(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0078200
(43) 공개일자 2007년07월31일

(21) 출원번호 10-2006-0008238
(22) 출원일자 2006년01월26일
심사청구일자 없음

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 손준모
경기 용인시 구성읍 보정리 성호 샤인일즈 112-802
김유진
경기도 수원시 영통구 망포동 망포마을 벽산e빌리지 104동 1105호
박상훈
경기 성남시 분당구 이매동 아름마을두산아파트 422-1502
박종진
경기 구리시 인창동 삼보아파트 309-703
권오현
서울 송파구 잠실6동 장미아파트 22-703
손영목
경기 화성시 태안읍 진안리 주공그린빌 1104-902

(74) 대리인 리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

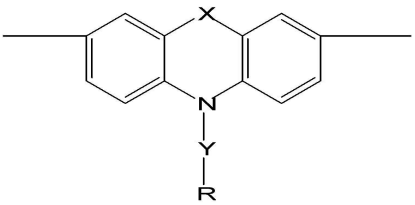
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 전계발광 고분자 및 상기 고분자가 포함된 유기막을 갖는 유기 전계발광 소자를 제공한다. 본 발명의 발광 소자는 고휘도 및 고효율을 발현하며 개선된 색순도를 가진다:

[화학식 1]

—Ar—

[화학식 2]



상기 식에서, Ar, X, Y, 및 R은 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위에 기재된 내용과 동일하다.

대표도

도 1a

특허청구의 범위

청구항 1.

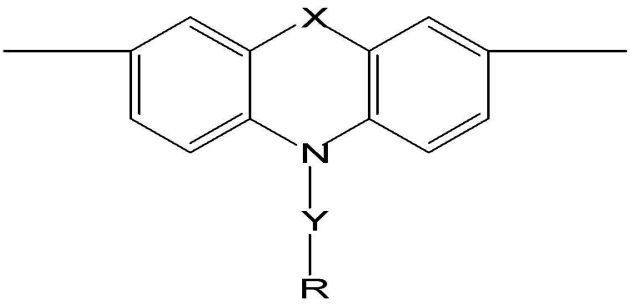
하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 1 내지 99 몰% 및;

하기 화학식 2로 표시되는 반복단위 99 내지 1 몰%를 포함하며,

중합도가 10 내지 2,000인 전계발광 고분자:

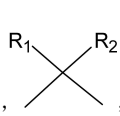
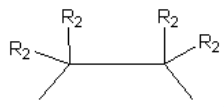
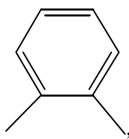
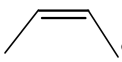
[화학식 1]

[화학식 2]



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6 내지 26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4 내지 20의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기 또는 -N(R')(R")(R'과 R"은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기임)가 하나 이상 치환 가능하고;

X는 O, S,  ,  ,  , 또는  이고, 상기 R_1 및 R_2는 H, 탄소수 1 내지 12의 선형 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 가지형 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기이고;

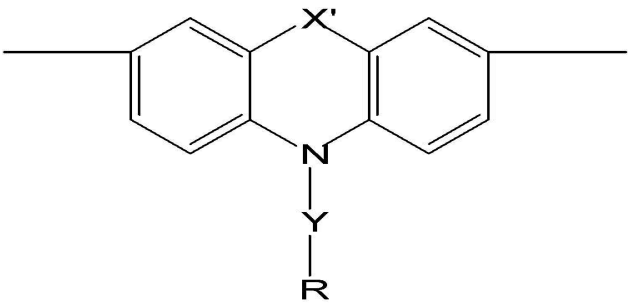
Y는 페닐렌, 나프탈렌, 또는 안트라센이며(단, X가 O, S, 또는 CH_2인 경우에는 페닐렌 제외);

R은 H, 탄소수 1 내지 12의 선형 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 가지형 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 고리형 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기 또는 -N(R')(R")(R'과 R"은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기임)가 하나 이상 치환 가능하다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 1 내지 99 몰%를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 고분자:

[화학식 3]



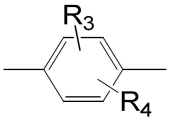
X'는 O 또는 S이고;

Y 및 R은 상기 정의한 바와 같다.

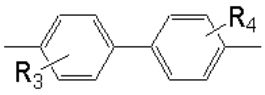
청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar 단위가 하기 화학식 1a 내지 1aa로 표시되는 구조식 중 선택되는 것을 특징으로 하는 전계발광 고분자:

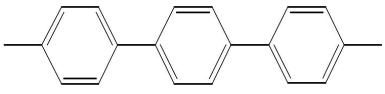
[화학식 1a]



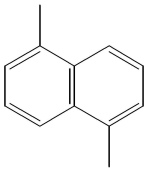
[화학식 1b]



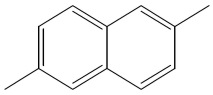
[화학식 1c]



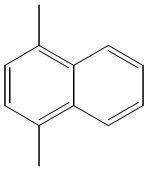
[화학식 1d]



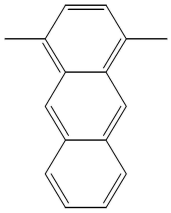
[화학식 1e]



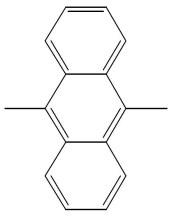
[화학식 1f]



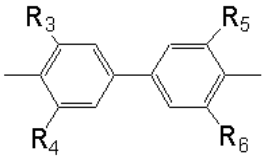
[화학식 1g]



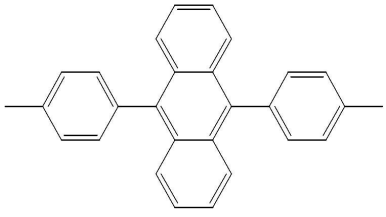
[화학식 1h]



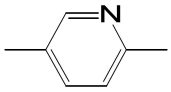
[화학식 1i]



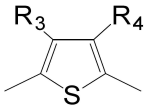
[화학식 1j]



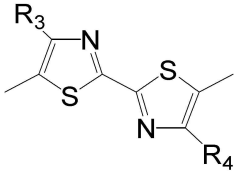
[화학식 1k]



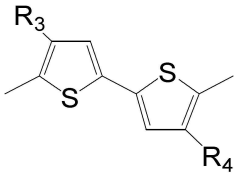
[화학식 1l]



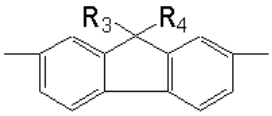
[화학식 1m]



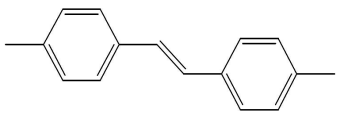
[화학식 1n]



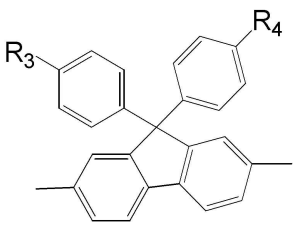
[화학식 1o]



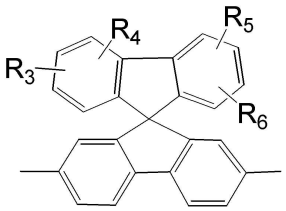
[화학식 1p]



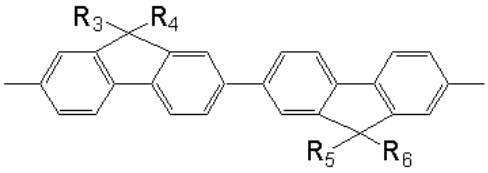
[화학식 1q]



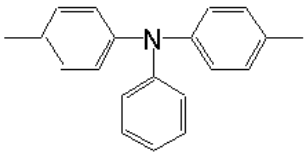
[화학식 1r]



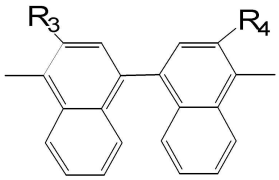
[화학식 1s]



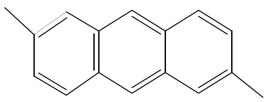
[화학식 1t]



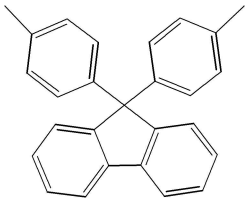
[화학식 1u]



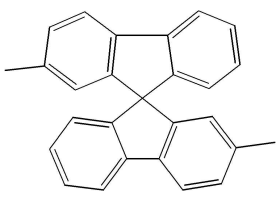
[화학식 1v]



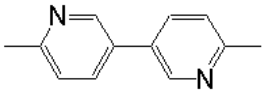
[화학식 1w]



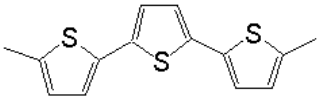
[화학식 1x]



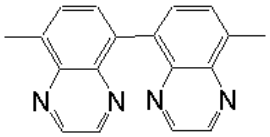
[화학식 1y]



[화학식 1z]



[화학식 1aa]



상기 식에서,

R_3, R_4, R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 -N(R')(R")(R'과 R"은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기임)이다.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar 단위가 화학식 1o, 1q 또는 1r 인 것을 특징으로 하는 전계발광 고분자.

