



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0073011
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2007년07월10일

(21) 출원번호 10-2006-0000466
(22) 출원일자 2006년01월03일
심사청구일자 없음

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 박상훈
경기 성남시 분당구 이매동 아름마을두산아파트 422-1502
김유진
경기 수원시 영통구 망포동 망포마을 벽산 e-village 104동1105호
박종진
경기 구리시 인창동 삼보아파트 309동 703호
손준모
경기 용인시 구성읍 보정리 성호 샤인일즈 112동 802호
손영목
경기 화성시 태안읍 진안리 주공그린빌 1104-902

(74) 대리인 리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 유기 전계발광 소자

(57) 요약

본 발명은 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 상기 고분자를 발광 성분으로 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 정공 수송성의 아크리딘 유도체 고분자를 고분자 주쇄에 도입한 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 상기 고분자를 발광성분으로 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 종래의 청색 발광 고분자에 비해서 색순도가 높으면서도 색안정성이 우수한 청색 발광 고분자를 제공할 수 있다.

대표도

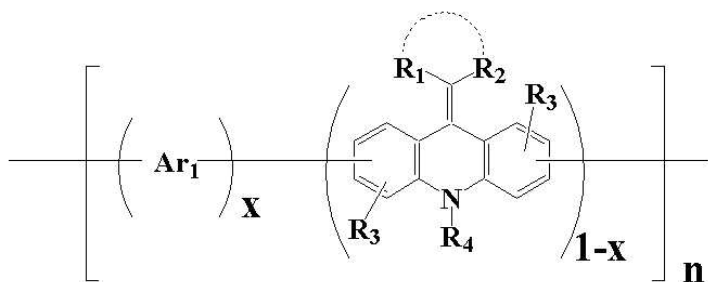
도 1a

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 고분자:

<화학식 1>



상기 식에서,

x는 0.001 내지 0.99의 실수이고;

n은 10 내지 150의 실수이고;

Ar₁은 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로고리기 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 비닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, H, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C4-C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기이고;

R₃는 H, 알킬기, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아릴기, 헤테로아릴기, 시클릭기, 헤테로시클릭기 또는 융합 방향족기이고;

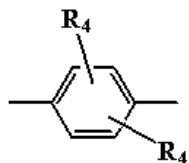
R₄는 H, 알킬기, 알콕시기, 에스테르기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로고리기, 융합 방향족기 및 트리페닐아민 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

청구항 2.

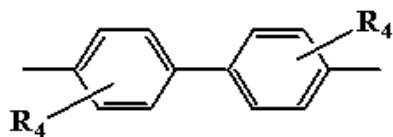
제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 Ar₁은, 하기 화학식으로 표시되는 화학식 1a 내지 1r중 하나인 것을 특징으로 하는 고분자:

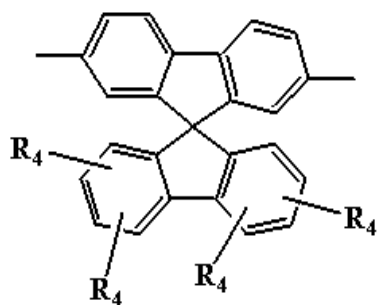
<화학식 1a>



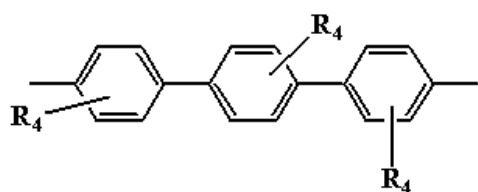
<화학식 1b>



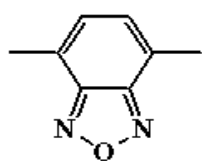
<화학식 1c>



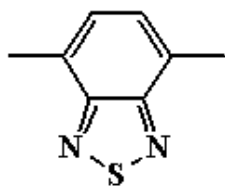
<화학식 1d>



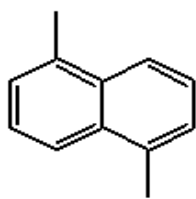
<화학식 1e>



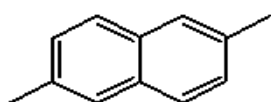
<화학식 1f>



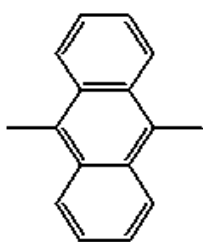
<화학식 1g>



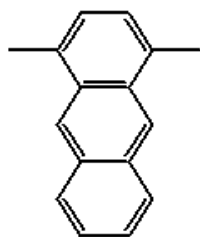
<화학식 1h>



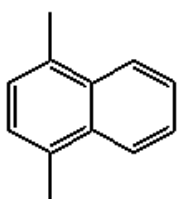
<화학식 1i>



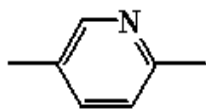
<화학식 1j>



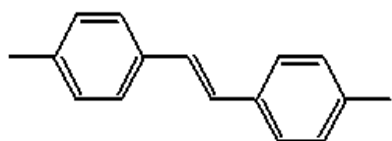
<화학식 1k>



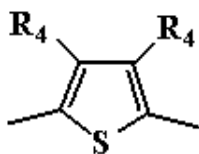
<화학식 1l>



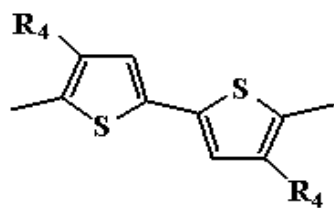
<화학식 1m>



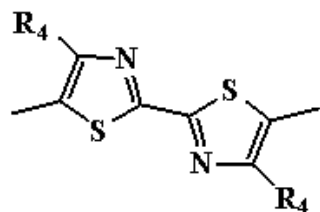
<화학식 1n>



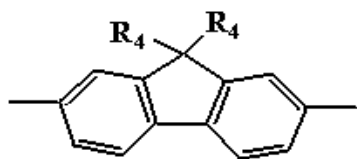
<화학식 1o>



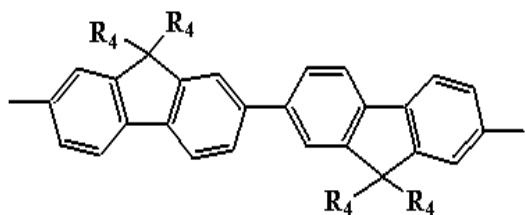
<화학식 1p>



<화학식 1q>



<화학식 1r>



상기 화학식 1a 내지 1r에서 R_4 는, 각각 독립적으로, C1-C12의 알킬기, 알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기이다.

청구항 3.

제2항에 있어서,

상기 화학식 1의 Ar_1 이 화학식 1c 또는 화학식 1q로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우에는 상기 고리는 C6-C20의 치환 또는 비치환된 시클로알킬기인 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우에는 상기 고리가 헤테로 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 6.

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

상기 유기막이 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따른 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 유기막이 발광층 또는 정공 수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 정공 수송성의 아크리딘 유도체 고분자를 고분자 주쇄에 도입함으로써, 종래의 청색 발광 고분자에 비해서 색순도가 높으면서도 색안정성이 우수한 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 상기 고분자를 발광성분으로 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라 함)는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량화가 가능하고, 부품이 간소하여 제작공정이 간단하며, 고화질의 광시야각을 확보하고 있다는 장점들을 갖는다. 또한, 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비 전력과 저전압 구동이 가능하여 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

유기 EL 소자는 유기막의 형성 재료에 따라 저분자 유기 EL 소자와 고분자 EL 소자로 구분할 수 있다.

저분자 유기 EL 소자는 진공 증착을 통하여 유기막을 형성하며, 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 및 색 순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 남아 있다.

