

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷ (11) 공개번호 10-2005-0097671
C09K 11/06 (43) 공개일자 2005년10월10일

(21) 출원번호 10-2004-0022879
(22) 출원일자 2004년04월02일

(71) 출원인 학교법인 서강대학교
서울 마포구 신수동 1번지의 1

(72) 발명자 오세용
서울특별시서초구잠원동신반포(한신)아파트211동702호
이창호
서울특별시영등포구대림3동현대3차아파트303동1206호
함정민
경기도안양시동안구비산1동삼성래미안아파트104동2602호
류승훈
경기도부천시원미구중2동그린타운아파트1328동903호

(74) 대리인 리엔목특허법인
이혜영

심사청구 : 있음

(54) 비공액성 발광 폴리머 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 측쇄에 페릴렌 모이어티와 트리아진 모이어티를 갖는 비공액성 청색 발광 폴리머 및 이로부터 형성된 발광층을 갖는 단층형 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 의하면, 폴리머 사슬에 트리아진 모이어티의 도입을 통한 엑시머 현상을 억제하고 캐리어(carrier) 균형을 향상시키며 또한 인광 물질의 도입에 따른 고효율의 발광 특성을 구현할 수 있다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 화학식 1에 따른 비공액성 발광 폴리머(poly(n-(p-perylenyl) phenyl methacrylamide: PPPMA)의 합성 경로를 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명에 따른 전자 전달 단량체(N-(2,4-diphenyl-1,3,5-triazine) phenyl methacryamide :DTPM)의 합성 경로를 나타낸 도면이고,

도 3은 비공액성 발광 폴리머(PPPMA-co-DTPM)의 합성 경로를 나타낸 도면이고,

도 4는 본 발명에 따른 비공액성 발광 코폴리머의 합성경로를 나타낸 도면이고,

도 5는 본 발명의 화학식 8에 따른 비공액성 발광 터폴리머인 PPPMA-co-DTPM-co-Ir(ppy)₃ 터폴리머의 합성 경로를 나타낸 도면이고,

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 단층형 유기 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 7 및 도 9는 실시예 1 및 실시예 3에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 전계 발광(EL) 스펙트럼을 각각 나타낸 것이고,

도 8a 및 도 10a는 실시예 1 및 실시예 3에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 전류-전압 특성을 각각 나타낸 것이고,

도 8b 및 도 10b는 실시예 1 및 실시예 3에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 효율-전압(Q-V) 특성을 각각 나타낸 것이고,

도 11은 본 발명의 합성에 1에 따라 제조된 N-(p-페틸레닐)페닐 메타크릴아미드(PPPMA) (C') 단량체의 핵자기 공명 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 12는 본 발명의 합성에 2에 따라 제조된 DTPM{N-(2,4-diphenyl-1,3,5-triazine) phenyl methacrylamide} 단량체의 핵자기 공명 스펙트럼을 나타낸 것이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

10... 애노드 11.. 발광층

12... 캐소드

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비공액성 발광 폴리머 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 유기용매에 대한 용해도 및 가공성이 우수한 비공액성 발광 폴리머 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

전계 발광 소자 (electroluminescent device : EL device)는 자발광형 표시 소자로 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다.

EL 소자는 발광층 (emitting layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다. 여기에서 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

일반적으로 유기 전계 발광 소자는 캐소드와 애노드 사이에 유기 발광층이 개재된 구조를 갖고 있고, 유기 발광층에서는 캐소드와 애노드에서 들어온 전자와 홀이 만나 엑시톤을 형성하게 되고, 엑시톤이 기저상태로 떨어질 때 발광이 일어나게 된다.

알루미늄 퀴놀리놀 착물층(Aluminum Quinolinol Complex Layer)와 트리페닐아민 유도체층을 이용한 다층 구조(미국 특허 US 제4,885,211호) 및 저분자를 사용한 발광층 형성 화합물의 발전에 의해 자외선에서 적외선 영역에 이르기까지의 다양한 발광이 가능한 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있게 되었다(미국 특허 US 제5,151,629호).

발광층 재료로서, 공액성 도전성 폴리머(Conjugated conductive Polymer)인 폴리페닐렌비닐렌 (Polyphenylenevinylene: PPV)을 이용한 유기 전계 발광 소자(Nature, vol 347, 539, 1990)가 제안되었다. 그런데 공액

폴리머는 전자와 정공의 캐리어 불균형 특성 때문에 낮은 효율과 휘도를 나타내며 폴리머의 용해도가 떨어져 제조된 박막 특성이 좋지 않다. 또한 최근 잉크-젯트(ink-jet)법에 의한 화소 제작시 전극에 응집되는 현상에 의해 연속 공정에서 문제점이 제기되고 있다. 또한 공액성 전도성 폴리머는 공기중에서 물리·화학적 안정성이 떨어지며 주쇄 골격이 견고(rigid)하기 때문에 가공성 및 분자 설계의 어려움이 많아 고효율 유기 전계 발광 소자로 응용하기 위한 재료의 개선에 물리적 한계가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

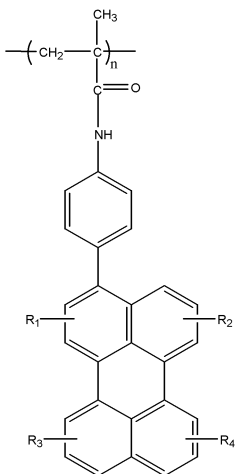
본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 개선하기 위하여 페릴렌-π 전자 시스템을 함유하는 비공액성 발광 폴리머를 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 비공액성 발광 폴리머를 이용한 유기막을 채용하여 캐리어의 주입과 균형을 향상시키고, 인광 물질의 첨가로 효율 및 내구성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 비공액성 발광 폴리머에 의하여 이루어진다.

[화학식 1]



상기식중, R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 하이드록시기, 아미노기, C6-C20의 아릴기, C2-C20의 헤테로아릴기, C5-C20의 사이클로알킬기, C6-C20의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 중합도로서, 3 내지 1000의 실수이고, 특히 15 내지 20의 실수이다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 비공액성 발광 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

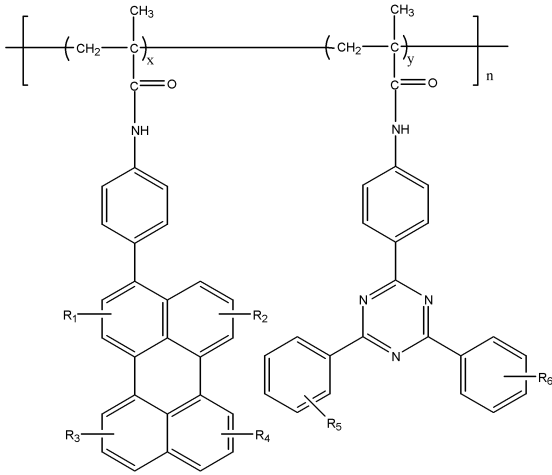
이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 비공액성 발광 폴리머는 페릴렌 모이어티를 측쇄에 갖는 페릴렌 π 전자 시스템인 (N-(p-페릴레닐) 페닐 메타크릴아미드){poly(N-(p-perylenyl) phenyl methacrylamide: PPPMA) 반복단위를 함유한다. 상기 PPPMA 호모폴리머는 측쇄에 페릴렌 모이어티(perylene moiety)를 갖는 메틸 메타크릴레이트(MMA)계 단량체를 사용하여 중합한 폴리머 물질로써 우수한 열적 안정성을 가지며, 정공 전달 능력이 뛰어나다.

기존의 비공액성 청색 발광 물질로 poly(N-vinylcarbazole) (PVK)가 사용되고 있으나, 고효율 인광 물질 등의 도입시 엑시플렉스(exciplex) 형성이 잘 일어남에 따라 발광 물질 고유의 파장을 얻을 수 없으며 전자 주입 및 운반 능력이 없어 발광층 내의 캐리어 불균형을 초래하는 단점이 있다. 반면, 본 발명의 하기 화학식 2로 표시되는 비공액성 코폴리머는 청색 발광 유닛인 PPPMA 반복단위 이외에 전자 전달 기능을 갖는 트라이진 모이어티(triazine moiety)를 측쇄에 더 도입한

MMA계 전자 전달 단량체인 DTPM 반복단위를 포함하며, 이러한 코폴리머는 캐리어(carrier)의 균형 특성을 향상시킬 수 있다. 트리아진 모이어티는 전자 전달 물질로써 트리아졸(triazole)이나 옥사디아졸(oxadiazole)보다 높은 전자 친화도와 열적 안정성을 나타내며 자체 발광특성이 존재하지 않기 때문에 여타의 발광물질과 엑시플렉스(exciplex)를 형성할 가능성이 매우 낮다.

[화학식 2]

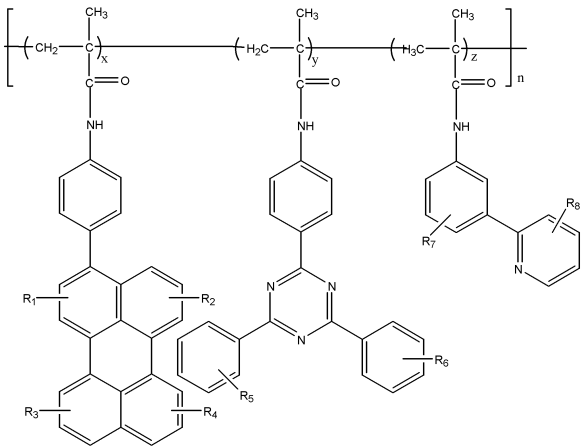


상기식중, R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 하이드록시기, 아미노기, C6-C20의 아릴기, C2-C20의 헤테로아릴기, C5-C20의 사이클로알킬기, C6-C20의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, x는 0.1 내지 0.9이고, 특히 0.6 내지 0.7이고, y는 0.1 내지 0.9이고, 특히 0.3 내지 0.4이고, n은 중합도로서, 3 내지 1000의 실수이고, 특히 8 내지 12의 실수이다.

