



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월16일
(11) 등록번호 10-1202341
(24) 등록일자 2012년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0005811

(22) 출원일자 2005년01월21일

심사청구일자 2009년11월24일

(65) 공개번호 10-2006-0085298

(43) 공개일자 2006년07월26일

(56) 선행기술조사문헌

US05879821 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

(72) 발명자

손준모

경기도 용인시 기흥구 이현로29번길 72-12, 성호
샤인일즈 112동 801호 (보정동)

노태용

경기도 군포시 광정로 119, 솔거아파트 723동
1601호 (산본동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

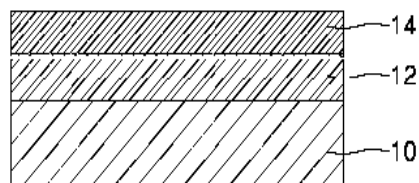
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 청색 발광 고분자 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 폴리아릴렌 주쇄에 페녹사진계 단위가 도입된 청색 발광 고분자 및 상기 고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 종래의 청색 발광 고분자를 채용한 경우와 비교하여 발광 효율 및 색순도 특성이 개선된다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

박상훈

경기도 성남시 분당구 관교로 430, 두산아파트
423-702 (이매동, 아름마을)

박준용

경기도 용인시 기흥구 보정로 87, 현대아이파크1차
아파트 202동 1805호 (보정동)

이태우

서울특별시 동작구 동작대로31길 44, 202호 (사당
동)

김유진

경기도 수원시 영통구 동탄지성로488번길 22, 망포
마을 벽산 e-village 104동 1105호 (망포동)

강인남

경기도 수원시 영통구 태장로82번길 32, 동수원엘
지빌리지1차 109동 1006호 (망포동)

특허청구의 범위

청구항 1

한 쌍의 전극 사이에 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 발광층이

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 1 내지 99 몰% 및;

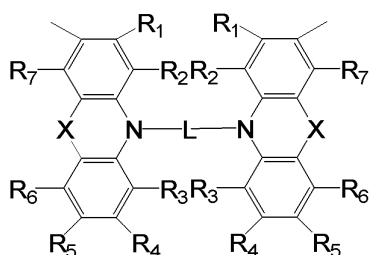
하기 화학식 2로 표시되는 반복단위 99 내지 1 몰%를 포함하며,

분자량 분포가 1.5 내지 5.0인 페녹사진계 고분자를 포함하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 식에서,

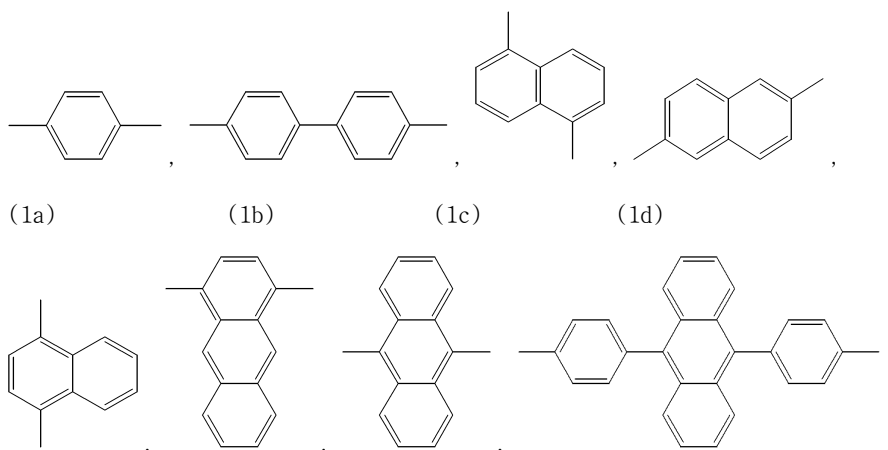
Ar 및 L은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

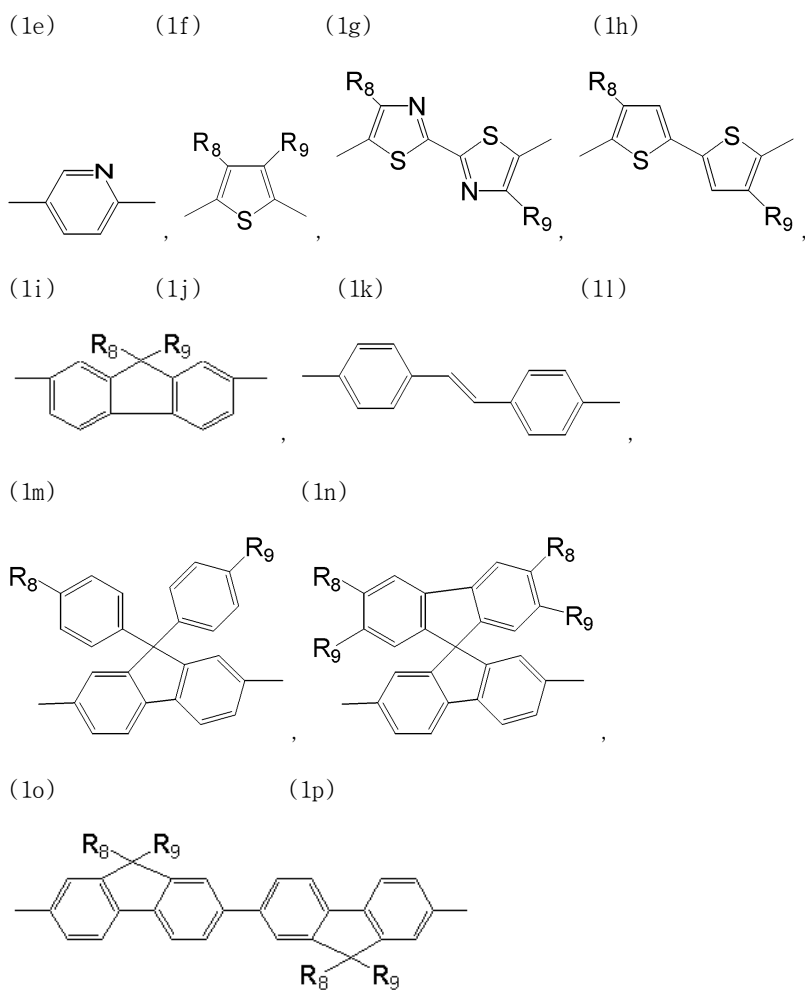
X는 O이고,

R₁ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택됨).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar 및 상기 화학식 2의 L 단위가, 각각 독립적으로 하기 (1a) 내지 (1r)로 표시되는 구조식 중 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:



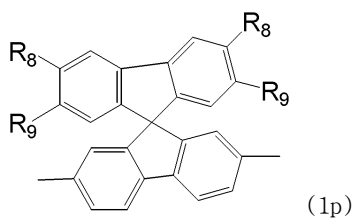


(상기 식에서,

R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알콕시기 및 치환 또는 비치환된 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택됨).

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 Ar 단위가 하기 식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:

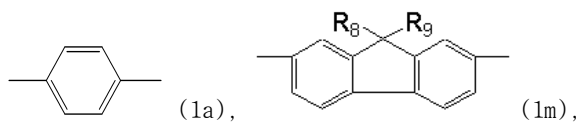


(상기 식에서,

R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알콕시기 및 치환 또는 비치환된 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택됨).