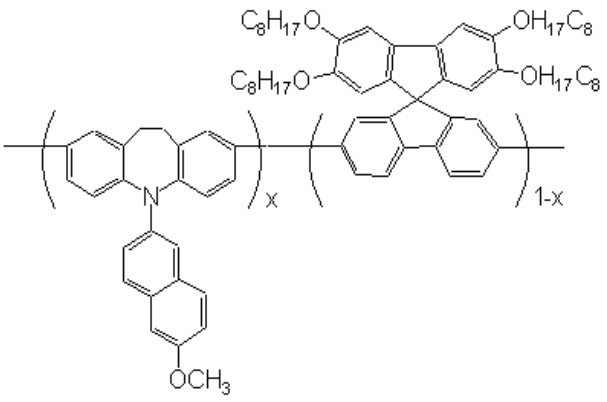
청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 고분자의 중량평균분자량(Mw)이 10,000 내지 2,000,000이고, 분자량 분포(MWD)가 1.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 전계발광 고분자.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 전계발광 고분자가 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 전계발광 고분자.

[화학식 4]

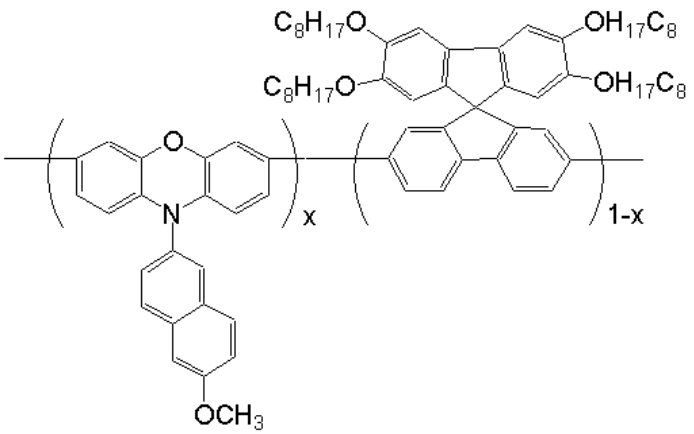


상기 식중, x는 0.01~0.99의 실수이다.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 전계발광 고분자가 하기 화학식 5로 표시되는 것을 특징으로 하는 전계발광 고분자.

[화학식 5]

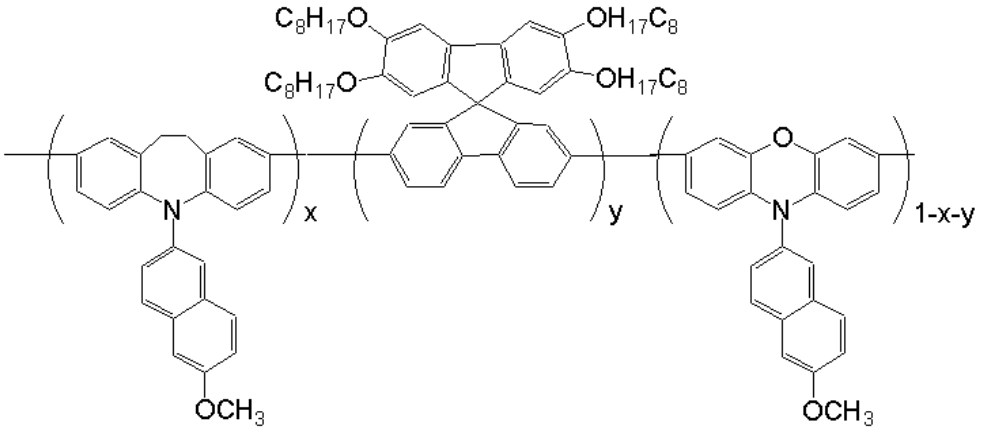


상기 식중, x는 0.01~0.99의 실수이다.

청구항 8.

제2항에 있어서, 상기 전계발광 고분자가 하기 화학식 6으로 표시되는 것을 특징으로 하는 전계발광 고분자.

[화학식 6]



상기 식중, x 및 y는 0.01~0.99의 실수이다.

청구항 9.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 전계발광 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리아릴렌 고분자의 주쇄에 폴리사이클릭아민 단위를 포함하는 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 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 발명의 목적은 상술한 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 용이한 전하 이동성과 청색발광 특성을 동시에 가진 폴리사이클릭아민 단위체를 폴리아릴렌 주쇄에 도입함으로써 발광 특성 및 안정성이 개선된 전계발광 고분자를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 전계발광 고분자를 포함하는 유기막을 갖는 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

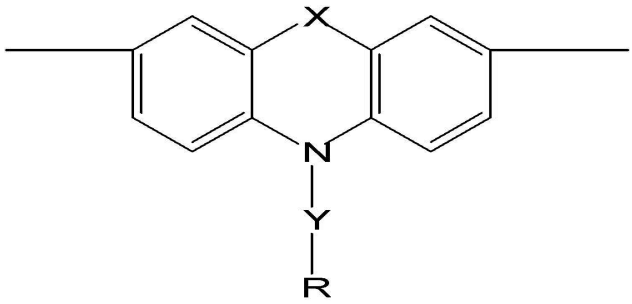
상기 첫 번째 목적을 이루기 위하여, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 1 내지 99 몰% 및;

하기 화학식 2로 표시되는 반복단위 99 내지 1 몰%를 포함하며,

중합도가 10 내지 2,000인 전계발광 고분자를 제공한다:

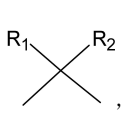
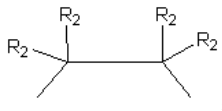
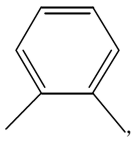
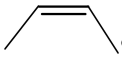
[화학식 1]

[화학식 2]



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6 내지 26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4 내지 20의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기 또는 -N(R')(R")(R'과 R"은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기임)가 하나 이상 치환 가능하고;

X는 O, S,  ,  ,  , 또는  이고, 상기 R_1 및 R_2는 H, 탄소수 1 내지 12의 선형 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 가지형 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기이고;

Y는 페닐렌, 나프탈렌, 또는 안트라센이며(단, X가 O, S, 또는 CH_2인 경우에는 페닐렌 제외);

R은 H, 탄소수 1 내지 12의 선형 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 가지형 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 고리형 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기 또는 -N(R')(R")(R'과 R"은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기임)가 하나 이상 치환 가능하다.

본 발명의 두 번째 목적을 이루기 위하여, 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상기 전계발광 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자를 제공한다.

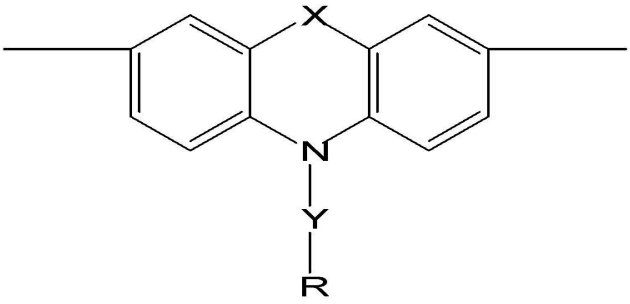
이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명에서는 폴리사이클릭아민 단위가 특정한 폴리아릴렌(polyarylene) 주쇄에 도입된 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 1 내지 99 몰% 및; 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위 99 내지 1 몰%를 포함하며, 중합도가 10 내지 2,000인 전계발광 고분자를 제공한다:

[화학식 1]

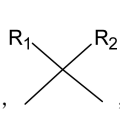
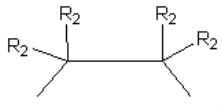
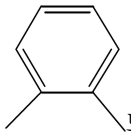
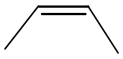
—Ar—

[화학식 2]



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6 내지 26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4 내지 20의 헤테로 방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기 또는 -N(R')(R")(R'과 R"은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기임)가 하나 이상 치환 가능하고;

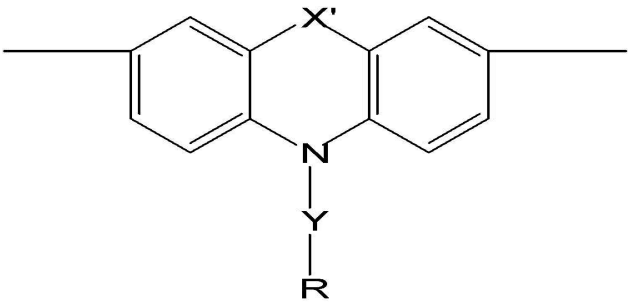
X는 O, S,  ,  ,  또는 ,  이고, 상기 R_1 및 R_2는 H, 탄소수 1 내지 12의 선형 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 가지형 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기이고;

Y는 페닐렌, 나프탈렌, 또는 안트라센이며(단, X가 O, S, 또는 CH_2인 경우에는 페닐렌 제외);

R은 H, 탄소수 1 내지 12의 선형 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 가지형 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 고리형 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기 또는 -N(R')(R")(R'과 R"은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기임)가 하나 이상 치환 가능하다.