또한 상기 화학식 2로부터 알 수 있듯이 PPPMA 단량체와 DTPM 단량체를 사용하여 발광 물질인 페릴렌 유닛과 전자 전달 물질인 트리아진 유닛을 MMA계 폴리머의 측쇄에 갖고 있는데, 이러한 구조적인 특징으로 인하여 애노드에서의 전자 주입과 운반능력을 향상시켜 줄 수 있게 된다. 특히 전자 전달 물질인 트리아진 모이어티가 코폴리머에서 스페이서(spacer) 역할을 하게 되어 희석 효과(dilution effect)를 발생시킴에 따라 코폴리머의 발광 특성이 페릴렌 모노머에 가까운 청색 발광을 얻을 수 있다.

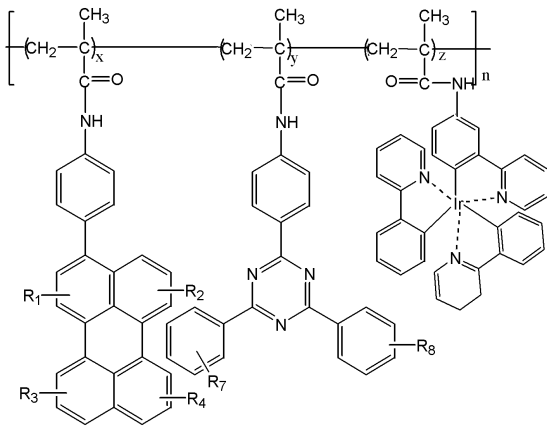
또한 본 발명은 PPPMA 반복단위 및 DTPM{N-(2,4-diphenyl-1,3,5-triazine) phenyl methacryamide} 반복단위 이외에 APMA {2-(3-aminophenyl)pyridinemethacrylamide} 반복단위를 더 포함하여 화학식 3으로 표시되는 비공액성 폴리머를 제공한다. 화학식 3에서 R₇ 및 R₈이 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있는데, 이러한 화합물의 예로서 인광물질인 Ir(ppy)₃가 도입된 화학식 8로 표시되는 터폴리머를 들 수 있다. 이 터폴리머는 2-(3-아미노페닐)피리딘메타크릴아미드 {2-(3-aminophenyl)pyridinemethacrylamide} 반복단위의 측쇄에 스핀-궤도 결합이 큰 Ir(ppy)₃가 도입되어 있다.

[화학식 3]



상기식중, R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 하이드록시기, 아미노기, C6-C20의 아릴기, C2-C20의 헥테로아릴기, C5-C20의 사이클로알킬기, C6-C20의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₇ 및 R₈은 서로 연결되어 고리를 형성하며, x는 0.1 내지 0.8이고, 특히 0.35 내지 0.5이고, y는 0.1 내지 0.8이고, 특히 0.2 내지 0.25이고, z는 0.1 내지 0.8이고, 특히 0.3 내지 0.4이고, n은 중합도로서, 3 내지 1000의 실수이고, 특히 8 내지 10의 실수이다.

[화학식 8]

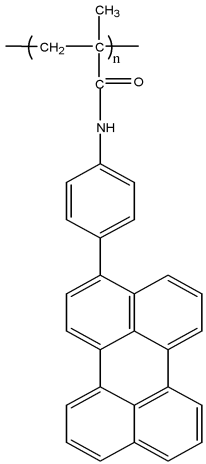


상기식중, x는 0.1 내지 0.8이고, 특히 0.4 내지 0.55이고, y는 0.1 내지 0.8이고, 특히 0.2 내지 0.35이고, z는 0.1 내지 0.8이고, 특히 0.2 내지 0.35 이고, n은 중합도로서, 3 내지 1000의 실수이고, 특히 8 내지 10의 실수이다.

유기 EL 발광은 양쪽 전극으로부터 주입된 전자와 정공의 재결합(recombination)에 의한 것이며, 전자와 정공이 발광층에서 엑시톤(exciton)을 형성할 때 삼중항(triplet exciton) 상태와 단일항(singlet exciton)상태가 3:1의 비율로 생성된다. 이중 단일항이 전이하며 발광하는 것을 형광(fluorescence)이라 하고, 삼중항이 전이하며 발광하는 것을 인광(phosphorescence)이라 한다. 이 때 형광은 전체 발광 효율의 최대 1/4까지 가능하고, 인광은 전체 발광 효율의 최대 3/4까지 가능하다. 최근 스핀-궤도 결합이 큰 Ir(ppy)₃와 같은 배위 화합물을 이용한 유기 EL 소자가 인광 특성을 가지고 있어 높은 효율을 가진다고 보고되었다. 이에 본 발명에서는 상기 화학식 8과 같이 비공액성 청색 코폴리머의 측쇄에 스핀-궤도 결합이 큰 Ir(ppy)₃ 인광 물질을 도입함으로써, 고효율 및 높은 안정성을 갖는 단층형 폴리머 발광 유기 전계 발광 소자를 완성한 것이다.

상기 화학식 1로 표시되는 PPPMA 호모폴리머의 예로서, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

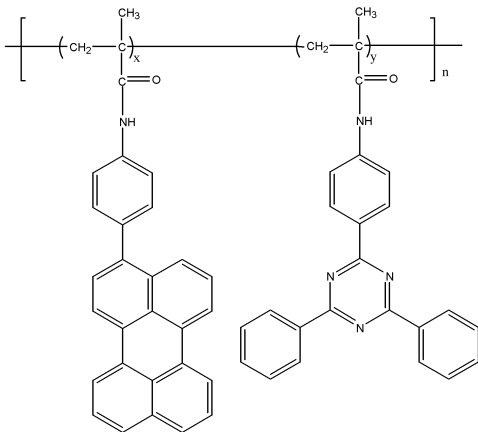
[화학식 4]



상기식중, n은 15 내지 20의 수이다.

상기 화학식 2로 표시되는 PPPMA-DTPM 코폴리머의 구체적인 예로서, 하기 화학식 5로 표시되는 코폴리머를 들 수 있다.

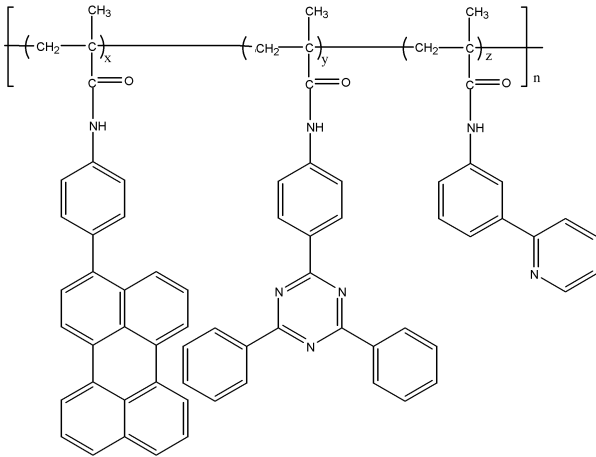
[화학식 5]



상기식중, n은 8 내지 12의 수이고, x는 0.6 내지 0.7이고, y는 0.3 내지 0.4이다.

상기 화학식 3으로 표시되는 PPPMA-DTPM-APMA 터폴리머의 구체적인 예로서, 하기 화학식 6로 표시되는 코폴리머를 들 수 있다.

[화학식 6]



상기식중, n은 8 내지 10의 수이고, x는 0.35 내지 0.5이고, y는 0.2 내지 0.25이고, z는 0.3 내지 0.4이다.

도 1 내지 5를 참조하여, 본 발명에 따른 비공액성 폴리머의 합성방법을 살펴 보면 다음과 같다.

먼저, 도 1을 참조하여, 화학식 1로 표시되는 PPPMA 호모폴리머를 합성하는 과정을 살펴 보면 다음과 같다.

먼저, 페릴렌 화합물을 N-브로모숙신산(NBS)과 같은 할로겐화제와 반응하여 할로겐화된 화합물 (A)을 얻는다. 이 화합물 (A)을 아미노페닐보로닉 애시드와 반응하여 화합물 (B)을 얻는다.

상기 화합물 (B)를 메타크릴로일 클로라이드 및 염기와 반응하여 화합물 (C)을 얻는다. 상기 염기로는, 피리딘, 트리에틸아민 등을 사용한다. 상기 화합물 (C)을 중합개시제와 함께 용액 중합하여 화학식 1로 표시되는 PPPMA 호모폴리머를 얻는다. 상기 중합개시제로는 AIBN(2,2'-azobisisobutyronitrile)을 사용한다.

도 2를 참조하여 DTPM 단량체의 합성방법을 살펴보기로 한다.

먼저, 4-플루오로벤즈알데히드와 아닐린을 반응하여 대응하는 이민 화합물 (D)을 얻는다. 상기 이민 화합물 (D)을 벤즈아미딘 하이드로클로라이드(benzamidine hydrochloride)와 반응시킨 다음, 반응 결과 얻어진 생성물을 메타크릴아미드(methacrylamide) 및 촉매인 CsF를 부가한 후, 이 혼합물을 질소 분위기하에서 반응시킨다. 반응이 완결되면 워크-업 과정을 실시하여 DTPM 단량체를 제조할 수 있게 된다.

이하, 도 3을 참조하여 PPPMA-DTPM 코폴리머의 제조방법을 살펴보기로 한다.

상기 과정에 따라 얻은 PPPMA 단량체와 DTPM 단량체를 중합개시제인 AIBN 존재하에서 용액 중합을 실시하여 화학식 2로 표시되는 비공액성 PPPMA-DTPM 코폴리머를 합성한다.

도 4를 참조하여, PPPMA-DTPM-APMA 터폴리머의 합성과정을 살펴 보면 다음과 같다.

먼저, 3-아미노페닐보로닉 애시드(aminophenylboronic acid)와 2-브로모피리딘(bromopyridine)의 혼합물에 K_2CO_3 및 촉매 $Pd(PPh_3)_4$ 를 부가하여 이를 반응시킨 다음, 워크-업 과정을 거쳐 2-(3-아미노페닐)피리딘 (E)을 얻는다.