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 2에서 L 단위가 하기 식 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:



(상기 식에서,

R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알콕시기 및 치환 또는 비치환된 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택됨).

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고분자의 중량 평균 분자량(Mw)이 1만 내지 200만인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

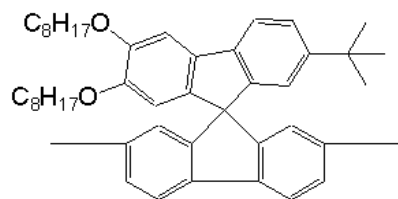
제1항에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 1 내지 99 몰% 및;

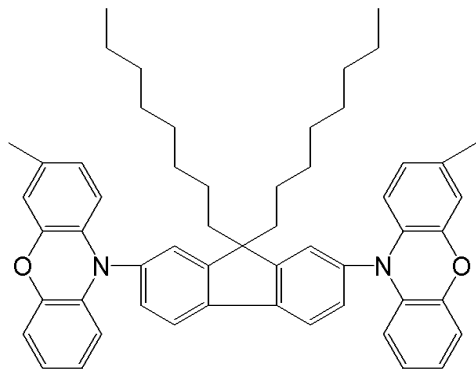
하기 화학식 4 또는 5 중 하나로 표시되는 반복단위 99 내지 1 몰%를 포함하며,

분자량 분포가 1.5 내지 5.0인 유기 전계 발광 소자:

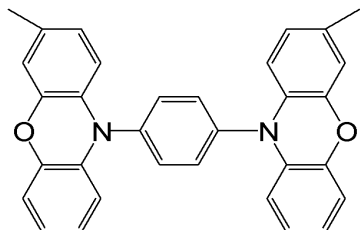
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 7

제6항에 있어서, 상기 고분자의 중량 평균 분자량(Mw)이 1만 내지 200만인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광

소자.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0015] 본 발명은 청색 발광 고분자 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리아릴렌 고분자의 주쇄에 페녹사진계 단위를 포함하고 있는 청색 발광 고분자와, 이를 발광 성분으로서 채용하여 발광 효율 및 색순도 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- [0016] 유기 전계 발광 소자는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 홀이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량화가 가능하고, 부품이 간소하여 제작공정이 간단하며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있다는 장점을 갖는다. 또한 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비 전력과 저전압 구동이 가능하여 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.
- [0017] 유기 전계 발광 소자는 유기막의 형성 재료에 따라 저분자 유기 전계 발광 소자와 고분자 유기 전계 발광 소자로 구분할 수 있다.
- [0018] 저분자 유기 전계 발광 소자는 진공 증착을 통하여 유기막을 형성하며, 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 그리고 색 순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 남아 있다.
- [0019] 한편, 고분자 유기 전계 발광 소자는 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 유기막을 간단하게 형성할 수 있어서 그 제작과정이 간단하고 비용이 저렴하며, 유기막의 기계적 특성이 우수하다는 장점을 갖고 있다.
- [0020] 그러나, 고분자 유기 전계 발광 소자의 경우에도 색순도 저하, 장수명화 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행중이다. 그 일례로, 미국 특허 제 6,169,163호는 플루오렌 함유 고분자를 공중합하여 전계발광 특성을 향상시키는 방안이 제안되었으나, 아직은 그 향상 정도가 미흡한 상태이다.
- [0021] 이러한 문제를 해결하기 위해, 대한민국 공개 특허 2003-0097658에는 페녹사진 단위가 폴리아릴렌 주쇄에 도입된 청색 전계 발광 고분자 및 상기 고분자가 포함된 유기막을 갖는 전계 발광 소자를 개시하고 있으나, 여전히 색순도 및 장수명에서 한계가 있었다.
- [0022] 이로 인하여 페녹사진 구조를 가진 새로운 단량체의 개발을 통하여 기존의 수명을 유지하면서 색순도를 더욱 개선할 필요성이 점차 높아지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0023] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점들을 해결하기 위하여 페녹사진 구조를 이용한 전하 이동이 용이하고 구조적인 안정성을 갖고 있고, 특히 청색 영역에서의 색좌표 특성이 개선된 발광 화합물과, 이를 채용함으로써 구동 특성, 특히 색순도가 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0024] 상기 기술적 과제를 이루기 위해서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 1 내지 99 몰% 및;

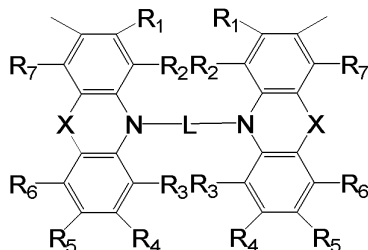
[0025] 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위 99 내지 1 몰%를 포함하며,

[0026] 중합도가 1.5 내지 5인 페녹사진계 고분자를 제공한다:

화학식 1



화학식 2



[0028]

[0029] 상기 식에서,

[0030] Ar 및 L은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0031] X는 O, CH₂, CH=CH, CH₂-CH₂ 또는 S이고,

[0032] R₁ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0033] 또한, 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 페녹사진계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0034] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0035] 본 발명의 고분자는 우수한 전하 수송 능력 특히, 홀 수송 능력과 청색 발광 특성을 동시에 부여할 수 있는 페녹사진 단위가 폴리아릴렌 주쇄에 도입된 구조를 갖고 있다. 이러한 화학 구조적인 특징으로 말미암아 청색 발광 특성이 매우 우수하다.

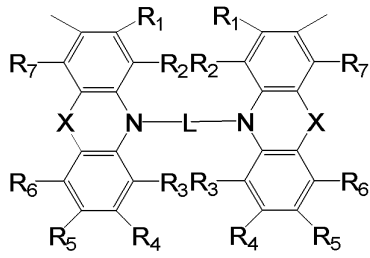
[0036] 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 1 내지 99 몰% 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위 99 내지 1 몰%를 포함하며, 중합도가 1.5 내지 5인 페녹사진계 고분자를 제공한다.

[0037] 바람직하게는 상기 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 80 내지 99 몰% 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위 20 내지 1몰%를 포함할 수 있다.

[0038] [화학식 1]



[0040] [화학식 2]

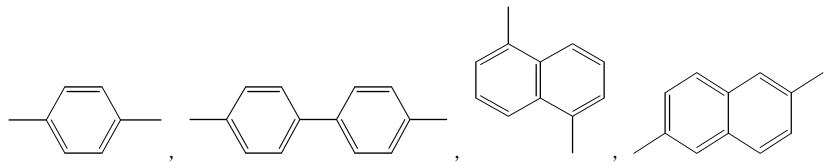


[0041]

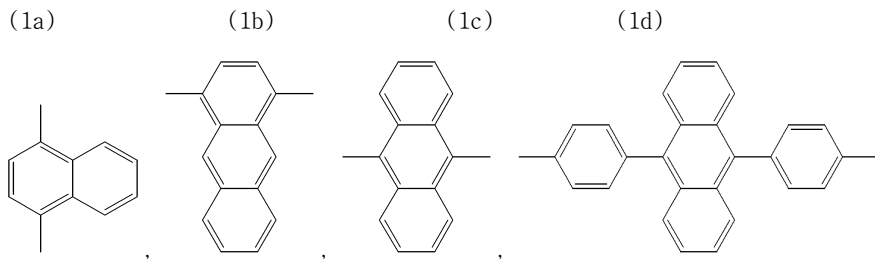
[0042] 상기 식에서, Ar, L, X, R₁ 내지 R₇ 은 상기 정의한 바와 같다.

