(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/06

(45) 공고일자 2003년04월11일
(11) 등록번호 10-0379810
(24) 등록일자 2003년03월31일

(21) 출원번호 10-2000-0065866
(22) 출원일자 2000년11월07일

(65) 공개번호 특2002-0036018
(43) 공개일자 2002년05월16일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 손병희
대전광역시유성구문지동103-6
이광연
대전광역시유성구문지동103-6
진정일
서울특별시성북구성북동안암동5가1번지고려대학교고분자연구실
김경곤
서울특별시성북구성북동안암동5가1번지고려대학교고분자연구실
홍영래
서울특별시성북구성북동안암동5가1번지고려대학교고분자연구실

(74) 대리인 이영필

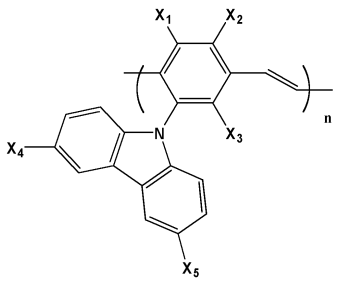
심사관 : 최성근

(54) 전하공급 균형을 높인 전기발광 고분자 및 그를 이용한전기발광 소자

요약

본 발명은 전하공급 균형을 높인 전기발광 고분자 및 이를 적용한 전기발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 전기발광 고분자와 이를 적용한 전기발광소자에 관한 것이며, 본 발명에 의해 전하의 공급균형을 맞추어 발광특성이 우수한 전기발광 고분자 및 이를 적용한 전기소자를 제공할 수 있다.

[화학식 1]



상기식에서 X_1, X_2, X_3, X_4 및 X_5는 각각 수소, 탄소수가 1~40개 사이인 지방족 알킬기, 가지난 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기 및 실릴기, 탄소수 1 40개의 알콕시 또는 아민이 하나 이상 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~14개의 방향족기이다.

대표도

도 6

색인어

전기발광 고분자, 전자공급균형, 카바졸기, 발광특성, 전기발광 소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 제조예 1과 2에서 폴리(2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌)를 제조하는 방법을 나타내는 반응식,

도 2는 제조예 2에 의한 폴리(2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌)의 1H-NMR 스펙트럼,

도 3은 제조예 2에 의한 폴리(2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌)의 FT-IR 스펙트럼,

도 4는 실시예 1에 의한 폴리[2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌]의 자외선 가시영역 스펙트럼(UV-Vis spectrum)과 형광스펙트럼(Photoluminescence Spectrum) 및 전기발광 스펙트럼 (Electro- luminescence Spectrum),

도 5a 및 5b는 실시예 1에 의한 폴리[2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌]의 열적성질을 나타내는 TGA 써모그램(thermogram)과 DSC 써모그램,

도 6은 실시예 2에 의한 전기발광소자의 단면도, 및

도 7은 실시예 2에 의한 전기발광소자의 순방향 바이어스(forward bias)에서의 전류-전압-휘도 곡선(current-voltage-luminance curve, I-V-L curve)이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기발광 고분자 및 이를 적용한 전기발광 소자에 관한 것으로 보다 상세하게는 페닐렌비닐렌기를 주쇄로 하고 카바졸과 지방족 알킬 또는 알콕시기 등이 적어도 1개 이상 측쇄에 도입된 발광고분자 및 이를 적용한 전기발광소자에 관한 것이다.

실리콘이 반도체 재료로 사용된 이래 눈부신 발전을 거듭해온 전자기술은 인류의 문화생활을 크게 향상시켰다. 특히, 최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장은 고도 정보화 사회로의 발전을 가속화시키고 있다. 이에 따라, 광에너지의 전기에너지로의 변환, 또는 전기에너지의 광에너지로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵이 되고 있다. 이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광 소자, 반도체 레이저 소자 및 수광소자로 분류할 수 있다.

