용하여 합성할 수 있다.

본 발명의 청색 발광 고분자에서 중합도인 m은 5 내지 1,000의 실수이고, 특히 10 내지 150인 것이 바람직하다.

본 발명의 청색 발광 고분자의 중량 평균 분자량(Mw)은 약 1만 내지 20만인 것이 바람직하다. 본 발명의 고분자의 중량평균 분자량의 하한을 상기와 같이 한정하는 이유는 전계발광 소자 제작시 고분자의 분자량이 박막형성 특성 및 소자의 수명에 중요한 요인으로 작용하는데, 특히 분자량이 지나치게 작을 경우에는 소자 제작 및 구동시에 결정화 등의 원인이 되기 때문이다. 반면, 최고 분자량을 20만으로 한정하는 이유는 통상 Pd(O) 또는 Ni(O)-매개 아릴 커플링 반응에 의해 생산되는 고분자의 분자량이 20만을 넘기 어렵기 때문이다.

한편, 발광 고분자의 분자량 분포(MWD)는 가능한 좁을 수록 여러 전계발광 특성(특히, 소자의 수명)에 유리한 것으로 알려져 있으며, 본 발명에서는 1.5 내지 5의 범위로 제한한다.

본 발명에서 사용된 중합도 m은 5 내지 1,000의 실수로서, 특히 10 내지 150인 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용된 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1-C12의 알킬기, C1-C12의 알콕시기, C1-C12의 알케닐기, C1-C12의 알키닐기, C6-C14의 아릴기, C7-C14의 아릴알킬기, C2-C14의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아미노기 등으로 치환될 수 있다.

본 발명에서 사용된 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알콕시기는 구체적인 예로서, 메톡시, 에톡시, 페닐옥시, 시클로헥실옥시, 나프틸옥시, 이소프로필옥시, 디페닐옥시 등이 있고, 이들 알콕시기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.

본 발명에서 사용된 치환 또는 비치환된 탄소수 3-20의 고리형 알킬기의 예로는 사이클로헥실기, 사이클로펜틸기 등이 있고, 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 30개의 방향족 탄소 고리를 시의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등을 포함한다. 상기 아릴기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명에서 사용된 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자 중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 그룹으로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

본 발명에서 사용된 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 6 내지 70의 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 2가 유기 화합물을 의미한다. 헤테로아릴기의 예로서, 티에닐, 피리딜, 퓨릴(furyl) 등이 있다. 상기 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

한편, 본 발명의 유기 전계발광 소자는 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 고분자를 이용하여 유기막 즉, 발광층을 형성하여 제작된다. 이러한 유기 전계발광 소자는 통상적으로 알려진 캐소드/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/발광층/애노드, 캐소드/정공전달층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공전달층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/애노드 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

이때 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 정공전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리트리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 전자전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF, BaF₂ 또는 MgF₂ 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

본 발명의 유기 전계발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 고분자를 이용한 유기 전계발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 소자의 개략적인 구조를 나타낸 도면이다.

이를 참조하면, 기관 (10) 상부에 애노드(11), 발광층 (12) 및 캐소드 (13)가 순차적으로 적층되어 있다. 여기에서 상기 발광층 (12) 형성시 화학식 1 또는 2의 발광 고분자가 이용된다. 이밖에도 화학식 1의 발광 고분자는 발광층이 아닌 다른 유기막 형성시에도 사용가능하다.

이하, 하기 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하되, 하기 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 이로 제한하기 위한 것은 아니다.

