

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0071179
(43) 공개일자 2005년07월07일

(21) 출원번호 10-2003-0102126
(22) 출원일자 2003년12월31일

(71) 출원인 에스케이 주식회사
서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자 신동철
대전광역시유성구전민동세종아파트106-906
이상수
대전광역시유성구전민동세종아파트106-1107
김종욱
대전광역시유성구전민동세종아파트105-507
권순기
경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학
김윤희
경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

(74) 대리인 청운특허법인

심사청구 : 없음

(54) 비닐기의 1,2-위치에 플루오렌이 치환된 에틸렌기를함유하는 폴리아릴렌 주쇄를 갖는 유기발광고분자 및 이를이용한 유기전기발광소자

요약

본 발명은 녹색 발광계 유기 전기발광고분자에 관한 것으로, 폴리아릴렌 주쇄에 비닐기의 1,2-위치에 플루오렌이 치환된 에틸렌기를 도입함으로써 분자간 상호작용을 최소화하고, 이로 인한 색순도 및 열안정성, 발광효율의 향상을 나타내며, 분자간 또는 분자 내 에너지전이를 원활하게 하고, 전자 또는 정공 주입 및 전달을 용이하게 할 수 있는 장점을 갖는다.

대표도

도 2

색인어

폴리아릴렌 주쇄, 스티벤, 플루오렌, 발광고분자, 전기발광소자

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 기관/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드의 구조를 갖는, 일반적인 유기 전기발광소자의 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 화합물 3의 합성 메카니즘을 개략적으로 도시하는 공정도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 화합물 3의 1H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 화합물 3의 클로로포름 용액에서의 형광스펙트럼이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 화합물 3의 필름상에서의 형광스펙트럼이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 전기발광소자의 단면도이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

- 11 : 기관 12 : 애노드(anode)
- 13 : 정공수송층(hole transport layer)
- 14 : 발광층(light emitting layer)
- 15 : 전자수송층(electron transport layer)
- 16 : 캐소드(cathode)
- 17: 정공수송층(PEDOT:PSS) 18: 화합물 3으로 제조된 발광층
- 19: 전자수송층(LiF) 20: 애노드(AI)

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전기발광고분자(electroluminescence polymer) 및 이를 이용한 유기 전기발광소자(electroluminescent device: EL device)에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 폴리아릴렌 주쇄에 비닐기의 1,2-위치에 플루오렌이 치환된 에틸렌기를 도입함으로써 분자간 상호작용을 최소화하고, 이로 인한 색순도 및 열안정성, 발광효율의 향상을 나타내며, 분자간 또는 분자 내 에너지전이를 원활하게 하고, 전자 또는 정공 주입 및 전달을 용이하게 할 수 있는 유기 발광고분자 및 이를 이용한 유기 전기발광소자에 관한 것이다.

최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장으로 인하여 고도의 정보화 사회로의 발전이 가속화되고 있다. 이에 따라, 광자(photon)의 전자(electron)로의 변환, 또는 전자(electron)의 광자(photon)로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵이 되고 있다. 이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광소자, 수광소자, 및 이것들이 결합된 소자로 분류할 수 있다. 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광 디스플레이(electroluminescence display)는 응답속도가 빠르며 자기 발광형이기 때문에 배면광(backlight)이 필요없고, 휘도가 뛰어난 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다. 전기발광소자는 발광층 형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다. 통상 GaN, ZnS, 및 SiC 등의 무기물 반도체의 p-n 접합으로 이루어진 무기계 전기발광소자는 높은 효율, 작은 크기, 긴 수명 및 적은 소비전력 등의 장점으로 인하여 작은 면적의 디스플레이, 발광 다이오드(light emitting diode) 램프, 반도체 레이저 등으로 사용되고 있다. 그러나, 무기물로 이루어진 전기발광(EL) 소자의 경우 구동전압이 교류 200V 이상 필요하고, 소자의 제작방법이 진공증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고, 고효율의 청색을 얻기가 곤란하다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 유기 전기발광현상을 이용한 전기발광소자의 제조방법이 보고되고 있다(Appl. Phys. Letter., 51, p913(1987); Nature, 347, p539(1990)). 유기 전기발광현상(electroluminescence, EL)은 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상이다. 이러한 유기물질의 전기발광 현상은 1963년 포프(Pope et al)등에 의하여 보고되었으며, 1987년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak)에서 탕(Tang et al) 등에 의하여 알루미나-퀴논(alumina-quinone)이라는 ??-공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000cd/m²의 다층구조를 갖는 발광소자가 보고된 이후 많은 연구가 진행되고 있다. 이들은 합성경로가 간단하여 다양한 형태의 물질합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능한 장점이 있다. 그러나, 가공성이나 열안정성이 낮고 또한 전압을 걸어주었을 때 발광층 내의 줄(Joule)열이 발생하여 분자가 재배열함에 따라 소자가 파괴되어 발광효율이나 소자의 수명에 문제를 야기시키므로 이를 보완한 고분자 구조를 갖는 유기 전기발광 소자로 대체가 진행되고 있다.