한편, 고분자 유기 EL 소자는 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 유기막을 간단하게 형성할 수 있어서 그 제작공정이 간단하고 비용이 저렴하며, 유기막의 기계적 특성이 우수하다는 장점을 갖고 있다. 그러나, 이러한 고분자 유기 EL 소자의 경우에도 색순도 저하(bad color purity), 높은 구동전압(high turn-on voltage), 저효율(low efficiency) 및 짧은 수명(short lifetime) 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.

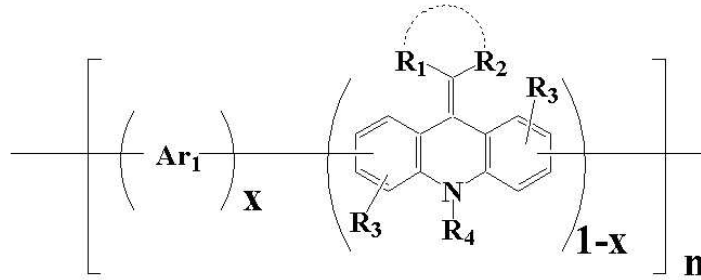
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래기술의 문제점들을 해결하여, 색순도가 높고, 구동전압이 낮으며, 효율이 높고, 수명이 긴 유기 EL 소자를 제공하고자 한다. 특히, 정공 수송성의 아크리딘 유도체 고분자를 고분자 주쇄에 도입함으로써, 종래의 청색 발광 고분자에 비해서 색순도가 높으면서도 색안정성이 우수한 청색 발광 고분자 및 상기 청색 발광 고분자를 채용한 유기 EL 소자를 제공하고자 하는 데에 그 목적이 있다.

발명의 구성

상기 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 제공한다:

화학식 1



상기 식에서,

x는 0.001 내지 0.99의 실수이고;

n은 10 내지 150의 실수이고;

Ar₁은 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로고리 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 비닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, H, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C4-C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기이고;

R₃는 H, 알킬기, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아릴기, 헤테로아릴기, 시클릭기, 헤테로시클릭기 또는 융합 방향족기이고;

R₄는 H, 알킬기, 알콕시기, 에스테르기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로고리기, 융합 방향족기 및 트리페닐아민 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

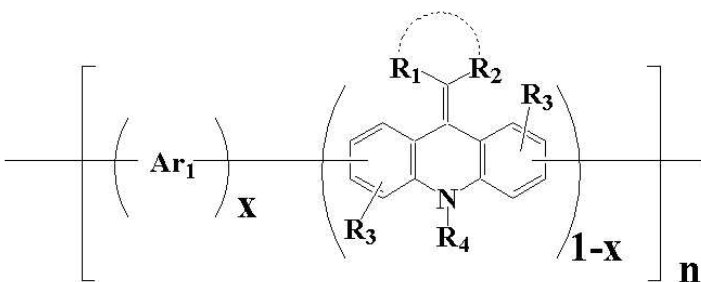
또한, 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명에 따른 고분자는 정공 수송성의 아크리딘 유도체 고분자를 고분자 주쇄에 포함하는 구조를 갖는다. 이러한 구조에 의해서, 본 발명에 따른 고분자는 종래의 청색 발광 고분자에 비해서 색순도가 높으면서도 우수한 색안정성을 나타낸다.

따라서, 본 발명에서는 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 일 태양에서, 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 제공한다.

<화학식 1>



상기 식에서,

x는 0.001 내지 0.99의 실수이고;

n은 10 내지 150의 실수이고;

Ar₁은 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로고리기 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 비닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

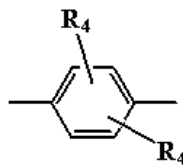
R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, H, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C4-C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기이고;

R₃는 H, 알킬기, 알콕시기, 에스테르기, 시아노기, 아릴기, 헤테로아릴기, 시클릭기, 헤테로시클릭기 또는 융합 방향족기이고;

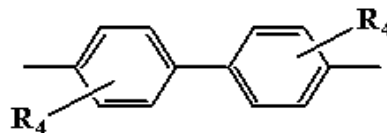
R₄는 H, 알킬기, 알콕시기, 에스테르기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로고리기, 융합 방향족기 및 트리페닐아민 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

상기 화학식 1의 Ar₁은, 하기 화학식으로 표시되는 화학식 1a 내지 1r중 하나인 것이 바람직하다.

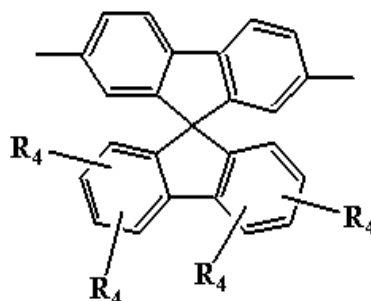
화학식 1a



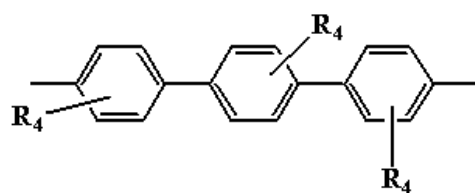
화학식 1b



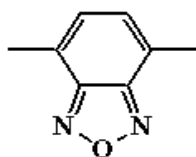
화학식 1c



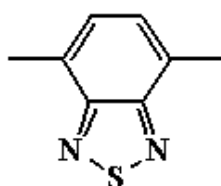
화학식 1d



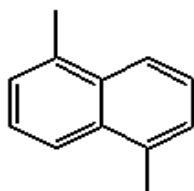
화학식 1e



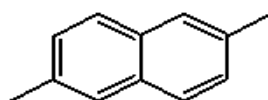
화학식 1f



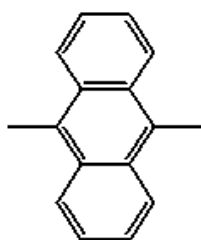
화학식 1g



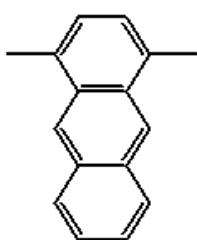
화학식 1h



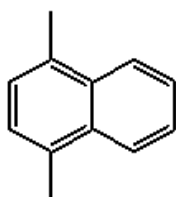
화학식 1i



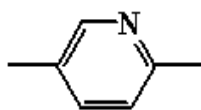
화학식 1j



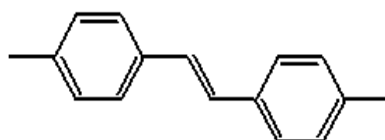
화학식 1k



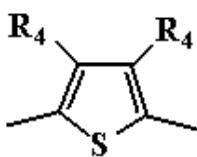
화학식 1l



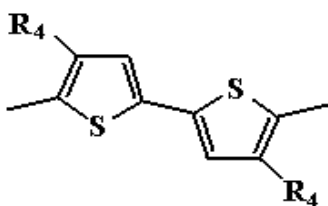
화학식 1m



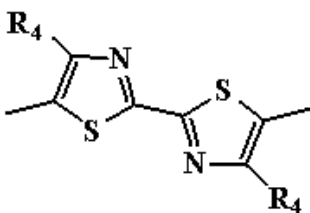
화학식 1n



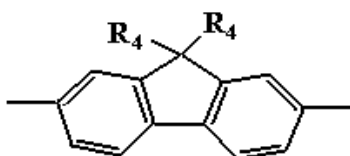
화학식 1o



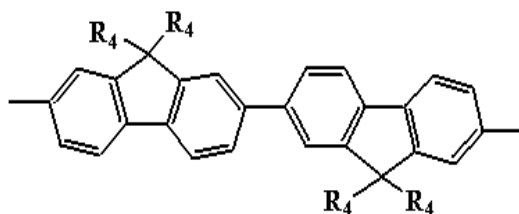
화학식 1p



화학식 1q



화학식 1r



상기 화학식 1a 내지 1r에서 R_4 는, 각각 독립적으로, C1-C12의 알킬기, 알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기이다.