합성예: 화합물 (F)의 제조 (도 1 참조)

1) 화합물 (A)의 제조

디브로모크실렌 13.20 g (50 mmol)을 300 ml THF에 녹인 후 반응기의 온도를

-80 °C로 조절하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 터트-부틸리튬 10.89 g (0.17 mol)을 적가하였다. 적가가 끝난 후에는 반응기의 온도를 -40 °C로 올린 후 12 시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응기의 온도를 다시 -80 °C로 낮춘 후 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보레인 31.63 g (0.17 mol)를 주입한 후 서서히 상온으로 올렸다. 반응 혼합물을 HCl 수용액으로 중화시킨 후, 에테르를 이용하여 추출을 실시하였다. 추출된 유기층을 헥산으로 재결정하여 흰색의 파우더로서 화합물 (A) 8.95 g(수율:50%)을 얻었다

2) 화합물 (B)의 제조

화합물 (A) 7.16 g (20mmol)과 디브로모벤젠 141.54 g(0.6mol)을 600 ml THF에

녹인 후, 여기에 2 M K₂CO₃ 수용액 400 ml 을 넣고 12시간 가열환류시켰다. 그 후, 반응물을 농축건조시키고 진공하에서 승화정제하여 과량의 디브로모벤젠을 제거한 다음, 다시 장치를 셋업(setup)하여 승화정제하여 흰색의 파우더 상태로 화합물 (B) 8.32 g(수율: 70%)를 얻었다.

3) 화합물 (C)의 제조

플라스크에 KMnO₄ 8.0 g 및 물 10 ml 부가한 후, 화합물 (B)와 피리딘 250 ml을 넣고 환류시켰다. 상기 반응 혼합물에 KMnO₄ 수용액 4.5 g/ 10 ml H₂O를 30분 간격으로 4번 부가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 4시간 더 반응시킨 후 물을 250 ml 더 첨가하고 나서 환류시켰다. 상기 반응 혼합물중 MnO₂를 여과하고 뜨거운 물로 세척한 후, 여액을 증발시키고 남은 고체를 물에 용해하였다. 상기 결과물에 2 M HCl을 넣어 침전시킨 다음, 침전된 생성물을 여과하고 물 및 에테르로 순차적으로 세척하여 100 °C에서 진공건조시켰다.

4) 화합물 (D)의 제조

화합물 (C)을 250 ml 황산에 넣은 후 80°C에서 환류시킨 다음, 반응 혼합물을 얼음에 부었다. 이러한 과정을 통하여 생성된 침전물을 여과한 후, 메탄올 및 THF로 순차적으로 세척하여 진공에서 건조하였다. (수율 : 화합물 (C), (D)의 2 스텝을 거쳐 75%)

5) 화합물 (E)의 제조

브로모벤질벤젠이 녹아 있는 150 ml의 THF 용액을 플레임 드라이(flame dry)된 Mg에 붓고 1시간동안 환류하였다. Mg가 거의 사라지면 반응기를 다시 상온으로 낮추었다. 상기 반응 혼합물에 질소를 강하게 퍼지하면서 화합물 (D)를 부가한 후 밤새 환류하였다.

반응 완료후, 반응 혼합물을 HCl 수용액으로 중화시키고 에테르로 추출하였다. 상기 에테르층으로부터 용매를 제거한 후 소량의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 메탄올로 침전물을 형성시켰다. 이렇게 얻어진 침전물을 아세트산에 부가한 후, 여기에 몇 방울의 HCl을 첨가하고 2시간동안 환류하였다.

반응 완료 후 온도가 내려가면 생성물이 침전물 형태로 얻어졌다. 이를 여과한 후, 핫 클로로포름에 용해한 후, 메탄올을 부가하여 재결정을 실시하였다 (수율 약 25 %).

6) 화합물 (F)의 제조

화합물 (E)를 THF에 녹인 후 6 당량의 도데실 브로마이드와 18-크라운-6을 넣고 과량의 KH를 부가하여 40 °C에서 3시간 동안 교반하였다.

