

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

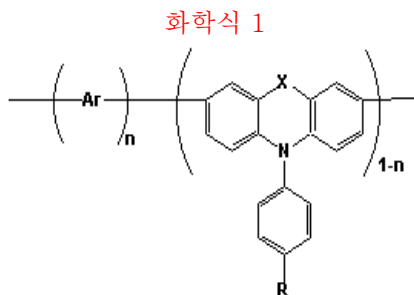
(51) 。 Int. Cl. ⁸ C09K 11/06 (2006.01)		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년02월20일 10-0552683 2006년02월09일
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0037135 2003년06월10일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2003-0097658 2003년12월31일
(30) 우선권주장	1020020034925	2002년06월21일	대한민국(KR)
(73) 특허권자	삼성에스디아이 주식회사 경기 수원시 영통구 신동 575		
(72) 발명자	손준모 경기도용인시구성면마북리연원마을벽산아파트116동302호		
	박상훈 경기도수원시권선구권선동주공아파트334동905호		
	이정열 경기도수원시장안구울전동525-4101호		
	백운중 대전광역시유성구전민동173-10번지		
	사토히사야 도쿄도,코가네이시나까마치2-24-16		
(74) 대리인	리엔목특허법인 이해영		

심사관 : 이태영

(54) 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

요약

본 발명은 폐녹사진 단위가 폴리아릴렌 주쇄에 도입된, 하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자 및 상기 고분자가 포함된 유기막을 갖는 유기 전계발광 소자를 제공한다. 본 발명의 발광 소자는 고휘도 및 고효율을 발현하며 성능이 매우 안정적이다.



상기 식, Ar은 탄소수 6~26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4~20의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 -N(R')(R'')(R'과 R''은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)가 하나 이상 치환가능하고; X는 O, CH₂ 또는 S이며; R은 H, 또는 탄소수 1~12의 선형 알킬기, 탄소수 1~12의 가지형 알킬기 또는 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 탄소수 3~12의 고리형 알킬기, 또는 탄소수 6~14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 -N(R')(R'')(R'과 R''은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)가 하나 이상 치환가능하고; n은 0.01~0.99의 실수이다.

대표도

도 1a

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a는 본 발명의 화학식 4로 표시되는 폴리(디옥틸플루오렌-co-페녹사진)의 합성스킴을 도시한 개략도이고,

도 1b 및 도 1c는 본 발명의 화학식 5로 표시되는 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌-co-페녹사진)의 합성스킴을 도시한 개략도이고,

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 PFPO91의 ¹H-NMR 스펙트럼이고,

도 3은 본 발명의 실시예 4에 따라 제작된 전계발광 소자의 구조를 개략적으로 도시한 단면도이고,

도 4는 본 발명의 실시예 4와 비교예 2에 따라 제작된 전계발광 소자를 이용하여 측정된 수명(시간-EL 세기) 그래프이고,

도 5는 본 발명의 실시예 4에 따라 제작된 전계발광 소자를 이용하여 측정된 전류밀도-전압-휘도 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리아릴렌 고분자의 주쇄에 페녹사진 단위를 포함하는 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용하여 수명 및 효율 특성이 개선된 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

유기물을 이용한 전계발광 소자는 Kodak社의 C. W. Tang에 의해 기능 분리된 다층 구조의 소자가 발표된 이후, 경량화, 박막화 및 다양한 색상의 구현이 용이하고, 빠른 스위칭 속도와 낮은 구동 전압에서 높은 휘도를 얻을 수 있는 장점이 있어

지난 10 여년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과, 다층 박막 구조의 도입을 통한 소자의 균형적인 전하 주입(charge injection), 도핑을 통한 색상 조절과 양자 효율(quantum efficiency) 향상, 합금 등을 이용한 새로운 전극 재료의 개발 등 짧은 기간 동안 소자의 성능에 있어 괄목할 만한 성장이 이루어졌다.

유기 전계발광 디스플레이는 재료의 특성과 제작 공정 면에서 크게 저분자 물질을 이용한 소자와 고분자 물질을 이용한 소자로 분류될 수 있다. 저분자 물질을 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 그리고 색 순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 여전히 남아있다. 저분자를 이용한 전계발광 디스플레이는 일본과 미국을 중심으로 많은 연구가 진행되어 오고 있으며, 일본의 Idemitsu-Kosan社는 1997년 색변환층(color changing medium)을 이용한 컬러 방식으로 10인치 풀 컬러 유기 전계발광 디스플레이를 처음으로 공개하였으며, 곧이어 일본의 Pioneer社에서도 수동 구동방식의 5인치 풀 컬러 유기 전계발광 디스플레이를 선보였다. 최근 Pioneer社와 Motorola社는 유기 전계발광 디스플레이를 단말기로 채용한 휴대전화기의 양산에 합의하여 가까운 장래에 저분자 전계발광 디스플레이의 상품화 가능성을 시사하고 있다.