[0043] 상기 화학식 1의 아릴렌(Ar) 및 상기 화학식 2의 L 단위가, 각각 독립적으로 하기 (1a) 내지 (1q)로 표시되는 구조식 중 중 하나인 것이 바람직하다.

[0044]

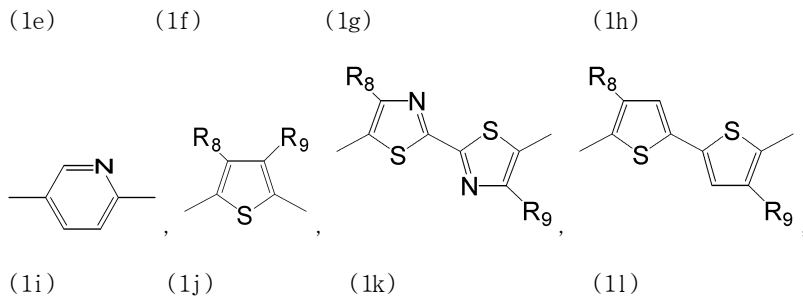


[0045]



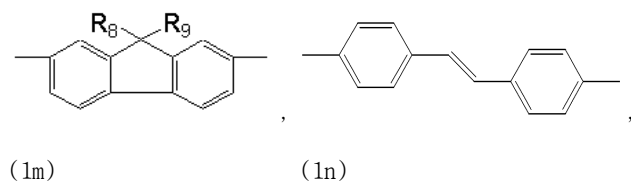
[0046]

[0047]



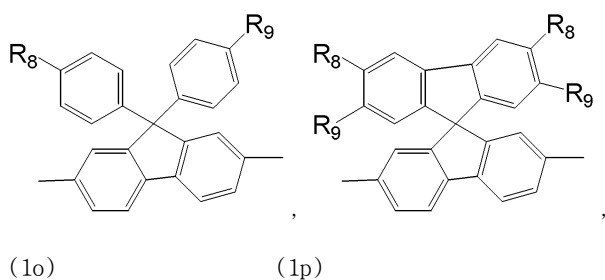
[0048]

[0049]



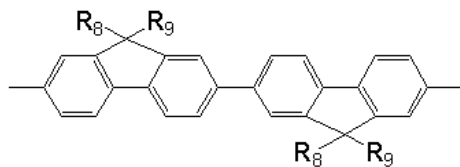
[0050]

[0051]



[0052]

[0053]



[0054]

[0055]

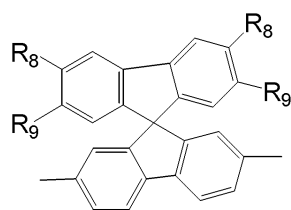
[0056]

[0057]

(1q)

상기 식에서, R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알콕시기 및 치환 또는 비치환된 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명의 고분자 주쇄를 구성하는 아릴렌 (Ar) 단위는 상기 구조식으로 표시되는 그룹 중에서 하기 식과 같은 스피로플루오렌 구조를 갖는 것이 보다 바람직한데, 그 이유는 열적 안정성을 높이며, 이웃한 사슬과의 엑시머 형성을 억제하여 고효율과 높은 색순도를 얻을 수 있는 잇점이 있기 때문이다:

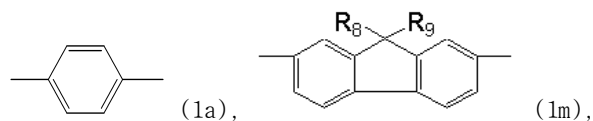


[0058]

[0059]

(1p)

상기 화학식 2에서 L 단위는 상기 구조식으로 표시되는 그룹 중에서 하기 식 중 하나로 표시되는 구조를 갖는 것이 보다 바람직한데, 그 이유는 고분자화시에 고분자의 밴드갭 조절을 통한 고색순도의 이점이 있기 때문이다:



[0060]

[0061]

상기 식에서, R_8 및 R_9 는 상기 정의한 바와 같다.

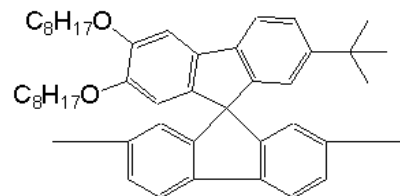
[0062]

본 발명의 고분자의 구체적인 예로서, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 1 내지 99 몰%와 하기 화학식 4 또는 5 중 하나로 표시되는 반복단위 99 내지 1 몰%로 구성된 중합도 1.5 내지 5의 폐쇄사진계 고분자를 들 수 있다.

[0063]

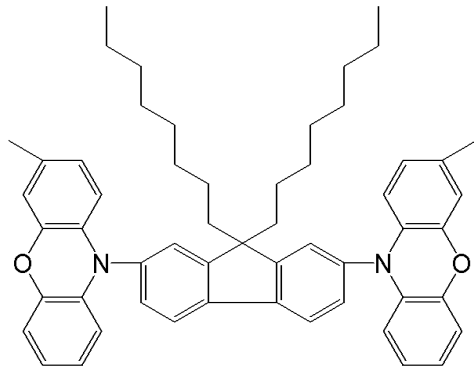
바람직하게는, 상기 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 80 내지 99몰%와 하기 화학식 4 또는 5 중 하나로 표시되는 반복단위 20 내지 1몰%로 구성될 수 있다.

화학식 3

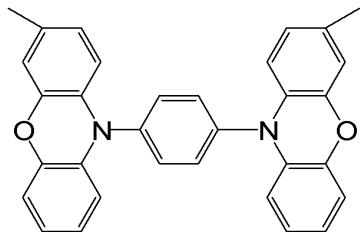


[0064]

화학식 4



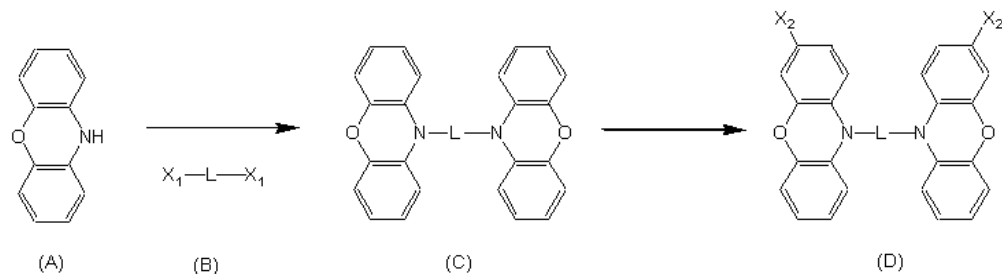
화학식 5



이하, 본 발명에 따른 폐녹사진계 고분자중 상기 아릴렌 (Ar) 단위가 스피로플루오렌 구조를 갖는 것을 예를 들어 그 제조방법을 살펴보기로 한다.

먼저, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 폐녹사진계 화합물 (D)을 합성한다.