반응 완료 후 반응 혼합물에 메탄올을 첨가하여 활성을 없애고 HCl 수용액을 부가하고 에테르를 이용하여 추출을 실시하였다. 상기 결과물을 컬럼 분리(용리액: 헥산)를 실시하여 화합물 (F)를 얻었다 (수율: 약 40 %). 화합물 (F)의 구조는 도 3의 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

합성예 2: 청색 발광 고분자의 제조 (도 2 참조)

1) 화학식 4로 표시되는 화합물 (DSP)의 제조

슈렝크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈{Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 이하 "Ni(COD)"라 함} 880mg(3.2mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란(DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔(COD) 346mg(3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80 °C 에서 30분간 교반시킨 후, 상기 실시예 1로부터 수득한 화합물 (F) 2.25 g(0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80 °C 에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60 °C로 낮춘 다음 HCl:아세트:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 흰색의 파우더 상태로 화학식 4의 고분자 490mg을 수득하였다. 상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 76,000이고, 분자량 분포(MWD)는 2.13 이었다.

2) 화학식 5로 표시되는 화합물 (DSP-9)의 제조

슈렝크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈{Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 이하 "Ni(COD)"라 함} 880mg(3.2mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란(DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔(COD) 346mg(3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80 °C에서 30분간 교반시킨 후, 상기 실시예 1로부터 수득한 화합물 (F) 2.03 g(1.44mmol)과 페녹사진 유도체인 화합물 (G) 87mg(0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80 °C에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60 °C로 낮춘 다음 HCl:아세트:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 이렇게 얻어진 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 노란색의 파우더 상태로 화학식 5로 표시되는 고분자 400mg을 수득하였다. 상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 81000이고, 분자량분포(MWD)는 2.37 이었다.

비교합성예 1: 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시 스피로플루오렌)[TS]의 제조

슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, Ni(COD) 880mg (3.2mmol)와 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 DMF 10ml와 COD 346mg(3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80 °C에서 30분간 교반시킨후, 2,7-디브로모 2',3',6',7'-디옥틸옥시스피로플루오렌 1.58g(1.6 mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80 °C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다.

교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60°C로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 흰색의 파우더 600mg (수율: 80 %) 수득하였다. 상기 고분자를 GPC 로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 190000 이고, 분자량분포(MWD)는 1.94 이었다.

상기 합성에 2 및 비교합성에 1에서 제조된 고분자(DSP 및 TS)의 UV 흡수 스펙트럼, PL 스펙트럼 및 EL 스펙트럼을 도 5a 내지 5c에 각각 나타내었다.

도 5a 내지 5c를 참조하면, 본 발명의 스피로안트라센 구조를 갖는 인데노플루오렌 구조를 반복단위로 사용된 화합물은 플루오렌 또는 스피로플루오렌 화합물과 유사한 전자상태 및 광학적인 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

실시에 1: 유기 전계 발광 소자의 제작

먼저 ITO(indium-tin oxide)를 유리기관 위에 코팅한 투명 전극 기관을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 에천트(etchant)를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝(patterning)하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 전도성 버퍼층으로 Batron P 4083(Bayer社)(PEDOT)을 약 500~1100Å의 두께로 코팅한 후, 180°C 에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하였다.

그 후, 상기 합성에 2에 따라 제조된 화학식 4로 표시되는 고분자(DSP) 0.1 중량부를 톨루엔 99.9 중량부로 용해시켜 제조된 발광층 형성용 조성물을 상기 버퍼층 위에 스피 코팅(spin coating)하고, 베이킹 처리후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 발광층을 형성시켰다. 이 때, 상기 발광층 형성용 조성물은 스피 코팅에 적용하기 이전에 0.2 mm 필터로 여과되었으며, 발광층의 두께는 상기 조성물의 농도와 스피 속도를 조절함으로써 약 50-100 nm의 범위에 들도록 조절되었다. 이어서, 상기 발광층 상부에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 Ca과 Al을 순차적으로 증착하여 캐소드를 형성하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 EL 소자는 ITO/PEDOT/발광고분자/BaF₂/Ca/Al의 구조를 가지는 단층형 소자로서, 개략적인 구조는 도 4에 도시된 바와 같으며, 발광면적은 4 mm²이었다.