도 1은 기관/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다. 상기 도면에서, 기관(11) 상부에 애노드(anode; 12)가 형성되어 있다. 상기 애노드(12)의 상부에는 정공수송층(13), 발광층(14), 전자수송층(15) 및 캐소드(cathode; 16)가 순차적으로 형성되어 있다. 이와 관련하여, 정공수송층(13), 발광층(14) 및 전자수송층(15)은 유기 화합물로 이루어진 유기막들이다. 상기 구조의 유기 전기발광소자의 구동원리는 다음과 같다:

애노드(12) 및 캐소드(16)간에 전압을 인가하면 애노드(12)로부터 주입된 정공(hole)은 정공수송층(13)을 경유하여 발광층(14)으로 이동된다. 한편, 전자는 캐소드(16)로부터 전자수송층(15)을 경유하여 발광층(14) 내로 주입되고 발광층(14) 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이러한 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성되는 것이다. 상기와 같은 원리로 구동되는 유기 전기발광소자는 유기막 형성용 물질의 분자량에 따라 고분자 유기 전기발광소자 및 저분자 유기 전기발광소자로 구분된다. 일반적으로, 유기막 형성시 저분자를 이용하는 경우, 저분자는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있으므로 발광특성이 우수하다. 그러나, 스핀코팅이 불가능하고, 내열성이 불량하여 소자의 구동시 발생하는 구동열에 의하여 열화되거나 또는 재결합되는 문제점이 있다. 이에 반하여, 유기막 형성시 고분자를 이용하는 경우, 고분자 주쇄에 있는 ??-전자공액함수의 중첩에 의해 에너지 준위가 전도대와 가전도대로 분리되고 그 에너지 차이에 해당하는 밴드 간격(band gap) 에너지에 의하여 고분자의 반도체적인 성질이 결정되며 완전 색상(full color)의 구현이 가능하다. 이러한 고분자를 ??-전자공액 고분자(??-conjugated polymer)라고 한다. 영국 캠브리지(Cambridge) 대학의 R. H. Friend 교수팀에 의하여 공액 이중결합을 갖는 고분자인 폴리(p-페닐렌비닐렌) (poly(p-phenylenevinylene): 이하 PPV)을 이용한 전기 발광 소자가 1990년에 처음으로 발표된 후 유기고분자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 ??-전자공액 고분자는 단일 결

합 및 이중 결합이 교대로 배열하는 구조를 갖고 있기 때문에 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π-전자를 갖고 있다. 한편, 고분자는 저분자에 비하여 내열성이 우수하고, 스펀코팅이 가능하여 표시소자의 대형화가 용이하다. 다양한 적절한 치환기를 도입함으로써 가공성의 향상 및 다양한 색을 표현할 수 있는 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 유도체, 폴리티오펜(Pth) 유도체, 폴리플루오렌 유도체(PF) 등이 보고되고 있다. 그러나, 폴리페닐렌의 경우, 높은 산화안정성과 열안정성을 갖고 있으나 낮은 발광효율과 용해도가 좋지 않은 단점을 갖고 있다. 그리고, 폴리플루오렌 유도체들의 경우 청색발광고분자로 가장 많은 연구가 되고 있으나, 여전히 한 분자에서 생성된 엑시톤과 인접한 다른 분자의 엑시톤 간의 상호작용을 최소화해야 하는 과제를 갖고 있다.

본 발명과 관련한 선행기술은 다음과 같다:

미국특허번호 제5,807,974호는 발광소자의 발광물질로서 플루오렌계 교대 배열된 공중합체를 개시하고 있다. 상기 고분자의 경우, 플루오렌이 주쇄로서 도입되어 있는 형태로서, 다양한 박막 형성법(스핀 코팅, 캐스팅 등)에 의하여 필름 형태로 제조될 수 있다.

한편, 미국특허번호 제6,361,887호는 주쇄의 일부로서 플루오렌기가 도입될 수 있는 9,10-디-(2-나프틸)안트라센계 발광고분자를 개시하고 있다.

그러나, 상기 선행 기술은 전술한 바와 같이 한 분자에서 생성된 엑시톤과 인접한 다른 분자의 엑시톤 간의 상호작용과 관련한 한계를 갖고 있다.

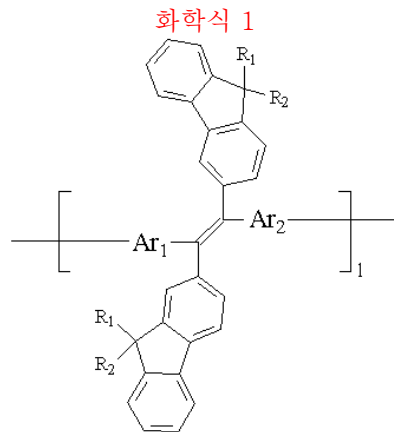
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

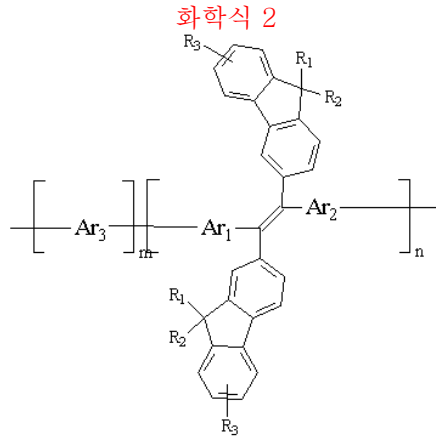
전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은 지속적으로 연구한 결과, 폴리아릴렌 주쇄에 비닐기의 1,2-위치에 플루오렌이 치환된 에틸렌기를 도입함으로써 분자간 상호작용을 최소화하고, 이로 인한 색순도 및 열안정성, 발광효율의 향상을 나타내며, 분자간 또는 분자 내 에너지전이를 원활하게 하고, 전자 또는 정공 주입 및 전달을 용이하게 하는 효과를 얻을 수 있음을 발견하게 된 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은 높은 열 및 산화안정성을 가지면서 분자간 상호작용이 최소화되고, 에너지 전이가 용이하며 우수한 발광효율을 나타내는 녹색발광 유기 전기발광고분자를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 유기 전기발광고분자를 이용한 전기발광소자를 제공하는 것이다.