평판 디스플레이(Flat Panel Display)는 기존의 CRT(cathod ray tube) 방식에 의한 화상구현의 불편함을 해소한 경박단소, 기술적으로는 CRT 수준 또는 그 이상의 표현 가능성을 지닌 소자를 총칭한다. 초기 디스플레이는 벽걸이 TV가 주 용도가 되었지만 21세기 정보화, 멀티미디어 시대를 맞이하여 컴퓨터 모니터, 노트북 PC, PDA 단말기 등 많은 용도가 개발되었다. 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광 디스플레이(electroluminescence display)는 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(backlight)이 필요없고, 휘도가 뛰어난 점 등 여러 가지 장점을 가지고 있기 때문에 상업화를 위한 많은 연구가 진행중이다. 이러한 전기발광소자는 GaN, ZnS 및 SiC 등을 이용한 무기물 반도체로 개발되어 실제적인 표시소자로 사용되고 있다. 그러나, 무기물로 이루어진 전기발광 소자의 경우 구동전압이 교류 200V 이상 필요하고, 소자의 제작방법이 진공증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고 가격 또한 고가여서 경제적이지 목한 단점이 있다.

한편, 1987년 이스트만 코닥(Eastmann Kodak)에서 알루미나-퀴논(alumina-quinone, Alq3)이라는 π-전자 공액구조를 갖는 색소로 제작된 소자가 발표된 이후로 유기물을 이용한 전기발광 소자의 연구가 많이 진행되고 있다. 이들 저분자 유기물의 경우, 합성경로가 간단하여 다양한 형태의 물질을 용이하게 합성할 수 있으며, 칼라튜닝(color-tuning)이 가능한 장점이 있는 반면, 기계적 강도가 낮고 열에 의한 결정화가 일어나는 등 문제점이 있다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 것이 고분자 형태의 유기 발광물질을 이용하는 것이다. 이러한 유기발광 고분자의 특징은 주쇄에 있는 π-전자 파동함수의 중첩에 의해 에너지 준위가 전도대와 가전도대로 나뉘어 지고, 그 에너지 차이에 해당하는 밴드 간격(band gap) 에너지에 의하여 고분자의 다양한 반도체적 성질이 결정되며, 이러한 성질로서 다양한 색상의 구현을 가능케 하는 것이다. 이러한 고분자를 "π-전자 공액고분자 (conjugatedpolymer)" 라고 한다. {고분자의 전기발광에 대한 연구는} 1990년 영국의 Cambridge 대학 연구진에 의하여 공액 이중결합을 갖는 고분자인 폴리(p-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylenevinylene): 이하 PPV)을 이용한 전기발광 소자가 처음으로 발표되면서 π-전자 공액고분자를 전기발광 디스플레이로의 응용하기 위한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.

한편, 전기발광 효과를 높이기 위한 방법으로는 발광물질의 고순도화와 소자구조의 최적화 등을 들 수 있겠는데, 전기발광소자에 있어서 발광층으로 사용되는 고분자내에서 정공(hole)과 전자(electron)의 효율적 결합을 통해 발광효율을 높이는 방법도 있다. 즉, 효율적인 발광을 위해서는 두 전하량의 공급이 균형을 이룸으로써 두 전하의 밀도가 균형을 이루어야 한다는 점이 중요하다. 그러나, PPV 유도체들은 p-형 반도체적인 성질을 가지고 있으므로 정공의 이동속도가 전자의 이동속도보다 월등히 빨라서 이런 공급균형의 차이가 발광효율을 저하시키는 중요한 요인이 되고 있다. 이를 해결하기 위해서 소자 구조에서 홀의 이동을 저하시키는 새로운 박막층을 사용하거나, 전자의 주입능력을 좋게 하기 위한 전자전달능력이 좋은 물질을 사용하기도 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결한 것으로, PPV를 주쇄로 하고 측쇄에 카바졸과 지방족 알킬 또는 알콕시기 등을 적어도 1개 이상 도입함으로써 정공의 수송능력을 조절하여 정공과 전자밀도의 균형을 이룸으로써 발광효율이 우수하고, 또한 유기용매에 대한 용해도를 증가시키며, 박막특성이 우수한 전기발광 고분자를 제공하는 것이다.

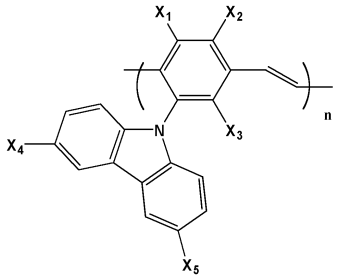
본 발명의 다른 목적은 상기 전기발광 고분자의 단량체와 PPV계 단량체와의 공중합체를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 전기발광 고분자와 PPV계 고분자의 혼합 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 전기발광 고분자를 적용한 전기발광소자를 제공하는 것이다.