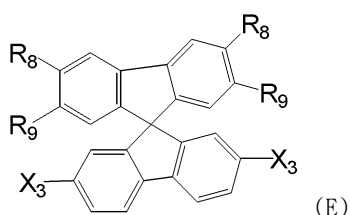
[반응식 1]



상기 반응식 1에서 L은 화학식 2에서 정의된 바와 같고, X_1 및 X_2 는 할로젠 원자를 나타낸다.

이를 참조하여, 먼저 상기 화합물 (A)와 같은 폐녹사진 유도체와 상기 화합물 (B)의 L 단위를 갖는 할로젠화물을 팔라듐(Palladium) 촉매 반응 (J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 7217)을 통하여 상기 화합물 (C)를 얻는다. 이후, 클로로포름, 디메틸포름아미드 등의 유기 극성 용매 하에서 화합물 (C)의 당량 만큼 할로젠을 첨가하는 할로젠화 반응을 통하여 상기 화합물 (D)를 얻는다.

상기 과정에 따라 얻은 화합물 (D)를 하기 식의 스피로플루오렌계 화합물 (E)와 중합 반응을 실시하여 본 발명의 고분자를 얻을 수 있다.



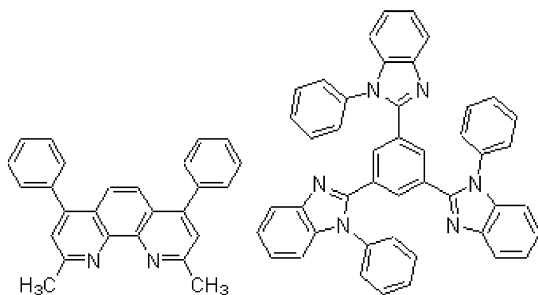
상기 식에서, R_8 및 R_9 는 상기 정의한 바와 같고, X_3 은 할로젠 원자를 나타낸다.

- [0076] 기타 다른 본 발명에 따른 폐녹사진계 고분자는 상술한 제조과정과 유사한 방법에 따라 합성 가능하다.
- [0077] 본 발명의 고분자의 중량 평균 분자량은 고분자를 이용한 박막 형성 특성 및 소자의 수명에 매우 중요한 요인으로 작용한다. 이러한 맥락에서 볼 때, 본 발명의 청색 발광 고분자의 중량 평균 분자량(Mw)은 약 1만 내지 200만인 것이 바람직하다. 만약 고분자의 중량 평균 분자량이 1만 미만이면, 소자 제작 및 구동시에 박막의 결정화가 일어나고, 중량 평균 분자량이 200만을 초과하는 경우에는 통상 Pd(O) 또는 Ni(O)-매개 아릴 커플링 반응을 이용하는 통상적인 합성조건으로는 실질적으로 제조하기가 곤란할 뿐만 아니라, 유기 전계 발광 소자의 제작시 박막 제조 측면에서 바람직하지 않기 때문이다.
- [0078] 발광 고분자의 분자량 분포(MWD)는 가능한 좁을 수록 전계 발광 특성(특히, 소자의 수명)면에 유리한 것으로 알려져 있다. 본 발명의 고분자의 분자량 분포는 1.5 내지 5.0 범위인 것이 바람직하다.
- [0079] 본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기($-NH_2$, $-NH(R)$, $-N(R')(R'')$, R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 할로젠화된 알킬기, C1-C20의 알케닐기, C1-C20의 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0080] 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0081] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0082] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 라디칼 -O-알킬을 말하고, 이때 알킬은 위에서 정의된 바와 같다. 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0083] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0084] 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴알킬기는 헤테로아릴기의 수소 원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미하며, 헤테로아릴알킬기중 헤테로아릴에 대한 정의는 상술한 바와 같다. 상기 헤테로아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0085] 본 발명의 화합물에서 사용되는 아릴옥시기는 라디칼 -O-아릴을 말하고, 이때 아릴은 위에서 정의된 바와 같다. 구체적인 예로서 페녹시, 나프톡시, 안트라세닐옥시, 페난트레닐옥시, 플루오레닐옥시, 인데닐옥시 등이 있고, 아릴옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0086] 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴옥시기는 라디칼 -O-헤테로아릴을 말하며, 이때 헤테로아릴은 위에서 정의된 바와 같다.
- [0087] 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴옥시기의 구체적인 예로서, 벤질옥시, 페닐에틸옥시기 등이 있고, 헤테로아릴옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0088] 본 발명의 화합물에서 사용되는 사이클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0089] 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로

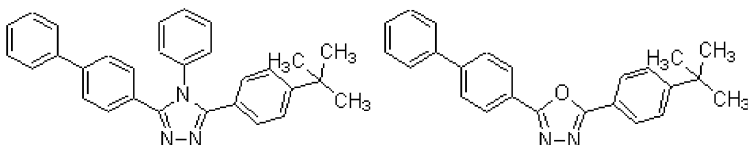
원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

- [0090] 본 발명의 화합물에서 사용하는 아미노기는 $-NH_2$, $-NH(R)$ 또는 $-N(R')(R'')$ 을 의미하며, R' 과 R'' 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.
- [0091] 이하, 상술한 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위로 구성된 고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자와, 이의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0092] 도 1a 내지 도 1f는 본 발명의 바람직한 구현예들에 따른 유기 전계 발광 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0093] 도 1a를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 청색 발광 고분자를 포함한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.
- [0094] 도 1b를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 청색 발광 고분자를 포함한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에 홀억제층(HBL)(13)이 적층되고 있고, 그 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.
- [0095] 도 1c의 유기 전계 발광 소자는 제1전극(10)과 발광층(12) 사이에 홀 주입층(HIL)(또는 "버퍼층"이라고 명명하기도 함)(11)이 형성된다.
- [0096] 도 1d의 유기 전계 발광 소자는 발광층(12) 상부에 형성된 홀억제층(HBL)(13) 대신에 전자수송층(ETL)(15)이 형성된 것을 제외하고는, 도 1c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.
- [0097] 도 1e의 유기 전계 발광 소자는 상기 청색 발광 고분자를 함유하는 발광층(12) 상부에 형성된 홀억제층(HBL)(13) 대신에 홀 억제층(HBL)(13)과 전자 수송층(15)이 순차적으로 적층된 2층막을 사용하는 것을 제외하고는, 도 1c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.
- [0098] 도 1f의 유기 전계 발광 소자는 홀 주입층(11)과 발광층(12) 사이에 홀 수송층(16)을 더 형성한 것을 제외하고는, 도 1e의 유기 전계 발광 소자와 동일한 구조를 갖고 있다. 이 때 홀 수송층(16)은 홀 주입층(11)으로부터 발광층(12)으로의 불순물 침투를 억제해주는 역할을 한다.
- [0099] 상술한 도 1a 내지 1f의 적층 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자는 통상적인 제작방법에 의하여 형성가능하며 그 제작방법이 특별하게 한정되는 것은 아니다.
- [0100] 이하, 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 제작방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0101] 먼저, 기판(미도시) 상부에 패터닝된 제1전극(10)을 형성한다. 여기에서 상기 기판은 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 상기 기판의 두께는 0.3 내지 1.1 mm인 것이 바람직하다.
- [0102] 상기 제1전극(10)의 형성 재료는 특별하게 제한되지는 않는다. 만약 제1전극이 양극(cathode)인 경우에는 양극은 홀 주입이 용이한 전도성 금속 또는 그 산화물로 이루어지며, 구체적인 예로서, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 이리듐(Ir) 등을 사용한다.
- [0103] 상기 제1전극(10)이 형성된 기판을 세정한 다음, UV/오존 처리를 실시한다. 이 때 세정방법으로는 이소프로판올(IPA), 아세톤 등의 유기용매를 이용한다.
- [0104] 세정된 기판의 제1전극(10) 상부에 홀 주입층(11)을 선택적으로 형성한다. 이와 같이 홀 주입층(11)을 형성하면, 제1전극(10)과 발광층(12)의 접촉저항을 감소시키는 동시에, 발광층(12)에 대한 제1전극(10)의 홀 수송능력이 향상되어 소자의 구동전압과 수명 특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 이러한 홀 주입층(11) 형성재료는, 통상적으로 사용되는 물질이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 PEDOT{poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)} / PSS(polystyrene parasulfonate), 스타버스트계 물질, 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 이러한 물질을 이용하여 제1전극(10) 상부에 스펀코팅한 다음, 이를 건조하여 홀 주입층(11)을 형성한다. 여기에서 홀 주입층(11)의 두께는 300 내지 2000 Å이고, 보다 바람직하게는 500 내지 1100 Å이다. 만약 홀 주입층(11)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 홀 주입 특성이 불량하므로 바람직하지 못하다. 상기 건조 온도는 100 내지 250°C인 것이 바람직하다.