실시에 2

발광층 형성용 조성물 제조시 상기 합성에 2에 따라 얻은 화학식 4의 고분자대신 상기 비교합성에 1에 따라 얻은 화학식 5로 표시되는 고분자 즉, DSP-9를 이용한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

비교실시에 1

발광층 형성용 조성물 제조시 상기 합성에 2에 따라 얻은 화학식 4의 고분자

대신 상기 비교합성에 1에 따라 얻은 TS를 이용한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

상기 실시에 1-2 및 비교예 1에서 제작된 각 소자의 EL (electroluminescence) 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 요약하여 나타내었다. 여기에서 평가시 구동전압으로는 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였다.

[표 1]

구분	EL 특성				구동전압 (V)
	EL (λ_{max})	효율(cd/A) @100nit	CIE(x,y) @100nit	CIE(x,y) @1000nit	
실시예 1	459, 495	1.78 (@5.9V)	0.16, 0.25	0.16, 0.24	4.5
실시예 2	465	4.8 (@4.5V)	0.17, 0.27	0.17, 0.26	2.4
비교예 1	439, 457	0.53 (@6.6V)	0.18, 0.19	0.17, 0.17	5.5

상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 실시예 1의 유기 전계 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 효율은 3배이상 및 구동전압은 1V의 저전압 구동특성을 보였으며, 실시예 2의 정공수송재료를 도입한 코폴리머의 경우, 향상된 전하주입특성을 보임을 알 수 있었다.

상기 실시예 1 및 비교예 1의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압-휘도 관계 및 전류밀도-효율 관계를 도 6 및 도 7에 그래프로 도시하였다. 이를 참조하면,

실시예 1의 유기 전계 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 수차례 반복 구동 후에도 초기의 전압 및 전류 밀도 특성을 그대로 유지하는 뛰어난 안정성을 보여주었다.

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 청색 발광 고분자는 전하 이동성과 발광 특성이 우수하며, 이를 이용하면 효율 및 휘도 특성이 개선된 유기 전계발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 합성에 1에 따라 제조된 스피로안트라센 구조를 갖는 인데노플루오렌 구조를 반복단위로 사용된 화합물의 합성스킴을 도시한 개략도이고,

도 2는 합성에 1에서 제조된 화합물을 이용한 폴리머의 합성경로를 도시한 개략도이고,

도 3는 본 발명의 합성에 1에서 제조된 화합물 (F)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 4는 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 도시한 단면도이고,

도 5a는 본 발명의 합성에 2 및 비교합성에 1에서 제조된 고분자(DSP 및 TS)의 UV 흡수 스펙트럼을 나타내는 그래프이고,

도 5b는 본 발명의 합성에 2 및 비교합성에 1에서 제조된 고분자(DSP 및 TS)의 PL(Potoluminescence) 스펙트럼을 나타내는 그래프이고,

도 5c는 본 발명의 합성에 2 및 비교합성에 1에서 제조된 고분자(DSP 및 TS)의 전계 발광(Electroluminescence: EL) 스펙트럼을 나타내는 그래프이고,

도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압-휘도 관계를 나타낸 그래프이고,

도 7은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전류밀도-효율 관계를 나타낸 그래프이다.