즉 본발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전기발광 고분자에 관한 것이다.

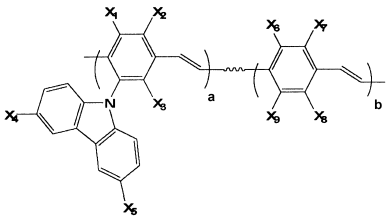
[화학식 1]



상기식에서 X_1, X_2, X_3, X_4 및 X_5는 각각 수소, 탄소수가 1~40개 사이인 지방족 알킬기, 가지난 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기 및 실릴기, 탄소수 1 40개의 알콕시 또는 아민이 하나 이상 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~14개의 방향족기이다.

본 발명의 다른 측면은 상기 전기발광 고분자의 단량체 및 PPV계 단량체의 공중합체인, 하기 화학식 3으로 표시되는 전기발광 고분자에 관한 것이다.

[화학식 3]



상기 식에서 X_1 내지 X_9는 각각 수소, 탄소수가 1~40개 사이인 지방족 알킬기, 가지난 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기, 탄소수 1 40개의 알콕시기 또는 아민이 하나 이상 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 4~14개의 방향족기이고, a와 b는 $0.1 \leq a/(a+b) \leq 0.9$인 조건을 만족시키는 값이다.

본 발명의 또 다른 측면은 상기 전기발광 고분자와 PPV계 고분자가 1:99 ~ 99:1의 무게비로 혼합된 전기발광 고분자 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 측면은 양극/발광층/음극, 양극/버퍼층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/음극, 및 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/음극으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 구조를 가지며, 상기 전기발광 고분자 또는 전기발광 고분자 조성물을 발광층에 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

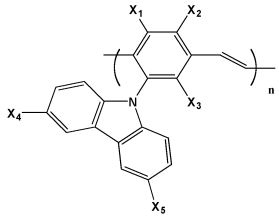
이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

일반적인 발광 고분자의 발광 메카니즘(mechanism)은 다음과 같다. 양극(anode)에서 정공(hole)이 형성되고 음극(cathode)에서는 전자(electron)가 형성되어, 상기 정공과 전자가 발광 고분자 층에서 만나 재결합(recombination)에 의해 여기자(exiton)를 형성하고, 이 여기자가 방사붕괴(radiative decay)되면서 물질의 밴드 간격(band gap)에 해당하는 파장의 빛이 방출되는 것이다. 또한, 이때 발광효율도 결정되는데 즉, 유입된 정공의 양과 전자의 양이 서로 균형을 이룰 때 최대의 발광효율을 나타낼 수 있다.

따라서, 운반자의 수송이 비슷하게 이루어지려면 주입된 정공과 전자의 이동도가 균형을 이루어야 한다. 그러나, 일반적으로 정공의 수송이 훨씬 유리하여 운반자간의 불균형이 발생하고 이것이 효율을 저하시키는 요인으로 작용한다. 특히, π-전자 공액 고분자에서는 정공의 이동이 훨씬 크기 때문에 이를 보완해 주기 위해 전자의 이동도가 좋은 전자 전달층(electron transport layer)을 도입한 다층막 형태의 소자를 제작하기도 한다.

본 발명에서는 오히려 재료의 전자 수송능력을 고려하여 정공 수송능력을 변환시킴으로써 두 전하의 이동도 차이를 균형있게 하여 전하밀도의 균형을 이루고 이의 효율적 결합을 통해 발광효율을 높일 목적으로 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV)을 주쇄로 하고 카바졸 및 긴 사슬(long chain)의 지방족 알킬 또는 알콕시기 등을 적어도 1개 이상 페닐렌 링의 주쇄에 도입되는 구조의 하기 화학식 1과 같은 발광고분자를 개발하였다:

화학식 1

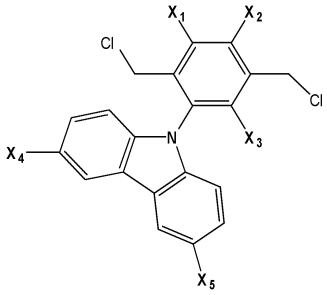


상기식에서 X_1, X_2, X_3, X_4 및 X_5는 각각 수소, 탄소수가 1~40개 사이인 지방족 알킬기, 가지난 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기 및 실릴기, 탄소수 1 40개의 알콕시 또는 아민이 하나 이상 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~14개의 방향족기이다.