특히, 상기 화학식 1의 Ar_1 은 상기 구조식으로 표시되는 그룹 중에서 1c 또는 1q와 같이 플루오렌 유도체 또는 스피로플루오렌 유도체인 것이 보다 바람직하며, 그 이유는 열적 안정성을 높이며, 이웃한 사슬과의 엑시머 형성을 억제하여 고효율과 높은 색순도를 얻을 수 있는 잇점이 있기 때문이다.

또한, 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우에는, 상기 고리는 C6-C20의 치환 또는 비치환된 시클로알킬기이며, 이때 상기 고리는 헤테로 원자를 포함할 수도 있다.

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 알킬 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기 ($-NH_2$, $-NH(R)$, $-N(R')(R'')$, R' 과 R'' 은 서로 독립적으로 C1-C10의 알킬기임), 아미노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 할로젠화된 알킬기, C1-C20의 알케닐기, C1-C20의 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 시클로알킬기는 C4-C20의 1가 모노시클릭 시스템을 의미한다. 상기 시클로알킬기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 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 C5-C30의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명에 따른 고분자의 중량 평균 분자량 (M_w)은 고분자를 이용한 박막 형성 특성 및 소자의 수명에 매우 중요한 요인으로 작용한다. 이러한 맥락에서 볼 때, 본 발명에 따른 청색 발광 고분자의 중량 평균 분자량은 약 10,000 내지 2,000,000인 것이 바람직하다.

만약 고분자의 중량 평균 분자량이 10,000 미만이면, 소자 제작 및 구동시에 박막의 결정화가 일어나고, 중량 평균 분자량이 2,000,000을 초과하는 경우에는 통상 Pd(O) 또는 Ni(O)-매개 아릴 커플링 반응을 이용하는 통상적인 합성조건으로는 실질적으로 제조하기가 곤란할 뿐만 아니라, 유기 EL 소자의 발광 특성 측면에서 바람직하지 않기 때문이다.

또한, 본 발명에 따른 고분자의 분자량 분포 (MWD)는 가능한 넓지 않은 것이 전계 발광 특성 (특히, 소자의 수명) 면에서 유리한 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 발명의 고분자의 분자량 분포는 1 내지 5 범위인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 다른 태양에서, 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 화학식 1의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.

이하, 상술한 화학식 1의 고분자를 채용한 유기 EL 소자와, 이의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

도 1a 내지 1f는 본 발명의 바람직한 일실시예들에 따른 유기 EL 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

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

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

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

도 1d의 유기 EL 소자는 발광층 (12) 상부에 형성된 정공 억제층 (HBL) (13) 대신 전자수송층 (ETL) (15)이 형성된 것을 제외하고는, 도 1c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.

도 1e의 유기 EL 소자는 화학식 1의 청색 발광 고분자를 함유하는 발광층 (12) 상부에 형성된 정공억제층 (HBL) (13) 대신에 정공 억제층 (HBL) (13)과 전자 수송층 (15)이 순차적으로 적층된 2층막을 사용하는 것을 제외하고는, 도 1c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.

도 1f의 유기 EL 소자는 정공 주입층 (11)과 발광층 (12) 사이에 정공 수송층 (16)을 더 형성한 것을 제외하고는, 도 1e의 유기 EL 소자와 동일한 구조를 갖고 있다. 이 때 정공 수송층 (16)은 정공 주입층 (11)으로부터 발광층 (12)으로의 불순물 침투를 억제해주는 역할을 한다.

상술한 도 1a 내지 1f의 적층 구조를 갖는 유기 EL 소자는 통상적인 제작 방법에 의하여 형성가능하며, 그 제작 방법이 특별하게 한정되는 것은 아니다.

이하, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 유기 EL 소자의 제작방법을 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 기판(미도시) 상부에 패터닝된 제1전극 (10)을 형성한다. 여기에서 상기 기판은 통상적인 유기 EL 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 양극 (cathode)인 경우에는 양극은 정공 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 정공 주입층 (11)을 선택적으로 형성한다. 이와 같이 정공 주입층 (11)을 형성하면, 제1전극 (10)과 발광층 (12)의 접촉 저항을 감소시키는 동시에, 발광층 (12)에 대한 제1전극 (10)의 정공 수송능력이 향상되어 소자의 구동전압과 수명 특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 이러한 정공 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 스퍼코팅한 다음, 이를 건조하여 정공 주입층 (11)을 형성한다. 여기에서 정공 주입층 (11)의 두께는 300-2000Å이고, 보다 바람직하게는 500-1100Å이다. 만약 정공 주입층 (11)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 정공 주입 특성이 불량하므로 바람직하지 못하다. 상기 건조 온도는 100 내지 250℃인 것이 바람직하다.

상기 정공 주입층 (11) 상부에 발광층 형성용 조성물을 스퍼코팅법 등을 이용하여 코팅 및 건조하여 발광층 (12)을 형성한다. 여기에서 상기 발광층 형성용 조성물은 화학식 1의 고분자 0.01 내지 10 중량% 및 용매로 이루어진다.

용매는 발광 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 톨루엔, 클로로벤젠 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

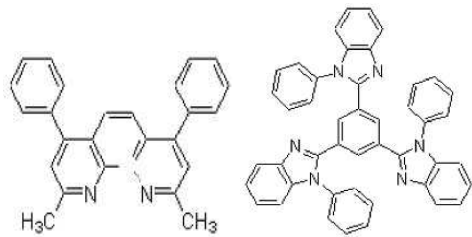
내지 80 중량부인 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 상기 범위를 벗어나면 EL 소자의 발광 특성이 저하되어 바람직하지 못하다. 상기 도펀트의 구체적인 예로는 아릴아민, 페릴계 화합물, 피롤계 화합물, 히드라존계 화합물, 카바졸계 화합물, 스티벤계 화합물, 스타버스트계 화합물, 옥사디아졸계 화합물 등을 들 수 있다.

상기 발광층 (12)의 막 두께는 발광층 형성용 조성물의 농도와 스핀코팅시 스핀 속도를 조절함으로써 100-1000Å 범위가 되도록 조절하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 500-1000Å이다. 만약 발광층 (12)의 두께가 100Å 미만인 경우에는 발광 효율이 저하되고, 1000Å를 초과하는 경우에는 구동 전압이 상승되어 바람직하지 못하다.

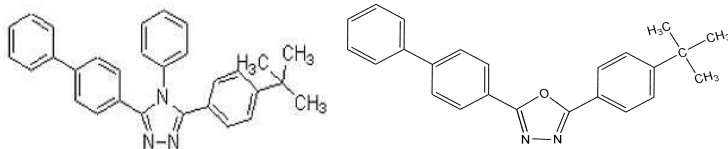
상기 정공 주입층 (11)과 발광층 (12) 사이에는 정공 수송층 (16)을 선택적으로 형성할 수 있다. 여기에서 정공 수송층 형성 재료는 정공 수송성을 만족하는 재료라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 폴리트리페닐아민 등을 사용할 수 있다. 그리고 정공 수송층의 두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다.

상기 발광층 (12) 상부에는 증착 또는 스핀코팅 방법을 이용하여 정공 억제층 (13) 및/또는 전자수송층 (15)을 형성한다. 여기에서 정공 억제층 (13)은 발광물질에서 형성되는 엑시톤이 전자수송층 (15)으로 이동되는 것을 막아주거나 정공이 전자수송층 (15)으로 이동되는 것을 막아주는 역할을 한다.