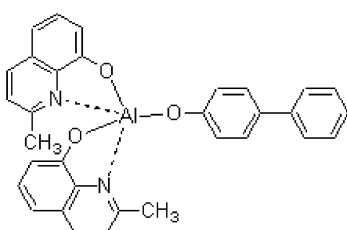
- [0105] 상기 홀 주입층(11) 상부에 발광층 형성용 조성물을 스핀코팅법 등을 이용하여 코팅 및 건조하여 발광층(12)을 형성한다. 여기에서 상기 발광층 형성용 조성물은 화학식 1 의 고분자 0.5 내지 20중량%와 용매 99.5 내지 80중량%로 이루어진다.
- [0106] 상기 용매는 발광 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 톨루엔, 클로로벤젠, 자일렌 등을 사용한다.
- [0107] 경우에 따라서는 상기 발광층 형성용 조성물에 도펀트(dopant)를 더 부가하기도 한다. 이 때 도펀트의 함량은 발광층 형성 재료에 따라 가변적이지만, 일반적으로 발광층 형성 재료(호스트와 도펀트의 총중량) 100 중량부를 기준으로 하여 30 내지 80 중량부인 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 상기 범위를 벗어나면 EL 소자의 발광 특성이 저하되어 바람직하지 못하다. 상기 도펀트의 구체적인 예로는 아릴아민, 페릴계 화합물, 피롤계 화합물, 히드라존계 화합물, 카바졸계 화합물, 스틸벤계 화합물, 스타버스트계 화합물, 옥사디아졸계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0108] 상기 발광층(12)의 막두께는 발광층 형성용 조성물의 농도와 스핀코팅시 스핀 속도를 조절함으로써 100 내지 1000Å 범위가 되도록 조절하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 500 내지 1000Å이다. 만약 발광층(12)의 두께가 100Å 미만인 경우에는 발광 효율이 저하되고, 1000Å를 초과하는 경우에는 구동전압이 상승되어 바람직하지 못하다.
- [0109] 상기 홀 주입층(11)과 발광층(12) 사이에는 홀 수송층(16)을 선택적으로 형성할 수 있다. 여기에서 홀 수송층 형성 재료는 홀 수송성을 만족하는 재료라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 폴리트리페닐아민 등을 사용할 수 있다. 그리고 홀 수송층의 두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다.
- [0110] 상기 발광층(12) 상부에는 증착 또는 스핀코팅 방법을 이용하여 홀 억제층(13) 및/또는 전자수송층(15)을 형성한다. 여기에서 홀 억제층(13)은 발광물질에서 형성되는 엑시톤이 전자수송층(15)으로 이동되는 것을 막아주거나 홀이 전자수송층(15)으로 이동되는 것을 막아주는 역할을 한다.
- [0111] 상기 홀억제층(13)의 형성재료로는 LiF, BaF₂ 또는 MgF₂, 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사, BCP), 이미다졸계 화합물, 트리아졸(triazoles)계 화합물, 옥사디아졸(oxadiazoles)계 화합물(예: PBD), 알루미늄 착물(aluminum complex)(UDC사) 하기 구조식의 BA1q, 등을 사용한다.



- [0112]
- [0113] 페난트롤린 함유 유기 화합물 이미다졸 함유 유기 화합물



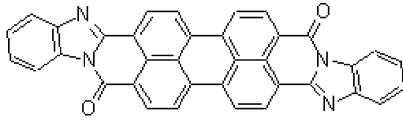
- [0114]
- [0115] 트리아졸 함유 유기 화합물 옥사디아졸 함유 화합물



[0116]

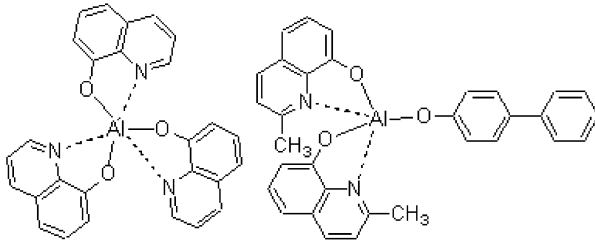
[0117] BAlq

[0118] 상기 전자수송층(15)의 형성 재료로는 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아다아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 알루미늄 착물(예: Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)‐aluminium) BAlq, SAlq, Almq3, 갈륨 착물(예: Gaq'2OPiv, Gaq'2OAc, 2(Gaq'2))을 사용한다.



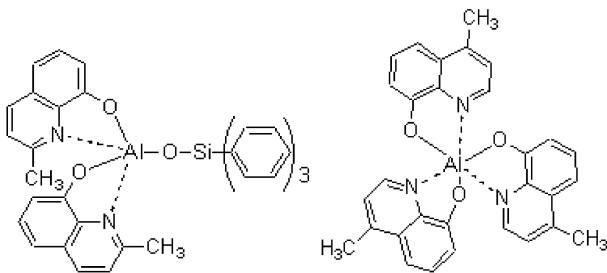
[0119]

[0120] 페릴렌계 화합물



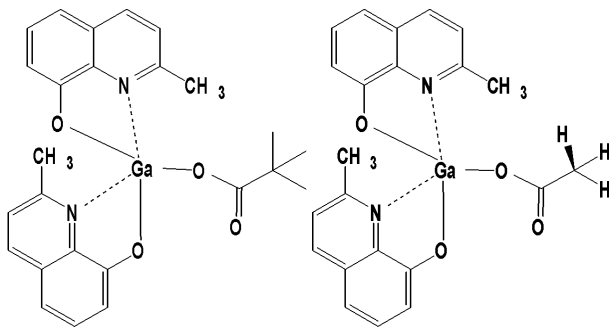
[0121]

[0122] Alq3 BAlq



[0123]

[0124] SAlq Almq3

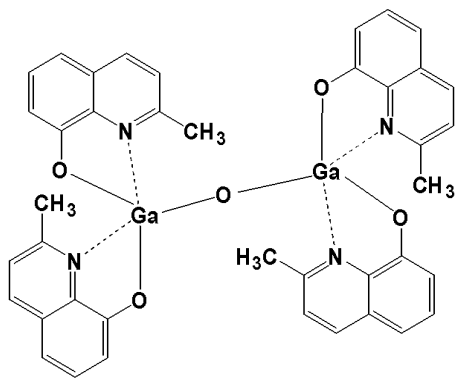


[0125]

[0126]

Gaq'20Piv

Gaq'20Ac



[0127]

[0128]

2(Gaq'2)

[0129]

상기 홀 억제층의 두께는 100 내지 1000Å이고, 상기 전자 수송층의 두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다. 만약 상기 홀 억제층의 두께와 전자 수송층의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전자수송능력이나 홀 억제능력면에서 바람직하지 못하다.