한편, 고분자를 이용한 전계발광 소자에 대한 연구는, 1990년 케임브리지 그룹에 의해 π -공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌)(PPV)에 전기를 가했을 때 빛이 발광한다는 사실이 보고된 이후, 활발한 연구가 진행되고 있다. π -공액 고분자는 단일 결합(혹은 σ -결합)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 -공액 고분자는 이러한 반도체적인 성질로 인하여 그들을 전계발광 소자의 발광층에 적용시 HOMO-LUMO 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. 따라서, 장기적으로는 저분자 전계발광 디스플레이보다 상업적인 면에서 더 큰 경쟁력을 가질 것으로 예상된다.

그러나, 고분자를 이용한 청색 전계발광 소자의 경우 색순도 저하, 높은 구동전압, 저효율 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 일례로, 플루오렌 함유 고분자를 공중합하거나(참조: 미합중국 특허 제 6,169,163호; 및 Synthetic Metal, Vol. 106, pp. 115-119, 1999) 블렌딩하여(참조: Applied Physics Letter, Vol. 76, No. 14, p. 1810, 2000) 전계발광 특성을 향상시키는 방안이 제안되었으나, 아직은 그 향상 정도가 미흡한 상태이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

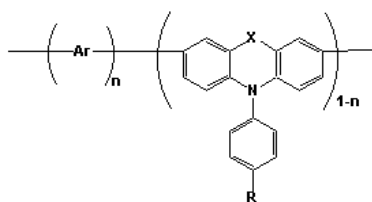
본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 용이한 전하 이동성과 청색발광 특성을 동시에 가진 페녹사진 단위체를 폴리아릴렌 주쇄에 도입함으로써 발광 특성 및 안정성이 개선된 청색 전계발광 고분자를 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 청색 전계발광 고분자를 포함하는 유기막을 갖는 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫 번째 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자를 제공한다.

[화학식 1]



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6~26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4~20의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 -N(R')(R'')(R'과 R''은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)가 하나 이상 치환가능하고;

X는 O, CH₂ 또는 S이며;

R은 H, 또는 탄소수 1~12의 선형 알킬기, 탄소수 1~12의 가지형 알킬기 또는 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 탄소수 3~12의 고리형 알킬기, 또는 탄소수 6~14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 -N(R')(R'')(R'과 R''은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)가 하나 이상 치환가능하고;

n은 0.01~0.99의 실수이다.

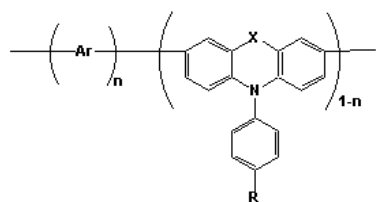
본 발명의 두 번째 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 상기 청색 전계발광 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자에 의하여 이루어진다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명에서는 폐색사진 단위가 특정한 폴리아릴렌(polyarylene) 주쇄에 도입된 하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자를 제공한다.

[화학식 1]



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6~26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4~20의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 -N(R')(R'')(R'과 R''은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)가 하나 이상 치환가능하고;

X는 O, CH₂ 또는 S이며;

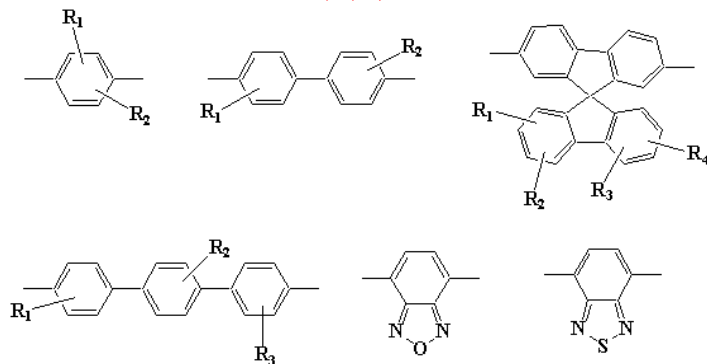
R은 H, 또는 탄소수 1~12의 선형 알킬기, 탄소수 1~12의 가지형 알킬기 또는 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 탄소수 3~12의 고리형 알킬기, 또는 탄소수 6~14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 -N(R')(R'')(R'과 R''은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)가 하나 이상 치환가능하고;

n은 0.01~0.99의 실수이다.

본 발명에 사용된 폐색사진 단량체는 전하의 이동성이 크고 청색발광이 동시에 가능하여, 이를 아릴렌 단량체와의 공중합에 의해 폴리아릴렌 주쇄에 도입함으로써 최종 고분자의 청색 전계발광 특성을 향상시킬 수 있다.