상기 목적 및 기타 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 유기 전기발광고분자는 비닐기의 1,2-위치에 플루오렌이 치환된 에틸렌기를 함유하는 폴리아릴렌 주쇄를 갖는 녹색발광계 유기 전기발광고분자로서 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시된다:





상기에서, l, m 및 n은 1~100,000의 정수이고, $0.1 \leq m/(m+n) \leq 0.9$ 이며, $0.1 \leq n/(m+n) \leq 0.9$ 이고;

Ar₁~Ar₃은 탄소수 6~26의 방향족기(aromatic group) 또는 이종원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 2~14의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)이며, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소수 6~14의 방향족기 또는 아민기가 치환가능하고;

R₁~R₃은 상호 같거나 다른 치환기로서, 수소 또는 탄소수 5~30의 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시아노알킬기, 아릴기, 알킬기가 치환된 아릴기, 실릴기가 치환된 아릴기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기; 탄소수 6~24의 융합된 방향족 화합물(fused aromatic ring); 및 C-9 위치에 탄소수 2~30의 알킬기, 폴리알콕사이드기, 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기로 이루어진 군으로부터 선택됨.

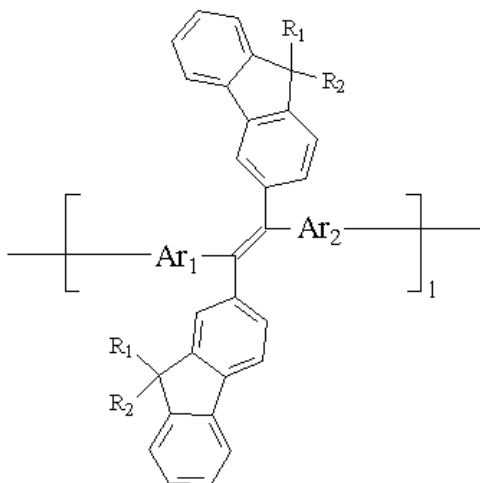
본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 전기발광소자는 애노드와 캐소드 사이에 상기 화학식 1 또는 2의 유기 전기발광고분자를 포함하는 적어도 하나의 층이 형성되며, 상기 층이 발광층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

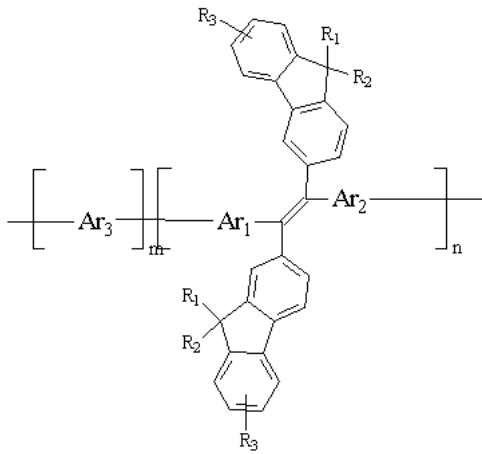
본 발명은 첨부된 도면을 참고로 하여 하기의 설명에 따라 모두 달성될 수 있다.

본 발명에 따라 제공되는 유기 전기발광고분자는 전기발광소자 내의 한 쌍의 전극사이에 위치하는 발광층 또는 정공(hole)수송층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시된다.

화학식 1



화학식 2

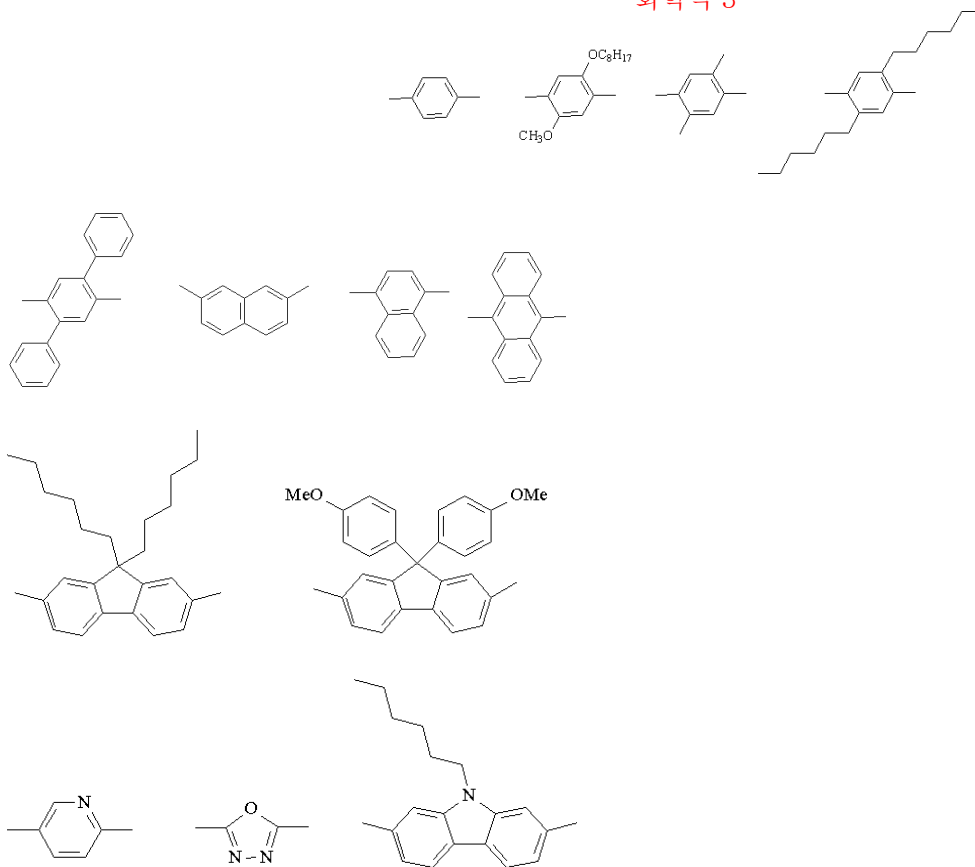


상기에서, l, m 및 n은 1~100,000의 정수이고, $0.1 \leq m/(m+n) \leq 0.9$ 이며, $0.1 \leq n/(m+n) \leq 0.9$ 이다.