또한, 본 발명의 바람직한 구현예에서는 상기 전계발광 고분자가 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복 단위이외에 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 1 내지 99 몰%를 더 포함할 수 있다:

[화학식 3]



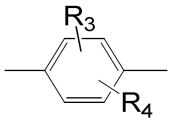
X'는 O 또는 S이고;

Y 및 R은 상기 정의한 바와 같다.

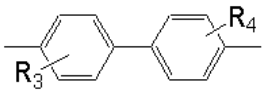
본 발명에서 아릴렌 단량체와의 공중합에 의해 폴리아릴렌 주쇄에 도입되는 폴리사이클릭아민계 단량체는 전하의 이동성이 크고 청색발광이 동시에 가능하여, 이를 함으로써 최종 고분자의 청색 전계발광 특성을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 전계발광 고분자의 주쇄를 구성하는 아릴렌(Ar) 단위는 하기 화학식 1a 내지 1aa로 표시되는 구조식 중 하나인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 화학식 1o, 1q 또는 1r로 표시되는 구조식이다.

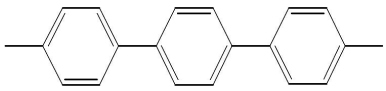
[화학식 1a]



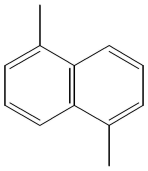
[화학식 1b]



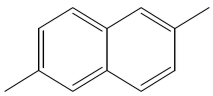
[화학식 1c]



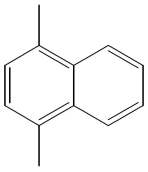
[화학식 1d]



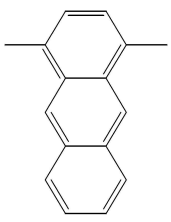
[화학식 1e]



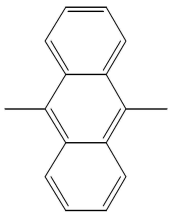
[화학식 1f]



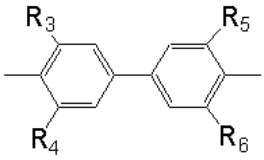
[화학식 1g]



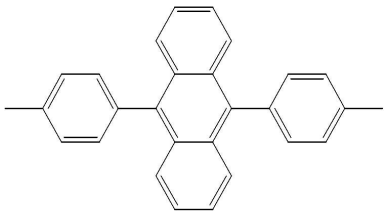
[화학식 1h]



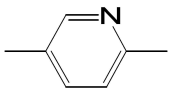
[화학식 1i]



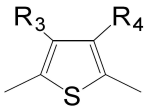
[화학식 1j]



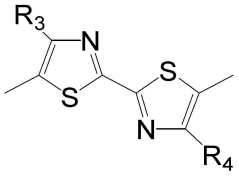
[화학식 1k]



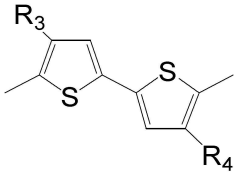
[화학식 1l]



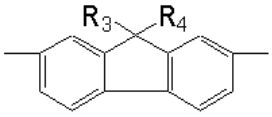
[화학식 1m]



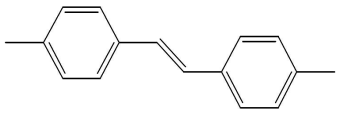
[화학식 1n]



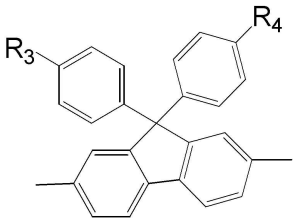
[화학식 1o]



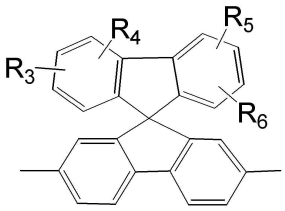
[화학식 1p]



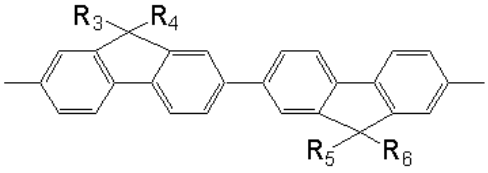
[화학식 1q]



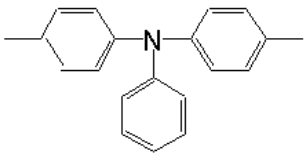
[화학식 1r]



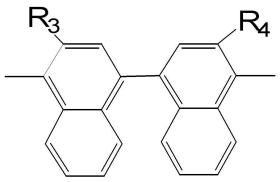
[화학식 1s]



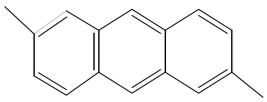
[화학식 1t]



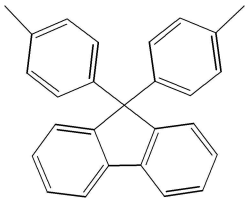
[화학식 1u]



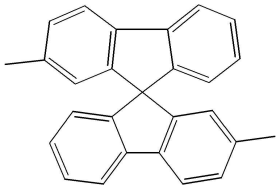
[화학식 1v]



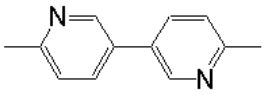
[화학식 1w]



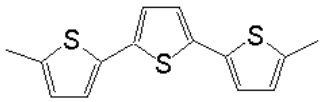
[화학식 1x]



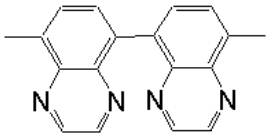
[화학식 1y]



[화학식 1z]



[화학식 1aa]



상기 식에서,

R_3, R_4, R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 -N(R')(R")(R'과 R"은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기임)이다.

본 발명의 고분자 주쇄를 구성하는 아릴렌 단위가 플루오렌 구조를 갖는 것이 특히 바람직한데, 이는 플루오렌이 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 전계발광 고분자중 아릴렌(Ar) 단위로 2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌이 도입된 고분자의 합성 스킴이 도 2a 내지 2c에 각각 개략적으로 도시되어 있다.

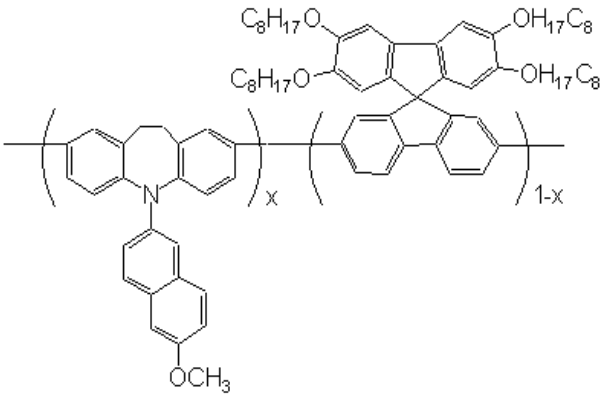
본 발명의 전계발광 고분자의 중량평균 분자량(Mw)은 약 10,000 내지 2,000,000인 것이 바람직하다. 본 발명의 고분자의 중량평균 분자량의 하한을 10,000으로 한정하는 이유는 전계발광 소자 제작시 고분자의 분자량이 박막형성 특성 및 소자

의 수명에 중요한 요인으로 작용하는데, 특히 분자량이 지나치게 작을 경우에는 소자 제작 및 구동시에 결정화 등의 원인이 되기 때문이다. 반면, 최고 분자량을 2,000,000으로 한정하는 이유는 통상 Pd(O) 또는 Ni(O)-매개 아릴 커플링 반응에 의해 생산되는 고분자의 분자량이 2,000,000을 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.