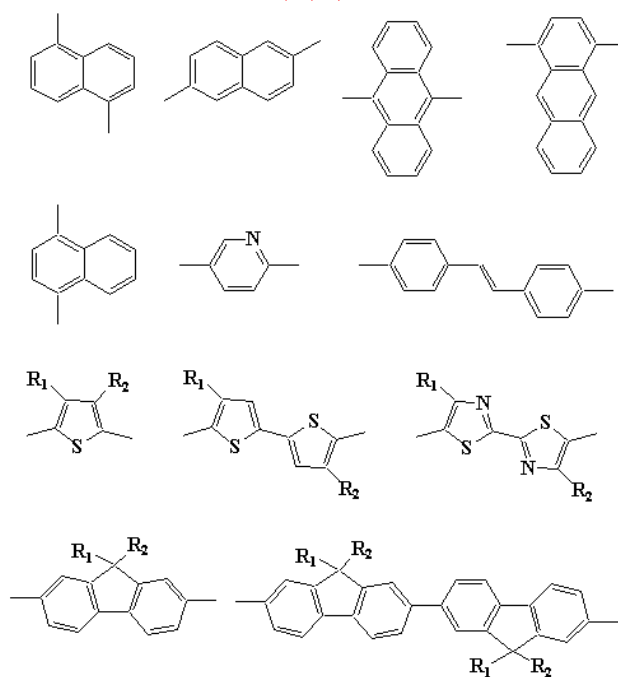
본 발명의 청색 전계발광 고분자의 주쇄를 구성하는 아릴렌(Ar) 단위는 하기 화학식 2 또는 3로 표시되는 그룹중 하나인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 플루오렌 구조를 갖는다.

화학식 2



상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 $-N(R')(R'')$ (R' 과 R'' 은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)이다.

화학식 3



상기 식에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 $-N(R')(R'')$ (R' 과 R'' 은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)이다.

본 발명의 고분자 주쇄를 구성하는 아릴렌 단위가 플루오렌 구조를 갖는 것이 특히 바람직한 이유는, 플루오렌은 다른 방향족 구조에 비해 형광특성이 우수할 뿐만 아니라, 9,9' 위치에 가용화 부분으로서 알킬기를 비롯한 다양한 치환체를 용이하게 도입할 수 있어서 큰 화학적 유연성(chemical flexibility)을 구현할 수 있다는 잇점이 있기 때문이다.

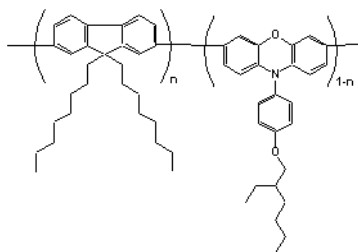
본 발명의 청색 전계발광 고분자중 아릴렌(Ar) 단위로 9,9'-디옥틸플루오렌 및 2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌이 각각 도입된 고분자의 합성스킴이 도 1a-b에 각각 개략적으로 도시되어 있다.

본 발명의 청색 전계발광 고분자의 중량평균 분자량(M_w)은 약 1만 내지 20만인 것이 바람직하다. 본 발명의 고분자의 중량평균 분자량의 하한을 상기와 같이 한정하는 이유는 전계발광 소자 제작시 고분자의 분자량이 막막형성 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 좁을수록 여러 전계발광 특성(특히, 소자의 수명)에 유리한 것으로 알려져 있으며, 본 발명에서는 1.5 내지 5의 범위로 제한한다.

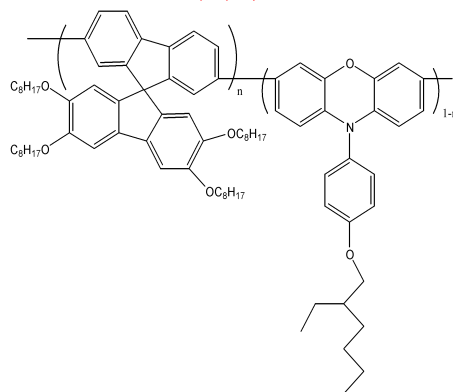
본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자는 특히, 화학식 4로 표시되는 고분자 또는 화학식 5로 표시되는 고분자인 것이 바람직하다.

화학식 4



상기 화학식 4에서, n은 0.01~0.99의 실수이고, 바람직하게는 0.6 내지 0.9의 실수이다.

화학식 5



상기 화학식 5에서, n은 0.01~0.99의 실수이고, 바람직하게는 0.6 내지 0.9의 실수이다.

본 발명의 유기 전계발광 소자는 상기 청색 전계발광 고분자를 이용하여 유기막 특히, 발광층을 형성하여 제작된다. 여기에서 유기막의 두께는 50 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 여기에서 상기 유기막으로는, 발광층이외에 전자전달층, 정공전달층 등과 같이 유기 전계발광 소자에서 한 쌍의 전극 사이에 형성되는 유기 화합물로 된 막을 지칭한다.

이러한 유기 전계발광 소자는 통상적으로 알려진 양극/발광층/음극, 양극/버퍼층/발광층/음극, 양극/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/음극 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.

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

제조예 1: 페녹사진 단량체(도 1a의 화합물 (C))의 합성

1) 화합물 (A)의 제조

4-브로모페놀 50g(0.29 mole)을 아세톤(500mL)에 용해시킨 후, 여기에 K₂CO₃ 48.4g(0.35mole)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물에 1-브로모옥탄 73.3g(0.38 mole)을 첨가하고 24시간 동안 환류시켰다.