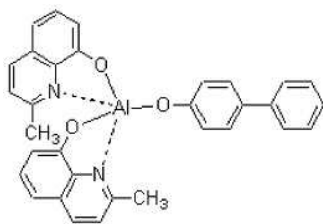
상기 정공억제층 (13)의 형성재료로는 LiF 또는 MgF_2 , 페난트롤린계 (phenanthrolines) 화합물 (예: UDC사, BCP), 이미다졸계 화합물, 트리아졸계 (triazoles) 화합물, 옥사디아졸계 (oxadiazoles) 화합물 (예: PBD), 알루미늄 착물 (aluminum complex) (UDC사) 하기 구조식의 BAlq 등을 사용한다.



페난트롤린 함유 유기 화합물 이미다졸 함유 유기 화합물

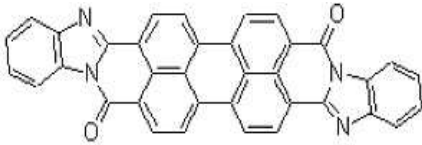


트리아졸 함유 유기 화합물 옥사디아졸 함유 화합물

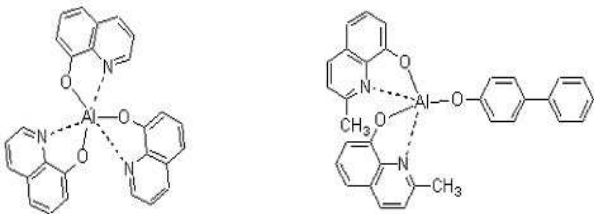


BAlq

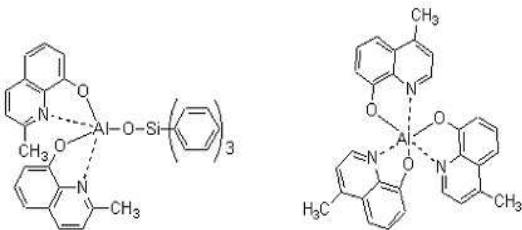
상기 전자수송층 (15)의 형성 재료로는 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸 (isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아다아졸 (thiadiazole)계 화합물, 페릴렌계 (perylene) 화합물, 알루미늄 착물 (예: Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BAlq, SALq, Almq3, 갈륨 착물 (예: Gaq'2OPiv, Gaq'2OAc, 2(Gaq'2))을 사용한다.



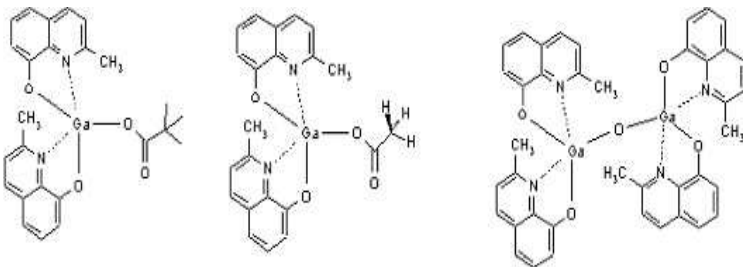
페닐렌계 화합물



Alq3 BALq



SALq Almq3



Gaq'2OPiv Gaq'2OAc, 2(Gaq'2)

상기 정공 억제층의 두께는 100 내지 1000 Å이고, 상기 전자 수송층의 두께는 100 내지 1000 Å인 것이 바람직하다. 만약 상기 정공 억제층의 두께와 전자 수송층의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전자수송 능력이나 정공 억제 능력 면에서 바람직하지 못하다.

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

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

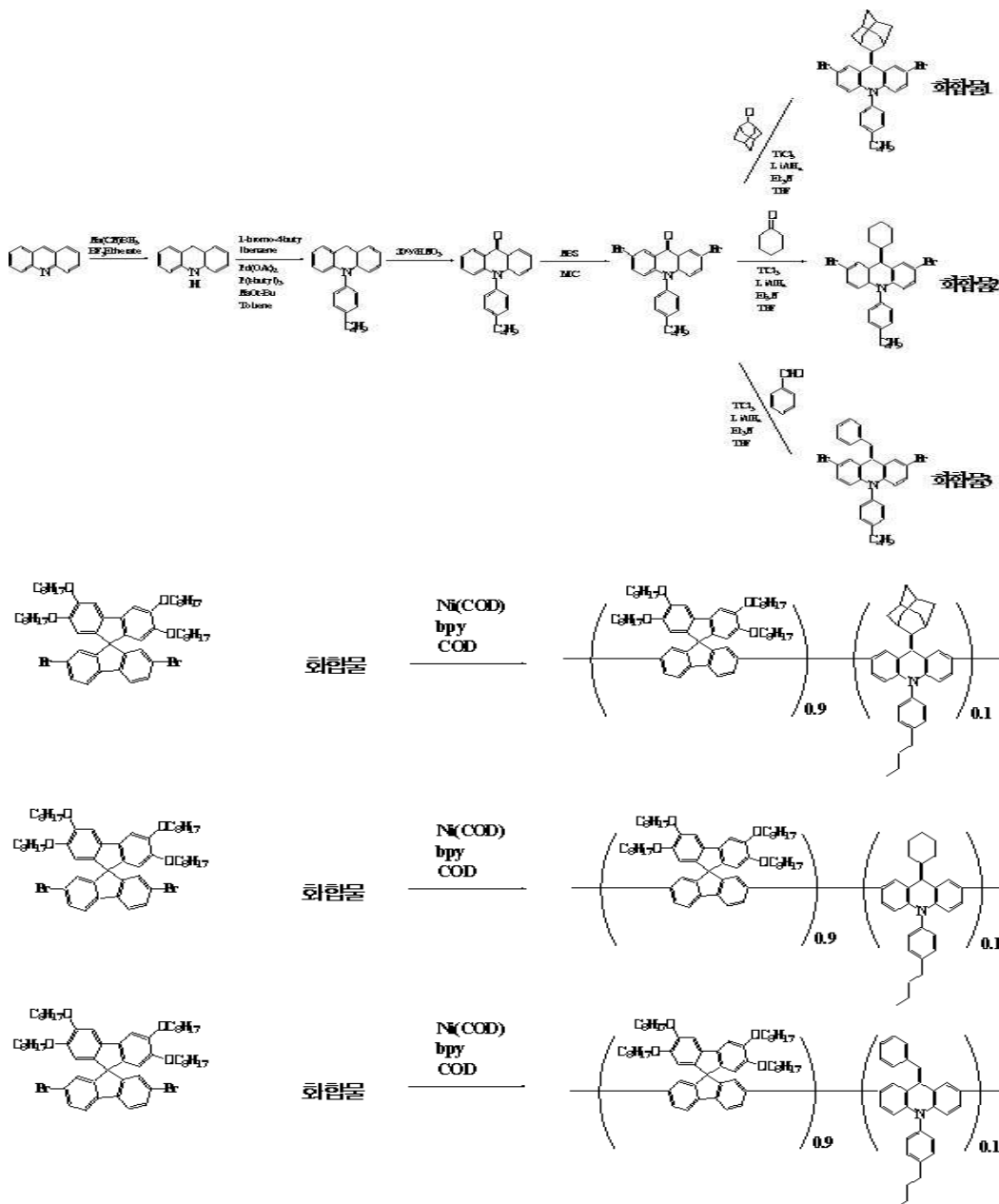
본 발명에 따른 화학식 1의 고분자는 상기 유기 EL 소자 제작시 발광층 형성 재료로 사용되고 있지만, 그 화학적 특성상 정공 수송층 형성재료로도 이용가능하다. 그리고 바이오 분야의 중간체로서 사용가능하다.

본 발명의 유기 EL 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.