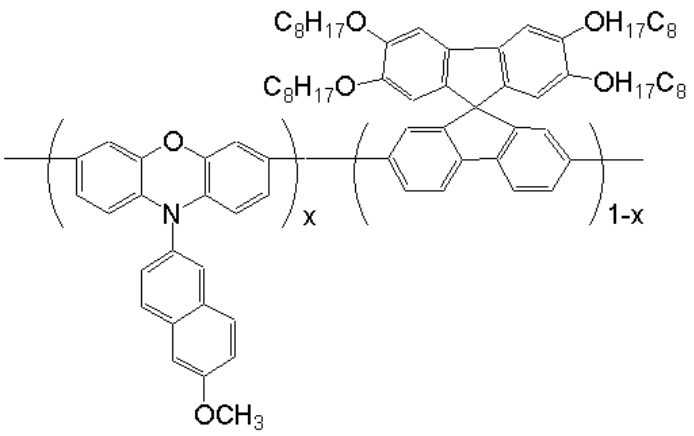
본 발명에 따른 전계발광 고분자는 특히, 화학식 4 내지 6으로 표시되는 고분자인 것이 바람직하다.

[화학식 4]



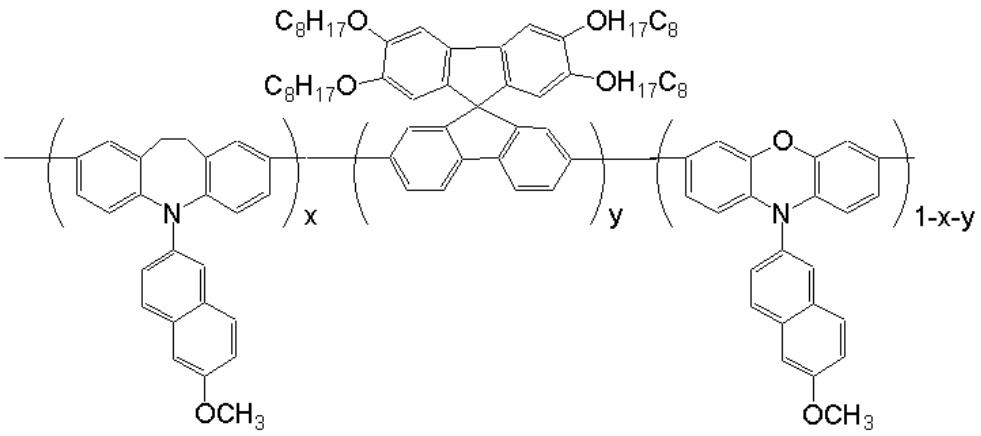
상기 식중, x는 0.01~0.99의 실수이고, 바람직하게는 0.01 내지 0.20이다.

[화학식 5]



상기 식중, x는 0.01~0.99의 실수이고, 바람직하게는 0.01 내지 0.20이다.

[화학식 6]



상기 식중, x 및 y는 각각 0.01~0.99의 실수이고, 바람직하게는 0.01 내지 0.20이다.

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 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기(-N(R')(R"), R'과 R"은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 20의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 6 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

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 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

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 탄소수 1 내지 30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 라디칼 -O-알킬을 말하고, 이때 알킬은 위에서 정의된 바와 같다. 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

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 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

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 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

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 탄소수 1 내지 30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴옥시기는 라디칼 -O-헤테로아릴을 말하며, 이때 헤테로아릴은 위에서 정의된 바와 같다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴옥시기의 구체적인 예로서, 벤질옥시, 페닐에틸옥시기 등이 있고, 헤테로아릴옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 탄소수 1 내지 30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 사이클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 탄소수 1 내지 30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용하는 아미노기는 -N(R')(R'')을 의미하며, R'과 R''은 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다.

이하, 상술한 화학식 1 및 화학식 2의 반복단위를 포함하는 고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자와, 이의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

도 1a 내지 도 1f는 본 발명의 바람직한 구현예들에 따른 유기 전계 발광 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 1a를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 발광 고분자를 포함한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.

도 1b를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 발광 고분자를 포함한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에 홀억제층(HBL)(13)이 적층되고 있고, 그 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.

도 1c의 유기 전계 발광 소자는 제1전극(10)과 발광층(12) 사이에 홀 주입층(HIL)(또는 "버퍼층"이라고 명명하기도 함)(11)이 형성된다.

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.

도 1e의 유기 전계 발광 소자는 상기 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.

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.

상술한 도 1a 내지 1f의 적층 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자는 통상적인 제작방법에 의하여 형성가능하며 그 제작방법이 특별하게 한정되는 것은 아니다.

이하, 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 제작방법을 살펴보면 다음과 같다.

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.

상기 제1전극(10)의 형성 재료는 특별하게 제한되지는 않는다. 만약 제1전극이 애노드(anode)인 경우에는 애노드는 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.

상기 제1전극(10)이 형성된 기판을 세정한 다음, UV/오존 처리를 실시한다. 이 때 세정방법으로는 이소프로판올(IPA), 아세톤 등의 유기용매를 이용한다.

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 스핀코팅한 다음, 이를 건조하여 홀 주입층(11)을 형성한다. 여기에서 홀 주입층(11)의 두께는 300-2000Å이고, 보다 바람직하게는 500-1100Å이다. 만약 홀 주입층(11)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 홀 주입 특성이 불량하므로 바람직하지 못하다. 상기 건조 온도는 100 내지 250도인 것이 바람직하다.

상기 홀 주입층(11) 상부에 발광층 형성용 조성물을 스핀코팅법 등을 이용하여 코팅 및 건조하여 발광층(12)를 형성한다. 여기에서 상기 발광층 형성용 조성물은 화학식 1 및 화학식2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 0.5 내지 20중량%와 용매 99.5 내지 80중량%로 이루어진다.

상기 용매는 발광 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 톨루엔, 클로로벤젠, 자일렌 등을 사용한다.

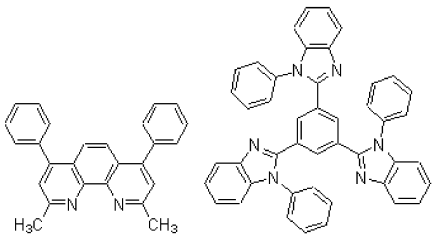
경우에 따라서는 상기 발광층 형성용 조성물에 도펀트 (dopant)를 더 부가하기도 한다. 이 때 도펀트의 함량은 발광층 형성 재료에 따라 가변적이지만, 일반적으로 발광층 형성 재료(호스트와 도펀트의 총중량) 100 중량부를 기준으로 하여 30 내지 80 중량부인 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 상기 범위를 벗어나면 EL 소자의 발광 특성이 저하되어 바람직하지 못하다. 상기 도펀트의 구체적인 예로는 아릴아민, 페릴계 화합물, 피롤계 화합물, 히드라존계 화합물, 카바졸계 화합물, 스틸벤계 화합물, 스타버스트계 화합물, 옥사디아졸계 화합물 등을 들 수 있다.

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.

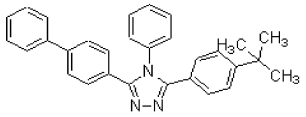
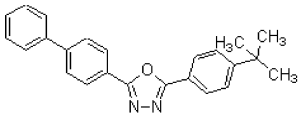
상기 홀 주입층(11)과 발광층(12) 사이에는 홀 수송층(16)을 선택적으로 형성할 수 있다. 여기에서 홀 수송층 형성 재료는 홀 수송성을 만족하는 재료라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 폴리트리페닐아민 등을 사용할 수 있다. 그리고 홀 수송층의 두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다.

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.

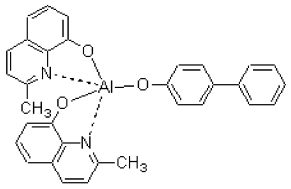
상기 홀억제층(13)의 형성재료로는 LiF, BaF_2 또는 MgF_2, 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사, BCP), 이미다졸계 화합물, 트리아졸(triazoles)계 화합물, 옥사디아졸(oxadiazoles)계 화합물(예: PBD), 알루미늄 착물(aluminum complex)(UDC사) 하기 구조식의 BAlq, 등을 사용한다.