상기 반응이 완료된 후, 물:CHCl₃=2:1 부피비 용액으로 추출하여 K₂CO₃ 을 제거하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 농축시켜, 헥산을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 감압증류하여 미반응 1-브로모옥탄을 제거하여 화합물 (A) 80g(수율: 96%)을 수득하였다. 여기에서 화합물 (A)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

2) 화합물 (B)의 제조

화합물 (A) 18g (64mmol), 페녹사진 10g (54 mmol), 소듐 tert-부톡사이드 7.4g(77mmol), Pd(dba)₂ [(Tris (dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.61g(1.1mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.22g(1.1mmol)을 자일렌 250 mL에 용해시킨 후, 80℃에서 12시간 동안 반응시켰다.

상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 200ml를 첨가하여 켄칭(quenching)시킨 다음, 자일렌:물=1:1(부피비)로 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 농축하여, 톨루엔:헥산=1:2(부피비)을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 18.5g(수율: 88%)의 화합물 (B)을 수득하였다. 화합물 (B)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

3) 화합물 (C)의 제조

화합물 (B) 5g(13mmol)을 CHCl₃ 150mL에 용해시킨 후, 0℃로 유지하면서 화합물 (B)에 대해서 브롬 2.1 당량을 천천히 첨가하였다. TLC 확인에 의해서 출발물질이 없어지면 상기 혼합물에 브롬 첨가를 중지하고 반응 혼합물을 10분간 교반후 반응을 정지시켰다.

상기 반응 혼합물에 소량의 아세톤을 첨가하여 브롬을 켄칭한 후에 물:CHCl₃=2:1(부피비)을 사용하여 추출을 실시하였다. 모아진 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 농축시켜, MeOH에서 재침전시킴으로써 6 g(수율: 85%)의 화합물 (C)을 얻었다. 화합물 (C)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ 0.91(m, 6H), δ1.45(m, 8H), δ1.82(m, 1H), δ3.89(d, 2H), δ5.82(d, 2H), δ6.5~7.5 (m, 8H)

제조예 2: 도 1a의 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(화합물 (D)) 단량체의 합성

2,7-디브로모플루오렌 25g(77mmol)과 옥틸브로마이드 36g(185mmol)을 톨루엔 100ml에 용해시키고 TBAB(테트라부틸 암모늄 브로마이드) 1.25g(3.85mmol)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물에 NaOH 31g(770mmol)을 물 50ml에 용해시킨 용액을 첨가한 후, 2일 동안 환류시켰다.

상기 반응이 완료된 후, 물:CHCl₃=2:1(부피비)으로 추출한 다음, 이로부터 수득된 유기층을 MgSO₄로 건조 및 농축시켜, n-헥산을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 수행하였다. 여기에서 얻은 용출액을 감압증류시켜 미반응 옥틸브로마이드를 제거하여 화합물 (D) 40g(수율: 95%)을 수득하였다. 화합물(D)의 구조는 ¹H-NMR 을 통하여 확인하였다.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ0.65(broad s, 4H), δ0.87(m, 6H), δ1.21(m, 20H), δ1.93(m, 4H), δ7.48(m, 4H), δ7.54(m, 2H)

제조예 3: 도 1b의 화합물 (G) 2,7-디브로모-2',3',6',7'-디옥틸옥시 스피로플루오렌(dioctyloxy spirofluorene)의 합성

1) 화합물 (F)의 제조

2,7-디브로모-9-플루오렌은 3.36g(10mmol)을 에테르 50ml에 녹인용액에, 에테르 50ml에 녹인 화합물 (E) 8.45g (11mmol)을 첨가한 후, 하룻밤 환류교반시켰다. 반응이 완료된 후, 반응용액을 냉각하고 황색의 고체분말을 여과하여 에테르로 세 번 세정하였다. 그 후, 생성물을 암모늄 클로라이드에 부가하고 10시간 교반시킨 후, 침전생성물을 여과하고 물로 세 번 세정하였다. 생성물은 에탄올로 재결정하여 황색고체의 화합물 (F)를 수득하였다.(수율 83%)

2) 화합물 (G)의 제조

위에서 얻어진 화합물 (F) 5.0g (5mmol)을 CH₃COOH 15ml에 첨가하고 온후하게 환류교반시킨 후, 염산 0.5ml를 반응용액에 가하고 1시간 동안 환류시켰다. 반응종료 후, 반응액을 실온까지 냉각시키고 고체분말을 여과하고 물로 세 번 세정하였다. 생성물은 에탄올로 재결정하여 흰색분말의 화합물 (G) 1.42g(1.44mmol)을 수득하였다.(수율 29%) 화합물 (G)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ7.60(d, 2H), δ7.43(dd, 2H), δ7.16(d, 2H), δ6.79(s, 2H), δ6.20(s, 2H), δ4.18(m, 4H), δ3.75(m, 4H), δ1.94(m, 8H), δ1.72(m, 8H), δ1.30(m, 32H), δ0.96(m, 12H)

실시예 1: 화학식 4의 폴리(디옥틸플루오렌-co-페녹사진)(90:10 몰비)[PFPO91]의 합성(도 1a 참조)

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} 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. 상기 반응 혼합물을 80°C에서 30분간 교반시킨 후, 상기 제조예 1로부터 수득한 화합물 (C) 87mg (0.16mmol)과 상기 제조예 2로부터 수득한 화합물 (D), 즉 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 790mg(1.44mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 이어서, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80°C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 경과후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다.