[0130]

이어서, 상기 결과물에 제2전극(14)을 형성하고, 상기 결과물을 봉지하여 유기 전계 발광 소자를 완성한다.

[0131]

상기 제2전극(14)의 형성재료는 특별하게 제한되지는 않고, 일 함수가 작은 금속 즉, Li, Ca, Ca/Al, LiF/Ca, BaF₂/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Mg 합금을 이용하여 이를 증착하여 형성한다. 상기 제2전극(14)의 두께는 50 내지 3000 Å인 것이 바람직하다.

[0132]

본 발명에 따른 화학식 1의 고분자는 상기 유기 전계 발광 소자 제작시 발광층 형성 재료로 사용되고 있지만, 그 화학적 특성상 홀 수송층 형성재료로도 이용가능하다. 그리고 바이오 분야의 중간체로서 사용가능하다.

[0133]

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

[0134]

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

[0135]

합성예 1. 화학식 3 및 화학식 4로 표시되는 반복 단위로 구성된 고분자의 제조

[0136]

슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈{Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0); 이하 "Ni(COD)"라 함} 660mg(2.4mmol)과 바이피리달(bipyridal) 300mg(1.9 mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란 5 ml와 1,5-시클로옥타디엔(COD) 259mg(3.2mmol), 및 무수 톨루엔 5 ml를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 80 °C에서 30분간 교반시킨 후, 화학식 3의 물질 556 mg(0.072 mmol)과 화학식 4의 물질 73 mg(0.008 mmol)을 톨루엔 5 ml에 희석하여 첨가하였다. 이어서, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 5 ml를 첨가한 후, 80°C에서 24시간 교반시켰다.

[0137]

반응이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 실온으로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올 = 1:1:2 (부피비)에 부어 침전을 형성시켰다. 이렇게 얻어진 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛 추출기(soxhlet extractor)를 이용한 처리를 실시하여 TBDAFP91 0.32 mg을 수득하였다. 상기 고분자를 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 150,000이고, 분자량분포(MWD)는 2.63 이었다.

[0138]

합성예 2. 화학식 3 및 화학식 5로 표시되는 반복 단위로 구성된 고분자의 제조

[0139]

슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈{Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0); 이하 "Ni(COD)"라 함} 660mg(2.4mmol)과 바이피리달(bipyridal) 300mg(1.9 mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란 5 ml와 1,5-시클로옥타디엔(COD) 259mg(3.2mmol), 및 무수 톨루엔 5 ml를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 80 °C에서 30분간 교반시킨 후, 화학

식 3 의 물질 556 mg(0.072 mmol)과 화학식 5 의 물질 24 mg(0.008 mmol)을 톨루엔 5 ml에 희석하여 첨가하였다. 이어서, 기액에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 5 ml를 첨가한 후, 80°C에서 24시간 교반시켰다.

[0140] 반응이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 실온으로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 (부피비)에 부어 침전을 형성시켰다. 이렇게 얻어진 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛 추출기(soxhlet extractor)를 이용한 처리를 실시하여 TBDBzP91 0.32 mg 을 수득하였다. 상기 고분자를 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 120000이고, 분자량분포(MWD)는 2.24 이었다.

[0141] 상기 합성에 1 및 2에 따라 얻은 고분자의 자외선 흡수 스펙트럼 및 광발광 스펙트럼을 조사하였고, 그 결과는 도 2 내지 도 5에 나타난 바와 같다.

[0142] 도 2 내지 5를 참조하면, 청색의 전기 발광 특성을 보여주는 발광 재료임을 알 수 있었다. 또한, 합성에 1 및 2에 따라 얻은 고분자의 색순도는 (0.14, 0.20)으로 우수한 색순도를 보여준다.

[0143] 실시예 1. 유기 전계 발광 소자의 제작

[0144] 상기 합성에 1에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 전계 발광(EL) 소자를 제작하였다.

[0145] 먼저 ITO(indium-tin oxide)를 유리기관 위에 코팅한 투명 전극 기관을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지와 에천트를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 전도성 버퍼층으로 Bayer社의 Batron P 4083을 약 800Å의 범위의 두께로 맞추어 코팅한 후, 180°C에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하였다. 다음으로, 톨루엔 99 중량부에 화학식 4의 고분자 1 중량부를 용해시켜 제조된 발광층 형성용 조성물을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 이 때, 상기 고분자 용액은 스핀 코팅에 적용하기 이전에 0.2 mm 필터로 여과되었으며, 고분자 박막 두께는 상기 고분자 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 약 80 nm의 범위에 들도록 조절되었다.

[0146] 이어서, 상기 전계 발광 고분자 박막 위에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 BaF₂, Ca과 Al을 순차적으로 증착하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다.

[0147] 실시예 2. 유기 전계 발광 소자의 제작

[0148] 상기 합성에 2에 따라 제조된 고분자를 이용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0149] 상기 실시예 1에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 휘도 및 효율 특성을 조사하여 그 결과는 각각 도 6 및 7에 나타내었고, 상기 실시예 2에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 휘도 및 효율 특성을 조사하여 그 결과는 각각 도 8 및 9에 나타내었다. 평가시 구동전압으로는 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였고, 각 소자는 모두 전형적인 정류 다이오드(rectifying diode) 특성을 시험하였다. 특히, 실시예 1 및 2의 소자는 수차례 반복 구동 후에도 초기의 전압-전류 밀도 특성을 그대로 유지하는 뛰어난 안정성을 보였다.

[0150] 도 6 내지 9로부터 알 수 있듯이, 실시예 1 및 2의 유기 전계 발광 소자는 휘도 및 효율 특성이 우수하게 나타났다.

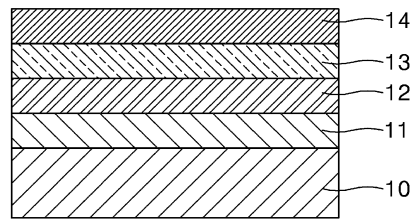
[0151] 도 10 및 11은 각각 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전기발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 고순도의 청색 발광특성을 보여주며, 특히 전압변화에도 색순도가 변하지 않아서, 좋은 색안정성을 나타냄을 알 수 있었다.