실시예 1. 본 발명에 따른 화학식 2의 고분자 제조

하기 반응식에 따라서, 화학식 2로 표시되는 본 발명에 따른 고분자를 제조하였다.



1. 모노머의 합성

1-1. 아크리딘의 환원

1L 2-구 둥근 플라스크에 아크리딘 45g(0.251mol), 소듐시아노보로하이드라이드 31.6g (0.502mol)을 넣고 진공 건조 후 질소 대기 상태로 만들었다. 증류된 THF 450ml를 넣고, 보론트리플루오라이드 에테레이트 63.6ml (0.502mol)를 가한 후, 온도를 올려 환류하여 12시간 동안 반응시켰다. 반응을 박막 크로마토그래피로 확인한 후 얼음 중탕으로 온도를 낮추

고, 28% 암모니아수 150ml를 천천히 가하여 염기화한 후 소듐바이카보네이트 100ml를 넣고 유기층을 추출하였다. 그 후, 수용액층을 에틸 아세테이트 100ml로 추출하고 유기층을 모아 염수 300ml로 씻고, MgSO_4 로 건조한 후 여과하여 농축하고, 진공 건조시켜 조생성물 49g을 얻었다. (수율: Over yield, 황녹색 결정, $^1\text{H NMR}$ (300MHz CDCl_3) δ 4.07(s 2H), 6.67(d 2H), 6.85(t 2H), 7.07(t 4H))

1-2. 1-브로모-4-부틸벤젠과의 커플링

8a,9,10,10a-테트라히드로아크리딘 조생성물 49g (0.251mol), 1-브로모-4-부틸벤젠 53.1ML (0.301mol), 소듐-*t*-부톡사이드 48.2g (0.502mol), 팔라듐 아세테이트 3g (0.013mol)을 넣고 질소 충전한 후, 톨루엔 500ml를 넣고 온도를 60℃까지 올렸다. 그 후, 트리스-*t*-부틸포스핀 50% 톨루엔 용액 24.2ml (0.0502mol)을 넣고 1시간 동안 환류하여 반응시켰다. 그 후, 반응을 박막 크로마토그래피로 확인한 후 상온으로 온도를 낮추고, 에틸 아세테이트 50ml, 물 50ml를 넣고, 교반한 후 셀라이트 패드에서 여과하였다. 여액을 물 500ml로 두 번 씻고, 염수 500ml로 씻은 후 MgSO_4 로 건조하고 여과하여 여액을 농축하였다. 농축된 잔류물에 에테르 800ml를 넣고 1시간 동안 현탁교반시키고, 여과하여 생성물을 결정으로 58.1g 얻었다. (수율: 73.8%, 연한 핑크색 결정, $^1\text{H NMR}$ (300MHz CDCl_3) δ 0.99(t 3H), 1.42(m 2H), 1.67(m 2H), 2.72(t 2H), 4.24(s 2H), 6.22(d 2H), 6.85(t 2H) 6.95(t 2H), 7.14(d 2H), 7.21(t 2H), 7.41(d 2H))

1-3. 산화

1L 2-구 둥근 플라스크에 상기 생성물 10-(4-부틸페닐)-8a,9,10,10a-테트라히드로아크리딘 13g (0.0415mol)을 넣고, 물 250ml, 60% 질산용액 250ml를 넣고 온도를 올려 80℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응액을 박막 크로마토그래피로 확인한 후 상온으로 온도를 낮추고, 반응 혼합물에 메틸렌 클로라이드 500ml를 넣고 교반하여 추출하였다. 수용액층을 MC 200ml, 100ml로 추출하고, 유기층을 모아 소듐바이카보네이트 500ml로 염기화하여 씻은 후, 염수 500ml로 씻고, MgSO_4 로 건조하고 여과하여 여액을 농축하였다. 농축된 잔류물에 소량의 MC를 가하여 녹이고, *n*-헥산으로 결정화하여 1차 재결정 4.41g을 얻었다. 여액을 농축하여 에테르로 현탁 교반하여 2차 결정 생성물 5.43g을 얻었다. (총 9.84g, 수율: 72.5%, 황녹색 결정, $^1\text{H NMR}$ (300MHz CDCl_3) δ 1.01(t 3H), 1.49(m 2H), 1.77(m 2H), 2.86(t 2H), 7.41(m 4H), 7.67(d 2H), 7.92(t 2H) 8.13(t 2H), 9.07(d 2H))

1-4. 브롬화

상기 생성물 10-(4-부틸페닐)-10,10a-디히드로아크리딘-9(8aH)-온 9.8g (0.0314mol), MC 100ml를 250ml 1-구 둥근 플라스크에 넣고 교반하였다. *N*-브로모숙신이미드 11.2g (0.0628mol)을 천천히 첨가한 후 상온에서 24시간 교반하여 반응시켰다. 박막 크로마토그래피로 반응을 확인한 후 용매를 일부 농축하고 메틸 알코올 150ml를 넣어 현탁 교반하였다. 생성된 고체를 여과하고, 진공 건조시켜 생성물 2,7-디브로모-10-(4-부틸페닐)-10,10a-디히드로아크리딘-9(8aH)-온 10.39g을 얻었다. (수율: 68.3%, 황색 결정, $^1\text{H NMR}$ (300MHz CDCl_3) δ 0.99(t 3H), 1.43(m 2H), 1.72(m 2H), 2.77(t 2H), 6.65(d 2H), 7.49(t 2H), 7.54(t 2H), 8.63(s 2H))

1-5. 모노머의 합성

1-5-1. 화합물 1의 합성

1L 2-구 둥근 플라스크를 진공 건조 후 질소 대기 상태로 만든 후, TiCl_3 현탁액 4g (20.1mmol)과 LiAlH_4 383mg (10.1mmol)을 넣고 10분간 교반하였다. 그 후, 트리에틸아민 0.74ml (10.1mmol)를 넣고 1시간 교반한 후, 2,7-디브로모-10-(4-부틸페닐)-10,10a-디히드로아크리딘-9(8aH)-온 0.1g (2.05mmol)과 2-아다만톤 308mg (2.05mmol)을 THF 15ml를 가하고 15시간 환류시켰다. 그 후, 반응액을 물로 희석시키고 에틸아세테이트로 추출한 후 실리카겔 컬럼 분리하였다. (수율: 45%, 연한 황색 분말, $^1\text{H NMR}$ (300MHz CDCl_3) δ 0.99(t 3H), 1.43(m 3H), 1.77(m 3H), 1.95(m 14H), 2.77(t 2H), 6.32(d 2H), 7.49(t 2H), 7.54(t 2H), 7.65(s 2H))

1-5-2. 화합물 2의 합성

1L 2-구 둥근 플라스크를 진공 건조 후 질소 대기 상태로 만든 후, TiCl_3 현탁액 4g (20.1mmol)과 LiAlH_4 383mg (10.1mmol)을 넣고 10분간 교반하였다. 그 후, 트리에틸아민 0.74ml (10.1mmol)를 넣고 1시간 교반한 후, 2,7-디브로모

-10-(4-부틸페닐)-10,10a-디히드로아크리딘-9(8aH)-온 0.1g (2.05mmol)과 시클로헥사논 201mg (2.05mmol)을 THF 15ml를 가하고 15시간 환류시켰다. 그 후, 반응액을 물로 희석시키고 에틸아세테이트로 추출한 후 실리카겔 컬럼 분리하였다. (수율: 40%, 연한 황색 분말, $^1\text{H NMR}$ (300MHz CDCl_3) δ 0.99(t 3H), 1.43(m 8H), 1.62(d 2H), 2.77(t 2H), 6.28(d 2H), 7.50(t 2H), 7.43(t 2H), 7.75(s 2H))