페난트롤린 함유 유기 화합물 이미다졸 함유 유기 화합물

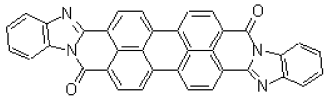



트리아졸 함유 유기 화합물 옥사디아졸 함유 화합물

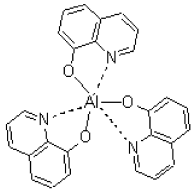
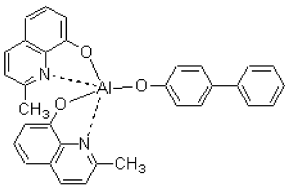


BAlq

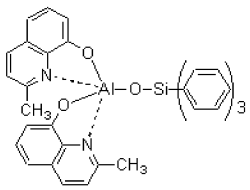
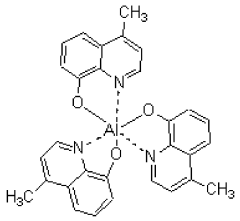
상기 전자수송층(15)의 형성 재료로는 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아다아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 알루미늄 착물(예: Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BAlq, SAlq, Almq3, 갈륨 착물(예: Gaq'2OPiv, Gaq'2OAc, 2(Gaq'2))을 사용한다.



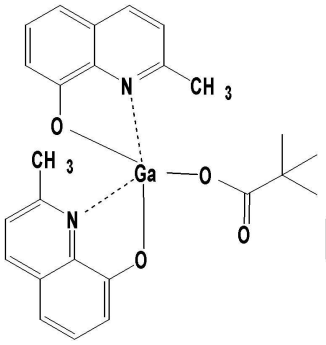
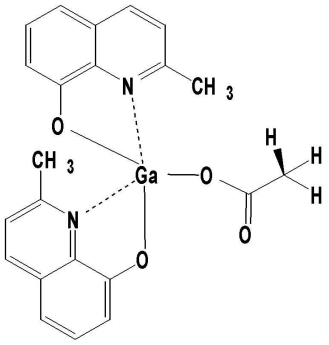
페릴렌계 화합물

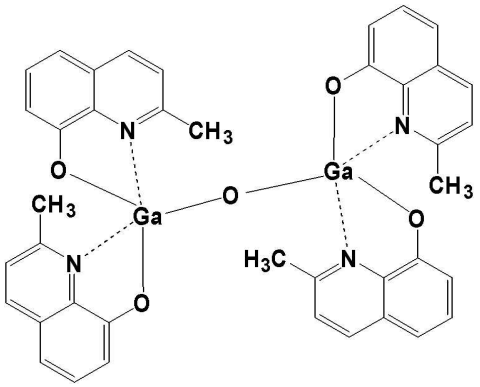
Alq3 BAlq

SAlq Almq3

Gaq'2OPiv Gaq'2Oac



2(Gaq'2)

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.

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

상기 제2전극(14)의 형성재료는 특별하게 제한되지는 않고, 일 함수가 작은 금속 즉, Li, Ca, Ca/Al, LiF/Ca, BaF_2/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Mg 합금을 이용하여 이를 증착하여 형성한다. 상기 제2전극(14)의 두께는 50 내지 3000 Å인 것이 바람직하다.

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.

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.

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.

<u>제조예 1: 이미노디벤질 단량체(도 2a의 화합물 (C))의 합성</u>

1) 화합물 (B)의 제조

2-브로모-6-메톡시나프탈렌 (화합물 A) 7.5g (32 mmol), 이미노디벤질 4.8g (25 mmol), 소디움 tert-부톡사이드 3.7g (38 mmol), $Pd(dba)_2$ [(Tris(dibenzylidine acetone) dipalladium(0))] 0.3g (0.33 mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.11g (0.55 mmol)을 톨루엔 125 mL에 용해시킨 후, 80도에서 12시간 동안 반응시켰다.

상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 200ml를 첨가하여 급냉(quenching)시킨 다음, 자일렌:물=1:1(부피비)로 추출했다. 모아진 유기층을 $MgSO_4$로 건조시킨 후 농축하여, 톨루엔:헥산=1:2(부피비)을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 7.6g(수율:87%)의 화합물 (B)를 수득하였다. 화합물 (B)의 구조는 ^{1}H-NMR을 통하여 확인하였다.

2) 화합물 (C)의 제조

화합물 (B) 3.51g(10 mmol)을 $CHCl_3$ 150mL에 용해시킨 후, 0도로 유지하면서 화합물 (B)에 대해서 브롬 2.1 당량을 천천히 첨가하였다. TLC 확인에 의해서 출발물질이 없어지면 상기 혼합물에 브롬 첨가를 중지하고 반응 혼합물을 10분간 교반 후 반응을 정지시켰다.

상기 반응 혼합물에 소량의 아세톤을 첨가하여 브롬을 급냉시킨 후에 물:$CHCl_3$=2:1(부피비)을 사용하여 추출을 실시하였다. 모아진 유기층을 $MgSO_4$로 건조시킨 후 농축시켜, MeOH에서 재침전 시킴으로써 4.7g(수율:90 %)의 화합물 (C)를 얻었다. 화합물 (C)의 구조는 ^{1}H-NMR을 통하여 확인하였다.

^{1}H-NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ7.44(d, 2H), δ7.04(dd, 2H), δ7.00(d, 2H), δ6.85(s, 2H), δ6.76(s, 2H), δ6.30(m, 2H), δ3.85(m, 3H), δ2.88(m, 4H),

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

1) 화합물 (E)의 제조

2,7-디브로모-9-플루오레논 3.36g(10mmol)을 에테르 50ml에 녹인 용액에, 에테르 50ml에 녹인 화합물 (D) 8.45g (11mmol)을 첨가한 후, 하룻밤 환류 교반시켰다. 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 (E)를 수득하였다.(수율 83%)

2) 화합물 (F)의 제조

위에서 얻어진 화합물 (E) 5.0g (5mmol)을 CH_3COOH 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 (F) 1.42g(1.44mmol)을 수득하였다.(수율 29%) 화합물 (F)의 구조는 ^{1}H-NMR을 통하여 확인하였다.

^{1}H-NMR (300MHz, $CDCl_3$): 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(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌(spirofluorene)-co-이미노디벤질)(90:10 몰비) [NTSID9]의 합성(도 2a 참조)

슈렝크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, $Ni(COD)_2$ 330 mg (1.2mmol)와 바이피리달(bipyridal) 187 mg(1.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 반응 혼합물에 무수 DMF 5ml와 COD 0.13 ml(1.2mmol) 및 무수 톨루엔 5ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 80도 에서 30분간 교반시킨 후, 상기 제조예 1로부터 수득한 화합물 (C) 20 mg(0.04 mmol)과 상기 제조예 2에 따라 얻은 화합물 (F) 즉, 2,7-디브로모 2',3',6',7'-디옥틸옥시 스피로플루오렌 0.355g (0.36 mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하여 교반하였다. 20분 후, 브로모펜타플루오로벤젠 0.1 ml를 첨가하고 80도에서 하루 정도 교반시켰다.

상기 반응이 완결된 후, 상기 반응 혼합물의 온도를 60도로 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-이미노디벤질){poly(2',3',6',7'-tetraoctyloxy spirofluorene-co-iminobenzyl)(90:10 몰비)을 250mg(수율:60 %) 수득하였다. 상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 89,000이고, 분자량분포(MWD)는 1.57이었다.

제조예 3: 페녹사진 단량체(도 2b의 화합물 (H))의 합성

1) 화합물 (G)의 제조

2-브로모-6-메톡시나프탈렌 7.5g (32 mmol), 페녹사진(phenoxazine) 4.6g (25 mmol), 소디움 tert-부톡사이드 3.7g (38 mmol), $Pd(dba)_2$ [(Tris(dibenzylidine acetone) dipalladium(0))] 0.3g (0.33 mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.11g (0.55 mmol)을 톨루엔 125mL에 용해시킨 후, 80도에서 12시간 동안 반응시켰다.

상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 200ml를 첨가하여 급냉(quenching)시킨 다음, 자일렌:물=1:1(부피비)로 추출했다. 모아진 유기층을 $MgSO_4$로 건조시킨 후 농축하여, 톨루엔:헥산=1:2(부피비)을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 6.8g(수율:80%)의 화합물 (G)를 수득하였다. 화합물 (G)의 구조는 ^{1}H-NMR을 통하여 확인하였다.