상기 반응이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60°C로 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 폴리(디옥틸플루오렌-co-페녹사진)(90/10 몰비)을 490mg(수율: 75 %)을 수득하였다. 상기 고분자를 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 96,000이고, 분자량분포(MWD)는 2.63이었다.

실시예 2: 화학식 4의 폴리(디옥틸플루오렌-co-페녹사진)(80:20 몰비)[PFPO82]의 합성(도 1a 참조)

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. 반응 혼합물을 80°C에서 30분간 교반시킨후, 상기 제조예 1로부터 수득한 화합물 (C) 174mg (0.32mmol)과 상기 제조예 2로부터 수득한 화합물 (D), 즉 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 700mg(1.28mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 그 후, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80 °C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 경과 후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다.

상기 반응이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60 °C로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2(부피비) 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛 추출기(soxhlet extractor)를 이용한 처리를 실시하여 폴리(디옥틸플루오렌-co-페녹사진)(80/20 몰비)을 420mg(수율: 70 %) 수득하였다. 상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 40,000이고, 분자량분포(MWD)는 2.23 이었다.

실시에 3: 화학식 5의 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌(spirofluorene)-co-페녹사진)(90:10 몰비)[TS 9]의 합성(도 1c 참조)

슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, Ni(COD)₂ 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 반응 혼합물에 무수 DMF 10ml와 COD 346mg(3.2mmol) 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 80°C에서 30분간 교반시킨 후, 상기 제조예 1로부터 수득한 화합물 (C) 87mg(0.16mmol)과 상기 제조예 3에 따라 얻은 화합물 (G) 즉, 2,7-디브로모 2',3',6',7'-디옥틸옥시 스피로플루오렌 1.42g(1.44mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 이어서, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80°C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다.

상기 반응이 완결된 후, 상기 반응 혼합물의 온도를 60°C로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2(부피비) 용액에 부어 침전물을 형성시켰다. 이렇게 얻어진 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 이를 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛 추출기(soxhlet extractor)를 이용한 처리를 실시하여 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌-co-페녹사진){poly(2',3',6',7'-tetraoctyloxy spirofluorene-co-페녹사진)}(90:10 몰비)을 620mg(수율: 80 %) 수득하였다. 상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 198,000이고, 분자량분포(MWD)는 2.07 이었다.

비교예 1: 폴리(9,9'-디옥틸-2,7-플루오렌)의 합성

플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 상기 플라스크에 Ni(COD) 880mg(3.2mmol)과 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. 반응 혼합물을 80°C에서 30분간 교반시킨후, 상기 제조예 2로부터 수득한 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 1.03g(1.28mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80 °C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 경과후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다. 교반이 완료된 후 온도를 60°C로 낮춘 다음, HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 (부피비) 용액에 붓고 12시간 이상 교반하여 침전물을 형성시켰다. 상기 침전물을 중력필터를 실시하여 회수한 다음, 소량의 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 재침전시켰다. 침전물을 중력필터를 통하여 회수한 후, 메탄올과 클로로포름을 사용하여 차례로 속슬렛 추출기를 이용한 처리를 실시하여 폴리(9,9'-디옥틸-2,7-플루오렌) 450mg(수율: 60%)을 수득하였다. 상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 분자량(Mw)은 100,000이고, 분자량 분포(MWD)는 2.64이었다.

실시에 4: 전계발광 소자의 제작

유리기판 상부에 ITO(indium-tin oxide)를 코팅하여 투명 전극 기판을 얻고, 이를 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 에천트(etchant)를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝(patterning)하여 ITO 막을 형성하고, 이를 다시 깨끗이 세정하였다. 이어서, 상기 ITO막 위에 전도성 버퍼층으로 Bayer社의 Batron P 4083을 약 800Å의 두께로 코

팅한 후, 180°C에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하였다. 이어서, 상기 실시예 1에 따라 제조된 PFPO91 0.05g을 톨루엔 5g에 용해시켜 전계발광 고분자 용액을 얻고, 이를 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅(spin coating)하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 발광층을 형성시켰다. 이 때, 상기 고분자 용액은 스핀 코팅에 적용하기 이전에 0.2 mm 필터로 여과되었으며, 발광층 두께는 상기 고분자 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 약 80nm가 되도록 조절되었다.

그 후, 상기 발광층 위에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 Ca과 Al을 순차적으로 증착하여 전계 발광(EL) 소자를 완성하였다. 이 때 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다.

