



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월26일

(11) 등록번호 10-1522629

(24) 등록일자 2015년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0096543

(22) 출원일자 2007년09월21일

심사청구일자 2012년09월18일

(65) 공개번호 10-2009-0030884

(43) 공개일자 2009년03월25일

(56) 선행기술조사문헌

US20040127666 A1

Chem. Mater., Vol 19, P42-50 (2007)

Macromol. Symp. 2006, 245-246, 423-429

(73) 특허권자

주식회사 동진세미켄

인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

이상규

대전광역시 유성구 대학로 291, KAIST 동측기숙사 4318호 (구성동)

박종화

대구광역시 달서구 한들로 36, 106동 1809호 (장기동, 영남네오빌파크)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

원영호

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 지무근

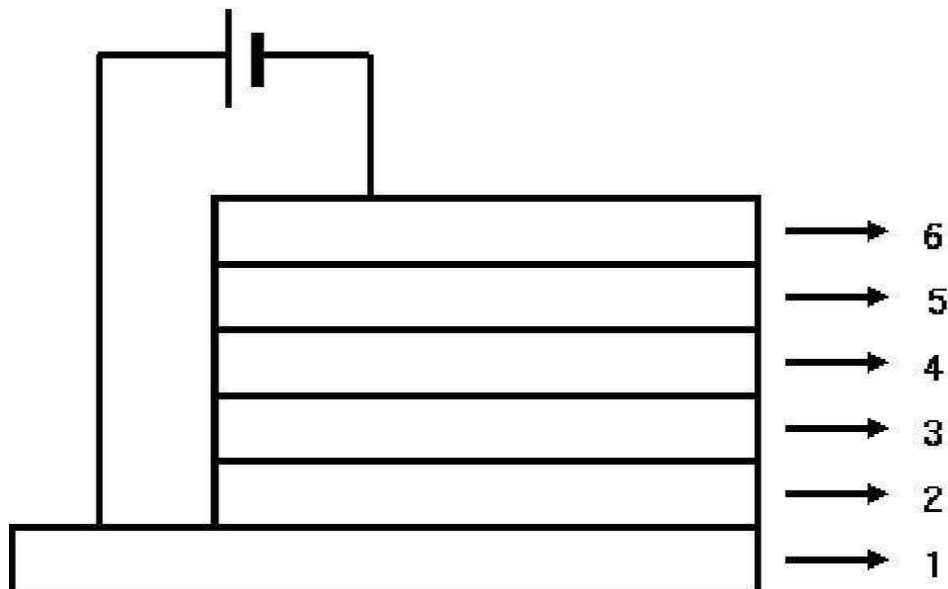
(54) 발명의 명칭 플루오렌계 발광 고분자 및 이를 이용한 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 플루오렌계 발광 고분자와 이를 발광물질로 포함하는 전기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플루오렌계 화합물을 주사슬로 하고 여기에 극성을 가지는 페노시아진과 DCM 유도체가 도입되어 용해도, 열적, 전기적 안정성뿐만 아니라 발광효율 및 색순도가 우수한 하기 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 발광 고분자 및

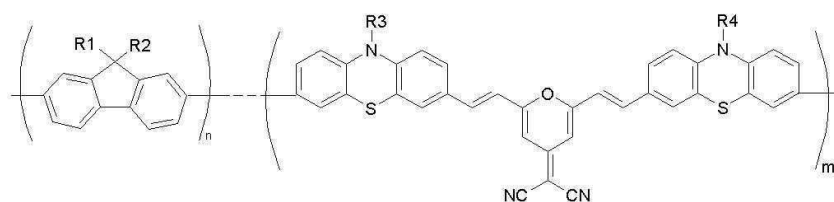
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R1, R2는 각각 독립적으로 수소, 실릴기 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 또는 분지형 알킬기이고,

R3, R4는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 또는 분지형 알킬기이고,

n, m은 각각 독립적으로 1 내지 100000인 정수이다.

(72) 발명자

심홍구

대전광역시 유성구 어은로 57, 132동 1302호 (어은동, 한빛아파트)

배호기

경기도 평택시 안중읍 안현로서9길 164-9, 105동 1103호 (이화마을 건영캐스빌)

문형돈

경기도 오산시 양산로398번길 8-32 (양산동)

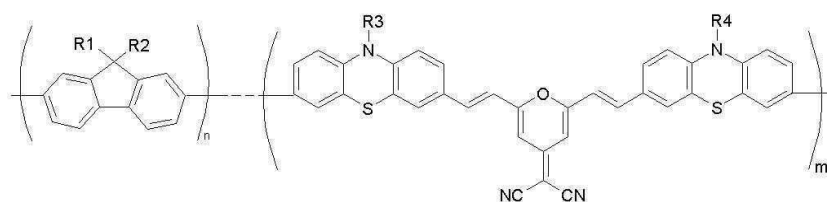
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되며, 10,000 내지 300,000의 중량평균 분자량(Mw)을 갖는 것을 특징으로 하는 플루오렌계 발광 고분자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R1, R2는 각각 독립적으로 수소, 실릴기 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 알킬기 또는 C₃ ~ C₂₂의 분지형 알킬기이고,

R3, R4는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 알킬기 또는 C₃ ~ C₂₂의 분지형 알킬기이고,

n, m은 각각 독립적으로 1 내지 100000인 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 n과 m이 99999/1 내지 9980/20 범위의 n/m을 만족하는 것을 특징으로 하는 플루오렌계 발광 고분자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 n과 m이 99990/10 내지 9985/15 범위의 n/m을 만족하고, 상기 고분자가 청색을 발광하는 것을 특징으로 하는 플루오렌계 발광 고분자.

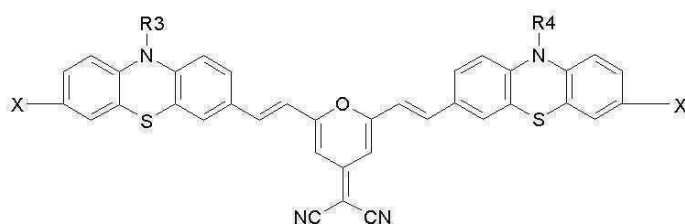
청구항 4

삭제

청구항 5

하기 화학식 4로 표시되는 공단량체:

[화학식 4]



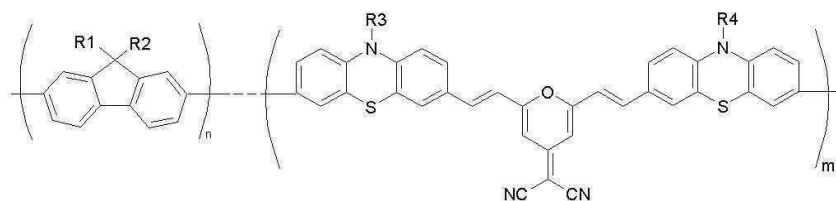
상기 화학식에서, R3, R4는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 알킬기 또는 C₃ ~ C₂₂의 분지형 알킬기이고,

X는 각각 독립적으로 할로젠 원자이다.