상기 발광 고분자는 PPV계 고분자의 측쇄에 카바졸과 긴 사슬의 지방족 알콕시기를 도입함으로써 일반적인 유기용매에 대한 용해도가 증가되어 스핀 코팅에 의해 우수한 박막을 형성할 수 있다.

본 발명의 전기발광 고분자는 먼저 카바졸을 함유한 화학식 2로 표시되는 1,4-비스클로로메틸-카바조릴-벤젠을 제조하고, 이를 이를 포타슘 t-부톡사이드와 같은 염기조건하에서 디하이드로할로게네이션(dehydrohalogenation) 및 1,6-부가 제거반응(1,6-addition elimination)을 통한 길치(Gilch)중합법에 의해 중합시켜 얻을 수 있다.

화학식 2

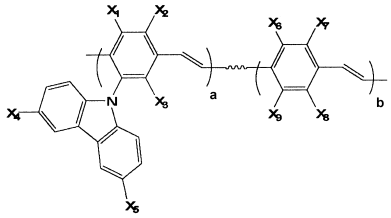


상기 식에서 X_1 내지 X_5 는 상기 화학식 1에서 정의된 것과 같다.

본 발명의 전기발광 고분자는 종래의 위티그 축합(Wittig condensation) 중합법에 의하여 합성된 발광고분자의 분자량이 약 10,000 정도인 것에 비하여, 고분자량을 얻을 수 있는 길치 중합법을 이용함으로써 수평균분자량(Mn)이 약 10,000 1,000,000 정도이고, 분자량 분포가 1.5 5.0이다.

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 전기발광 고분자의 단량체와 기존에 알려진 PPV계 단량체를 공중합하여 하기 화학식 3와 같은 발광고분자를 제조할 수도 있다.

화학식 3



상기 식에서 X_1 내지 X_9 는 각각 수소, 탄소수가 1~40개 사이인 지방족 알킬기, 가지난 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기, 탄소수 1 40개의 알콕시기 또는 아민이 하나 이상 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 4~14개의 방향족기이고, a와 b는 $0.1 \leq a/(a+b) \leq 0.9$인 조건을 만족시키는 값이다.

상기 PPV계 단량체의 대표적인 예로는 2,5-비스(클로로메틸)-4-(2-에틸헥실옥시)아니솔 (MEH-PPV의 단량체) 또는 2,5-비스(클로로메틸)-1-디메틸옥틸옥시-4-메톡시벤젠 (OC1OC10-PPV의 단량체) 등을 들 수 있다.

또한 본 발명의 발광고분자는 상기에서 발광 특성을 조절하기 위하여 PPV계 발광고분자와 1:99 ~ 99:1의 무게비로 블렌딩하여 사용할 수도 있다. 상기 PPV계 발광 고분자의 대표적인 예로는 MEH-PPV(폴리(1-메톡시-4-(2-에틸헥실옥시)-2,5-페닐렌비닐렌)), OC1C10-PPV(폴리(1-메톡시-4-(1-디메틸옥틸옥시)-2,5- 페닐렌비닐렌)) 등을 들 수 있다.

상기 전기발광 소자는 양극/발광층/음극, 양극/버퍼층(buffer layer)/발광층/음극, 양극/버퍼층(buffer layer)/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층(buffer layer)/정공전달층/발광층/전자전달층/음극, 및 양극/버퍼층(buffer layer)/정공전달층/발광층/정공차단층/음극으로 이루어진 구조를 갖는다. 보통 양극은 투명한 ITO유리를 사용하고, 음극은 일함수(work fuction)가 작은 Al, Al:Li 또는 Ca을 사용한다. 전자전달층 및 정공전달층은 운반자들을 발광 고분자층으로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자내에서 결합확률을 크게 하기 위하여 사용한다. 상기 버퍼층은 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole) 또는 폴리 페닐렌비닐렌 유도체인 것이 바람직하며, 상기 정공차단층은 LiF 또는 MgF_2이다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

제조예 1: 단량체 2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-bis(클로로메틸)벤젠의 합성

상기 2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-bis(클로로메틸)벤젠은 도 1에 나타난 반응식에 따라, 하기와 같은 순서로 제조되었다.