상기 2-(3-아미노페닐)피리딘 (E)과 메타크릴로일 클로라이드를 반응하여 화합물 (F)을 얻는다.

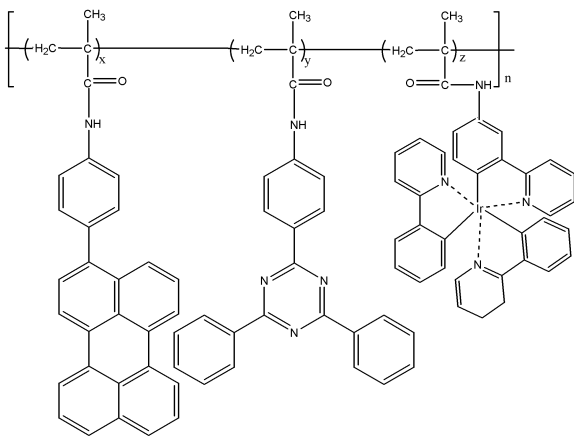
상기 과정에 따라 얻은 PPPMA 단량체, DTPM 단량체 및 화합물 (F)을 중합개시제인 AIBN 존재하에서 용액 중합을 실시하여 화학식 3의 PPPMA-DTPM-APMA 터폴리머를 합성한다.

도 5는 PPPMA-DTPM-Ir(ppy)₃ 터폴리머의 합성과정을 나타낸 도면이다. 이를 참조하면, 상기 화학식 3의 PPPMA-DTPM-APMA 터폴리머, 이리듐(III) 2,4-펜탄디오네이트{iridium(III)2,4-pentanedionate: Ir(acac)₃} 및 2-페닐피리딘을 혼합하여 이를 반응시킨다.

상기 반응이 완결된 후, 워크-업 과정 및 정제 과정을 거쳐 화학식 8로 표시되는 PPPMA-DTPM-Ir(ppy)₃ 터폴리머를 합성한다.

상기 화학식 8로 표시되는 터폴리머의 예로서, 하기 화학식 7로 표시되는 터폴리머가 있다.

[화학식 7]



상기식중, x는 0.4 내지 0.55이고, y는 0.2 내지 0.35이고, z는 0.2 내지 0.35이고, n은 중합도로서, 8 내지 10의 실수이다.

상기 방법에 따라 제조된 본 발명의 비공액성 폴리머의 수평균분자량(Mn)은 15,000 ~ 200,000이고, 특히 15,000 내지 20,000인 것이 바람직하다. 본 발명의 고분자의 수평균 분자량이 15,000 미만인 경우에는 전계 발광 소자 제작시 고분자의 분자량이 박막형성 특성 및 소자의 수명에 중요한 요인으로 작용하는데, 소자 제작 및 구동시에 결정화 등의 원인이 되며, 수 평균 분자량이 20만을 초과하는 경우에는 통상 분자량이 지나치게 클 경우 용해성 및 가공성이 어려워지기 때문이다.

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

본 발명에 따른 비공액 폴리머를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상술한 화학식들로 표시되는 비공액성 발광 폴리머를 이용하여 발광층과 같은 유기막을 형성하여 제작된다. 이러한 유기 전계 발광 소자는 통상적으로 알려진 도 6에 도시된 것과 같은 캐소드(12)/발광층(11)/애노드(10) 적층 구조를 갖는 단층형 소자일 수 있다. 또는 이 밖에, 캐소드/버퍼층/발광층/애노드, 캐소드/정공수송층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/발광층/전자수송층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/발광층/정공차단층/애노드 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

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

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

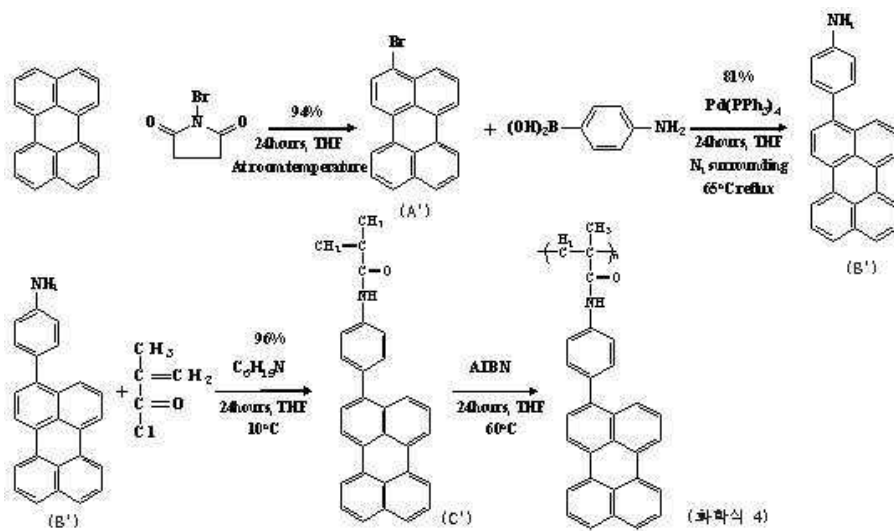
상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF, BaF₂, MgF₂ 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

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 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

합성예 1. PPPMA 호모폴리머의 제조

[반응식 1]



페릴렌 16 밀리몰과 N-브로모숙신산 16 밀리몰을 THF 200 ml와 혼합한 다음, 이 THF 용액을 24시간 동안 환류하였다. 상기 혼합물의 반응이 완결된 후, 혼합물을 물에 침적시켜 결정을 얻는다. 이 후 필터링과 클로로포름을 이용한 재결정 과정을 거쳐 화합물 (A')를 얻었다(수율: 94%).

상기 화합물 (A') 7 밀리몰, 아미노페닐보로닉 애시드(aminophenyl boronic acid) 7 밀리몰, K₂CO₃ 20 밀리몰과 Pd(PPh₃)₄ 30 mg의 촉매가 들어있는 THF 용액을 질소분위기하에서 24시간 동안 환류하였다. 이 반응 혼합물을 물에 침적시켜 결정을 얻은 후 필터링을 행한다. 이후 메탄올로 세척하고, 클로로포름을 이용한 재결정 과정을 거쳐 화합물 (B')을 얻었다(수율: 81%).

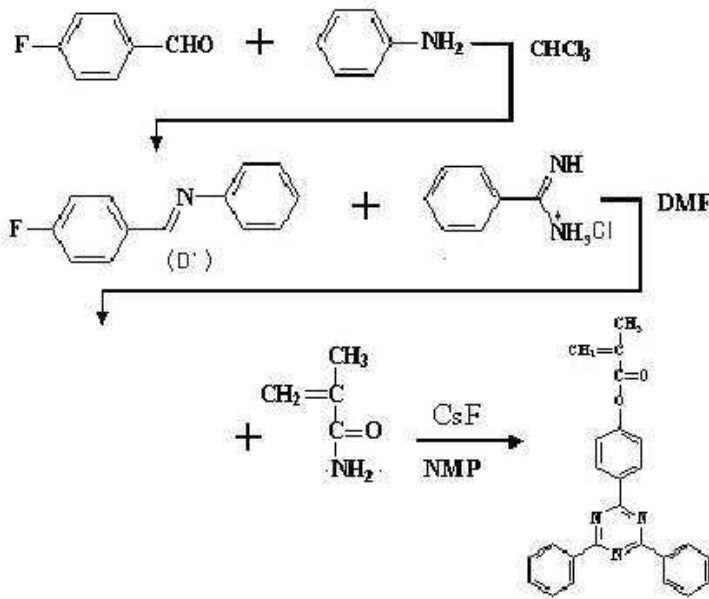
상기 화합물 (B') 5.7 밀리몰을 THF 500 ml에 용해한 다음, 여기에 트리에틸아민 5.9 밀리몰을 부가하고 여기에 메타크릴로일 클로라이드를 적가하여 10°C에서 24시간동안 반응하였다. 반응이 완결된 후, CHCl₃, HCl, H₂O, NaOH를 사용하여 워크-업 처리를 행하여 N-(p-페릴레닐)페닐 메타크릴아미드 (PPPMA) (C') 단량체를 수득하였다(수율: 96%). 이 N-(p-페릴레닐)페닐 메타크릴아미드 (PPPMA) (C') 단량체의 구조는 도 11의 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터 확인하였다.

상기 PPPMA 단량체 (C') 2 밀리몰을 THF 5 ml에 용해한 다음, 여기에 AIBN 0.1 밀리몰을 부가하고 이를 60°C에서 중합반응을 실시하여 화학식 4로 표시되는 PPPMA 호모폴리머를 수득하였다. 여기에서 n은 15이었다. PPPMA 호모폴리머의 유리전이온도는 192°C에서 나타났다.

합성예 2. PPPMA-DTPM 코폴리머의 제조

1) DTPM{N-(2,4-diphenyl-1,3,5-triazine) phenyl methacryamide} 단량체의 합성

[반응식 2]

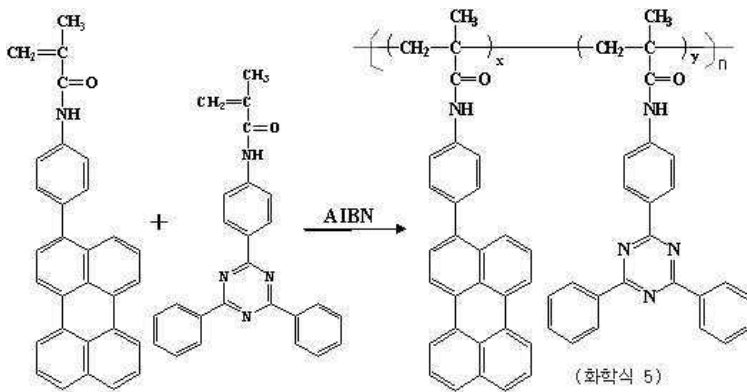


4-플루오로벤즈알데히드 120 밀리몰을 클로로포름 250 ml에 용해한 다음, 여기에 아닐린 120 밀리몰을 적가하여 4시간동안 환류시켰다. 상기 혼합물로부터 클로로포름을 증발하여 제거한 후, 화합물 (D')를 얻었다.