발명의 효과

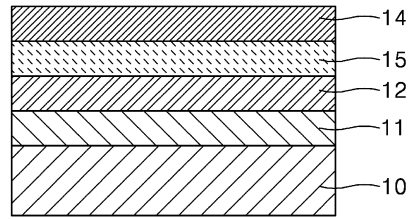
[0152] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 폐녹사전계 고분자는 청색의 전계 발광 특성을 나타낸다. 또한, 이 고분자는 제조하기가 용이하고 청색 발광 특성을 나타내며, 이러한 고분자를 이용한 유기막을 채용한 유기 전계 발광 소자는 색순도, 효율 및 휘도 특성이 개선된다.

도면의 간단한 설명

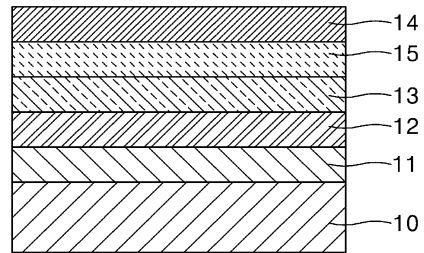
도면1c



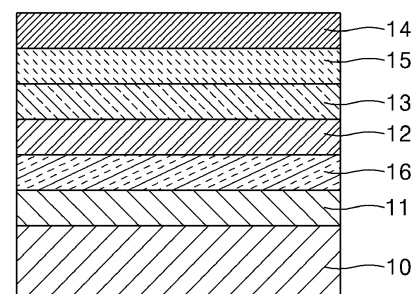
도면1d



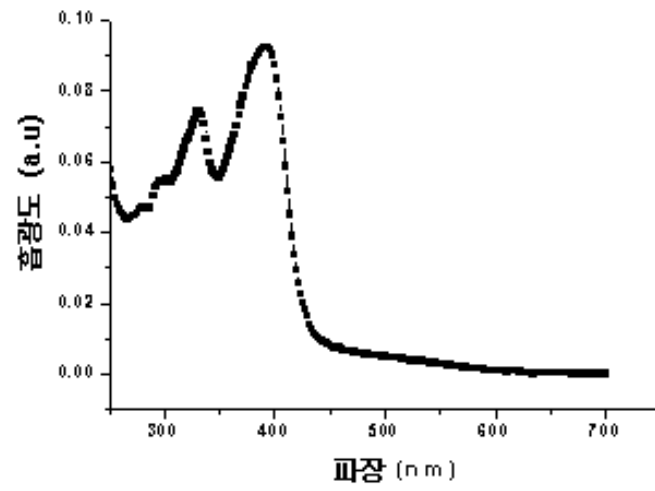
도면1e



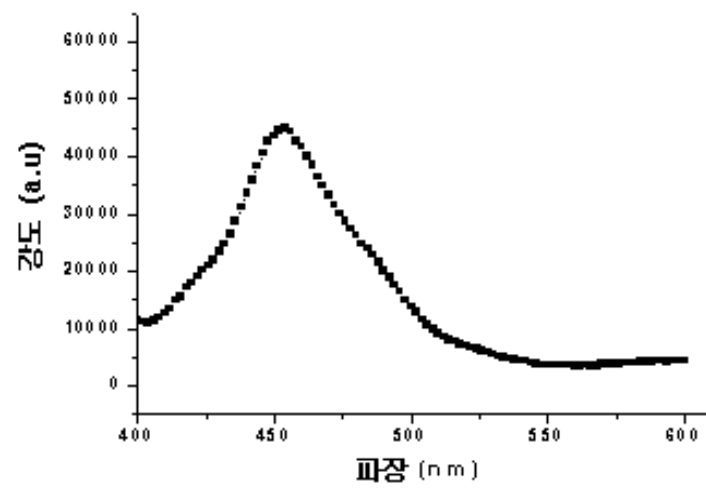
도면1f



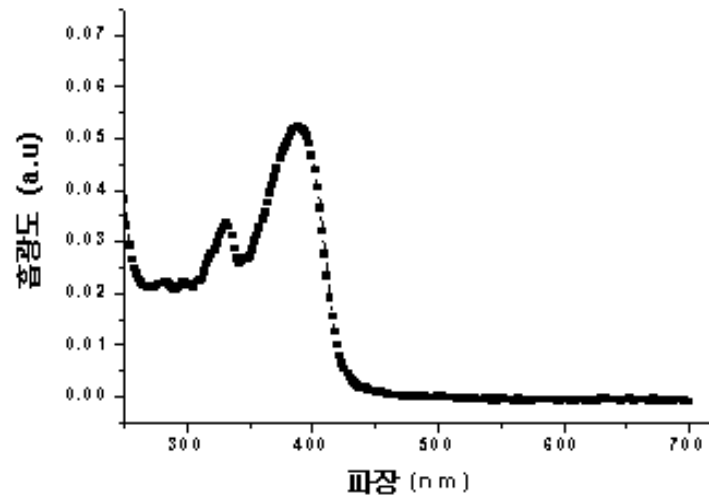
도면2



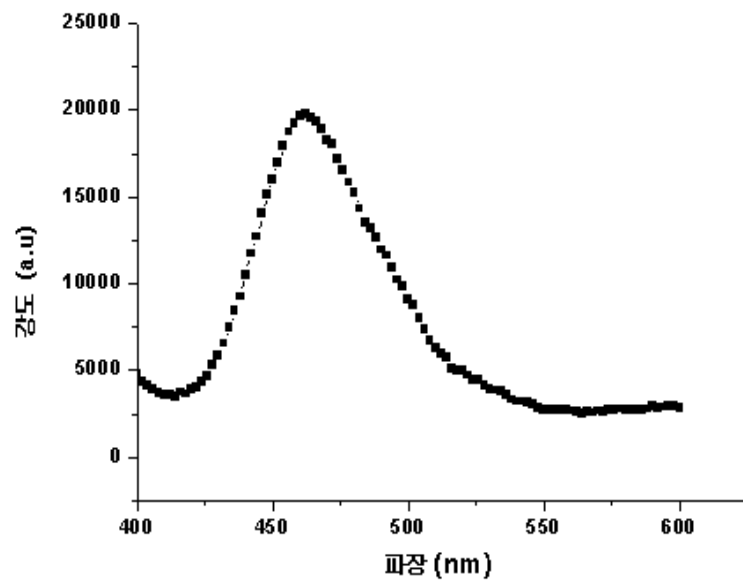
도면3



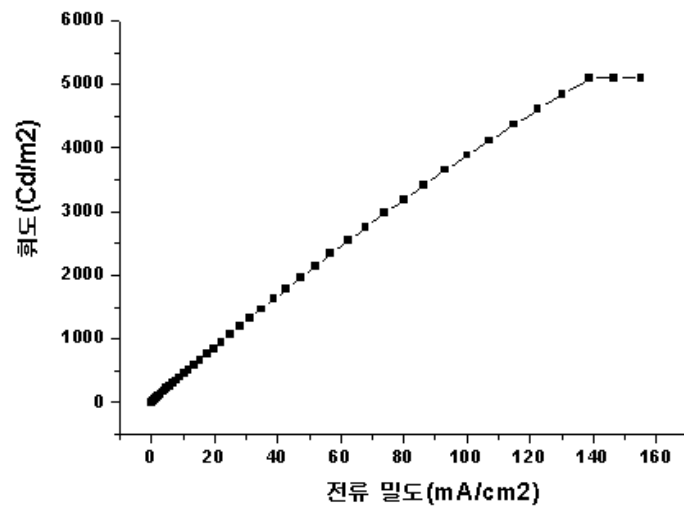
도면4



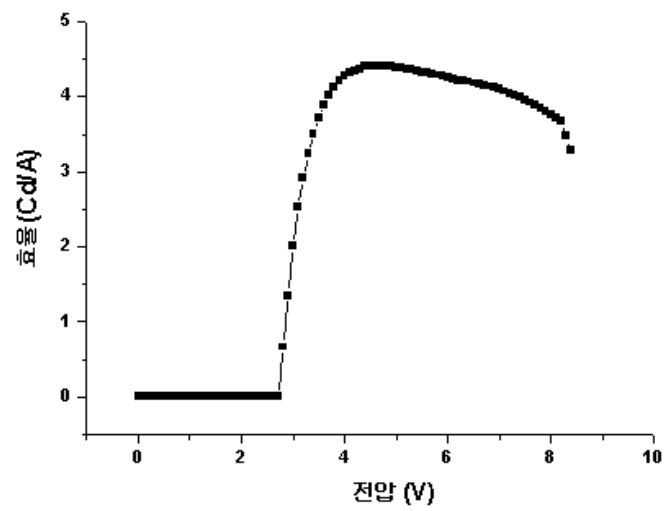
도면5



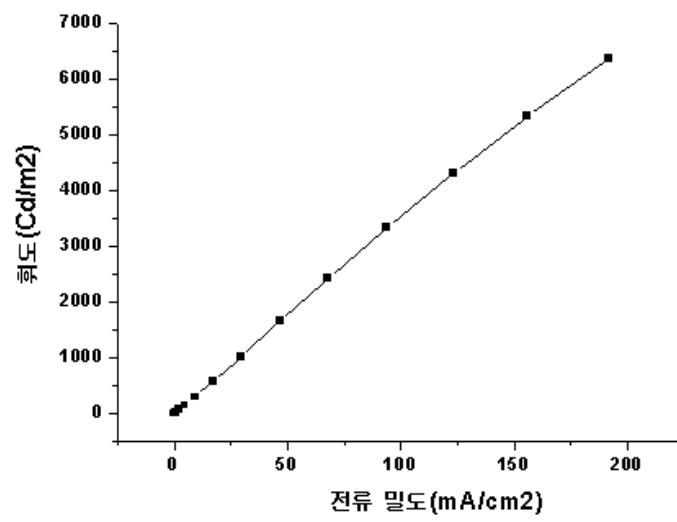
도면6



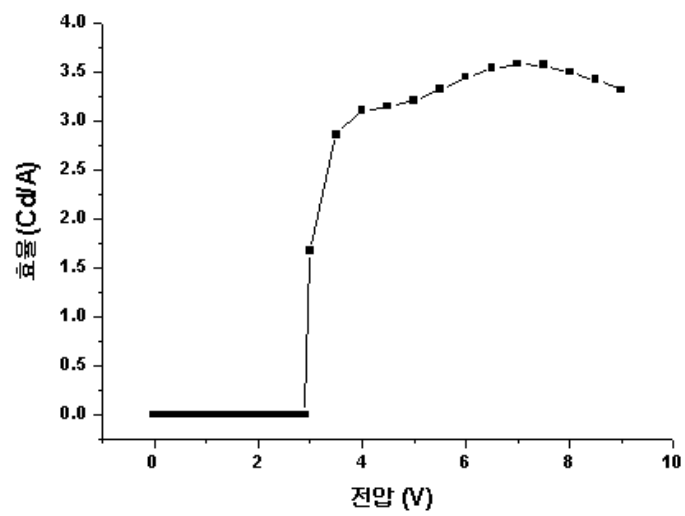
도면7



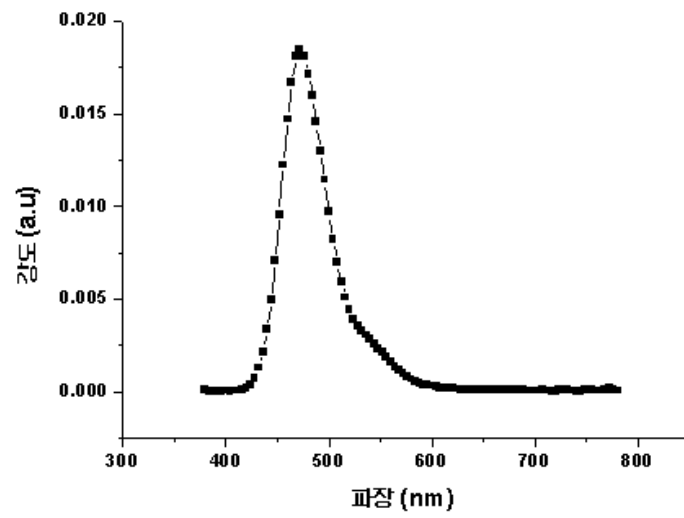
도면8