청구항 6

하기 화학식 2로 표시되는 단량체, 화학식 3으로 표시되는 단량체 및 화학식 4로 표시되는 공단량체를 팔라듐 촉매 존재 하에 공중합하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 플루오렌계 발광 고분자의 제조방법:

[화학식 1]



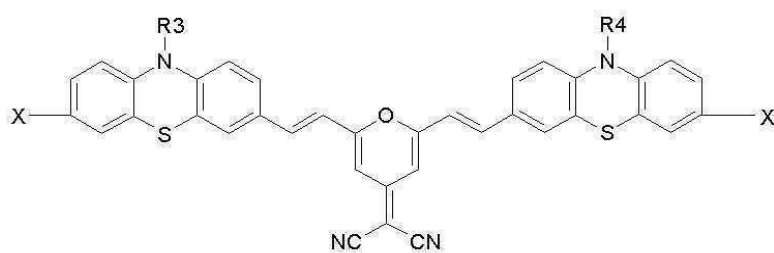
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식에서 R1, R2는 각각 독립적으로 수소, 실릴기 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 알킬기 또는 C₃ ~ C₂₂의 분지형 알킬기,

R3, R4는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 알킬기 또는 C₃ ~ C₂₂의 분지형 알킬기이고,

n, m은 각각 독립적으로 1 내지 100000인 정수이고,

X는 각각 독립적으로 할로젠 원자이고,

Y는 보론 화합물 또는 이들의 유도체이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화학식 1의 n 과 m 이 99999/1 내지 9980/20 범위의 n/m 을 만족하는 것을 특징으로 하는 플루오렌계 발광 고분자의 제조방법.

청구항 8

제1항의 발광 고분자를 함유하는 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전기발광소자가, 기판 상부에 애노드(anode), 정공 수송층, 상기 제1항의 발광 고분자를 함유하는 고분자 발광층, 전자 수송층 및 캐소드(cathode)를 순차적으로 포함하는 다층 박막 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 발광층이 전자수송 고분자 또는 정공수송 고분자를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 플루오렌계 발광 고분자와 이를 발광물질로 포함하는 전기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플루오렌계 화합물을 주사슬로 하고 여기에 극성을 가지는 페노시아진과 DCM 유도체가 도입되어 용해도, 열적, 전기적 안정성뿐만 아니라 발광효율 및 색순도가 우수한 플루오렌계 발광 고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

전기발광소자용 발광 고분자로서 폴리(9,9'-디헥실플루오렌)이 청색 발광 고분자로 보고된 이래로, 폴리플루오렌계 공액 고분자들은 높은 광발광 양자 효율, 열적, 화학적, 전기화학적 안정성, 그리고 여러 유기 용매에 대한 우수한 용해도 특성 등으로 인해 잠재적 청색 발광 고분자로서 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 폴리플루오렌 단일 중합체는 높은 이온화 에너지와 낮은 전자친화도로 인하여 홀과 전자의 균등한 주입이 어려우며, 이로 인해 고분자 전기 발광 소자의 효율이 낮고, 또한 전기적 안정성이 떨어져 원하지 않는 청록색 발광이 나타나 색순도가 떨어지는 문제점이 있다.

[0003]

플루오렌 공액 고분자에서 발광 효율과 고순도의 색좌표를 얻기 위한 방법으로 부피가 큰 공단량체를 도입함으로써 몰포지 변화에 따라 고순도의 색좌표를 추구하였으나 발광효율이 떨어지는 단점을 보였으며, 트라이페닐과 같은 홀 수송 물질을 도입하여 발광 효율을 보완하는 실험도 도입되었으나 색순도가 5 V 이상의 전압에서는 색순도가 떨어지는 단점을 보였다. 한편 몰포지컬 효과(morphological effect)에 의해 베타-상(β -phase)을 도입하는 방법은 고순도의 색좌표와 높은 효율을 보였으나, 베타-상을 형성하기 위해서는 고분자 용액을 스핀코팅을 한 후에 냉각과 상온으로의 재가열 또는 다른 용매 증기를 도입하여 처리하는 복잡한 방식을 거쳐야 하는 단점이 있었다.

[0004]

이에, 본 발명자들은 이런 복잡한 방식에서 벗어나 간단하게 폴리플루오렌 공액 고분자에 극성을 가지는 단량체를 도입함으로써 베타-상 형성을 이용한 몰포지 효과를 통해서 전기적 안정성을 확보함은 물론, 기존의 플루오렌계 공액 고분자보다 고효율, 고순도의 특성을 나타내는 발광 고분자를 제공하고자 한다.

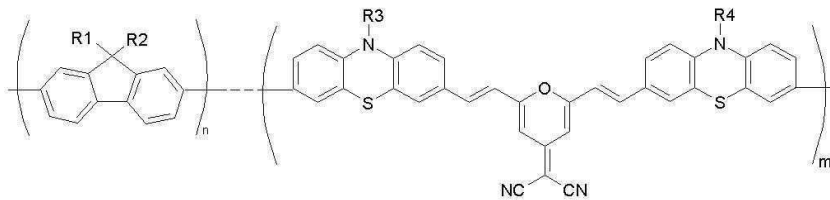
발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0005] 본 발명은 청색 고분자로 연구되어지고 있는 플루오렌계 공액 고분자에 극성을 가지는 공단량체를 도입함으로써, 베타-상 형성을 이용한 몰포로지 효과를 통해 용해도, 열적, 전기적 안정성 뿐만 아니라 고효율, 고순도의 발광 특성을 나타낼 수 있는 플루오렌계 발광 고분자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0006] 또한 본 발명은 상기의 플루오렌계 발광 고분자를 발광층에 포함함으로써, 고효율, 고순도의 발광을 할 수 있고 발광 특성이 우수한 전기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

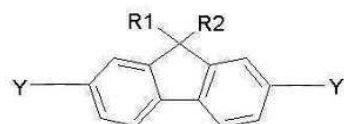
- [0007] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 플루오렌계 발광 고분자를 제공한다:
- [0008] [화학식 1]