상기 과정에 따라 제작된 EL 소자는 ITO/PEDOT/청색 전계발광 고분자/Ca/Al의 구조를 가지는 단층형 소자로서, 개략적인 구조는 도 3에 도시된 바와 같으며, 발광면적은 4 mm²이었다.

실시예 5-6: 전계발광 소자의 제작

전계 발광 고분자 용액 제조시, 실시예 1에 따라 제조된 PFPO91 0.05g 대신 실시예 2의 PFPO82 0.05g 및 실시예 3의 TS 9 0.05g을 각각 이용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 EL 소자를 제작하였다.

비교예 2: 전계발광 소자의 제작

전계 발광 고분자 용액 제조시, 실시예 1에 따라 제조된 PFPO91 0.05g 대신 비교예 1의 폴리(9,9'-디옥탈-2,7-플루오렌)(DF) 0.05g을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 EL 소자를 제작하였다.

상기 실시예 4-6 및 비교예 2에 따라 제작된 EL 소자의 EL 특성을 평가하였고, EL 특성 평가시 구동전압으로는 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였다.

상기 실시예 4-6 및 비교예 2에 따라 제작된 EL 소자에 대한 EL 특성 평가 결과는 하기 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

구분	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 2
발광 고분자	실시예 1의 PFP091	실시예 2의 PFP082	실시예 3의 TS9	비교예 1의 DF
최대발광파장 (발광색)	460 nm(청색)	467 nm(청색)	480 nm(청색)	470 nm (청색)
최대휘도(cd/m ²)	11000	6700	12000	1200
최대효율(cd/A)	1.5	1.0	3.6	0.25
구동전압(V)	4.0	4.0	4.8	5.5
반감수명(hr) (@100 cd/m ²)	142	36	2000	0.5

또한, EL 특성 평가 결과, 상기 실시예 4-6 및 비교예에 따라 제작된 EL 소자는 모두 전형적인 정류 다이오드(rectifying diode) 특성을 시현하였다. 특히, 실시예 1, 2, 3의 고분자가 도입된 EL 소자는 수차례 반복 구동 후에도 초기의 전압-전류 밀도 특성을 그대로 유지하는 뛰어난 안정성을 보여주었다.

한편, 상기 실시예 4에 따라 제작된 EL 소자의 시간-EL 세기 및 전류밀도-전압-휘도 관계를 도 4 및 도 5에 각각 그래프로 한, EL 특성 평가 결과, 상기 실시예 4-6 및 비교예에 따라 제작된 EL 소자는 모두 전형적인 정류 다이오드(rectifying diode) 특성을 시현하였다. 특히, 실시예 1, 2, 3의 고분자가 도입된 EL 소자는 수차례 반복 구동 후에도 초기의 전압-전류 밀도 특성을 그대로 유지하였다.

발명의 효과

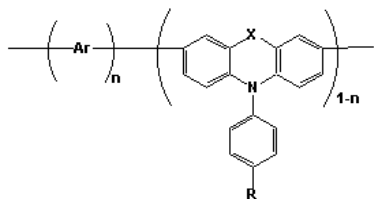
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 청색 전계발광 고분자는 발광 특성 및 안정성이 우수하며, 이러한 청색 전계발광 고분자를 이용하여 형성된 유기막 특히, 발광층을 채용하면 휘도 및 효율 특성이 향상된 유기 전계발광 소자를 제작할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되며, 중량평균분자량(Mw)이 1만 내지 20만인 청색 전계발광 고분자:

[화학식 1]



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6~26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4~20의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 -N(R')(R'')(R'과 R''은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)가 하나 이상 치환가능하고;

X는 O, CH₂ 또는 S이며;

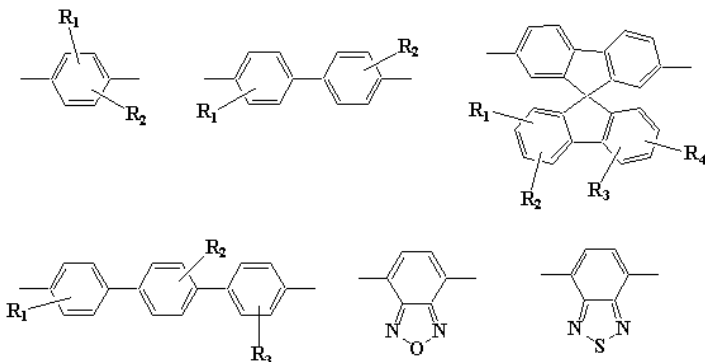
R은 H, 또는 탄소수 1~12의 선형 알킬기, 탄소수 1~12의 가지형 알킬기 또는 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 탄소수 3~12의 고리형 알킬기, 또는 탄소수 6~14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 -N(R')(R'')(R'과 R''은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)가 하나 이상 치환가능하고;

n은 0.01~0.99의 실수이다.