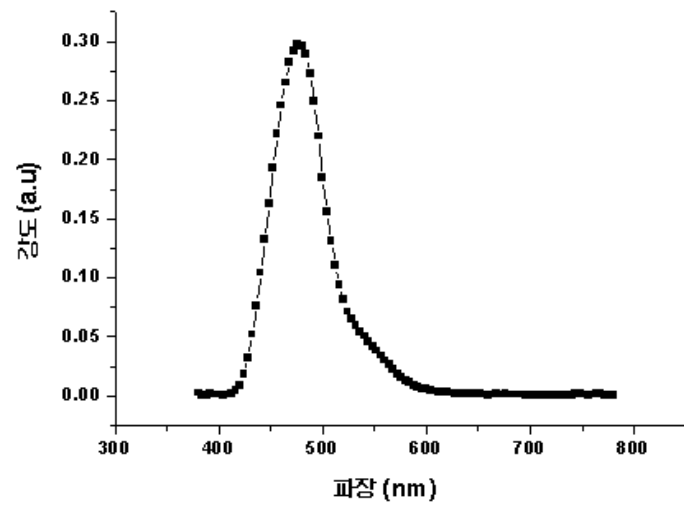
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	标题：蓝色发光聚合物和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101202341B1	公开(公告)日	2012-11-16
申请号	KR1020050005811	申请日	2005-01-21
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	SON JHUNMO 손준모 NOH TAEYONG 노태용 PARK SANGHOON 박상훈 PARK JOONYONG 박준용 LEE TAEWOO 이태우 KIM YUJIN 김유진 KANG INNAM 강인남		
发明人	손준모 노태용 박상훈 박준용 이태우 김유진 강인남		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0043 H01L51/0035 C07D265/38 C09K11/06 H05B33/14 C09K2211/1466 H01L51/5012 H01L51/0071 H01L51/0069 C09K2211/1416 Y10S428/917		
其他公开文献	KR1020060085298A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供将吩恶嗪单元引入聚亚芳基主链的蓝色发光聚合物和使用该膜状聚合物的有机电致发光器件。与这种情况相比，本发明的有机电致发光器件的发光效率和色纯度性能得到改善，它采用了传统的蓝色发光聚合物。蓝色发光聚合物，有机电致发光器件，聚亚芳基，吩恶嗪。