- [0009] 상기 화학식 1에서, R1, R2는 각각 독립적으로 수소, 실릴기 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 또는 분지형 알킬기이고,
- [0010] R3, R4는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 또는 분지형 알킬기이고,
- [0011] n, m은 각각 독립적으로 1 내지 100000인 정수이다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 플루오렌계 발광 고분자를 함유하는 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광소자를 제공한다.
- [0013] 또한 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 단량체, 화학식 3으로 표시되는 단량체 및 화학식 4로 표시되는 단량체를 팔라듐 촉매 존재 하에 공중합하여 상기 화학식 1의 플루오렌계 발광 고분자를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0014] [화학식 2]

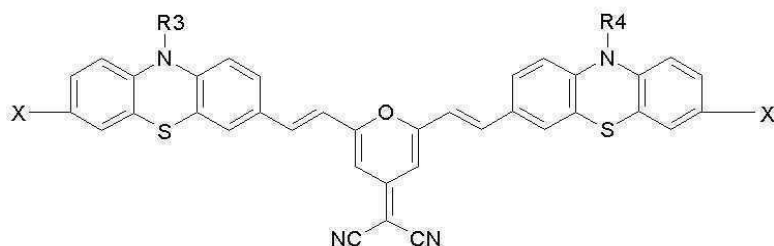


- [0016] [화학식 3]



[0018]

[0019] [화학식 4]



[0020]

[0021] 상기 화학식에서, R1, R2는 각각 독립적으로 수소, 실릴기 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 또는 분지형 알킬기이고,

[0022] R3, R4는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 또는 분지형 알킬기이고,

[0023] X는 각각 독립적으로 할로젠 원자이고,

[0024] Y는 보론 화합물 또는 이들의 유도체이다.

효과

[0025] 본 발명의 플루오렌계 발광 고분자는 극성을 가지는 페노시아진과 DCM 유도체를 플루오렌계 유도체의 골격에 도입함으로써 우수한 열적 및 전기적 안정성, 우수한 발광효율 및 고순도를 나타내므로, 전기발광소자의 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

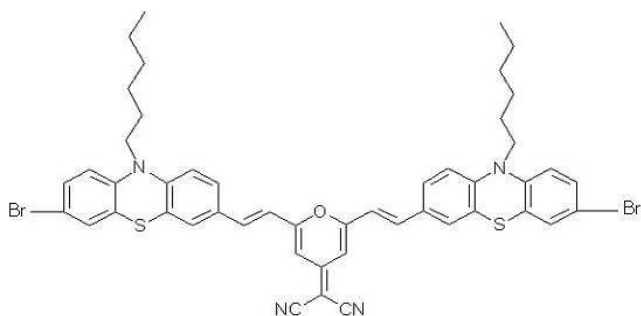
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 플루오렌계 발광 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다. 상기 본 발명의 플루오렌계 발광 고분자는 플루오렌 골격에 화학식 4로 표시되는 단량체를 도입함으로써 베타-상을 형성하게 되고, 이로써 고분자 필름의 물포로지를 향상시킬 뿐만 아니라 전자주개인 페노시아진과 전자받개인 DCM 유도체로 형성되어 극성을 띠는 것으로 인해 발광 효율을 향상시키고 또한 고분자 사슬의 패킹(Packing)을 방지함으로써 장파장 영역에서의 광발광이나 전기발광이 일어나는 것을 방지하여 고효율, 고순도의 우수한 발광 성능을 발휘할 수 있다.

[0027] 상기 화학식 1에서 n/m은 99999/1 ~ 9980/20의 범위 내인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 99990/10 ~ 9985/15이다. 상기 범위 내일 경우, 보다 고효율, 고순도의 전기발광을 가지는 청색 발광성 플루오렌계 고분자를 구현할 수 있다. 또한 바람직하기로는 본 발명의 플루오렌계 발광 고분자는 5,000 내지 150,000의 수평균 분자량(Mn) 및 10,000 내지 300,000의 중량평균 분자량(Mw)을 가지는 것이 좋다.

[0028] 본 발명의 플루오렌계 발광 고분자를 제조하기 위한 화학식 4의 공단량체의 구체적인 예로 R3 및 R4가 헥실기이고 X가 Br인 하기 화학식 5의 단량체를 들 수 있다. 이는 본 발명의 내용을 설명하기 위해 필요에 따라 선택된 것으로 본 발명의 내용이 하기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0029] [화학식 5]

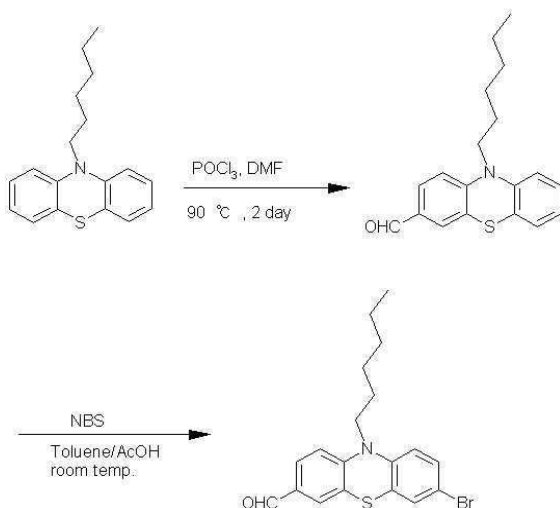


[0030]

[0031] 화학식 4의 공단량체의 구체적인 예로서 핵실기를 갖는 화학식 5로 표시되는 단량체의 제조 방법은 다음과 같다.

[0032] 먼저, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 10-핵실페노시아진을 빌스마이어(Vilsmeier) 반응을 통해 알데히드 그룹을 도입시켜서 알킬기가 치환된 페노시아진알데히드 단량체인 10-페노시아진-3-카바알데히드를 얻은 다음, N-브로모석신이미드(NBS)를 이용하여 브롬화(Bromination) 반응을 통해 브롬 원자를 도입시켜서 7-브로모-10-핵실페노시아진-3-카바알데히드를 제조할 수 있다.

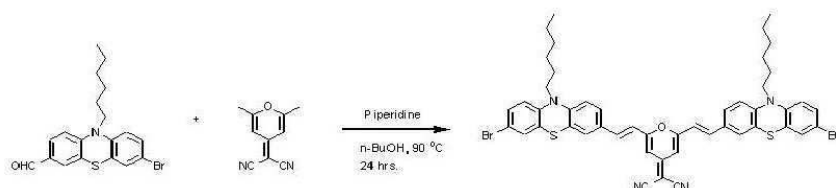
[0033] [반응식 1]



[0034]

[0035] 다음으로 하기 반응식 2에서와 같이, 상기 반응식 1에서 제조된 7-브로모-10-핵실페노시아진-3-카바알데히드와 (2,6-디메틸-4H-피란-4-일라이딘)말로노나이트릴을 피페리딘과 함께 반응시켜 목적하는 화학식 5의 2-2,6-비스-[2-(7-브로모-10-핵실-10H-페노시아진-3-일)-비닐]-피란-4-일라이딘-말로노나이트릴(이하 bis-PTZDCM)을 얻을 수 있다.