상기 화합물 (D') 100 밀리몰에 DMF 200 ml와 벤즈아미딘 하이드로클로라이드(benzamidine hydrochloride) 200 몰을 부가한 다음, 질소 분위기하에서 48시간 동안 환류하였다. 상기 반응 혼합물을 5℃에서 재결정하여 얻은 고체를 메탄올로 세척하여 침상의 화합물(미도시)을 얻었다. 상기 침상의 화합물 20 밀리몰에 DMF 150 ml, 메타크릴아미드(methacrylamide) 20 밀리몰 및 CsF 20 밀리몰을 부가한 후, 이 혼합물을 질소 분위기하에서 120℃에서 40시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 혼합물을 클로로포름으로 재결정하여 DTPM 단량체를 수득하였다. 이 DTPM 단량체의 구조는 도 12의 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터 확인하였다.

2) PPPMA-DTPM 코폴리머의 제조

[반응식 3]



합성에 1에 따라 얻은 PPPMA 단량체 2 밀리몰에 상기 과정에 따라 얻은 DTPM 단량체 0.85 밀리몰에 중합개시제인 2,2'azobisisobutyronitrile(AIBN) 0.14 밀리몰을 THF 5 ml에 용해한 다음, 이를 용액 중합을 실시하여 화학식 5로 표시되는 비공액성 코폴리머(PPPMA-co-DTPM)를 합성하였다.

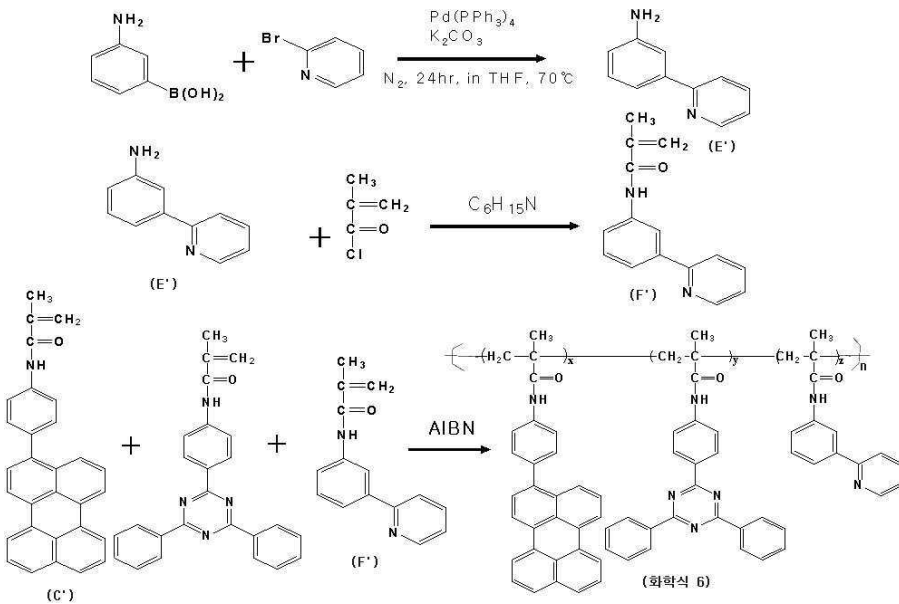
상기 용액 중합시, PPPMA 단량체와 DTPM 단량체의 함량을 하기 표 1과 같이 변화하여 화학식 5로 표시되는 비공액성 코폴리머(PPPMA-co-DTPM)를 합성하였다.

[표 1]

No.	PPPMA 단량체(밀리몰)	DTPM 단량체(밀리몰)	PPPMA-co-DTPM		
			x	y	n
1	2	0.5	0.8	0.2	8
2	2	0.85	0.7	0.3	8
3	2	1.3	0.6	0.4	8

합성에 3. PPPMA-DTPM-APMA 터폴리머의 제조

[반응식 4]



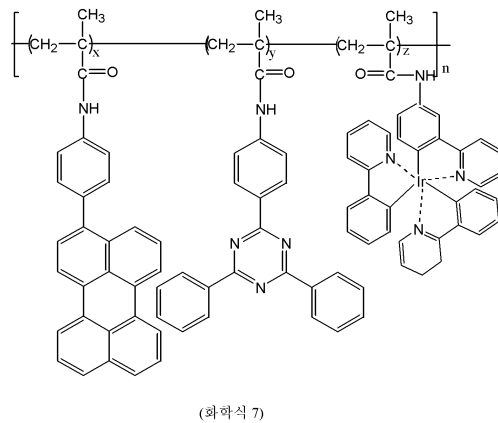
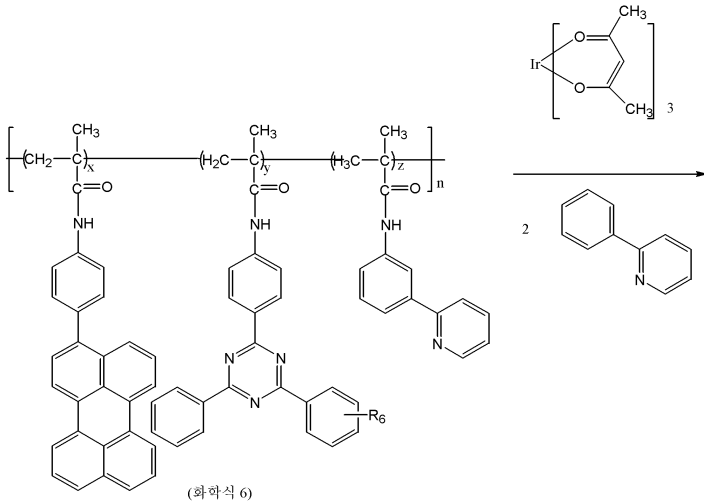
3-아미노페닐보로닉 애시드(aminophenylboronic acid) 20 밀리몰과 2-브로모피리딘(bromopyridine) 40 밀리몰의 혼합물에 THF 150 ml, K₂CO₃ 40 밀리몰 및 Pd(PPh₃)₄ 60 mg 부가하고, 이를 질소 분위기하에서 70°C에서 24시간 동안 환류시켰다. 실리카겔 컬럼 분리 (7:3 부피비의 에틸 아세테이트와 헥산)를 통해 정제하여 2-(3-아미노페닐)피리딘 (E')을 수득하였다.

상기 2-(3-아미노페닐)피리딘 (E') 15 밀리몰에 THF 150 ml 및 트리에틸아민 15 밀리몰을 부가한 다음, 여기에 메타크릴로일 클로라이드 15 밀리몰을 부가하고 이를 약 10°C에서 24시간동안 반응하여 화합물 (F')을 얻었다.

상기 과정에 따라 얻은 PPPMA 단량체 (C') 2 밀리몰에 상기 과정에 따라 얻은 DTPM 단량체 0.85 밀리몰 및 화합물 (F) 0.16 밀리몰을 AIBN 0.15 밀리몰과 THF 5 ml를 사용하여 용액중합 반응을 실시하여 화학식 6으로 표시되는 PPPMA-DTPM-APMA 터폴리머를 수득하였다. 여기에서 x는 0.5이고, y는 0.2이고, z는 0.3이고, n은 10이었다.

합성에 4. PPPMA-DTPM-Ir(ppv)₃ 터폴리머의 제조

[반응식 5]



상기 화학식 6의 PPPMA-DTPM-APMA 터폴리머 30 밀리몰, 이리듐(III) 2,4-펜탄디오네이트{iridium(III)2,4-pentanedionate: Ir(acac)₃} 2 밀리몰, 2-페닐피리딘 5 밀리몰을 글리세롤 100 ml에 부가하고 이를 질소 분위기하에서 10시간동안 환류하였다.

상기 반응 혼합물을 HCl 용액을 사용하여 결정을 획득한 후 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 화학식 7로 표시되는 PPPMA-co-DTPM-co-Ir(ppy)₃ 터폴리머를 합성하였다. 여기에서 x는 0.5이고, y는 0.2이고, z은 0.3이고, n은 10이었다.

실시예 1. 단층형 유기 전계 발광 소자의 제작

ITO 유리를 35% 농도의 HCl 수용액과 마그네슘 분말을 사용한 화학적인 방법을 통하여 불필요한 ITO 영역을 제거한 다음, 아세톤, 헥산, 알콜계 용매 및 수

상기 함유 용매를 사용하여 세척하여 애노드로서 ITO 전극 패턴을 얻었다. 상기 ITO 전극 패턴 상부에 PPPMA 호모폴리머 0.02g을 THF 0.98 g에 용해한 다음, 이를 2000 rpm의 속도로 스핀 코팅 및 건조하여 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 진공 증착기를 사용하여 10⁻⁵ torr의 진공하에서 알루미늄을 약 1000Å 두께로 증착하여 캐소드를 형성함으로써 단층형 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

실시예 2-3. 단층형 유기 전계 발광 소자의 제작

발광층 형성시, PPPMA 호모폴리머 대신 PPPMA-DTPM 코폴리머 및 PPPMA-DTPM-Ir(ppy)₃ 터폴리머를 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 단층형 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

상기 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전계 발광 특성, 전류-전압 특성 및 효율-전압 특성을 조사하여 하기 표 3 및 도 9 내지 10에 나타내었다.