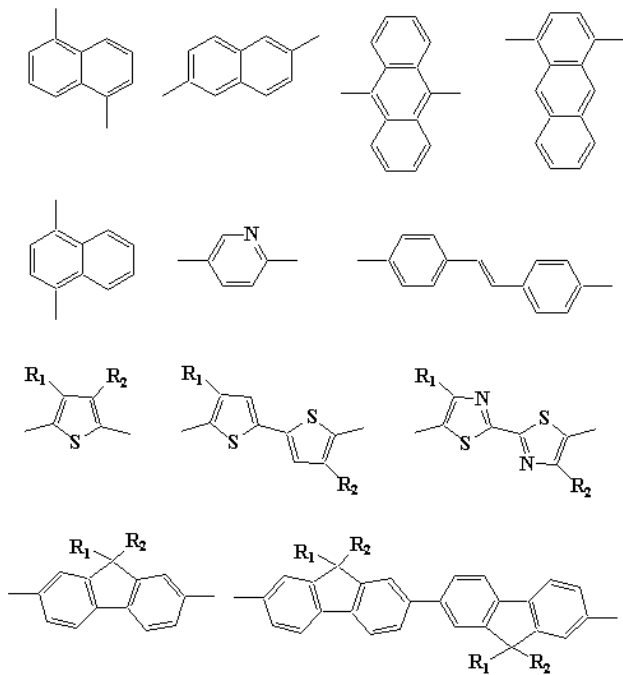
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar 단위가 하기 화학식 2 및 3로 표시되는 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 $-N(R')(R'')(R')$ 과 R'' 은 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1~12의 알킬기임)이다.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar 단위가 알킬플루오렌인 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자.

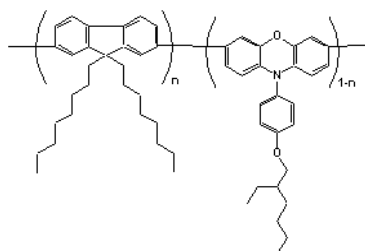
청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 고분자의 분자량 분포(MWD)가 1.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자.

청구항 5.

제1항에 있어서, 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자.

[화학식 4]

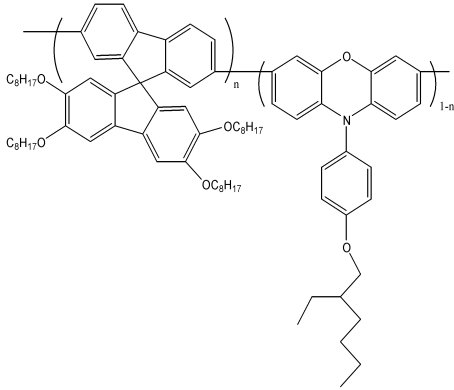


상기식중, n 은 0.01~0.99의 실수이다.

청구항 6.

제1항에 있어서, 화학식 5로 표시되는 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자.

[화학식 5]



상기식중, n은 0.01~0.99의 실수이다.

청구항 7.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서,

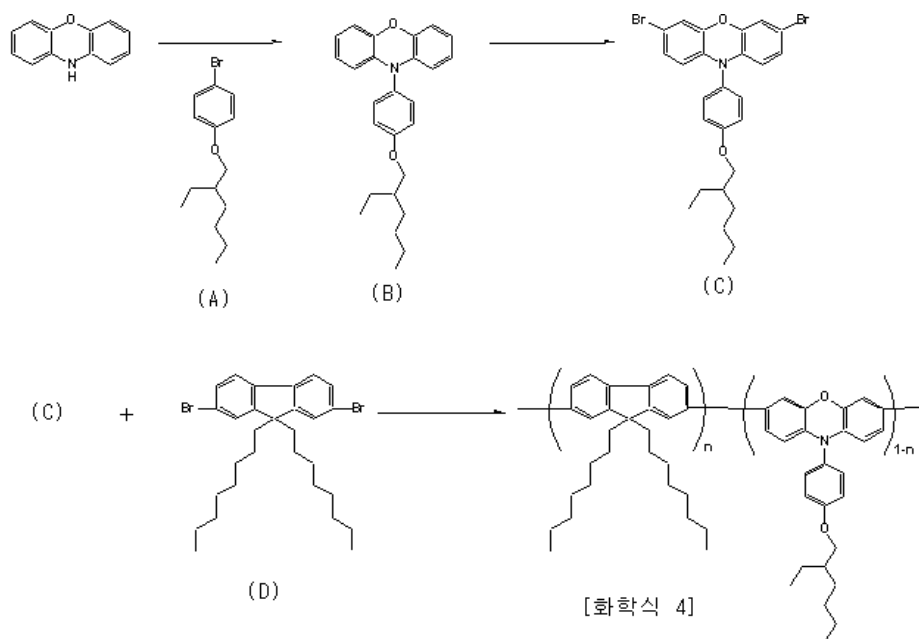
상기 유기막이 제1항 내지 제6항중 어느 한 항의 청색 전계발광 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자

청구항 8.