1-5-3. 화합물 3의 합성

1L 2-구 둥근 플라스크를 진공 건조 후 질소 대기 상태로 만든 후, TiCl_3 현탁액 4g (20.1mmol)과 LiAlH_4 383mg (10.1mmol)을 넣고 10분간 교반하였다. 그 후, 트리에틸아민 0.74ml (10.1mmol)을 넣고 1시간 교반한 후, 2,7-디브로모-10-(4-부틸페닐)-10,10a-디히드로아크리딘-9(8aH)-온 0.1g (2.05mmol)과 벤즈알데히드 210mg (2.05mmol)을 THF 15ml를 가하고 15시간 환류시켰다. 그 후, 반응액을 물로 희석시키고 에틸아세테이트로 추출한 후 실리카겔 컬럼 분리하였다. (수율: 50%, 연한 황색 분말, $^1\text{H NMR}$ (300MHz CDCl_3) δ 0.99(t 3H), 1.45(m 2H), 1.752(m 2H), 2.55(t 2H), 6.32(d 2H), 7.35(t 2H), 7.70(t 2H), 7.85(s 2H))

1-6. 발광고분자의 합성

1-6-1. 실시예1-a 발광고분자

슈렌크 플라스크 (Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소 환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈 {Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 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, 질소 환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란 (DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔 (COD) 346mg (3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 2,7-디브로모-2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌 (spirofluorene) 1.05g (1.44mmol) 및 화합물 1 96.5 mg (0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다.

다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음, 속슬렛 (soxhlet)을 실시하여 화학식 6으로 표시되는 고분자 450 mg을 수득하였다.

1-6-2. 실시예1-b 발광고분자

슈렌크 플라스크 (Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소 환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈 {Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 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, 질소 환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란 (DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔 (COD) 346mg (3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 2,7-디브로모-2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌 (spirofluorene) 1.05g (1.44mmol) 및 화합물 2 90 mg (0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다.

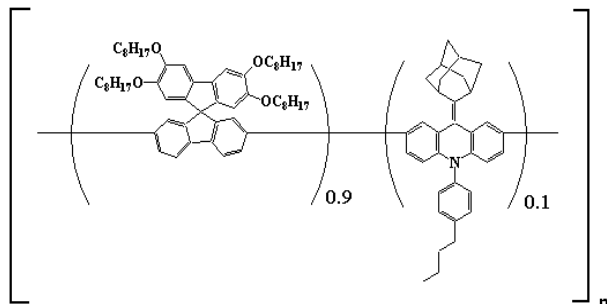
다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음, 속슬렛 (soxhlet)을 실시하여 고분자 480 mg을 수득하였다.

1-6-3. 실시예1-c 발광고분자

슈렌크 플라스크 (Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소 환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈 {Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 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, 질소 환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란 (DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔 (COD) 346mg (3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 2,7-디브로모-2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌 (spirofluorene) 1.05g (1.44mmol) 및 화합물 3 97 mg (0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다.

다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음, 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 고분자 470 mg을 수득하였다.

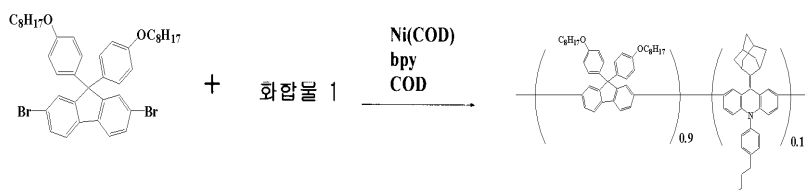
화학식 2



상기 화학식 2에서, n은 100이다.

실시예 2. 본 발명에 따른 화학식 3의 고분자 제조

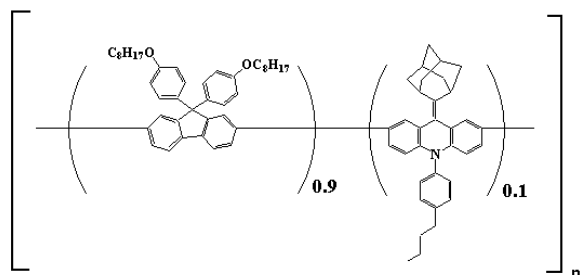
하기 반응식에 따라서, 화학식 3으로 표시되는 본 발명에 따른 고분자를 제조하였다.



슈렌크 플라스크 (Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소 환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈 {Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 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. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 2,7-디브로모-비페닐플루오렌 1.05g (1.44mmol) 및 화학합물 1 97 mg (0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 회석하여 첨가하였다.

다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음, 속슬렛 (soxhlet)을 실시하여 고분자 300 mg을 수득하였다.

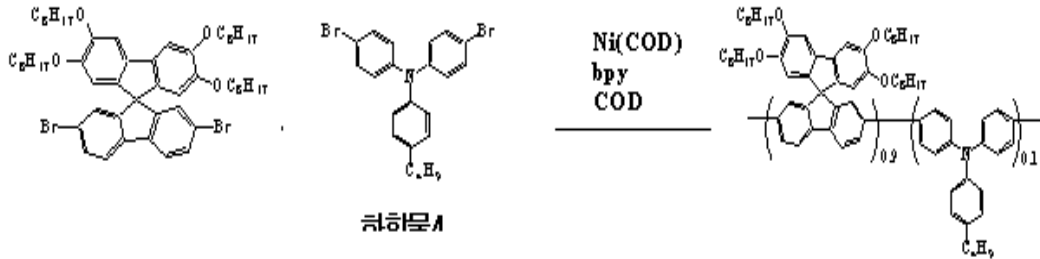
화학식 3



상기 화학식 3에서 n은 92이다.

비교예 1. 종래기술에 따른 화학식 4의 고분자 제조

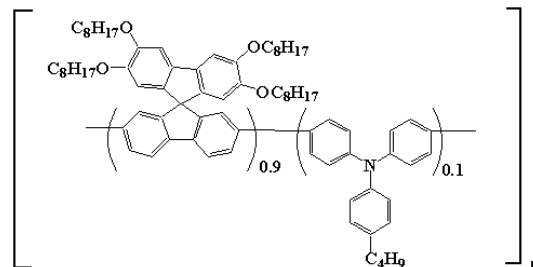
하기 반응식에 따라서, 화학식 4로 표시되는 종래기술에 따른 고분자를 제조하였다.



슈렌크 플라스크 (Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소 환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈 {Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 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, 질소 환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란 (DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔 (COD) 346mg (3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 2,7-디브로모- 2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌 (spirofluorene) 1.05g (1.44mmol) 및 화합물 4 80 mg (0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다.

다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음, 속슬렛 (soxhlet)을 실시하여 화학식 4로 표시되는 고분자 390 mg을 수득하였다.

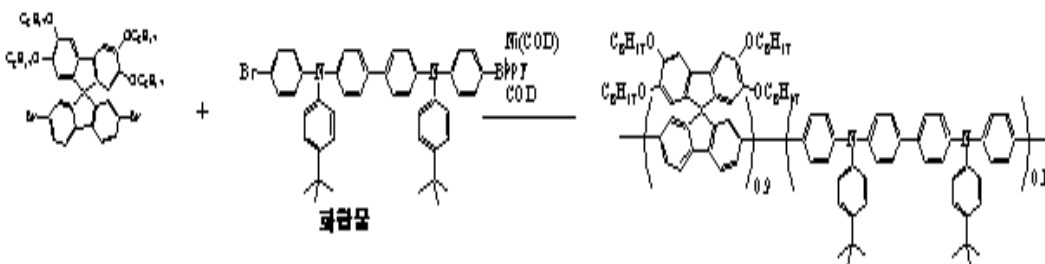
화학식 4



상기 화학식에서 n은 105이다.