Ar₁~Ar₃은 탄소수 6~26의 방향족기(aromatic group) 또는 이종원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 2~14의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)이며, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소수 6~14의 방향족기 또는 아민기가 치환가능하다.

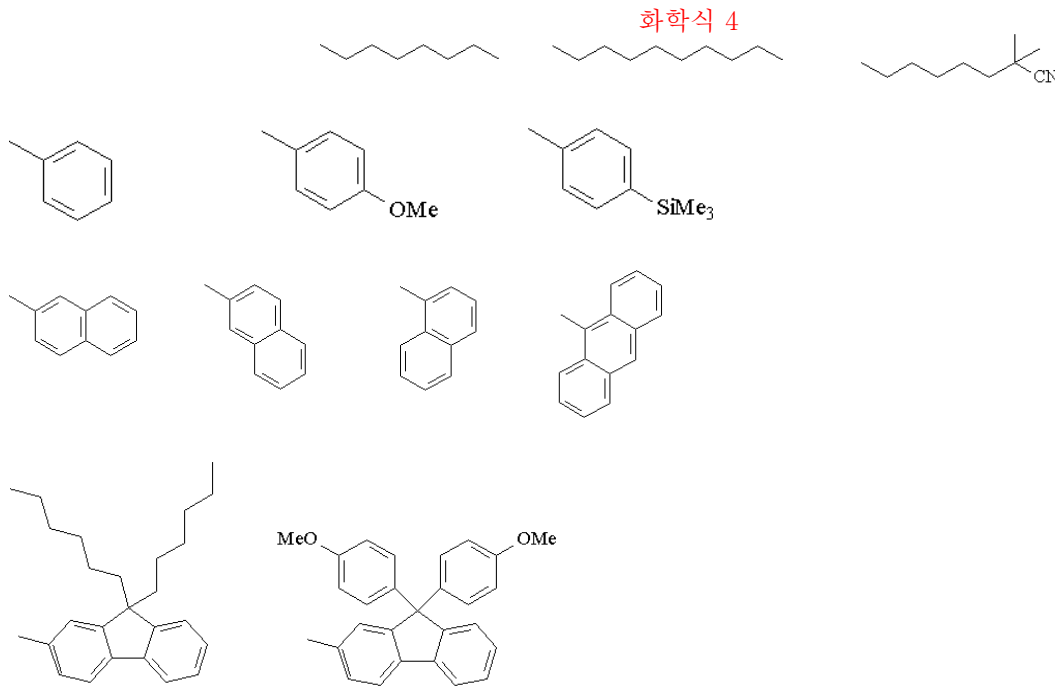
상기 Ar₁ 내지 Ar₃은 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시되는 군으로부터 선택된다:

화학식 3



R₁~R₃은 상호 같거나 다른 치환기로서, 수소 또는 탄소수 5~30의 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시아노알킬기, 아릴기, 알킬기가 치환된 아릴기, 실릴기가 치환된 아릴기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기; 탄소수 6~24의 융합된 방향족 화합물(fused aromatic ring); 및 C-9 위치에 탄소수 2~30의 알킬기, 폴리알콕사이드기, 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

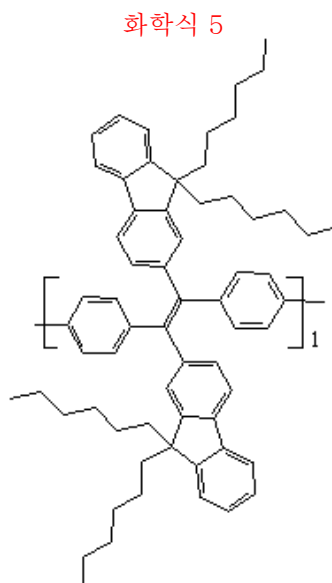
상기 R₁~R₃은 바람직하게 하기 화학식 4로 표시되는 군으로부터 선택된다.



본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 예를 들면, 당업계에서 널리 알려져 있는 야마모토 중합법에 의하여 제조가능하며, 분자량(M_w)은 약 5000~500,000, 그리고 PDI(polydispersity)는 약 1~10의 범위이다.

또한, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 고분자 주사슬의 불특정한 위치에 입체 장애를 부여할 수 있는 치환기를 갖고 있기 때문에 고분자 사슬간의 파이-스태킹(π-stacking)이 억제되며, 발광효율이 더욱 증가된 녹색 계통의 발광 특성을 갖고 있다. 이와 같이 분자 내에 벌키(bulky)한 치환기를 도입하면, 고분자 사슬간의 2차원 및 3차원적인 상호작용이 방지되고, 분자간 상호작용에 의하여 엑시톤이 소광되는 것을 억제할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 유기 전기발광고분자를 사용하여 녹색발광 유기 전자발광소자를 제조할 수 있으며, 제조된 유기 전기발광소자는 높은 발광효율을 구현할 수 있는 것이다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기전기발광고분자의 구체적인 예로서 Ar₁ 및 Ar₂가 모두 페닐렌(phenylene)기이며, R₁ 및 R₂가 헥실(hexyl)기이고, 그리고 R₃가 수소인 하기 화학식 5로 표시되는 전기발광고분자를 들 수 있다.