[0036] [반응식 2]

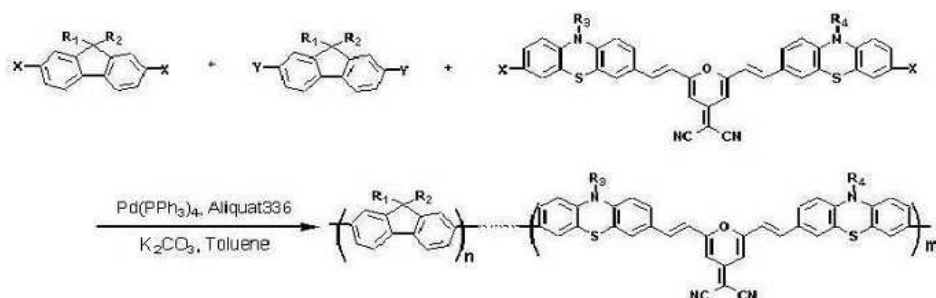


[0037]

[0038] 화학식 2의 플루오렌 단량체의 구체적인 예로서 R1 및 R2가 옥틸기이고 X가 브롬인 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌은, 상전이 촉매(PTC: Phase transfer catalyst)인 테트라부틸암모늄 브로마이드 존재 하에서 2,7-디브로모플루오렌과 옥틸브로마이드를 80 ℃에서 반응시켜 제조할 수 있다.

[0039] 본 발명의 플루오렌계 발광 고분자는 팔라듐 촉매 존재 하에 화학식 2로 표시되는 단량체, 화학식 3으로 표시되는 단량체, 및 화학식 4로 표시되는 단량체를 공중합시킴으로써 하기 반응식 3과 같이 제조할 수 있다.

[0040] [반응식 3]



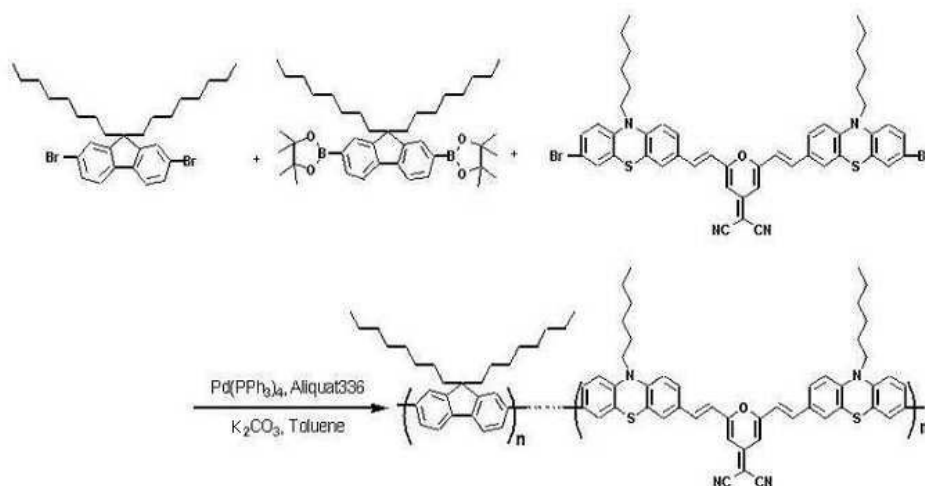
[0041]

[0042] 상기 반응식에서, R1, R2, R3, R4, X, Y, m 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.

[0043] 상기 공중합 반응은 60 내지 100℃의 온도에서 12 내지 90시간 동안 수행될 수 있으며, 화학식 2의 단량체, 화학식 3의 단량체 및 화학식 4의 단량체의 사용량은 중합되는 고분자 생성물의 목적하는 n 및 m값에 따라 적절히 조절할 수 있다.

[0044] 구체적인 일례로 하기의 반응식 4와 같이, R1 및 R2가 옥틸기인 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌, 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥살보로란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌, 그리고 R3 및 R4가 헥실기인 화학식 5의 단량체를 팔라듐 촉매 존재 하에 공중합시켜 본 발명의 플루오렌계 발광 고분자를 얻을 수 있다.

[0045] [반응식 4]



[0046]

[0047] 상기 과정을 통해 제조된 본 발명의 발광 고분자는 플루오렌 단위와 극성을 갖는 페노시아진과 DCM 유도체로 구성된 화학식 4의 단량체가 불규칙적으로 분포하는 구조를 가짐을 볼 수 있다.

[0048] 상기 화학식 4의 단량체는 극성을 띠므로써 고분자 필름의 몰포로지 향상과 함께 패킹(Packing)을 방지하여 장파장 영역이 발광함을 방지함으로써 장파장 영역에서의 오염도를 떨어뜨리는 기능을 하게 된다.

[0049] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 발광 고분자를 함유하는 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자를 제공한다.

[0050] 본 발명의 전기발광소자는 발광층에 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 발광 고분자를 함유하는 것을 제외하고는 전기발광소자에 통상적으로 적용될 수 있는 공지의 기능층 및 제조공정이 적용될 수 있음은 물론이다.