[표 2]

구분	원료명	분자식	폴리머의 수평균 분자량 (Mn)	EL λ_{max}	I-V	Q-V
실시예 1	PPPMA	$C_{30}H_{21}NO$	8000	491 nm	$7.9 \mu 10^{-6}$ (10 V)	$1.4 \mu 10^{-6}$ (10 V)
실시예 2	1 PPPMA-co-DTPM (6:4)	$C_{59}H_{49}N_5O_2$	7100	481 nm	$7 \mu 10^{-4}$ (8 V)	$8 \mu 10^{-4}$ (7 V)
	2 PPPMA-co-DTPM (7:3)	$C_{59}H_{49}N_5O_2$	7300	483 nm	$3 \mu 10^{-3}$ (8 V)	$2.8 \mu 10^{-3}$ (7 V)
	3 PPPMA-co-DTPM (8:2)	$C_{59}H_{49}N_5O_2$	7200	491 nm	$1 \mu 10^{-3}$ (8 V)	$1.1 \mu 10^{-3}$ (7 V)
실시예 3	1 PPPMA-co-DTPM-co-Ir(ppy) ₃ (6%)	$C_{94}H_{76}IrN_9O_3$	15000	509 nm	0.08 (15 V)	0.098 (15 V)
	2 PPPMA-co-DTPM-co-Ir(ppy) ₃ (8%)	$C_{94}H_{76}IrN_9O_3$	14000	515 nm	0.07 (15 V)	0.17 (15 V)
	3 PPPMA-co-DTPM-co-Ir(ppy) ₃ (10%)	$C_{94}H_{76}IrN_9O_3$	14000	518 nm	0.06 (15 V)	0.0168 (15 V)

도 7 및 도 9는 실시예 1 및 실시예 3에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 전계 발광(EL) 스펙트럼을 각각 나타낸 것이고, 도 8a 및 도 10a는 실시예 1 및 실시예 3에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 전류-전압 특성을 각각 나타낸 것이고, 도 8b 및 도 10b는 실시예 1 및 실시예 3에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 효율-전압 특성을 각각 나타낸 것이다.

먼저, 비공액성 청색 폴리머 PPPMA를 이용하여 단층형 유기 전계 발광 소자의 특성을 살펴보기로 한다.

도 7를 참조하면, PPPMA 단독 폴리머를 유기 발광 소자에 사용한 경우 소자의 전계 발광 파장은 491 nm를 나타내었다. 그리고 전류-전압(I-V) 특성의 경우 도 8a에 나타난 바와 같이 구동전압(driving voltage)이 9.5 V 정도에서 나타났고, 효율-전압(Q-V) 특성은 도 8b에 나타난 바와 같이 10 V에서 $1.4 \mu 10^{-6}$ %의 효율을 나타내었다.

다음으로, 전자 전달 유닛인 DTPM의 함유량에 따른 비공액성 청색코폴리머(PPPMA-co-DTPM)의 유기 EL 소자 특성을 살펴보았다.

상기 코폴리머는 PPPMA의 운반자 균형을 개선시키고 폴리머의 사슬내(intrachain) 희석효과(dilution effect)에 따른 엑시머 감소로 인한 보다 청색에 가까운 발광 특성을 나타나게 하기 위해 전자 전달 유닛에 해당되는 DTPM을 도입한다. 특히 PPPMA-co-DTPM 분자내 DTPM 유닛 함유량이 20, 30, 40 몰%인 다양한 코폴리머를 합성하여 각 코폴리머를 사용한 유기 발광 소자를 제작한 후 소자의 광·전기적 특성을 조사하였다. 먼저 발광소자의 EL 특성에서는 전자 전달 유닛인 DTPM의 함유량이 20, 30, 40%로 증가 할수록 EL λ_{max} 가 491, 483, 481 nm의 단파장으로 이동하는 것을 알 수 있었다 [도 7]. 발광특성이 없는 DTPM 유닛이 코폴리머내에 발광 단위인 페틸렌 모이어티간에 스페이서 역할을 수행함에 따라 분자내 희석 효과(dilution effect)를 발생시킴으로써 발광 파장이 단파장으로 이동하는 것으로 보인다. 발광 소자의 전류-전압(I-V) 특성은 DTPM 유닛의 함유량이 30%일 때 구동전압이 5 V미만이며 8 V에서 3×10^{-3} A의 값을 갖는데 [도 8a], 이는 실시예 1과 같이 PPPMA 단독으로 구성된 소자의 특성(구동전압-9.5 V, 10 V에서 7.9×10^{-6} A)과 비교했을 때 폴리머내에 이동하는 캐리어중 정공과 DTPM 유닛을 통하여 이동하는 전자의 균형이 효과적으로 향상되었음을 보여준다. 또한 효율-전압(Q-V) 특성도 DTPM 유닛의 함유량이 30%인 발광 소자는 7 V에서 2.8×10^{-3} A의 값을 갖는데 [도 10b], 상기 실시예 1의 경우와 비교할 때 PPPMA 단독 폴리머를 사용한 경우(10 V에서 1.4×10^{-6} %)보다 우수한 것으로 나타났다. 이러한 경향은 DTPM 유닛의 도입으로 전자 전달과 캐리어의 균형이 증대되어 폴리머내의 발광에 기여하는 페틸렌 모이어

티에서 캐리어의 결합이 효과적으로 일어나기 때문이다. 상기의 실험 결과로부터 본 발명자가 제작한 비공액성 청색 코폴리머(PPPMA-co-DTPM)는 전자 전달 유닛인 DTPM의 비율이 30%인 경우에 최적의 발광 특성을 가지는 것을 알 수 있었다.

다음으로, 비공액성 청색 코폴리머에 인광 그룹을 도입한 코폴리머(PPPMA-co-DTPM-co-(Ir(ppy)₃))를 이용하여 형성된 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자의 특성을 살펴보았다.

본 실험에서는 최적 비율(PPPMA:DTPM=7:3 몰비)로 구성된 PPPMA-co-DTPM의 발광 효율을 향상시키기 위하여 대표적인 인광 물질인 Ir 착물(complex)을 코폴리머의 분자내로 도입한 인광 코폴리머를 합성한 후, 이를 사용한 발광 소자의 광·전기적 특성을 조사하였다.

도 9를 통해 Ir 착물(complex)이 도입된 코폴리머의 EL(electroluminescence) 특성을 알 수 있었다. Ir 착물 단량체 함유량이 각각 6, 8, 10%로 증가 할수록 EL λ_{max}가 508, 515, 518 nm의 장파장으로 이동하는 것을 확인 하였다. 인광 유닛으로 사용된 Ir(ppy)₃ 저분자 인광물질의 합성 수율이 약 70%인 것을 감안할 때, 실제 폴리머 내의 Ir 착물 함유량은 4, 6, 8%인 것으로 예측할 수 있으며, 이로부터 약 4%의 매우 적은 인광 유닛이 도입된 경우에도 에너지 전달이 잘 일어남을 알 수 있다. 이를 통해 Ir 착물을 측쇄에 도입한 경우 폴리머내 형광 물질인 페릴렌 모이어티와 인광 물질간의 거리가 짧아짐으로써 적은 함유량에도 형광물질의 일중항 준위에서 인광물질의 삼중항 준위로의 에너지 전달이 효과적으로 일어남을 알 수 있다. Ir 착물이 도입된 코폴리머의 발광 소자 특성 중 전류-전압(I-V) 특성과 효율-전압(Q-V) 특성을 살펴보면 구동 전압은 약 4-5 V에서 시작되고 15 V에서 0.06-0.08A의 수치를 보이며 효율 면에서는 Ir 착물 단량체의 함유량이 6%인 경우 가장 높은 0.17%의 효율을 나타냄을 확인 할 수 있다 [도 10b]. 일반적으로 삼중항 엑시톤의 인광을 이용하는 유기 EL 소자는 높은 전류 밀도에서 인광 효율이 감소하는 현상이 나타나는데 이는 삼중항 상태의 수명이 길기 때문에 높은 전류 밀도에서 모든 삼중항 엑시톤 상태가 점유되면 더 이상 엑시톤이 전달될 수 없기 때문이다. 또한 인광 물질의 농도를 증가시키면 농도 소광(concentration quenching) 현상이 일어나서 6-10% 이상을 도핑하면 인광이 오히려 감소하는 특성을 나타낸다. 그러나 본 발명에서 제작한 인광폴리머는 측쇄에 직접 인광 모이어티도입함으로써 분자간 거리를 일정하게 유지하여 분자간 뭉침에 의해 발생하는 삼중항-삼중항 소멸(triplet-triplet annihilation)에 의한 인광 효율의 감소현상 및 고전류밀도 하에서의 발광 효율 감소현상을 제거할 수 있었다 (도10b).

발명의 효과

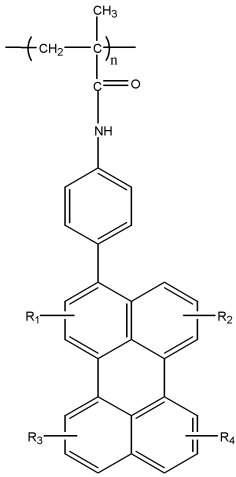
이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 페릴렌 모이어티를 측쇄에 갖는 MMA계의 비공액성 청색 발광 폴리머는 전도성 폴리머에 비해 용해도 특성이 뛰어나고 가공하기가 용이하여 이를 이용하여 유기 전계 발광 소자를 제작하기가 간단하고 용이하다. 특히 페릴렌 모이어티를 갖는 폴리머는 PVK 보다도 엑시머(excimer) 영향이 적으며 열적 안정성이 뛰어나고 새로운 기능기의 도입이 용이하다. 또한 페릴렌 모이어티(perylene moiety)와 트리아진 모이어티(triazine moiety)를 측쇄로 갖는 코폴리머는 캐리어 균형이 향상되어 낮은 구동 전압을 나타내고, 발광특성이 없는 트리아진 유닛(triazine unit)의 분자내 희석 효과(dilution effect)에 의해 보다 청색에 가까운 발광 특성을 나타냈다. 또한 위에서 합성한 PPPMA-DTPM 코폴리머에 인광 물질을 도입한 인광 폴리머는 발광 효율이 개선된다. 특히 본 발명에서 제작한 코폴리머에 다양한 Ir 착물 유도체를 도입함으로써 녹색뿐만 아니라 고효율의 적색 및 청색 폴리머 발광 소자를 제작하는 것이 가능하다. 상기에 나타난 결과에서 본 발명자가 제작한 발광 소자는 기존의 공액성 폴리머와 측쇄형 폴리머로 구성된 발광 소자보다 고효율·고내구성의 특성을 가진 단층형 풀 컬러 디스플레이 제작이 용이해진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 비공액성 발광 폴리머:

[화학식 1]



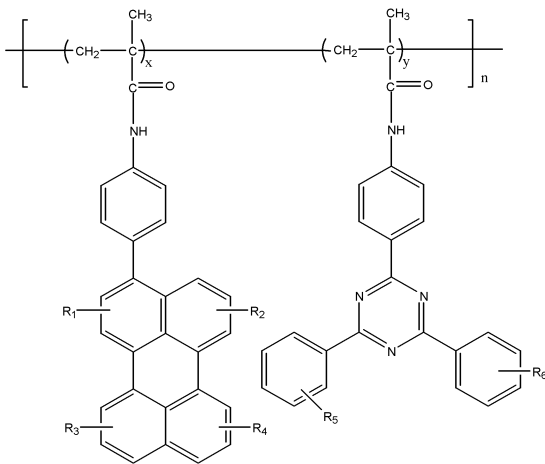
상기식중, R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 하이드록시기, 아미노기, C6-C20의 아릴기, C2-C20의 헤테로아릴기, C5-C20의 사이클로알킬기, C6-C20의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 중합도로서, 3 내지 1000의 실수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, N-(2,4-디페닐-1,3,5-트리아진) 페닐 메타크릴아미드 {N-(2,4-diphenyl-1,3,5-triazine) phenyl methacryamide: DTPM} 반복단위를 더 포함하여 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 비공액성 발광 폴리머:

[화학식 2]



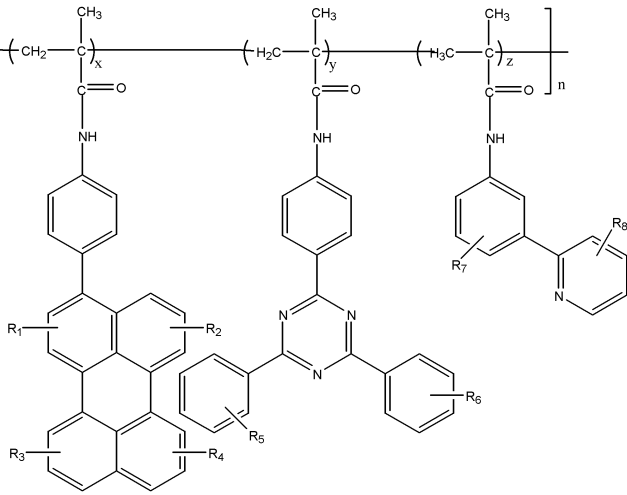
상기식중, R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 하이드록시기, 아미노기, C6-C20의 아릴기, C2-C20의 헤테로아릴기, C5-C20의 사이클로알킬기, C6-C20의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

x는 0.1 내지 0.9이고, y는 0.1 내지 0.9이고, n은 중합도로서, 3 내지 1000의 실수이다.

청구항 3.

제2항에 있어서, APMA 반복단위를 더 포함하여 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 비공액성 발광 폴리머:

[화학식 3]



상기식중, R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 하이드록시기, 아미노기, C6-C20의 아릴기, C2-C20의 헤테로아릴기, C5-C20의 사이클로알킬기, C6-C20의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₇ 및 R₈은 서로 연결되어 고리를 형성하며,

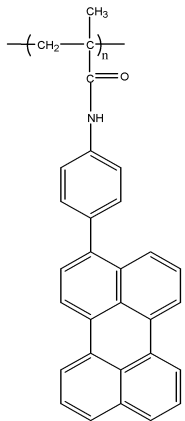
x는 0.1 내지 0.8이고, y는 0.1 내지 0.8이고, z은 0.1 내지 0.8이고,

n은 중합도로서, 3 내지 1000의 실수이다.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비공액성 폴리머:

[화학식 4]

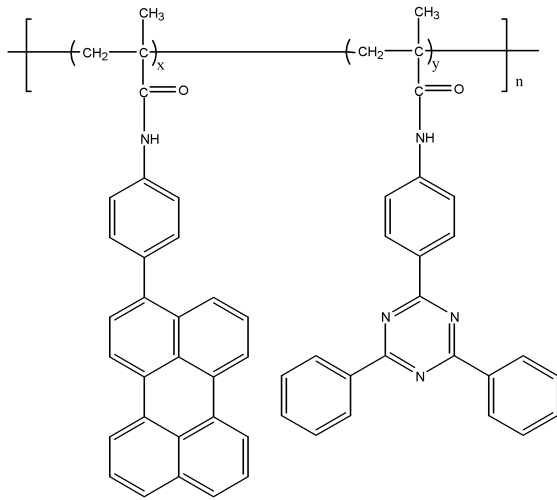


상기식중, n은 3 내지 1000의 수이다.

청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비공액성 발광 폴리머:

[화학식 5]

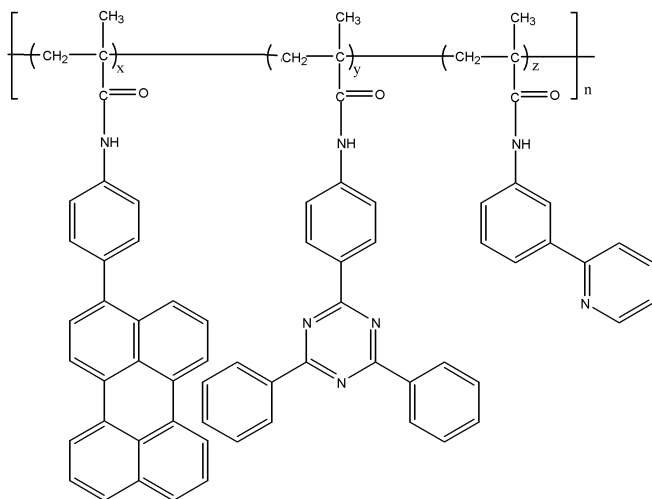


상기식중, n은 3 내지 1000의 수이고, x는 0.6 내지 0.7이고, y는 0.3 내지 0.4이다.

청구항 6.

제3항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 6로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비공액성 발광 폴리머:

[화학식 6]

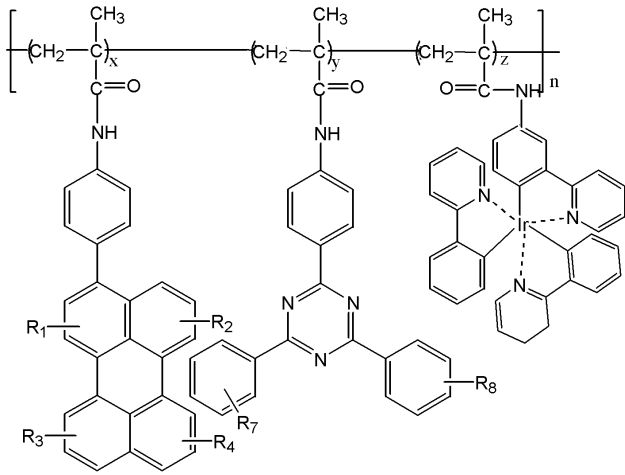


상기식중, n은 8 내지 10의 수이고, x는 0.1 내지 0.8이고, y는 0.1 내지 0.8이고, z은 0.1 내지 0.8이다.

청구항 7.

제3항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 8로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비공액성 발광 폴리머:

[화학식 8]

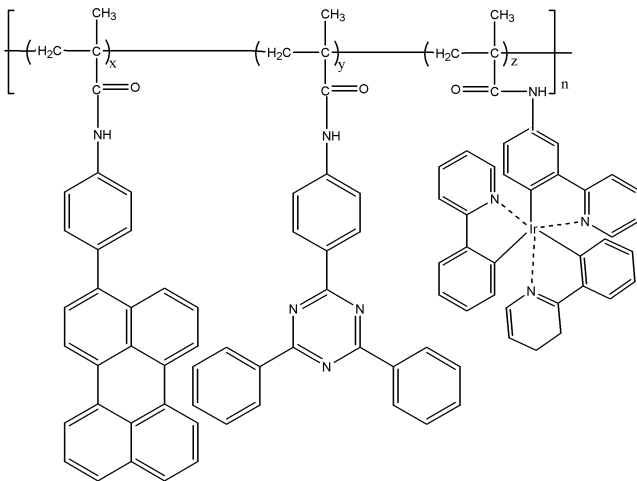


상기식중, R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 하이드록시기, 아미노기, C6-C20의 아릴기, C2-C20의 헤테로아릴기, C5-C20의 사이클로알킬기, C6-C20의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₇ 및 R₈은 서로 연결되어 고리를 형성하며, x는 0.1 내지 0.8이고, y는 0.1 내지 0.8이고, z은 0.1 내지 0.8이고, n은 중합도로서, 3 내지 1000의 실수이다.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 7로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비공액성 발광 폴리머:

[화학식 7]



상기식중, x는 0.1 내지 0.8이고, y는 0.1 내지 0.8이고, z은 0.1 내지 0.8이고, n은 중합도로서, 3 내지 1000의 실수이다.

청구항 9.

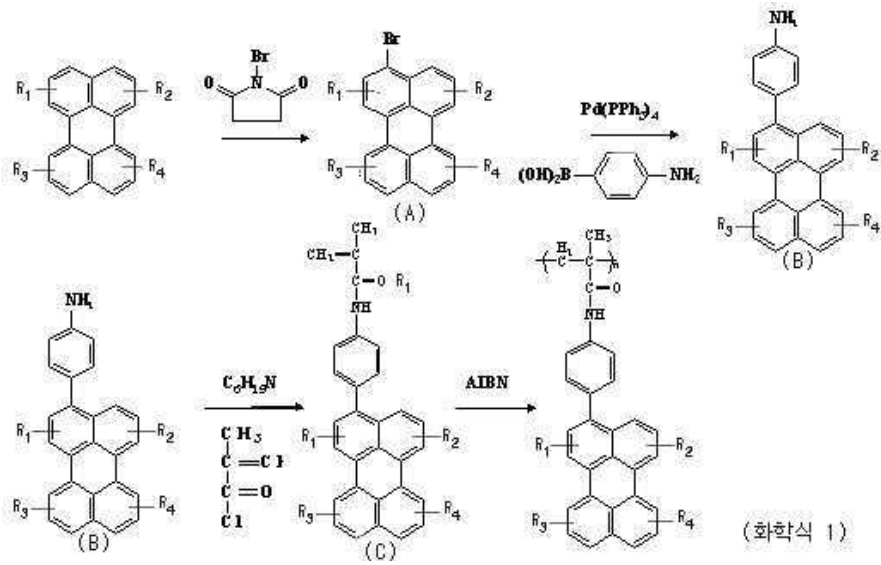
한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광소자에 있어서, 상기 유기막이 제1항 내지 제8항중 어느 한 항에 따른 비공액성 발광 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10.