상기 식에서 1은 전술한 바와 같다.

또한 화학식 1로 특징되는 녹색발광고분자 또는 이의 단량체는 청색발광용 단량체와의 공중합 등을 통해 에너지 전이현상에 의한 고효율의 녹색 발색단으로 이용할 수 있으며, 이러한 발광고분자물질은 화학식 2로 특정될 수 있을 것이다.

전술한 바와 같이, 상기 유기 전기발광고분자는 전기발광소자의 발광층 또는 정공수송층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 이를 적용한 유기 전기발광소자의 제조방법의 일 구체예는 하기와 같다.

먼저, 기관 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기관으로는 통상적인 유기 전기발광소자에서 사용되는 기관을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), Al:Li 등이 사용된다.

본 발명의 유기 전기발광소자의 구성은 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자 구성뿐만 아니라 정공수송층 및/또는 전자수송층을 더 포함할 수 있다.

이때, 상기 발광층은 스핀코팅에 의하여 형성될 수 있고, 그 두께는 10~10,000 Å의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 상기 정공수송층은 애노드 전극 상부에 진공증착 또는 스퍼터링하여 형성될 수 있으며, 상기 전자수송층은 캐소드를 형성하기 전에 발광층의 상부에 형성된다. 상기 정공수송층은 통상적인 정공수송층 형성용 물질을 사용할 수도 있고, 화학식 1 또는 2의 고분자 화합물을 사용할 수도 있다. 상기 정공수송층 및 전자수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 정공수송층 물질의 예로는 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) doped with poly(styrenesulfonic acid)) 및 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)이 있다. 또한, 전자수송층 물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq₃), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole, 퀴녹살린 유도체인 TPQ (1,3,4-tris[(3-phenyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 사용가능하다. 상기 전자수송층 및 정공수송층은 운반자들을 발광 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다.

유기 전기발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉, 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/발광층/정공수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1

(4-Bromophenyl)-(2-(7-bromo-9,9-dihexylfluoren)yl) ketone(화합물 1)의 합성

9,9-디헥실플루오렌(9,9-dihexylfluorene) 19.4g 및 알루미늄 클로라이드(aluminum(III) chloride) 10g(1.3 당량)을 카본 디설파이드(carbon disulfide) 용액 200ml에 넣고 교반하며 용해시켰다. 그 다음, 온도를 0℃로 낮춘 후, 4-브로모벤조일 클로라이드(4-bromobenzoyl chloride) 13g(1 당량)을 고체 상태로 천천히 첨가하였다. 0℃에서 약 30분 동안 반응시킨 후, 천천히 물을 투입하고, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride)를 이용하여 생성물을 추출하였다. 그 다음, 플래쉬 컬럼(flash column)으로 분리하여 화합물 1(25g, 83%)을 얻었다.

실시예 2

1,2-di(4-bromophenyl)-1,2-di(2-(9,9-dihexylfluoren)yl)ethene(화합물 2)의 합성

Zinc 1.3g을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 35ml에 용해시킨 용액의 온도를 -10℃로 낮춘 후, 티타늄 클로라이드(titanium(IV) chloride) 3.7g(1 당량)을 천천히 적가하였다. 실시예 1에서 제조된 화합물 1 5.0g을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 15ml에 용해시켜 첨가한 다음, 온도를 70℃로 승온시켜 1시간 동안 가열 환류시킨 후, 용액을 상온으로 냉각하였다. 반응물 혼합용액을 탄산칼륨(potassium carbonate) 수용액에 천천히 투입하고, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride)로 추출한 뒤 컬럼(column)으로 분리하여 빛나는 녹색 화합물 2(2g, 41%)를 수득하였다.

실시예 3

화학식 5의 화합물(화합물 3)의 중합

100ml의 슈링크 플라스크에 1,2-디(4-브로모페닐)-1,2-디(2-(9,9-디헥실플루오렌)일)에텐(1,2-di(4-bromophenyl)-1,2-di(2-(9,9-dihexylfluoren)yl)ethene)(화합물 2) 1g (0.7 mmol)을 넣은 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 10ml로 용해시킨 다음 질소 하에서 보관하였다. 촉매로 Ni(COD)₂ 0.44 g(1.6 mmol), 1,4-사이클로옥타다이엔(COD) 0.11 g(1.1 mmol), 디피리딜 0.25 g(1.6 mmol)을 질소 하에서 슈링크 플라스크에 첨가하였고, 질소로 탈기체화한 톨루엔 3 ml 및 DMF 3ml를 첨가한 다음 80℃에서 30분 동안 교반시켰다. 상기와 같이 준비한 모노머 용액을 반응 용기에 첨가하고, 24시간 동안 반응시켜 2ml의 브로모벤젠을 첨가한 다음, 24시간 동안 반응시켜 말단 종결시켰다. 반응이 종료된 후, 염산(35 wt%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 150ml에 반응용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전시켰다. 고분자

를 필터링한 후 클로로포름에 용해시켜 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하였다. 농축 후, 메탄올에 재침전시킨 다음 속슬렛(soxhlet)으로 24시간 동안 세척하여 0.6g의 고분자 화합물(화합물 3)을 수득하였다. 상기 화합물 3의 분자량(M_w)은 19,000이었고, PDI(polydispersity)는 3.3이었다.

상기 수득된 화합물 3의 구조는 1H-NMR 스펙트럼을 이용하여 확인하였으며, 측정값을 도 3에 나타내었다.

상기 화합물 3의 클로로포름 용액에서의 형광 스펙트럼(PL spectrum) 및 필름에서의 형광 스펙트럼을 각각 도 4 및 도 5에 나타내었다.