- [0051] 일반적인 유기발광소자는 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 사이에 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 등의 유기박막층을 1 개 이상 포함할 수 있다.
- [0052] 먼저, 기관 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드(anode) 전극용 물질을 증착시켜 애노드를 형성한다. 이때, 상기 기관은 통상의 유기발광소자에서 사용되는 기관을 사용할 수 있으며, 특히 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면평활성, 취급용이성, 및 방수성이 우수한 유리 기관 또는 투명 플라스틱 기관을 사용하는 것이 좋다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용할 수 있다. 상기 애노드 전극용 물질은 통상의 애노드 형성방법에 의해 증착할 수 있으며, 구체적으로 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 증착할 수 있다.
- [0053] 그 다음, 상기 애노드 전극 상부에 정공주입층(HIL) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB(Langmuir-Blodgett)법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우 그 증착조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 정공주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 50~500 °C의 증착온도, 10⁻⁸~10⁻³ torr의 진공도, 0.01~100 Å/sec의 증착속도, 10 Å~5 μm의 막두께 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 정공주입층 물질은 특별히 제한되지 않으며, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB(Advanced Material, 6, p677(1994)) 등을 정공주입층 물질로 사용할 수 있다.
- [0055] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 정공수송층(HTL) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 편정공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.
- [0056] 또한, 상기 정공수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 정공수송층에 사용되고 있는 통상의 공지 물질 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 정공수송층 물질은 N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상의 아민 유도체 등이 사용될 수 있다.
- [0057] 그 후, 상기 정공수송층 상부에 발광층(EML) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 편정공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다. 또한, 상기 발광층 재료는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 발광 고분자를 단독으로 사용하여 형성할 수도 있고, PVK(폴리비닐카바졸)와 같은 전자 또는 정공 수송이 용이한 고분자를 블렌딩하여 형성할 수도 있다. 상기 블렌딩의 비율은 특별히 제한되지 않으나, 플루오렌계 발광 고분자 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 15 중량부로 블렌딩하는 것이 바람직하다. 만약 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 양이 충분치 못하여 발색이 제대로 이루어지지 않는다는 문제점이 있으며, 15 중량부를 초과할 경우에는 농도 소광 현상으로 인해 효율이 급격히 감소된다는 문제점이 있다.
- [0058] 상기와 같이 형성된 발광층 상부에는 전자수송층(ETL) 재료를 형성되는데, 이때 상기 전자수송층은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)으로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 그 종류가 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq₃)을 사용할 수 있다. 또한, 전자수송층 상부에 캐소드로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며, 전자주입층 물질로는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 전자수송층(ETL)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.
- [0061] 그 뒤, 상기 전자수송층 상부에 전자주입층(EIL) 물질을 형성할 수 있으며, 이때 상기 전자수송층은 통상의 전

자주입층 물질을 진공증착법, 스퍼터링법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0062] 마지막으로 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 캐소드(cathode)로 사용한다. 여기서 캐소드 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물, 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 있다. 또한 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

[0063] 본 발명의 유기발광소자는 애노드(anode), 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL), 캐소드(cathode) 구조의 유기발광소자 뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기발광소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

[0064] 구체적인 일례로 본 발명의 전기 발광 소자의 구조는 소정의 기관(1) 상부에 반투명 전극(2), 정공 수송층(3), 고분자 발광층(4), 전자 수송층(5) 및 금속 전극 (6)을 순차적으로 적층하여 형성될 수 있으며, 여기서 간단하게 기관(1) 상부에 반투명전극(2), 고분자 발광층(4) 및 금속 전극(6)으로 구성되는 단일층 전기 발광 소자로도 형성될 수도 있다.

[0065] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 다음의 실시예들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

실시예

[0066] **제조예 1: 10-헥실페노시아진-3-카바알데히드의 제조**

[0067] 0 °C에서 65 mL의 DMF가 들어가 있는 플라스크에 POCl₃ 22.3 mL를 30분 동안 적하시킨 다음, 그 용기에 10-헥실페노시아진 (20 g, 69.3 mmol)을 1,1,2-트리클로로에탄 60 mL로 녹인 용액을 첨가한 후 90 °C에서 2 시간 동안 반응시켰다. 이 용액을 상온으로 식힌 다음, 얼음물에 넣은 후, 수산화나트륨 용액을 넣어 pH 6 ~ 7로 중화시켰다. 이를 에틸렌 아세테이트를 이용하여 유기층을 추출한 후, MgSO₄로 미량의 물을 제거한 후에 용매를 제거하여 얻어진 물질을 헥산/에틸렌 아세테이트 (4:1) 전계용매로 컬럼크로마토그래피를 하여 노란색의 10-헥실페노시아진-3-카바알데히드(15.1 g)을 수득하였다(수율:70 %).

[0068] ¹H-NMR(DMSO, ppm): d 9.77 (s, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.20 (t, 1H), 7.12 (m, 2H), 7.03 (m, 2H), 3.89 (t, 2H), 1.79 (q, 2H), 1.43 (m, 2H), 1.28 (m, 4H) 0.85 (m, 3H).

[0069] ¹³C-NMR(DMSO, ppm): d 190.9, 149.9, 143.0, 131.2, 130.7, 128.6, 128.4, 128.0, 124.0, 123.3, 121.1, 116.5, 115.5, 48.5, 31.2, 26.6, 26.3, 22.5, 13.9.

[0070] 원소분석. C₁₉H₂₁NOS에 대한 이론치: C,73.27; H,6.80; N,4.50; S,10.30. 측정치: C,73.15; H,6.87; N,4.40; S,10.25.

[0071] **제조예 2: 7-브로모-10-헥실페노시아진-3-카바알데히드의 제조**

[0072] 실시예 1에서 합성한 10-헥실페노시아진-3-카바알데히드 (5.7 g, 18.3 mmol)와 N-브로모석신이미드 (3.3 g, 18.3 mmol)를 아세트산 40 mL와 톨루엔 10 mL에 녹인 용액을 3 시간 동안 반응시켰다. 이 용액에 증류수를 넣은 다음, 에틸렌아세테이트를 이용하여 유기층을 추출한 후, MgSO₄로 미량의 물을 제거한 후에 용매를 제거하여 얻어진 물질을 헥산을 전계용매로 컬럼크로마토그래피를 하여 노란색의 7-브로모-10-헥실페노시아진-3-카바알데히드(5.07 g)를 수득하였다(수율:71 %).

[0073] ¹H-NMR(DMSO, ppm): d 9.78 (s, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.23 (m, 2H), 6.87 (d, 1H), 6.68 (d, 1H), 3.82 (t, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.41 (m, 2H), 1.27 (m, 4H) 0.86 (t, 3H).

[0074] ¹³C-NMR(DMSO, ppm): d 190.5, 149.6, 142.4, 131.0, 130.4, 130.2, 129.1, 127.9, 125.2, 122.9, 118.1,

115.8, 114.9, 47.0, 30.7, 25.9, 25.6, 22.0, 13.8.

[0075] 원소분석. $C_{19}H_2OBrNOS$ 에 대한 이론치: C, 58.46; H, 5.16; N, 3.59; S, 8.21. 측정치: C, 58.41; H, 5.26; N, 3.50; S, 8.09.