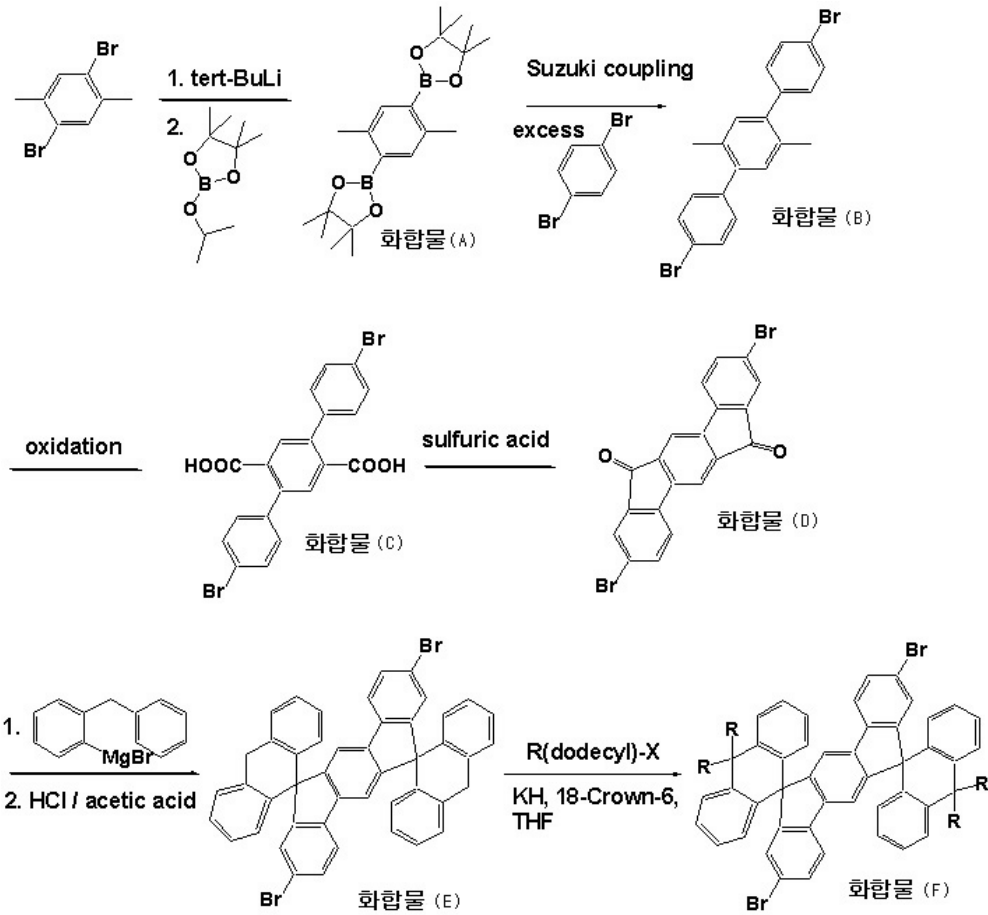
<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