(1) 4-브로모-2,5-디메틸아니졸의 합성

삼구플라스크에 2,5-디메틸아니졸 60g(4.4x10^{-1} mol)을 $CHCl_3$ 600ml에 녹인 후, 얼음중탕물을 이용하여 온도를 0℃로 유지시켰다. 이 용액에 CCl_4 200ml에 녹인 Br_2 70.32g(4.4x10^{-1} mol) 용액을 1시간에 걸쳐 적가하였다. 온도를 유지시키면서 7시간동안 반응하고 난 용액을 NaOH 포화용액으로 3회에 걸쳐 씻어준 다음, 감압증류하여 용매를 제거하고 남아있는 액체를 감압증류하여 화합물을 얻었다. 이렇게 얻은 생성물은 액체였으며, 수득율은 89%(83.14g) 였다.

^{1}H-NMR 스펙트럼(Acetone-d6): δ2.1(s,3H, -CH_3), δ2.3(s,3H, -CH_3), δ3.8(s,3H, -OCH_3), δ6.9(s,1H, Ar-H), δ7.2(s,1H, Ar-H)

(2) 2-브로모-5-메톡시테레프탈산의 합성

삼구플라스크에 상기 (1)에서 제조된 4-브로모-2,5-디메틸아니졸 40.6g(1.9x10^{-1} mol)과 KMnO4 300.28g(1.9 mol)을 녹인 수용액 2.5l를 넣고 100℃까지 가열하였다. 24시간 반응 후 갈색침전의 MnO_2를 여과하여 제거하고 남은 용액을 5N HCl 용액을 천천히 가하여 흰색 침전을 얻었다. 그리고, 이 침전을 여러번 물로 닦아 주었다. 이렇게 얻은 생성물은 흰색 고체였으며, 녹는점은 275℃이고 수득율은 65%(33.72g)였다.

^{1}H-NMR 스펙트럼(Acetone-d6): δ3.0(s,2H, -COOH), δ4.0(s,3H, CH_3O-), δ7.5(s,1H, Ar-H), δ8.0(s,1H, Ar-H)

(3) 2-(N-카르바졸일)-5-메톡시테레프탈산의 합성

삼구플라스크에 상기 (2) 단계에서 제조된 2-브로모-5-메톡시테레프탈산 10g(3.6x10^{-2} mol), 카르바졸 12.04g(7x10^{-2} mmol, 2eq), K_2CO_3 12.94g(9.4x10^{-2} mmol, 1.3eq) 및 Cu 0.3g(3% w/w)을 넣고 300ml DMF 용매하에서 48시간동안 반응후 실온으로 냉각하였다. 사용된 용매를 감압증류로 제거한 후, 물과 디에틸에테르로 수번에 걸쳐 수용액을 닦아주었다. 이렇게 하여 얻은 수용액에 5N HCl 용액을 천천히 가하여 노란색 침전물을 $CHCl_3$로 재결정하였다. 생성물의 수득율은 50%(6.5g), 녹는점은 298℃였다.

^{1}H-NMR 스펙트럼(Acetone-d6): δ4.1(s,3H, CH_3O-), δ7.1(d, 2H, Ar-H), δ7.2(t, 2H, Ar-H), δ7.3(t, 2H, Ar-H), δ7.8(s, 1H, Ar-H), δ7.9(s, 1H, Ar-H), δ8.1(d, 2H, Ar-H), δ11.4(s, 2H, COOH)

(4) 2-(N-카르바졸일)-5-메톡시-디메틸테레프탈레이트의 합성

상기 (3) 단계에서 제조된 2-(N-카르바졸일)-5-메톡시테레프탈산 4.4g(1.2x 10^{-2} mol)을 MeOH 300ml에 녹여 일구플라스크에 넣은 후, $SOCl_2$ 17.46ml(2.4x10^{-1} mol)를 1시간에 걸쳐 천천히 적가하였다. 실온에서 12시간 반응 후 과량의 물에 부어 노란색 침전을 얻었으며, $NaHCO_3$ 10%용액을 가하여 용액을 중화시킨 후 여과하였다. 여과된 침전물은 MeOH에서 재결정하였으며 이때 수득율은 91%(4.39g), 녹는점은 145℃였다.