3) 화합물 (H)의 제조

화합물 (G) 3.39g(10 mmol)을 $CHCl_3$ 150mL에 용해시킨 후, 0도로 유지하면서 화합물 (G)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 급냉시킨 후에 물:$CHCl_3$=2:1(부피비)을 사용하여 추출을 실시하였다. 모아진 유기층을 $MgSO_4$로 건조시킨 후 농축시켜, MeOH에서 재침전시킴으로써 4.2 g(수율:85 %)의 화합물 (H)를 얻었다. 화합물 (H)의 구조는 ^{1}H-NMR을 통하여 확인하였다.

^{1}H-NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ7.44(d, 2H), δ6.95(dd, 2H), δ6.90(d, 2H), δ6.84(s, 2H), δ6.76(s, 2H), δ6.31(m, 2H), δ3.73(m, 3H).

실시예 2: 화학식 5의 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌(spirofluorene)-co-페녹사진)(90:10 몰비)[NTS9]의 합성(도 2b 참조)

슈렝크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, $Ni(COD)_2$ 330 mg (1.2mmol)와 바이피리달(bipyridal) 187 mg(1.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 반응 혼합물에 무수 DMF 5ml와 COD 0.13 ml(1.2mmol) 및 무수 톨루엔 5ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 80 (C 에서 30분간 교반시킨 후, 상기 제조예 1로부터 수득한 화합물 (H) 20 mg(0.04 mmol)과 상기 제조예 2에 따라 얻은 화합물 (F) 즉, 2,7-디브로모 2',3',6',7'-디옥틸옥시 스피로플루오렌 (0.355)g (0.36 mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하여 교반하였다. 20분후, 브로모펜타플루오로벤젠 0.1 ml를 첨가하고 80**도**에서 하루 정도 교반시켰다.

상기 반응이 완결된 후, 상기 반응 혼합물의 온도를 60도로 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-phenoxazinyl)(90:10 몰비)을 (300)mg(수율:750 %) 수득하였다. 상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 300,000이고, 분자량분포(MWD)는 1.74이었다.

실시예 3: 화학식 6의 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌(spirofluorene)-이미노디벤질-페녹사진)(90:5:5 몰비)[NTS29]의 합성(도 2c 참조)

슈렝크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, $Ni(COD)_2$ 330 mg (1.2mmol)와 바이피리달(bipyridal) 187 mg(1.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 반응 혼합물에 무수 DMF 5ml와 COD 0.13 ml(1.2mmol) 및 무수 톨루엔 5ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 80 (C 에서 30분간 교반시킨 후, 상기 제조예 1로부터 수득한 화합물 (C) 10

mg(0.02 mmol), 화합물 (H) 10 mg(0.02 mmol)과 상기 제조예 2에 따라 얻은 화합물 (F) 즉,a2,7-디브로모 2',3',6',7'-디옥틸옥시 스피로플루오렌 (0.355)g (0.36 mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하여 교반하였다. 20분 후, 브로모펜타플루오로벤젠 0.1 ml를 첨가하고 80**도**에서 하루 정도 교반시켰다.

상기 반응이 완결된 후, 상기 반응 혼합물의 온도를 60도로 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-이미노디벤질-페녹사진){poly(2',3',6',7'-tetraoctyloxy spirofluorene-iminodibenzyl-phenoxazine)(90:5:5 몰비)을 (230)mg(수율:57%) 수득하였다. 상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 73,000이고, 분자량분포(MWD)는 2.5이었다.

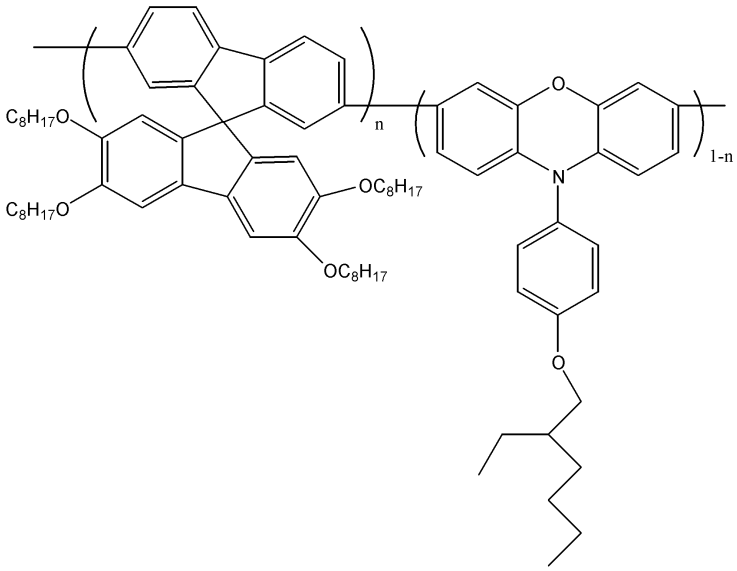
비교예 1: 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌)의 합성

슈렝크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, $Ni(COD)_2$ 330 mg (1.2mmol)와 바이피리달(bipyridal) 187 mg(1.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 반응 혼합물에 무수 DMF 5ml와 COD 0.13 ml(1.2mmol) 및 무수 톨루엔 5ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 80 도에서 30분간 교반시킨 후 상기 제조예 2에 따라 얻은 화합물 (F) 즉, 2,7-디브로모 2',3',6',7'-디옥틸옥시 스피로플루오렌 0.395g (0.40 mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하여 교반하였다. 20분 후, 브로모펜타플루오로벤젠 0.1 ml를 첨가하고 80**도**에서 하루 정도 교반시켰다.

상기 반응이 완결된 후, 상기 반응 혼합물의 온도를 60도로 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){poly(2',3',6',7'-tetraoctyloxy spirofluorene)을 (290)mg(수율:74%) 수득하였다. 상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 360,000이고, 분자량분포(MWD)는 2.3이었다.

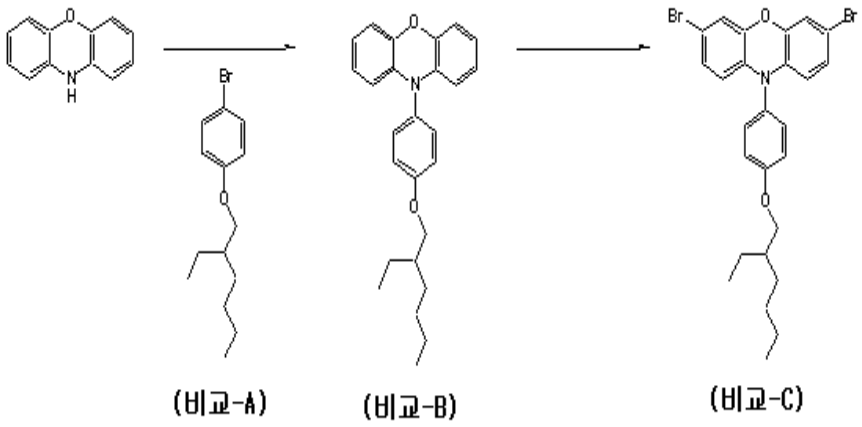
비교예 2 : 화학식 7의 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌(spirofluorene)-co-페녹사진)(90:10 몰비)의 합성

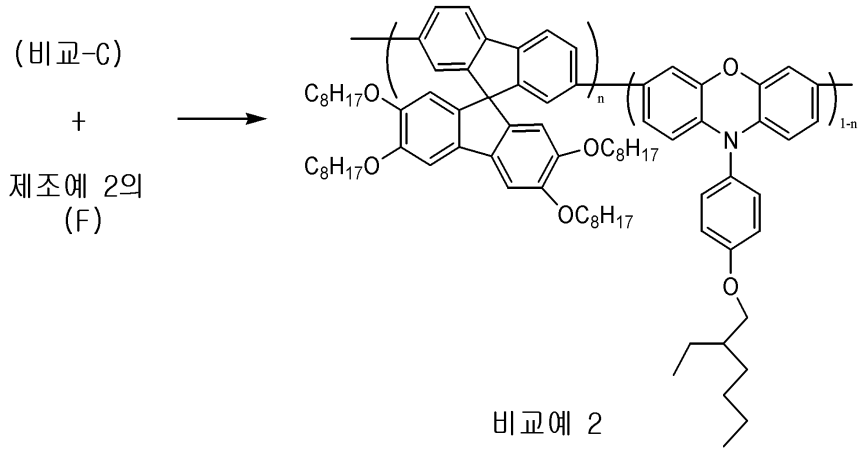
[화학식 7]



상기 식 중, n은 0.9이다.

상기 화학식 7의 발광 고분자인 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌(spirofluorene)-co-페녹사진)의 개략적인 합성 과정은 하기와 같다.