비교예 2. 종래기술에 따른 화학식 5의 고분자 제조

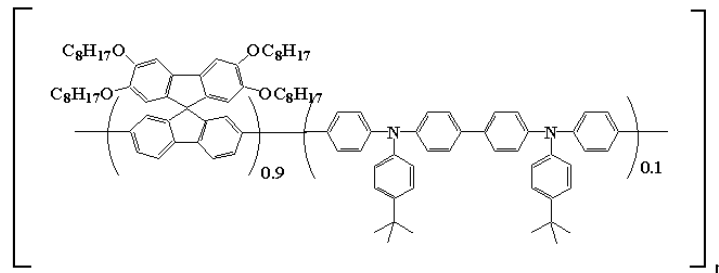
하기 반응식에 따라서, 화학식 5로 표시되는 종래기술에 따른 고분자를 제조하였다.



슈렌크 플라스크 (Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소 환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈 {Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 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, 질소 환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란 (DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔 (COD) 346mg (3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 2,7-디브로모- 2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌 (spirofluorene) 1.05g (1.44mmol) 및 화합물 5 124 mg (0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다.

다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음, 속슬렛 (soxhlet)을 실시하여 화학식 5로 표시되는 고분자 520 mg을 수득하였다.

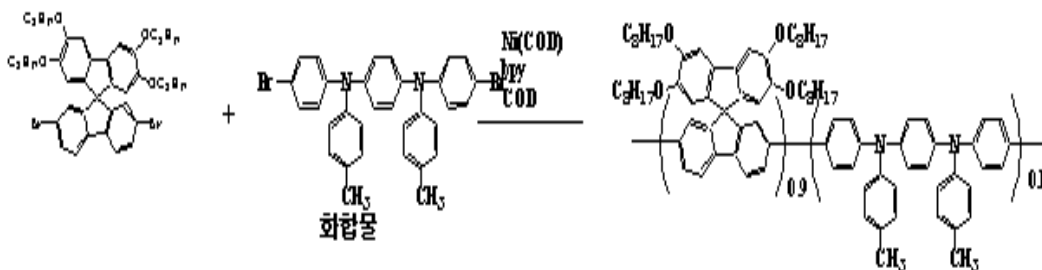
화학식 5



상기 화학식 5에서 n은 105이다.

비교예 3. 종래기술에 따른 화학식 6의 고분자 제조

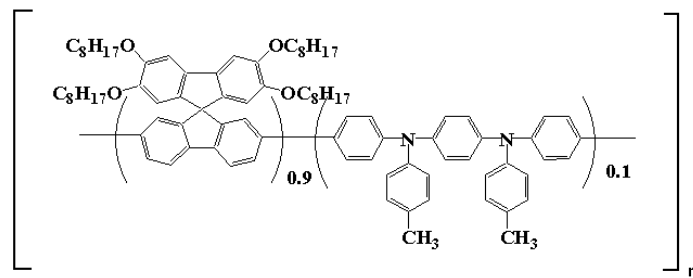
하기 반응식에 따라서, 화학식 6으로 표시되는 종래기술에 따른 고분자를 제조하였다.



슈렌크 플라스크 (Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소 환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈 {Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 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, 질소 환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란 (DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔 (COD) 346mg (3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 2,7-디브로모- 2',3',6',7'-테트라옥틸옥시스피로플루오렌 (spirofluorene) 1.05g (1.44mmol) 및 화합물 6 96 mg (0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다.

다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛 (soxhlet)을 실시하여 화학식 6으로 표시되는 고분자 400 mg을 수득하였다.

화학식 6



상기 화학식 6에서 n은 110이다.

도 2 및 3은 각각, 상기 실시예 1a 및 2에 따라서 제조한 본 발명에 따른 화학식 2 및 3의 고분자들에 대한 광화학적 안정성을 나타내기 위한 그래프로서, 각 시간대별로 파장에 따른 발광 스펙트럼의 안정성을 도시한 그래프이다.

제조예 1. 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 제작

상기 실시예 1a에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 유기 EL 소자를 제작하였다.

먼저 ITO (indium-tin oxide)를 유리 기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지와 에천트를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 정공 주입층으로 PEDOT{poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)}을 약 50nm의 두께로 코팅한 후, 110℃에서 약 1시간 동안 베이킹 (baking)하였다. 다음으로, m-자일렌 99.2 중량%에 실시예 1a에 따라서 제조한 고분자 0.8 중량%를 용해시켜 제조된 발광층 형성용 조성물을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 이때, 상기 고분자 용액은 스핀 코팅에 적용하기 이전에 0.45 μm 필터로 여과되었으며, 고분자 박막 두께는 상기 고분자 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 약 80nm가 되도록 조절되었다.

이어서, 상기 전계 발광 고분자 박막 위에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 Ca층 2.7nm와 Al층을 순차적으로 증착하였다. 증착시 막 두께 및 막의 성장 속도는 크리스탈 센서 (crystal sensor)를 이용하여 조절하였다.

제조예 2. 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 제작

상기 실시예 1a에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 유기 EL 소자를 제작하였다.

PEDOT{poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)}층 상에 중간층으로서 PFB층 (폴리(플루오렌-co-PDA))을 10nm로 적층하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법에 의해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

제조예 3. 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 제작

상기 실시예 2에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 유기 EL 소자를 제작하였다.

실시예 1a에 따라 제조된 고분자 대신에, 실시예 2에 따라 제조된 고분자를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법에 의해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

제조예 4. 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 제작

상기 실시예 2에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 유기 EL 소자를 제작하였다.

PEDOT{poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)}층 상에 중간층으로서 H5층 (폴리(스피로비플루오렌-co-페녹사진))을 10nm로 적층하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 3과 동일한 방법에 의해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

제조예 5. 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 제작

상기 실시예 2에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 유기 EL 소자를 제작하였다.

PEDOT{poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)}층 상에 중간층으로서 BFE층 (폴리(플루오렌-co-TPD))을 10nm로 적층하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 3과 동일한 방법에 의해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

제조예 6. 종래기술에 따른 유기 EL 소자의 제작

상기 비교예 1에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 유기 EL 소자를 제작하였다.

실시예 1a에 따라 제조된 고분자 대신에, 비교예 1에 따라 제조된 고분자를 사용하여하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법에 의해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

제조예 7. 종래기술에 따른 유기 EL 소자의 제작

상기 비교예 2에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 유기 EL 소자를 제작하였다.

실시예 1a에 따라 제조된 고분자 대신에, 비교예 2에 따라 제조된 고분자를 사용하여하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법에 의해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

제조예 8. 종래기술에 따른 유기 EL 소자의 제작

상기 비교예 2에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 유기 EL 소자를 제작하였다.

PEDOT{poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)}층 상에 중간층으로서 PFB층을 10nm로 적층하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 7과 동일한 방법에 의해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

제조예 9. 종래기술에 따른 유기 EL 소자의 제작

상기 비교예 3에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 유기 EL 소자를 제작하였다.

실시예 1a에 따라 제조된 고분자 대신에, 비교예 3에 따라 제조된 고분자를 사용하여하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법에 의해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

제조예 10. 종래기술에 따른 유기 EL 소자의 제작

상기 비교예 3에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 유기 EL 소자를 제작하였다.

PEDOT{poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)}층 상에 중간층으로서 PFB층을 10nm로 적층하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 9와 동일한 방법에 의해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

하기 표 1에는 제조예 1 내지 10에 따라서 제조된 유기 EL들의 소자 특성 및 수명 특성을 나타내었다.