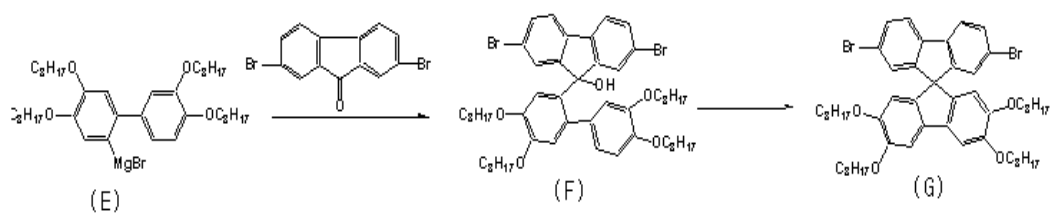
제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

도면

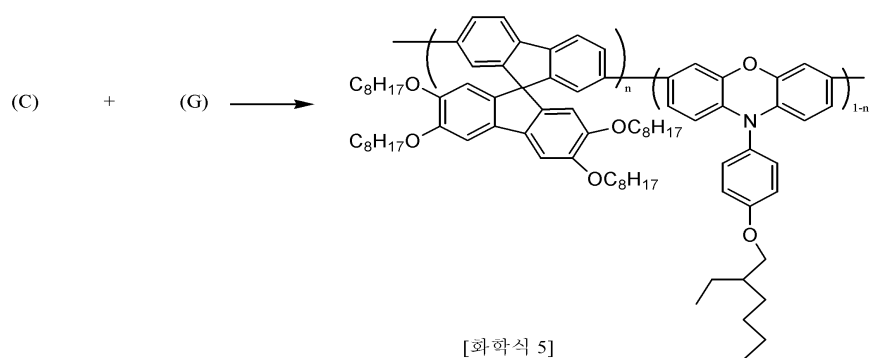
도면1a



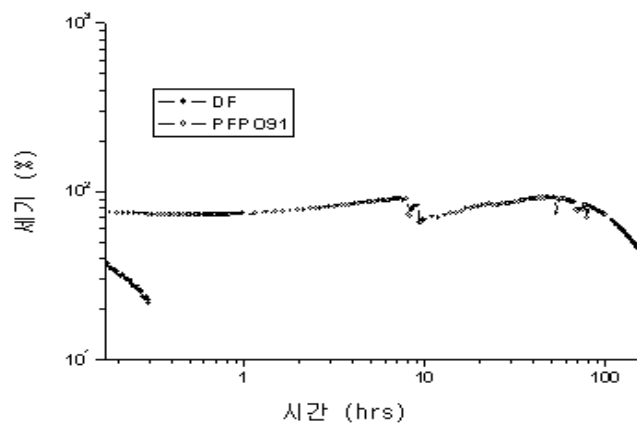
도면1b



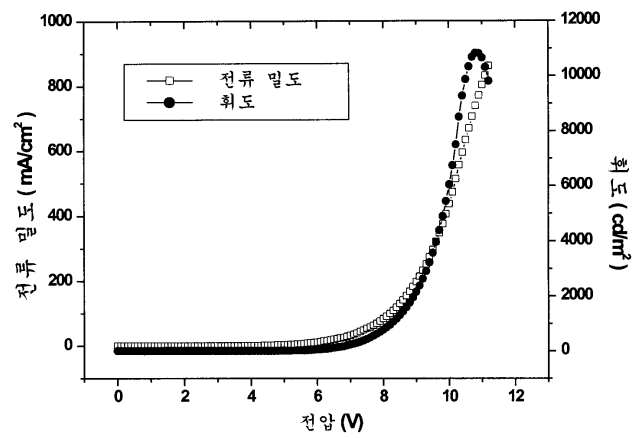
도면1c



도면4



도면5



专利名称(译)	蓝色电致发光聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100552683B1	公开(公告)日	2006-02-20
申请号	KR1020030037135	申请日	2003-06-10
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	SON JHUNMO 손준모 PARK SANGHOON 박상훈 LEE JEONGYEOL 이정열 BAEK WOONJUNG 백운중 SATO HISAYA 사토히사야		
发明人	손준모 박상훈 이정열 백운중 사토히사야		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	B65G15/60 B65G39/02 B65G2207/28 B65G2812/02168 F16C13/006 F16C2208/10 F16C2326/58		
代理人(译)	李，杨HAE		
优先权	1020020034925 2002-06-21 KR		
其他公开文献	KR1020030097658A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种蓝色电致发光聚合物和使用该聚合物的有机电致发光器件，以提高发光效率，亮度，寿命和稳定性。组成：蓝色电致发光化合物由式1表示，其中Ar是C6-C26的芳族基团或C4-C20的杂芳族基团，并可被C1-C12的烷基，C1-的烷氧基取代C12或-N(R') (R') (其中R'和R'独立地为H或C1-C12的烷基)；X为O，CH₂或S；R为H，C1-C12的直链或支链烷基，C1-C12的烷氧基，C3-C12的环烷基或C6-C14的芳族基，并且该芳族基可以被一个或多个取代。C1-C12的烷基，烷氧基或-N(R') (R') (其中R'和R'独立地为H或C1-C12的烷基)；n为0.01-0.99。