비교예 2

<u>폐녹사진 단량체(화합물 (비교-C))의 합성</u>

1) 화합물 (비교-A)의 제조

4-브로모페놀 50g(0.29 mole)을 아세톤(500mL)에 용해시킨 후. 여기에 K_2CO_3 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:$CHCl_3$=2:1 부피비 용액으로 추출하여 K_2CO_3을 제거하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조시킨 후 농축시켜, 헥산을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 감압증류하여 미반응 1-브로모옥탄을 제거하여 화합물 (비교-A) 80g(수율: 96%)을 수득하였다. 여기에서 화합물 (비교-A)의 구조는 ^{1}H-NMR을 통하여 확인하였다.

2) 화합물 (비교-B)의 제조

화합물 (비교-A) 18g (64mmol), 페녹사진 10g (54 mmol), 소디움 tert-부톡사이드 7.4g(77mmol), $Pd(dba)_2$ [(Tris (dibenzylidine acetone) dipalladium(0))] 0.61g(1.1mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.22g(1.1mmol)을 자일렌 250 mL에 용해시킨 후, 80도에서 12시간 동안 반응시켰다.

상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 200ml를 첨가하여 급냉시킨 다음, 자일렌:물=1:1(부피비)로 추출했다. 모아진 유기층을 $MgSO_4$로 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 (비교-B)을 수득하였다. 화합물 (B)의 구조는 ^{1}H-NMR을 통하여 확인하였다.

3) 화합물 (비교-C)의 제조

화합물 (비교-B) 5g(13mmol)을 $CHCl_3$ 150mL에 용해시킨 후, 0 도로 유지하면서 화합물 (비교-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:$CHCl_3$=2:1(부피비)을 사용하여 추출을 실시하였다. 모아진 유기층을 $MgSO_4$로 건조시킨 후 농축시켜, MeOH에서 재침전시킴으로써 6 g(수율: 85%)의 화합물 (비교-C)을 얻었다. 화합물 (비교-C)의 구조는 ^{1}H-NMR을 통하여 확인하였다.

^{1}H-NMR (300MHz, $CDCl_3$): 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)

화학식 7의 화합물 : [폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌(spirofluorene)-co-페녹사진)(90:10 몰비)]의 합성

슈렝크 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 도에서 30분간 교반시킨 후, 상기 수득한 화합물 (비교-C) 87mg (0.16mmol)과 상기 제조예 2에 따라 얻은 화합물 (F) 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, 80도에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80도에서 하루 정도 교반시켰다.

상기 반응이 완결된 후, 상기 반응 혼합물의 온도를 60도로 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.

실시예 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 800(의 두께로 코팅한 후, 180 도에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하였다. 이어서, 상기 실시예 1에 따라 제조된 NTSID9 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/전계발광 고분자/Ca/Al의 구조를 가지는 단층형 소자로서, 발광면적은 4 mm^2이었다.

실시예 5: 전계발광 소자의 제작

전계 발광 고분자 용액 제조시, 실시예 1에 따라 제조된 NTSID9 0.05g 대신 실시예 2의 NTS9 0.05g을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 EL 소자를 제작하였다.

실시예 6: 전계발광 소자의 제작

전계 발광 고분자 용액 제조시, 실시예 1에 따라 제조된 NTSID9 0.05g 대신 실시예 3의 NTS29 0.05g을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 EL 소자를 제작하였다.

비교예 3: 전계발광 소자의 제작

전계 발광 고분자 용액 제조시, 실시예 1에 따라 제조된 NTSID9 0.05g 대신 비교예 1의 폴리(9,9'-디옥틸-2,7-플루오렌) 0.05g을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 EL 소자를 제작하였다.

비교예 4: 전계발광 소자의 제작

전계 발광 고분자 용액 제조시, 실시예 1에 따라 제조된 NTSID9 0.05g 대신 비교예 2의 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌(spirofluorene)-co-페녹사진)(90:10 몰비)0.05g을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 EL 소자를 제작하였다.

상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 3 내지 4에 따라 제작된 EL 소자의 EL 특성을 평가하였고, EL 특성 평가시 구동전압으로는 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였다.

상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 3 내지 4에 따라 제작된 EL 소자에 대한 EL 특성 평가 결과는 하기 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

구분	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 3	비교예 4
발광 고분자	제조예 1의 NTSID9	제조예 2의 NTS9	제조예 3의 NTS29	비교예 1의 화합물	비교예 2의 화합물
최대발광파장	460	475	470	437,464	479
최대효율(cd/A)	2.0	3.8	3.1	1.8	4.8
구동전압(V)	3.4	2.8	3.0	4.0	3.2
반감수명(hr) (@100 cd/m^2)	17,000	46,000	37,400	720	31,000
색좌표 (x,y)	(0.16, 0.10)	(0.15, 0.30)	(0.15, 0.26)	(0.15, 0.20)	(0.15, 0.32)

또한, EL 특성 평가 결과, 상기 실시예 4-6 및 비교예 3-4에 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.

이미노디벤질 단위의 경우, 페녹사진 단위의 산소와 달리 이미노디벤질 단위에서 에틸렌기가 있으므로 해서, 고분자 주쇄 내에 트위스트(Twist) 구조를 주게 된다. 따라서, 보다 단파장쪽으로 쉬프트(shift) 시킬 수 있다. 또 같은 페녹사진 단위에서도 질소에 벌키한 융합된 방향족 (fused aromatic) 구조를 도입함으로써, 계면(interface) 효과를 줄일 수 있고, 필름 충진 밀도 (film packing density)의 향상으로 인해 장수명의 고분자를 획득할 수 있었다.

특히, 색순도 면에서 실시예 1, 2, 3의 고분자가 도입된 EL 소자는 비교예 2의 경우보다 y값이 현저히 작아져서 넓은 청색 영역 범위를 표현할 수 있는 장점을 가짐을 알 수 있다.

발명의 효과

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

도면의 간단한 설명

도 1a 내지 도 1f는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 나타낸 단면도들이다.

도 2a는 본 발명의 화학식 4로 표시되는 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌-co-이미노디벤질)의 합성 스킴을 도시한 개략도이고,

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

도 2c는 본 발명의 화학식 6으로 표시되는 폴리(2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌(spirofluorene)-이미노디벤질-페녹사진)의 합성스킴을 도시한 개략도이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