클로로포름 용액에서의 PL 스펙트럼의 최대 파장 피크는 532 nm이었고, 필름에서의 PL 스펙트럼의 최대 파장 피크는 519 nm에서 측정되었다. 이것은 필름상에서의 PL 스펙트럼의 최대 피크가 용액상에서의 PL 스펙트럼의 최대 피크보다 10~20 nm 이상 red shift 하는 통상의 경우에 비하여 예외적인 것이며, 용액상 PL 스펙트럼의 최대 피크 지점 왼쪽에 나타난 변곡점의 위치를 최대 피크에 같음하여 그 위치를 필름 최대피크의 위치와 비교해 보아도 거의 차이가 없는 것을 볼 때, 큰 치환체에 의한 분자간 π -stacking이 방지되어 excimer의 형성이 거의 완벽하게 억제된 결과로 볼 수 있다. 따라서, 상기 화합물 3은 높은 발광효율을 갖는 재료임이 확인되었다.

실시예 4

먼저 패터닝된 ITO-코팅된 글라스 상부에 스핀코팅으로 제1 층 (PEDOT:PSS)(17)을 500Å의 두께로 형성한 다음, 100°C의 진공 오븐에서 1시간 동안 건조하였다. 그 다음, 클로로벤젠에 화합물 3을 용해시켜 상기 제1 층 상에 스핀코팅하여 700Å 두께의 발광층(18)을 형성하였다. 다시, 100°C의 진공 오븐에서 1시간 동안 건조하였다. 상기 발광층 상부에 LiF를 진공증착하여 20Å의 층(19)을 형성한 후, 다시 알루미늄 700Å 두께로 진공증착하여 캐소드(20)를 형성하여 유기 전기발광소자를 제작하였다.

발명의 효과

본 발명에 따른 녹색 발광 유기 전기발광고분자는 비닐기의 모든 위치가 벌키한 치환기로 치환되어 높은 산화안정성, 열안정성을 나타내고, 엑시톤(exciton)간의 상호작용을 최소화할 수 있어 우수한 발광 효율을 나타낼 수 있다. 또한, 적은 수의 회전 및 진동모드를 가지므로 외부양자효율 증가에 유리하고, 재료의 높은 유리전이온도(Tg), 열안정성 등의 장점에 의하여 소자의 안정성을 향상시킬 수 있다. 특히, 스핀코팅 등의 간편한 방법으로 소자를 제작할 수 있는 고분자 발광물질의 장점과 소자 구동시 발생하는 구동열에 의한 열화문제를 최소화할 수 있는 장점을 갖는다.

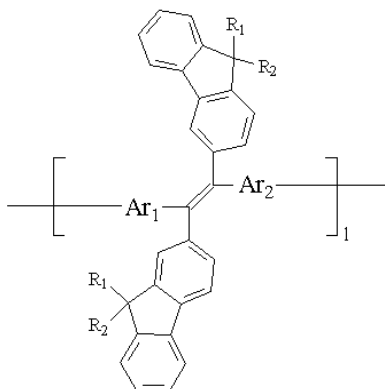
본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

(57) 청구의 범위

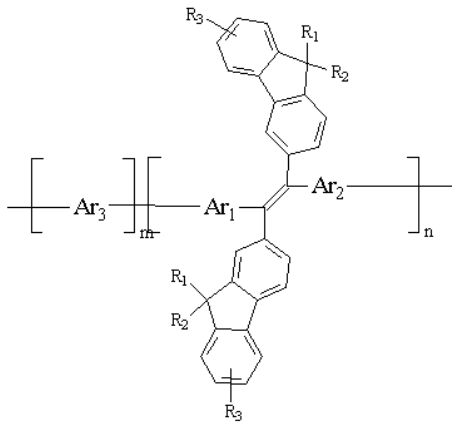
청구항 1.

하기 화학식 1 또는 2로 표시되며, 비닐기의 1,2-위치에 플루오렌이 치환된 에틸렌기를 함유하는 폴리아릴렌 주쇄를 갖는 녹색발광계 유기 전기발광고분자:

화학식 1



화학식 2



상기에서, l, m 및 n은 1~100,000의 정수이고, $0.1 \leq m/(m+n) \leq 0.9$ 이며, $0.1 \leq n/(m+n) \leq 0.9$ 이고;

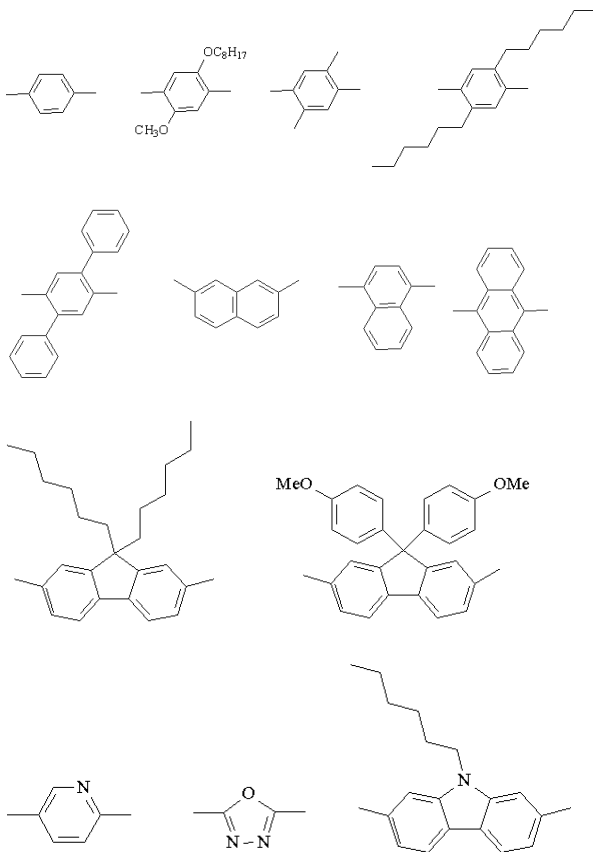
Ar₁~Ar₃은 탄소수 6~26의 방향족기(aromatic group) 또는 이종원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 2~14의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)이며, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소수 6~14의 방향족기 또는 아민기가 치환가능하고;