[0076] 제조예 3: 2-2,6-비스-[2-(7-브로모-10-헥실-10H-페노시아진-3-일)-비닐]-피란-4-일라이딘-말로노나이트릴의 제조

[0077] 실시예 2에서 합성한 7-브로모-10-헥실페노시아진-3-카바알데히드(4.68 g, 12 mmol), (2,6-디메틸-4H-피란-4-일라이딘)말로노나이트릴(0.94 g, 5.5 mmol), 피페리딘(0.6 mL) 그리고 n-부탄올 30 mL로 구성된 용액을 90 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후, 이 용액을 상온으로 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 얻었다. 이를 걸러서 건조한 후, 메틸렌클로라이드에 녹인 다음 메탄올로 재결정하여 적색의 2-2,6-비스-[2-(7-브로모-10-헥실-10H-페노시아진-3-일)-비닐]-피란-4-일라이딘-말로노나이트릴 고체 물질(3.43 g)을 수득하였다(수율:68%).

[0078] 1H -NMR(DMSO, ppm): d 7.65 (m, 6H), 7.37 (m, 4H), 7.24 (d, 2H), 7.09 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 6.79 (s, 2H), 3.89 (t, 4H), 1.66 (q, 4H), 1.38 (m, 4H), 1.25 (m, 8H) 0.83 (t, 6H).

[0079] ^{13}C -NMR(DMSO, ppm): d 159.3, 156.0, 149.4, 149.2, 141.9, 134.7, 130.9, 130.3, 130.0, 129.3, 127.9, 125.1, 123.3, 118.1, 116.4, 115.5, 114.3, 56.1, 47.0, 30.9, 25.9, 25.6, 21.9, 13.8.

[0080] 원소분석. $C_{48}H_{44}Br_2N_4OS_2$ 에 대한 이론치: C, 62.88; H, 4.84; N, 6.11; S, 6.99. 측정치: C, 63.05; H, 4.86; N, 6.29; S, 6.81.

[0081] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 : 발광고분자의 제조

[0082] 단량체 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥살보로란-2-일)-9,9-디옥틸 플루오렌을 50 mol%가 되도록 하고, 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌과 실시예 3에서 얻어진 2-2,6-비스-[2-(7-브로모-10-헥실-10H-페노시아진-3-일)-비닐]-피란-4-일라이딘-말로노나이트릴을 총 50 mol%가 되도록 하여 첨가비를 달리하여 실시하였다. 이들 단량체들과 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(1 mol%)을 톨루엔에 녹인 후 상전이 촉매인 Aliquat 336과 K_2CO_3 를 첨가하여 90 °C에서 60시간 동안 반응시켰다. 여기에 엔드캡핑을 위해 소량의 브로모벤젠을 톨루엔에 녹여 주입하고, 12시간 후에 페닐보로닉산을 톨루엔에 녹여 주입하였다. 반응이 끝난 후 이 용액을 염산과 메탄올로 구성되어 있는 혼합용액에 천천히 떨어뜨려 고분자를 얻은 다음, 이를 재침전과 Soxhlet 추출기로 3일 동안 정제하여 순수한 고분자를 합성하였다. 이에 대한 반응식은 상기 반응식 4와 같다.

[0083] 상기 실시예를 통해 제조된 발광 고분자들은 여러 유기 용매에 쉽게 용해될 수 있고, 젤투과 크로마토그래피를 이용하여 측정한 수평균 분자량(Mn)이 63,000 내지 123,000였으며, 분산도(Mn/Mw)는 1.9 내지 2.3의 범위를 보였다. 이와 같은 중합 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0084] [표 1]

공중합체	실시예 1 (F8R5)	실시예 2 (F8R8)	실시예 3 (F8R10)	비교예
수평균분자량 (Mn)	100,000	63,000	123,000	60,000
질량평균분자량 (Mw)	190,000	138,000	271,000	120,000
분산도 (Mn/Mw)	1.9	2.2	2.3	2.0
수율 (%)	75	65	68	74
m 비율 (%)	0.13	0.15	0.20	0
* m 비율은 원소 분석을 통해 질소를 기준으로 계산한 값임.				
* 비교예: 플루오렌 단일 중합체				

[0086] 실시예 4: 고분자의 흡수 (UV) 및 광발광 (PL) 특성

[0087] 상기 실시예 1을 통해 제조된 발광 고분자들을 클로로포름에 녹여 석영판에 공지의 스핀코팅법을 이용해 필름을 제조하였다. 필름상태에서의 UV 최대 흡수 파장은 395 nm에서 나타나며 플루오렌 단일 중합체보다 약간 장파장 쪽으로 이동함을 확인할 수 있다(도 2). 또한 화학식 4로 표시되는 단량체가 들어감으로써 435 nm에서의 흡수 파장이 보이는데 이것은 기존의 용매를 이용하여 베타-상을 형성하였을 때 나타나는 결과와 동일한 것으로 실시예에서 제조된 고분자의 경우에도 베타-상이 형성되었음을 알 수 있다.

[0088] 제조된 고분자들을 필름상태에서 광발광 스펙트럼을 측정한 경우에는 낮은 에너지 밴드갭을 가지는 단량체(화학식 4)가 들어감으로써 최대흡수파장은 플루오렌 단일 중합체보다 약간 장파장 쪽으로 이동하는 현상을 볼 수 있었다. 일반적으로 베타-상이 없는 폴리플루오렌의 광발광 스펙트럼은 423 nm (strong peak, 0-0 밴드), 447 nm (shoulder, 0-1 밴드), 470 nm (weak shoulder, 0-2 밴드)에서 피크가 나타나는 형태를 보이지만, 베타-상이 형성되면 공액 길이가 길어지기 때문에 약간 장파장 쪽으로 이동하는 현상을 나타낸다. 단량체(화학식 4)가 들어감으로써 최대파장은 440 nm(strong peak, 0-0 밴드)에서 나타나며, 423 nm에서 피크가 나타나는데 이것은 아몰포스(amorphous)한 부분 때문에 나타나는 것으로 이 그래프를 통해서 볼 때, 아몰포스 상에서 셀프-도판트(self-dopant) 역할을 하는 베타-상으로의 에너지 전달이 일어났음을 확인할 수 있었다. 또한, 단량체(화학식 4)가 10 % 들어간 실시예 3의 고분자(F8R10)의 경우에는 단파장, 즉 청색영역의 스펙트럼과 함께 606 nm의 적색 영역에서도 스펙트럼이 나타나는 것을 도 3을 통해서 확인할 수 있었다.