[표 1]

발광 고분자	중간층	소자 특성			수명 특성
		최대 효율 (cd/A)	색좌표 (x,y) @ 800nit	구동전압 (V)	시간 @800nit
실시예 1a	-	2.06	0.15, 0.12	3.4	13.2
실시예 1a	PFB	3.13	0.15, 0.16	3.2	37.5
실시예 2	-	1.1	0.15, 0.11	3.0	-

실시예 2	H5	2.1	0.16, 0.25	3.0	-
실시예 2	BFE	2.5	0.15, 0.13	3.0	-
비교예 1	-	1.0*	0.15, 0.09*	3.3*	10*
비교예 2	-	1.55	0.16, 0.16	4.6	4.0
비교예 2	PFB	1.38	0.18, 0.18	4.6	9.2
비교예 3	-	3.92	0.16, 0.26	3.4	60
비교예 3	PFB	5.46	0.16, 0.26	3.2	70

※: @100nit

평가시 구동전압으로는 직류전압으로 순방향 바이어스 전압 (forward bias voltage)을 사용하였고, 각 소자는 모두 전형적인 정류 다이오드 (rectifying diode) 특성을 시험하였다. 특히, 실시예 1a 및 2의 고분자가 도입된 소자는 뛰어난 색순도 및 색안정성을 보였으며, 효율 특성 및 휘도가 우수하게 나타났다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 종래의 청색 발광 고분자에 비해서 색순도가 높으면서도 색안정성이 우수한 청색 발광 고분자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

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

도 2 및 3은 본 발명에 따른 고분자들의 광화학적 안정성을 나타낸 그래프이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

10... 제1전극 11... 정공 주입층

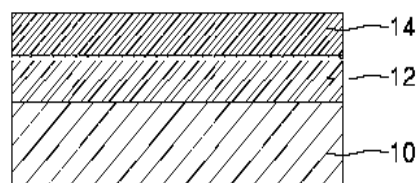
12... 발광층 13... 정공 억제층

14... 제2전극 15... 전자 수송층

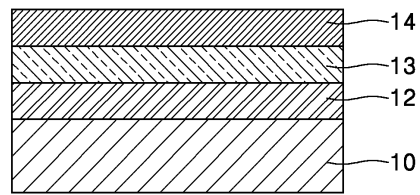
16... 정공 수송층

도면

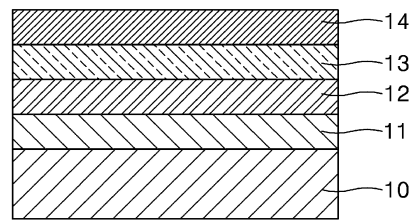
도면1a



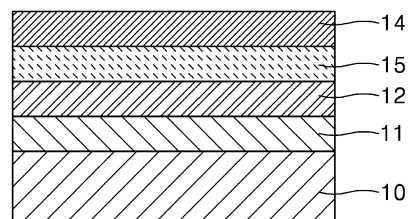
도면1b



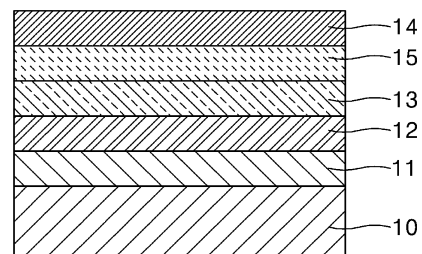
도면1c



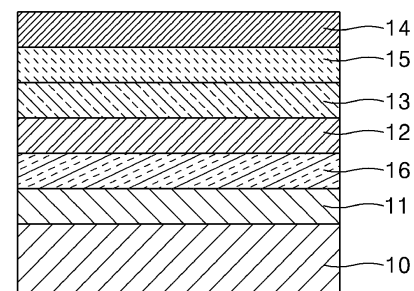
도면1d



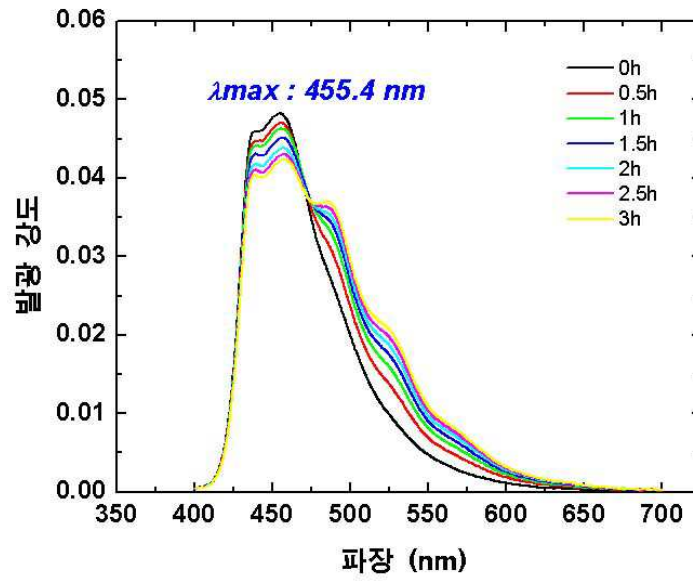
도면1e



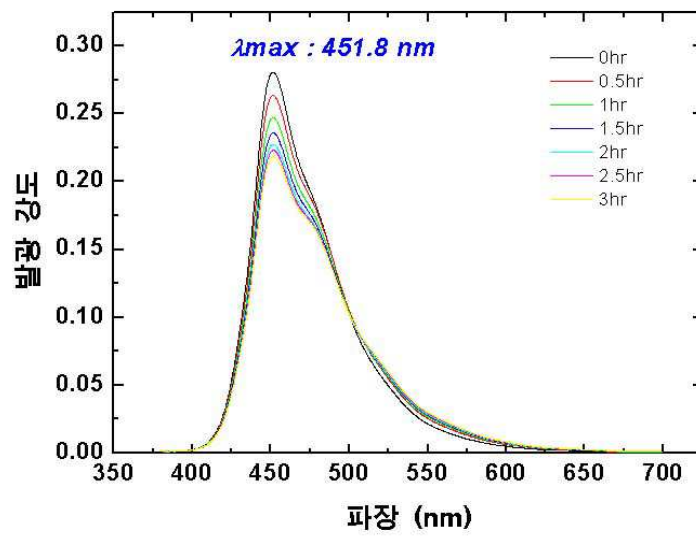
도면1f



도면2



도면3



专利名称(译)	蓝光乳液聚合物，其制备方法和有机电致发光元件		
公开(公告)号	KR1020070073011A	公开(公告)日	2007-07-10
申请号	KR1020060000466	申请日	2006-01-03
[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	PARK SANG HOON 박상훈 KIM YU JIN 김유진 PARK JONG JIN 박종진 SON JHUN MO 손준모 SON YOUNG MOK 손영목		
发明人	박상훈 김유진 박종진 손준모 손영목		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C08G61/02 Y10S428/917 C08G61/12 H01L51/5012 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/5048 E04H13/006		
其他公开文献	KR101243918B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种蓝色发光聚合物，其色纯度提高，颜色稳定性优异，以及含有该聚合物的有机电致发光元件。该聚合物由通式(1)表示，其中x为0.01-0.99；n是10-150；Ar¹为取代或未取代的C₆-C₃₀亚芳基，取代或未取代的C₂-C₃₀亚杂芳基，取代或未取代的C₂-C₃₀杂环，或取代或未取代的C₂-C₃₀亚乙烯基；R₁和R₂独立地为H，取代或未取代的C₁-C₂₀烷基，取代或未取代的C₆-C₃₀芳基，取代或未取代的C₄-C₂₀环烷基，或取代或未取代的C₁-C₂₀烷氧基；R₃为H，烷基，烷氧基，酯基，氰基，芳基，杂芳基，环状基，杂环基或稠合芳香族基。R₄为H，烷基，烷氧基，酯基，取代或未取代的C₆-C₃₀芳基，取代或未取代的C₂-C₃₀杂芳基，取代或未取代的C₂-C₃₀杂环，稠合芳香族基团或三苯胺衍生物。