R₁~R₃은 상호 같거나 다른 치환기로서, 수소 또는 탄소수 5~30의 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시아노알킬기, 아릴기, 알킬기가 치환된 아릴기, 실릴기가 치환된 아릴기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기; 탄소수 6~24의 융합된 방향족 화합물(fused aromatic ring); 및 C-9 위치에 탄소수 2~30의 알킬기, 폴리알콕사이드기, 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기로 이루어진 군으로부터 선택됨.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 Ar₁~Ar₃가 하기 화학식 3으로 표시되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 고분자:

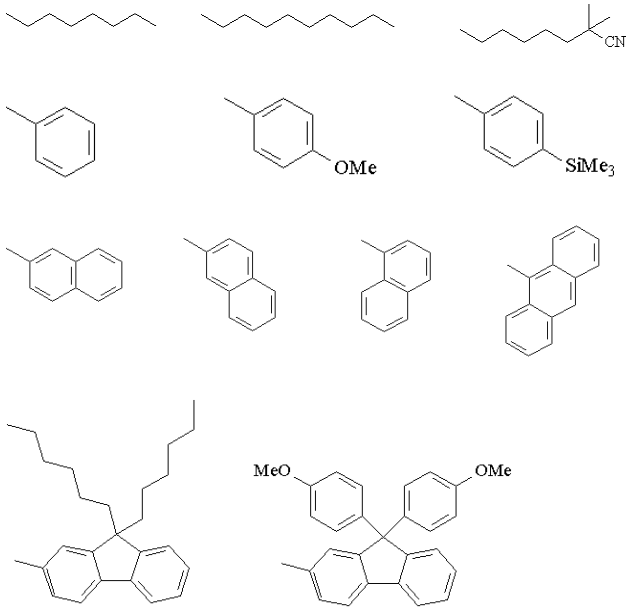
화학식 3



청구항 3.

제1항에 있어서, R₁~R₃가 하기 화학식 4로 표시되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자:

화학식 4



청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1 중 상기 Ar₁ 및 Ar₂가 페닐렌(phenylene)기이며, R₁ 및 R₂가 헥실(hexyl)기이고, 그리고 R₃가 수소인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자.

청구항 5.

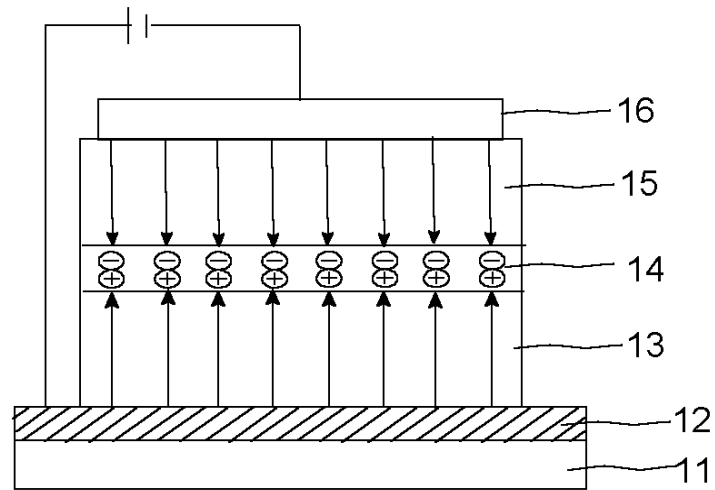
애노드와 캐소드 사이에 제1항에 따른 유기 전기발광고분자를 포함하는 적어도 하나의 층이 형성되며, 상기 층이 발광층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 6.

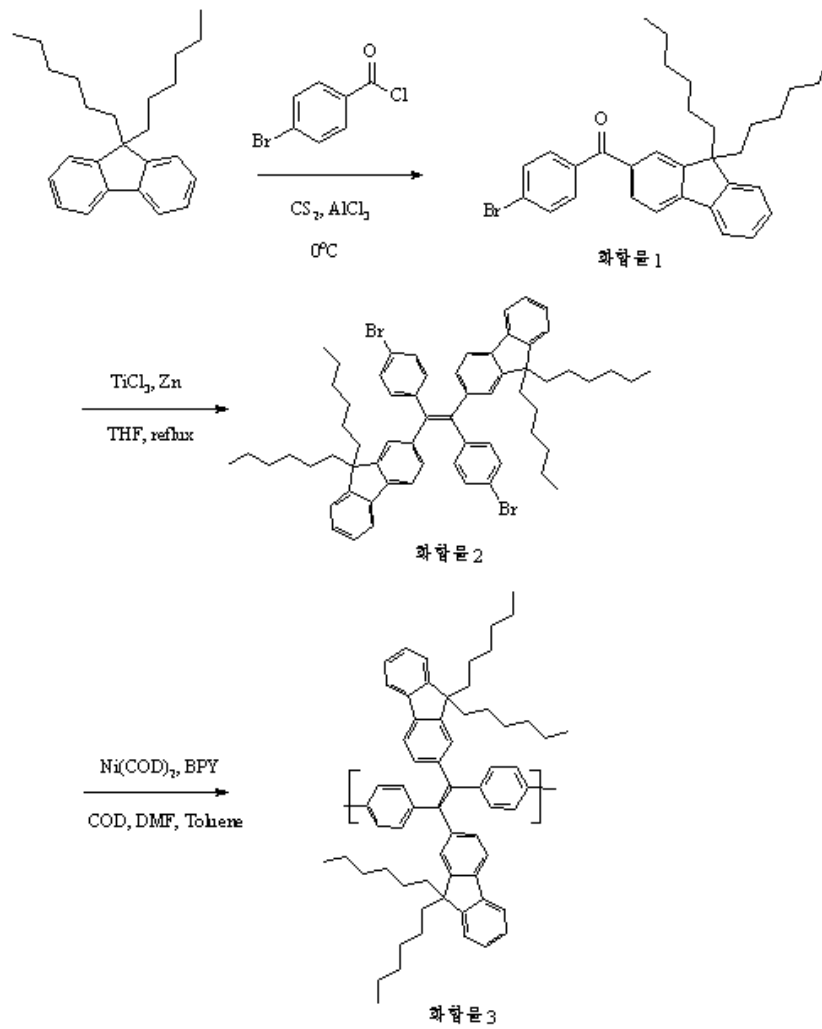
제5항에 있어서, 상기 전기발광소자의 구조가 애노드/발광층/캐소드, 애노드/정공수송층/발광층/캐소드, 또는 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