10... 제1전극 11... 정공 주입층

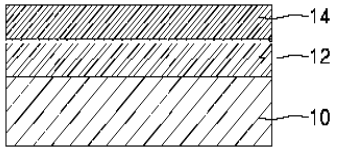
12... 발광층 13... 정공 억제층

14... 제2전극 15... 전자 수송층

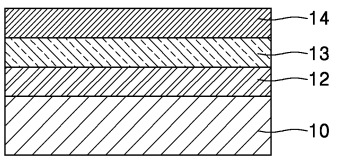
16... 정공 수송층

도면

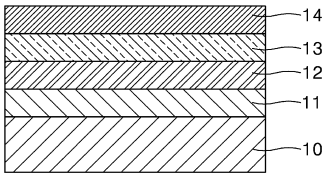
도면1a



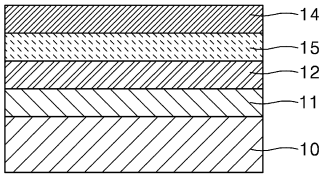
도면1b



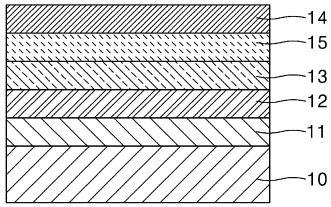
도면1c



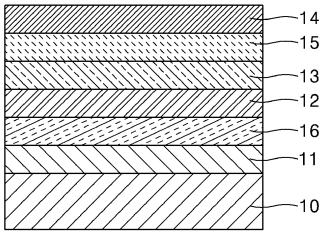
도면1d



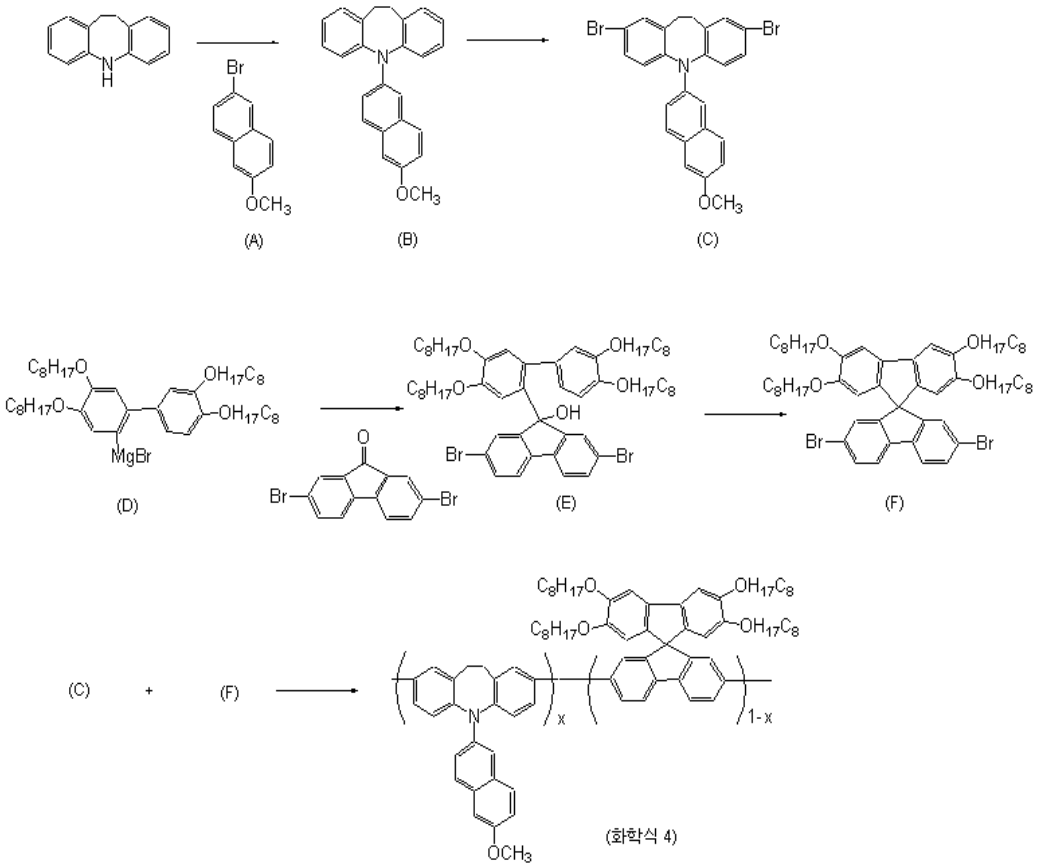
도면1e



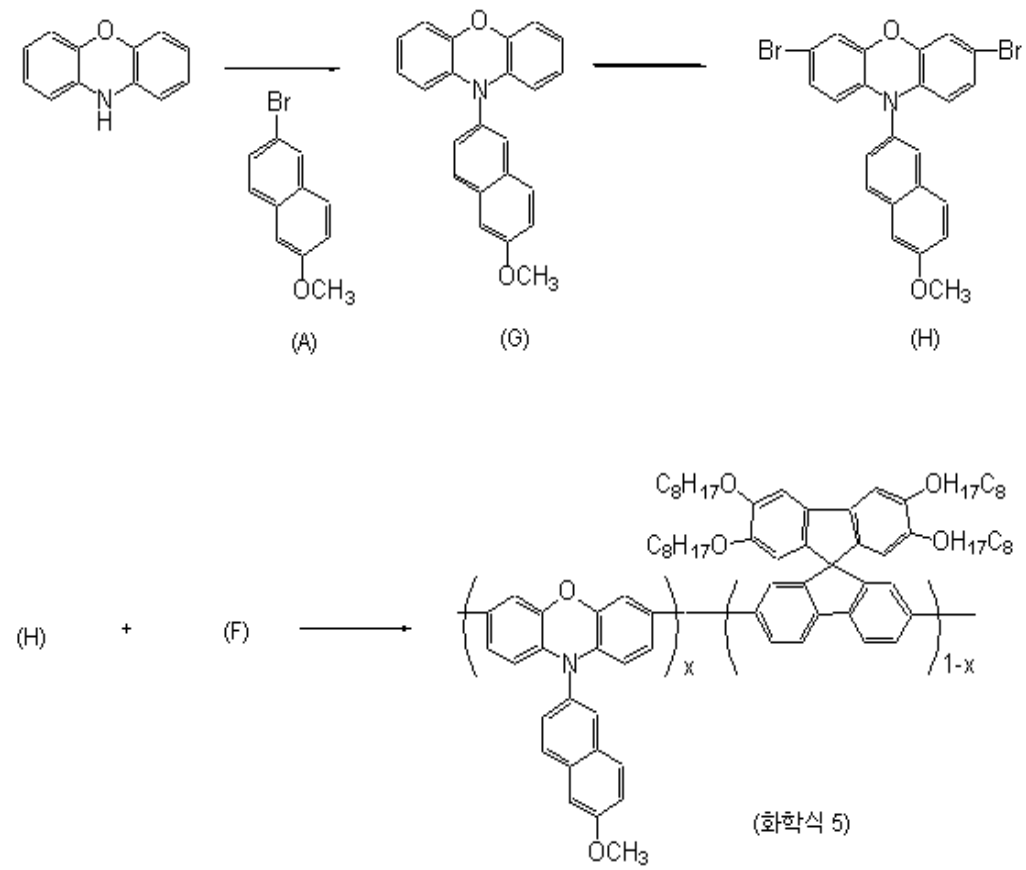
도면1f



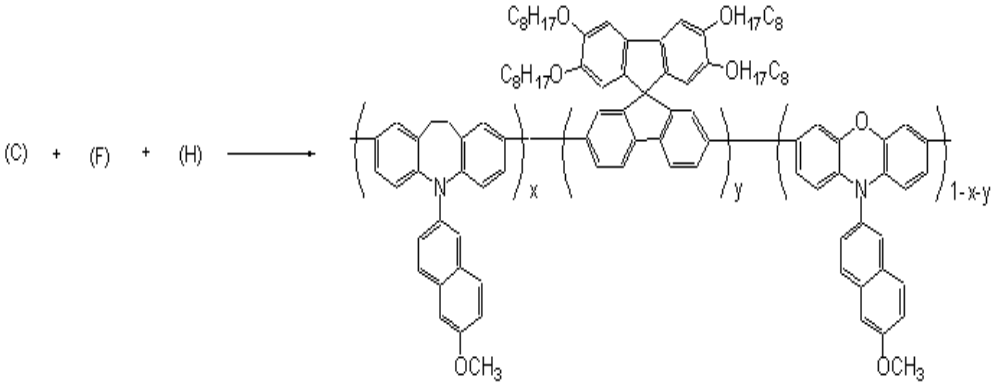
도면2a



도면2b



도면2c

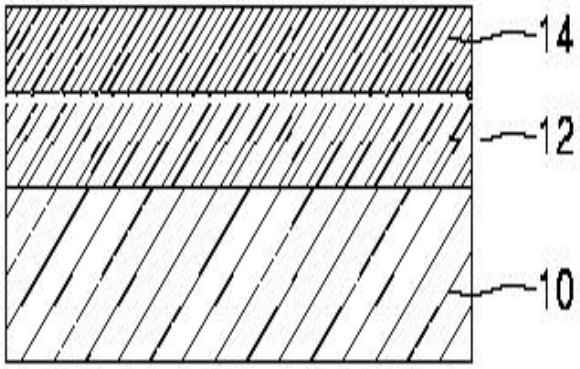


(화학식 6)

专利名称(译)	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	KR1020070078200A	公开(公告)日	2007-07-31
申请号	KR1020060008238	申请日	2006-01-26
[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 JHUN MO 손준모 KIM YU JIN 김유진 PARK SANG HOON 박상훈 PARK JONG JIN 박종진 KWON O HYUN 권오현 SON YOUNG MOK 손영목		
发明人	손준모 김유진 박상훈 박종진 권오현 손영목		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1425 C08G61/10 C09K2211/1029 C09K2211/1475 C08L65/00 C09K2211/1458 H01L51/5048 C08G61/12 H01L51/0039 C09K2211/1416 C08G61/02 C09K11/06 H05B33/14 C09K2211/188 C08G61/126 C09K2211/186 C09K2211/1483 H01L51/0043 C09K2211/1466 C09K2211/1433 C08G61/122 C08L2205/02		
其他公开文献	KR101328972B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供具有含有电致发光聚合物的有机层和含有下述化学式1所示的重复单元和下述式2所示的重复单元的膜状聚合物的有机电致发光元件。本发明的发光器件具有在表现出高亮度和高效率的同时改善的色纯度：它与[化学式1] [化学式2]中的Ar中描述的含量相同，等式， X，Y和R是本发明和专利权利要求的细节。


14
12
10