10... 기관 11... 애노드

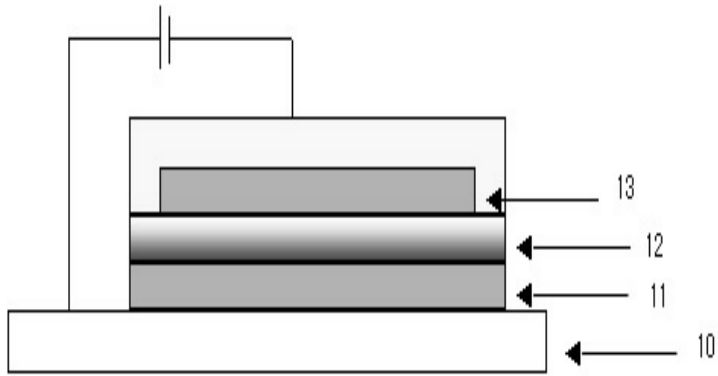
12... 발광층 13... 캐소드

도면

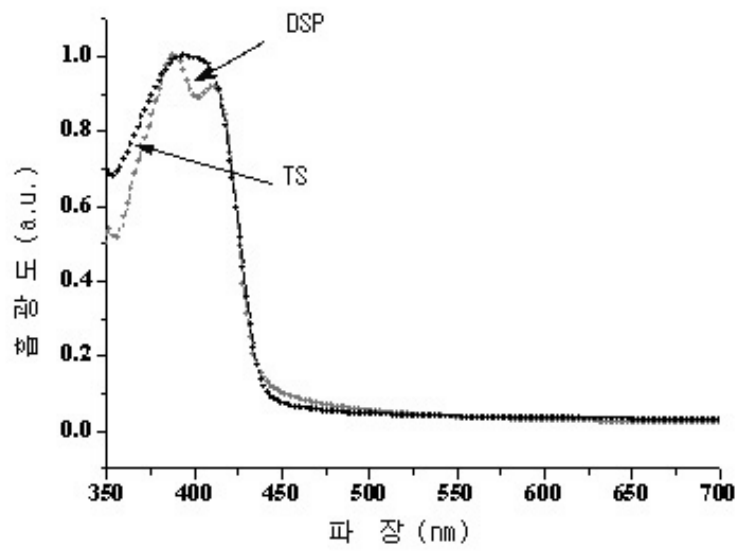
도면1



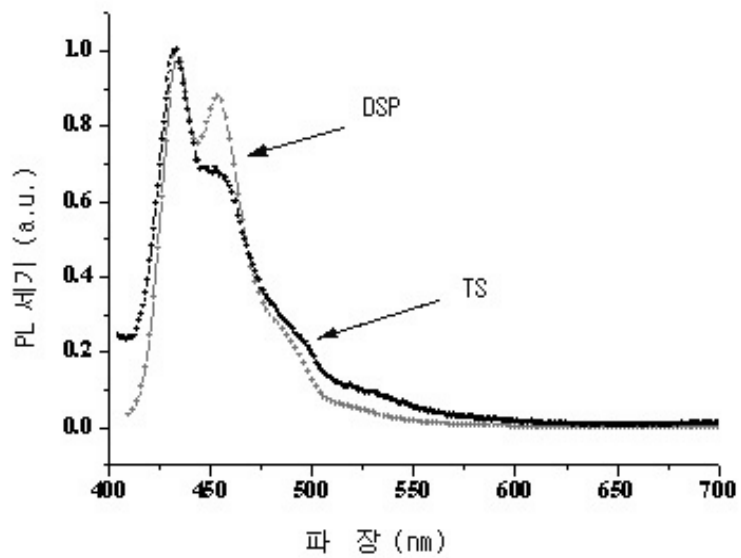
도면4



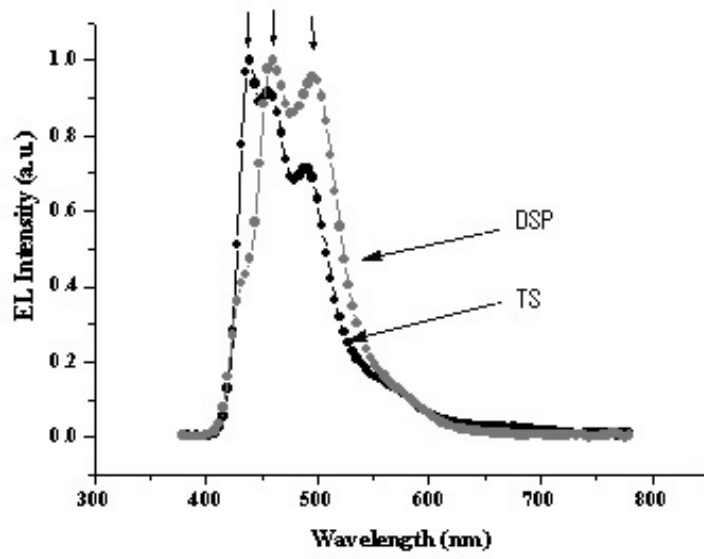
도면5a



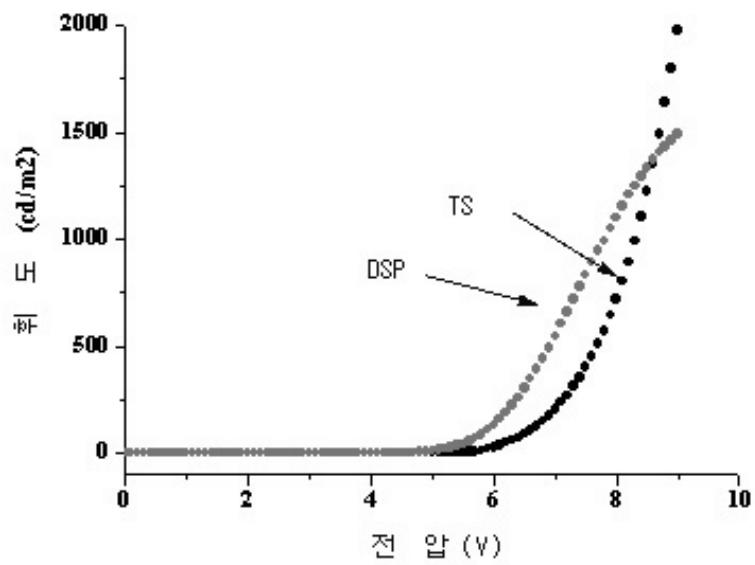
도면5b



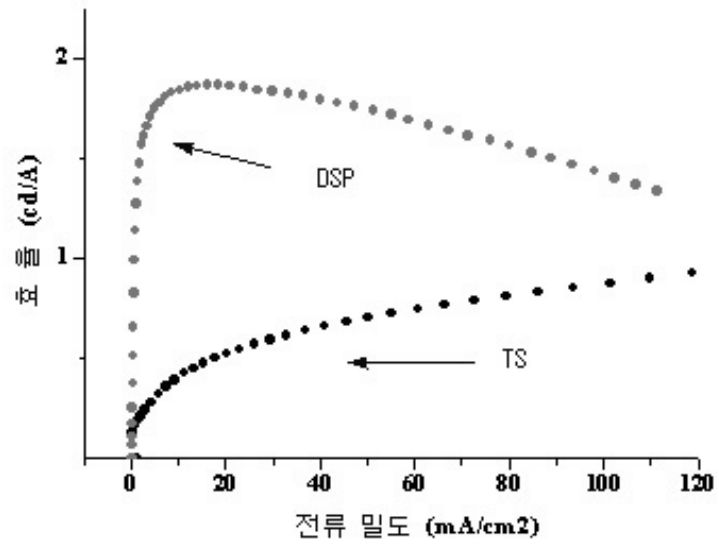
도면5c



도면6



도면7



专利名称(译)	发光聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100718103B1	公开(公告)日	2007-05-14
申请号	KR1020030089077	申请日	2003-12-09
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	PARK SANGHOON 박상훈 LEE SOOHYOUNG 이수형 KIM SANGYEOL 김상열 SON JHUNMO 손준모 KIM DONGYU 김동유		
发明人	박상훈 이수형 김상열 손준모 김동유		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/12 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1475 