도면

도면1



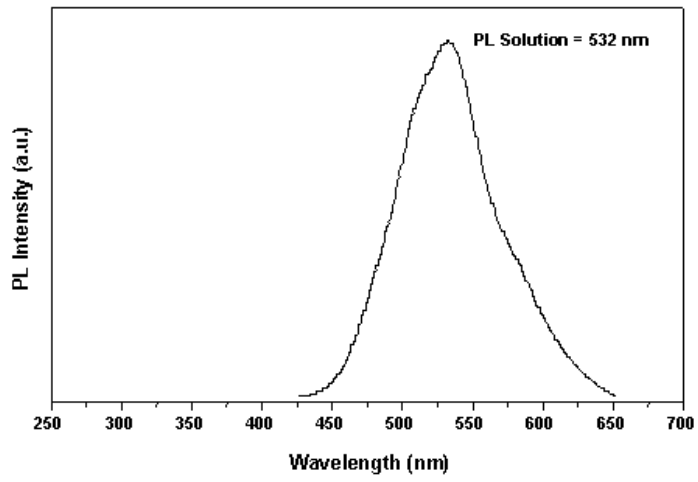
도면2



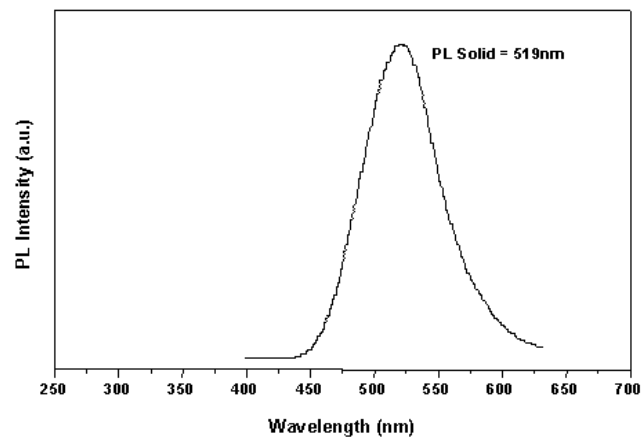
도면3



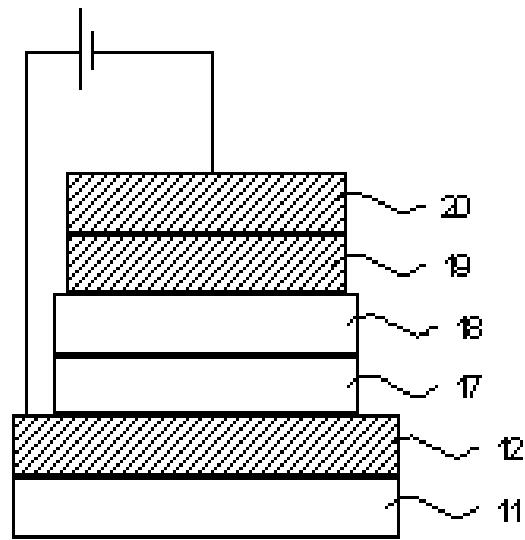
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	具有在乙烯基的1,2-位上被苄取代的亚乙基的聚亚芳基主链的有机发光聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020050071179A	公开(公告)日	2005-07-07
申请号	KR1020030102126	申请日	2003-12-31
申请(专利权)人(译)	SK株式会社		
[标]发明人	SHIN DONGCHEOL 신동철 LEE SANGSOO 이상수 KIM JONGWOOK 김종욱 KWON SOONKI 권순기 KIM YUNHI 김윤희		
发明人	신동철 이상수 김종욱 권순기 김윤희		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C08G61/02 H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/5012 H01L51/5056 H05B33/14 C09K2211/1416 C09K2211/1425 Y10S428/917		
其他公开文献	KR100710987B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

绿色发光有机电致发光聚合物本发明涉及绿色发光有机电致发光聚合物，它涉及一种有机电致发光聚合物，它能通过在聚亚芳基主链的乙烯基的1,2-位引入被苄取代的亚乙基而使分子间相互作用最小化，表现出发光效率的提高，具有促进分子间或分子内能量转移，促进电子或空穴注入和传输的优点。2 指数方面 聚亚芳基主链，苄，苄，发光聚合物，电致发光器件