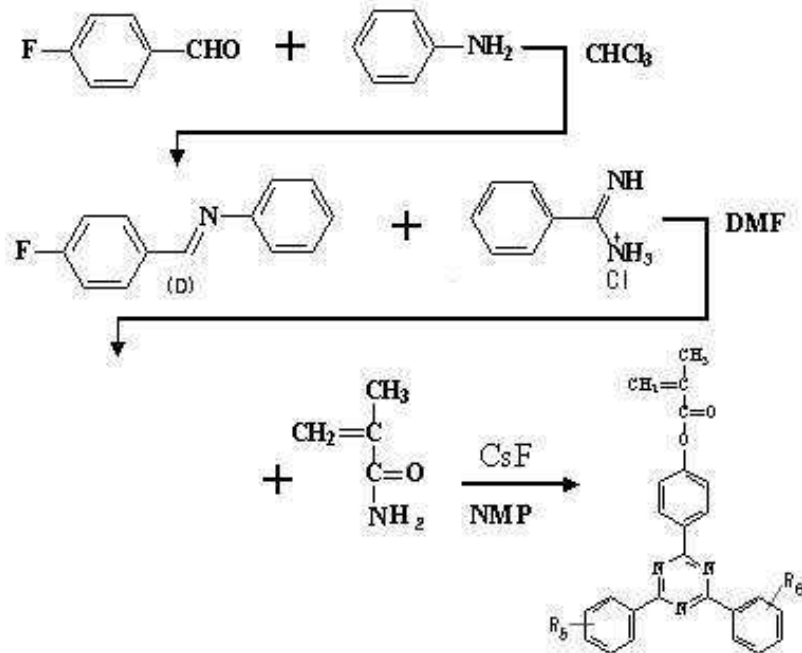
제9항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

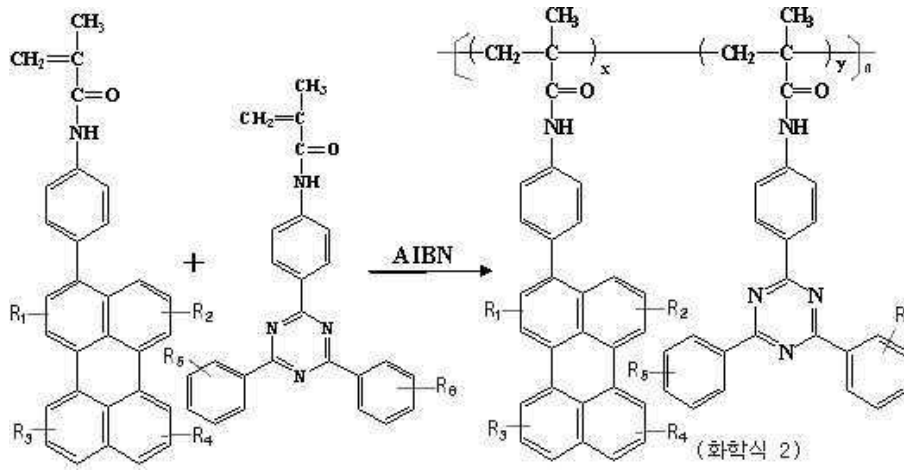
도면1



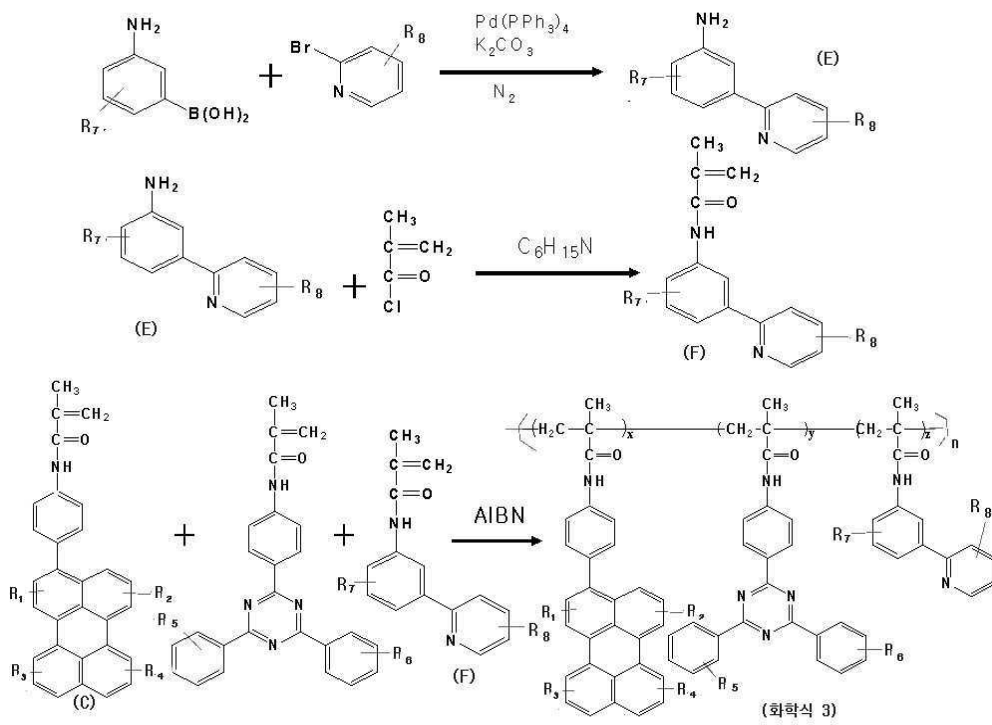
도면2



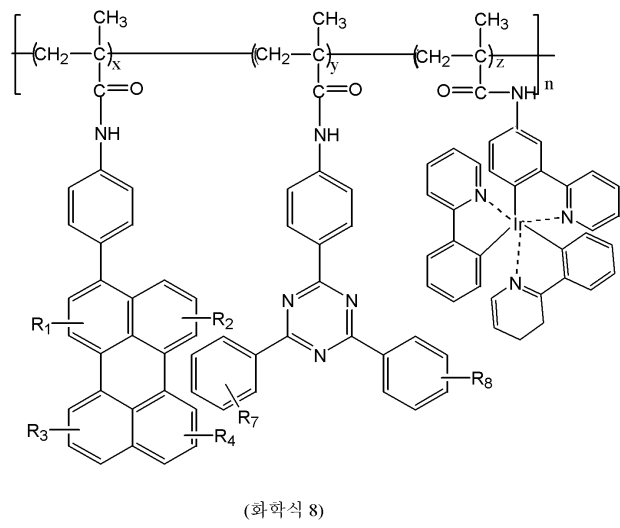
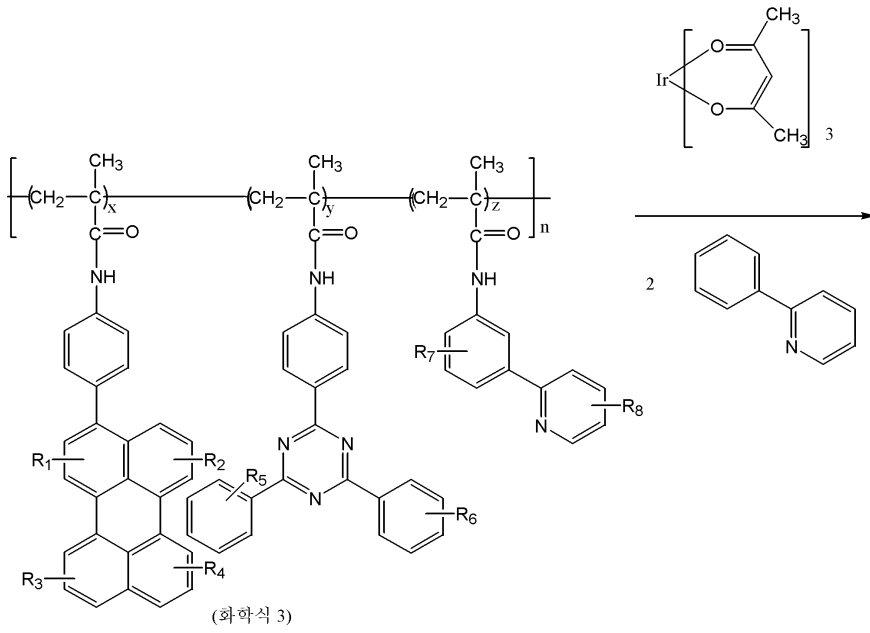
도면3