[0089] 상기의 스펙트럼 결과들은 하기 표 2에 나타내었으며 광발광 양자 효율은 비교예의 양자 효율을 1로 했을 때의 상대적인 값으로 표시하였다. 상기 실시예 1 ~ 3에서 제조된 고분자들의 양자 효율이 비교예의 경우보다 월등히 높게 나타났는데 이는 극성을 가지는 단량체를 플루오렌계 주사슬에 도입함으로써 베타-상에 의한 몰로로지 효과에 의해 발광 효율을 높여준다는 것을 보여준다. 자세한 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0090] [표 2]

공중합체	최대 파장 (λ_{max})			광발광 양자효율 (필름)
	UV 흡수	광발광	전기발광	
실시예 1(F8R5)	395	424,440,465	434,458,488	1.92
실시예 2(F8R8)	395	424,440,465	434,458,490	1.58
실시예 3(F8R10)	395	424,439,606	434,458,617	1.01
비교예	384	422,446,476	430,456,490	1.00
* 비교예: 플루오렌 단일 중합체				

[0092] 실시예 5: 고분자의 전기발광 (EL) 특성

[0093] 상기 실시예 1~3에서 제조된 고분자들을 발광층으로 하는 발광 소자를 제조하였다. 즉 유기 기판에 ITO가 100 nm 적층된 시판품을 사용하여, ITO 층 상에 우선 피닷 (PEDOT:PSS)을 스핀 코팅한 후, 제조된 고분자를 클로로포름으로 녹인 용액을 100 nm 두께로 발광층을 형성하고, 칼슘(Ca)을 적층한 후 여기에 캐소드로 사용되는 알루미늄(Al)을 500 nm 적층하여 단일층 발광 소자를 제조하였다. 제조한 발광 소자의 전기 발광 스펙트럼은 도 4에 나타내었고, 광발광 스펙트럼과 유사한 현상이 전기 발광 스펙트럼에서도 나타남을 확인할 수 있었다. 특히 실시예 1(F8R5)과 실시예 2(F8R8)의 경우에는 전기 발광 스펙트럼의 최대 파장은 비교예(플루오렌 단일 중합체)보다 장파장 쪽으로 이동하는 현상을 보이고 있으며, 장파장 쪽에서는 폴리플루오렌 단일 중합체보다 스펙트럼의 세기가 낮아지는 현상을 보였다. 실시예 3에서 제조된 F8R10의 경우에는 617 nm에서 스펙트럼이 나타남을 알 수 있는데, 이것은 폴리플루오렌에서 낮은 에너지 밴드갭을 가지는 단량체로 에너지 전이가 부분적으로 일어나 이 낮은 에너지 밴드갭을 가지는 단량체에서 발광이 이루어짐을 보여주는 것이다. 이는 낮은 에너지 밴드갭을 가지는 단량체가 0.15 % 이하가 들어갈 경우에는 청색 부분만 나타나지만, 그 이상이 들어가는 경우에는 적색부분이 나타나 청색의 순도를 떨어뜨림을 보여준다. 또한 극성을 가지는 페노시아진과 DCM 유도체로 구성된 단량체의 비율을 조절할 경우에는 청색뿐만 아니라 적색을 동시에 구현함으로써 백색광을 구현할 수 있는 가능성을 보여준다. 제조한 발광 소자의 색좌표를 도 5에 나타내었다. 도 5에서 보는 바와 같이 F8R5와 F8R8의 경우에는 폴리플루오렌 단일 중합체보다 색순도에서 더 우수한 성능을 나타내었다.

[0094] 또한 전압에 따른 전기발광 스펙트럼을 도 6에 나타내었다. 전압이 증가함에 따라 장파장 쪽에서 스펙트럼이 나타나는 플루오렌 단일 중합체보다 F8R5의 경우 전압에 따른 전기 발광 스펙트럼이 안정성을 나타내었다.

[0095] 또한 전압-전류 특성은 도 7에, 전압-발광 세기 특성은 도 8에 나타내었다. 도 7 및 도 8에 나타나는 바와 같

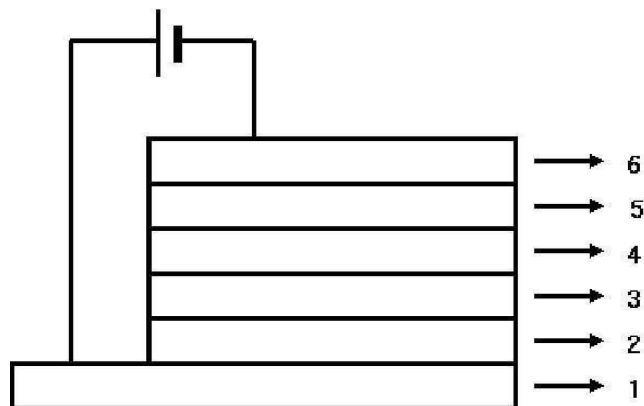
이 본 발명의 F8R5 및 F8R10은 모두 우수한 전기적 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

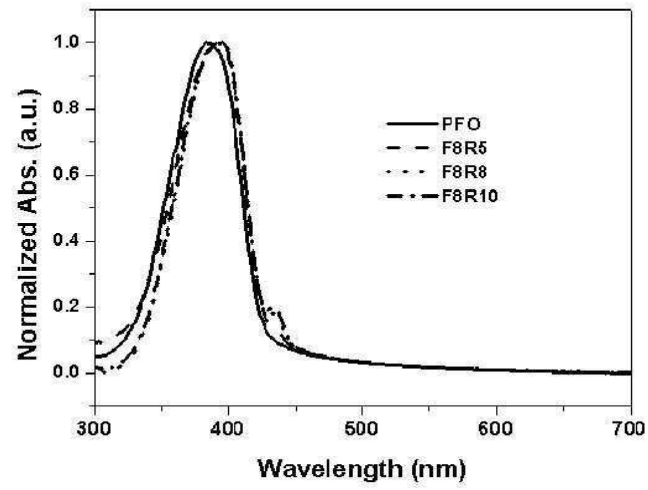
- [0096] 도 1은 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 유기발광소자의 단면도이고,
 [0097] 도 2는 본 발명의 실시예 1~3에서 제조된 발광 고분자들의 UV 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이고,
 [0098] 도 3은 본 발명의 실시예 1~3에서 제조된 발광 고분자들의 PL 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이고,
 [0099] 도 4는 본 발명의 실시예 1~3에서 제조된 발광 고분자들의 EL 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이고,
 [0100] 도 5는 본 발명의 실시예 1~3에서 제조된 발광 고분자들을 이용한 발광 소자의 색좌표를 도시한 그래프이고,
 [0101] 도 6은 본 발명의 실시예 1~3에서 제조된 발광 고분자들의 전압에 따른 EL 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이고,
 [0102] 도 7은 본 발명의 실시예 1~3에서 제조된 발광 고분자들을 이용한 발광소자의 전압-전류밀도 특성을 도시한 그래프이고,
 [0103] 도 8은 본 발명의 실시예 1~3에서 제조된 발광 고분자들을 이용한 발광소자의 전압-발광세기 특성을 도시한 그래프이다.
 [0104] [도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명]
 [0105] 1: 기판 2: 애노드 3: 정공 수송층
 [0106] 4: 고분자 발광층 5: 전자 수송층 6: 캐소드