H05B33/14 C09K11/06 C08G61/10 C09K2211/1416 C08G61/122 C08G61/02 Y10S428/917		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR1020050056001A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

这对。[表1] EL特性 师 EL (? Max) 效率 (cd / A) @ 100nit CIE (x , y) @ 100nit CIE (x , y) @ 1000nit 驱动电压 (V) 例1 例2 459,495 465 1.78 (@ 5.9V) 4.8 (@ 4.5V) 0.16,0.25 0.17,0.27 0.16,0.24 0.17,0.26 4.5 2.4 比较例1 439,457 0.53 (@ 6.6V) 0.180.19 0.17,0.17 5.5 从上述表1可以看出, 与比较例1和实施例2的空穴传输材料相比, 实施例1的有机电致发光器件表现出效率为3倍或更高且驱动电压为1V的低电压驱动特性。在引入的共聚物的情况下, 发现电荷注入特性得到改善。在实施例1和比较例1的有机电致发光器件中, 电压 - 亮度关系和电流密度 - 效率关系如图6所示。和图7分别。参考这个, 与比较例1的情况相比, 实施例1的有机电致发光器件即使在重复驱动数次之后也表现出优异的初始电压和电流密度特性的完整稳定性。本发明的效果如上所述, 本发明的蓝色发光聚合物具有优异的电荷传输性和发光性, 并且可以提供具有改善的效率和亮度特性的有机电致发光器件。有。