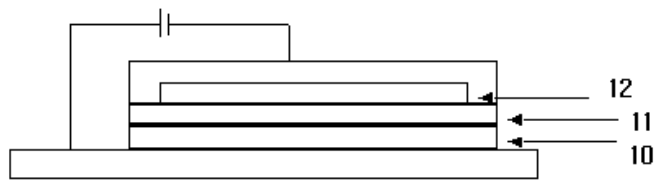
도면4



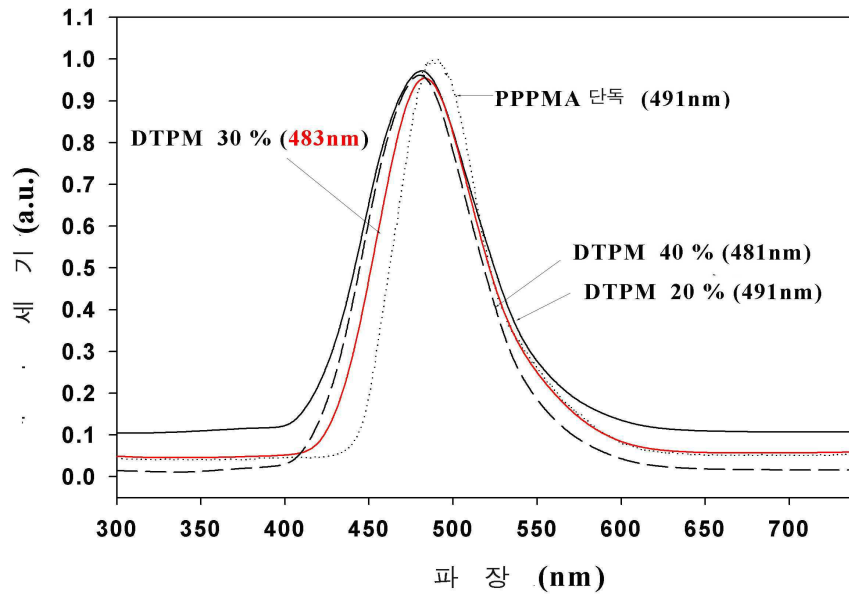
도면5



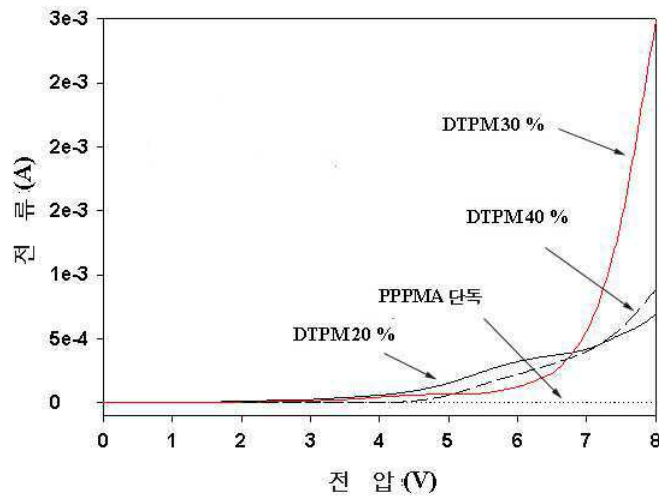
도면6



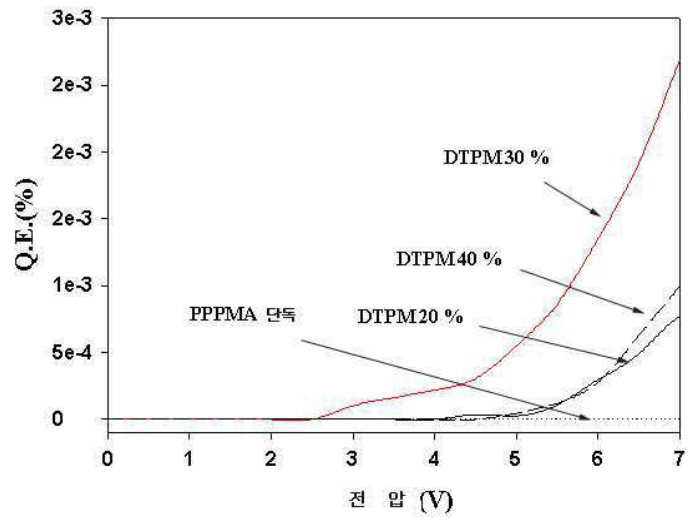
도면7



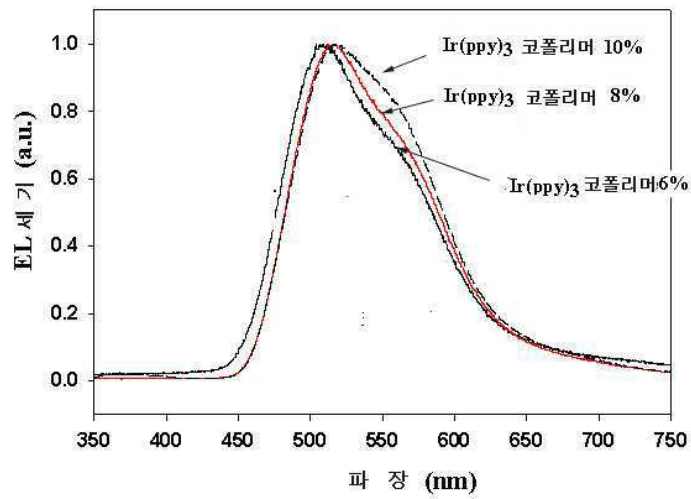
도면8a



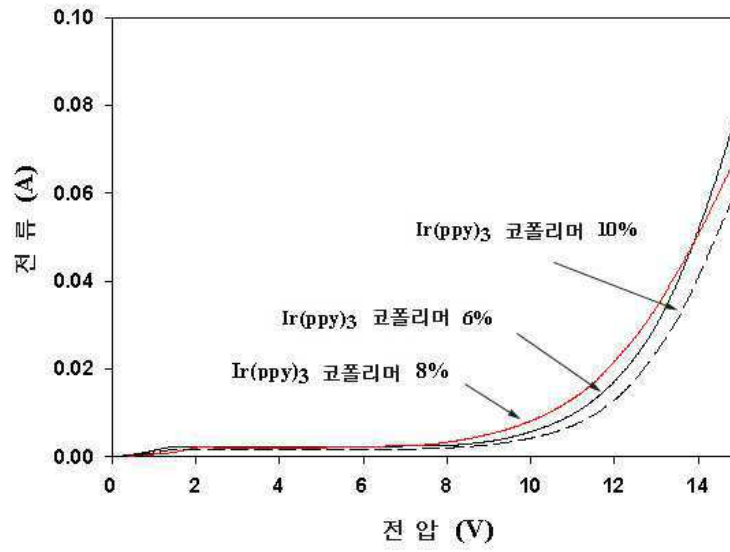
도면8b



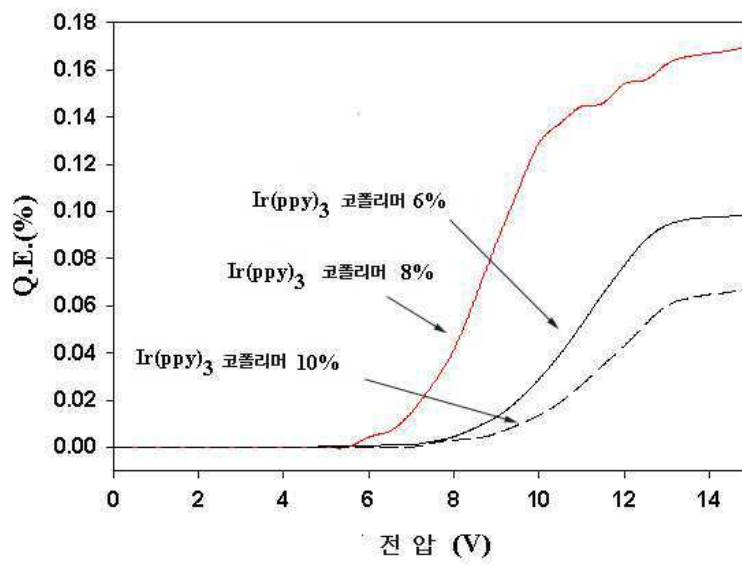
도면9



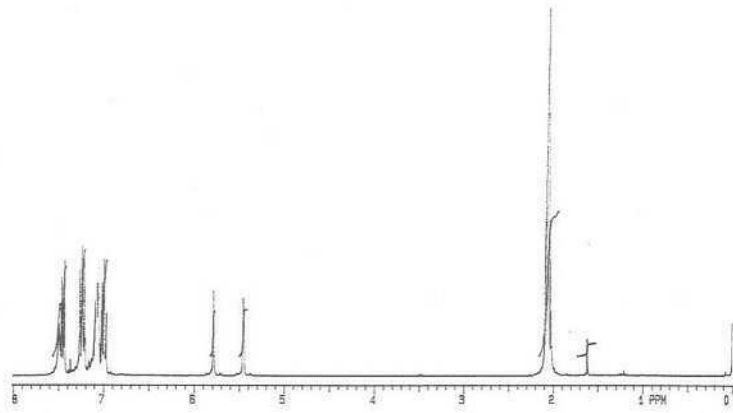
도면10a



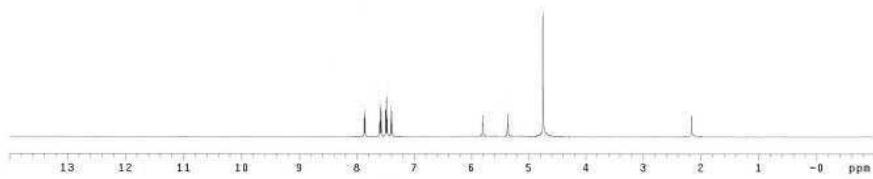
도면10b



도면11



도면12



专利名称(译)	非共轭发光聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020050097671A	公开(公告)日	2005-10-10
申请号	KR1020040022879	申请日	2004-04-02
申请(专利权)人(译)	学校法人西江		
当前申请(专利权)人(译)	学校法人西江		
[标]发明人	OH SEYOUNG 오세용 LEE CHANGHO 이창호 HAM JUNGMIN 함정민 RYU SEUNGHOON 류승훈		
发明人	오세용 이창호 함정민 류승훈		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	G11B15/093 G11B15/32 G11B15/61 G11B15/662 G11B15/665 G11B2220/90		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR100586501B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种单层型有机电致发光器件，其具有非消色蓝色发光聚合物，其在侧链中具有per部分和三嗪部分，并且由其形成发光层。根据本发明，可以通过将三嗪部分引入聚合物链中来抑制准分子显影，改善载流子平衡，并且在引入磷光材料时实现高效发光特性。 1