도면

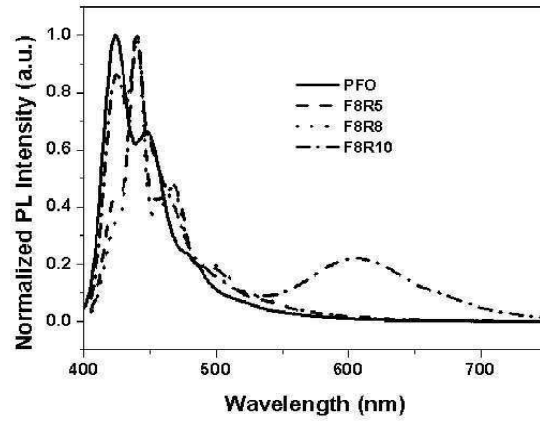
도면1



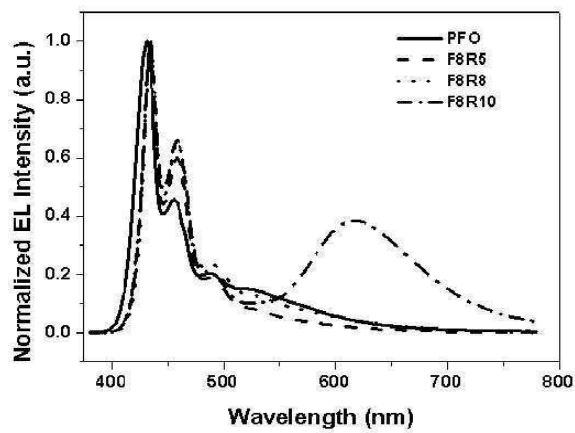
도면2



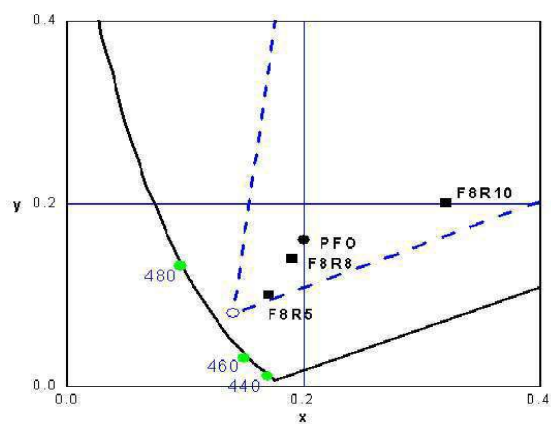
도면3



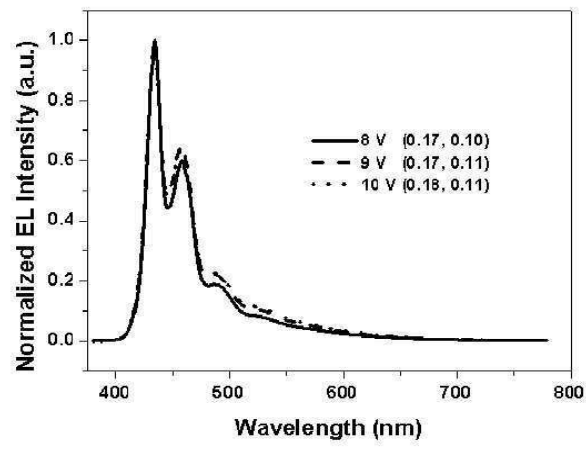
도면4



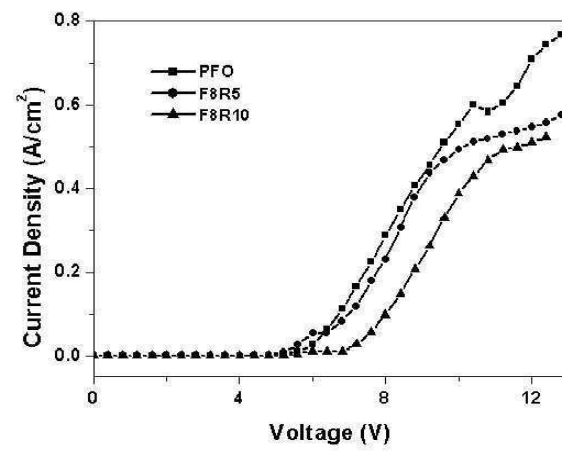
도면5



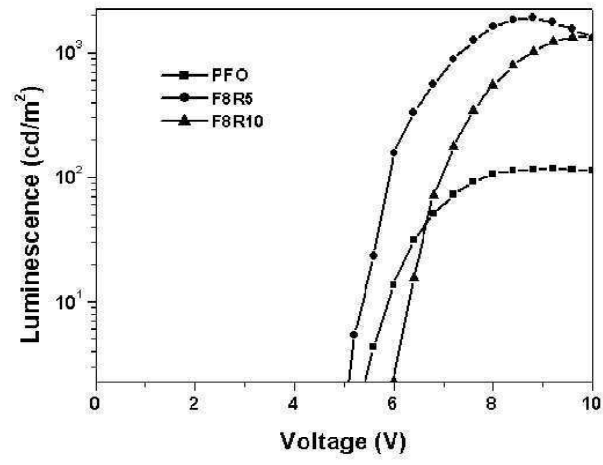
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	基于苐的发光聚合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR101522629B1	公开(公告)日	2015-05-26
申请号	KR1020070096543	申请日	2007-09-21
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东进世美肯 东进Semichem 韩国科学技术院		
申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem 科学与韩国高等科技研究院		
当前申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem 科学与韩国高等科技研究院		
[标]发明人	LEE SANG KYU 이상규 PARK JONG HWA 박종화 SHIM HONG KU 심홍구 BAE HO GI 배호기 MOON HYOUNG DON 문형돈		
发明人	이상규 박종화 심홍구 배호기 문형돈		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	WON YOUNG HO		
其他公开文献	KR1020090030884A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种发光的苐基聚合物，通过将具有极性的吩噻嗪和DCM衍生物引入苐基衍生物的骨架，确保优异的热稳定性和电稳定性，优异的发光效率和发光效率。基于发光的苐的聚合物具有由化学式1表示的结构。在化学式1中，R₁和R₂独立地为氢，甲硅烷基或C₁-C₂₂直链或支链烷基；R₃和R₄独立地为氢，或C₁-C₂₂直链或支链烷基；n和m独立地为1-100,000的整数。