^{1}H-NMR 스펙트럼(Acetone-d6): δ3.2(s,3H, CO_2CH_3), δ3.8(s,3H, CO_2CH_3), δ4.0(s, 3H, CH_3O-), δ7.1(d, 2H, Ar-H), δ7.2(t, 2H, Ar-H), δ7.3(t, 2H, Ar-H), δ7.7(s, 1H, Ar-H), δ7.9(s, 1H, Ar-H), δ8.2(d, 2H, Ar-H)

(5) 2-(N-카르바졸일)-5-히드록시-디메틸테레프탈레이트의 합성

일구플라스크에 상기 (4)단계에서 제조된 2-(N-카르바졸일)-5-메톡시-디메틸테레프탈레이트 3.5g(8.9x10^{-3} mol)을 CH_2Cl_2 300ml에 녹인 후 온도를 0℃로 유지시켰다. 그리고, CH_2Cl_2에 녹아있는 BBr_3 1M 용액 17.8ml(1.8x10^{-2} mol)을 적가시켰다. 4시간 반응후 물로 수 회에 걸쳐서 닦아주고, 남은 유기층을 실리카 겔을 10cm 채운 유리거르게로 걸러서 감압증류하였다. 생성물은 연한 노란색 고체였으며 녹는점은 80℃, 수득율은 87%(2.91g) 였다.

^{1}H-NMR 스펙트럼(Acetone-d6): δ3.2(s,3H, CO_2CH_3), δ3.9(s,3H, CO_2CH_3), 7.1(d, 2H, Ar-H), δ7.2(t, 2H, Ar-H), δ7.3(t, 2H, Ar-H), δ7.6(s, 1H, Ar-H), δ7.9(s, 1H, Ar-H), δ8.2(d, 2H, Ar-H), δ10.7(s, 1H, Ar-OH)

(6) 2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-디메틸테레프탈레이트의 합성

일구플라스크에 상기 (5)단계에서 합성된 2-(N-카르바졸일)-5-히드록시-디메틸테레프탈레이트 2.91g(7.8x10^{-3} mol)을 아세톤 300ml에 녹인 후 2-에틸헥실브로마이드 3.0g(1.6x10^{-2} mol)과 K_2CO_3 2.2g(1.6x10^{-2} mol)을 넣어준 후, 상전이 촉매인 테트라부틸 암모늄 브로마이드 0.1g과 함께 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 부산물인 염을 제거하고, 감압증류하여 용매를 제거한 후 메탄올로 재결정하였다. 이때 수득율은 94%(3.6g) 녹는점은 138℃였다.

^{1}H-NMR 스펙트럼(Acetone-d6): δ0.9-1.0(m, 6H, $-OCH_2CH(CH_2CH_3)$ CH2CH2CH_3), δ1.4(m, 4H, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ1.5-1.6(m, 4H, $-OCH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$), δ1.8 (m, 1H, $-OCH_2CH$-), δ3.2(s, 3H, $-CO_2CH_3$), δ3.8(s, 3H, $-CO_2CH_3$), δ4.2(d, 2H, $-OCH_2CH$-), δ7.9(s, 1H, Ar-H), δ7.1(d, 2H, Ar-H), δ7.2(t, 2H, Ar-H), δ7.3(t, 2H, Ar-H), δ7.7(s, 1H, Ar-H), δ8.1(d, 2H, Ar-H)

(7) 2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-비스(히드록시메틸)벤젠의 합성

삼구프라스크에 300ml의 건조된 THF를 넣은 후, $LiAlH_4$ 0.94g(2.5x10^{-2} mol)을 가하여 교반하면서 상기 (6)단계에서 제조된 2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시) -디메틸테레프탈레이트 4g(8.2x10^{-3} mol)을 THF 150ml에 녹여 천천히 적가시켰다. 4시간동안 환류시킨 후 실온으로 식혀 0.9ml의 물, 0.9ml의 15% NaOH용액, 2.7ml의 물을 순차적으로 가한 다음 침전물을 걸러 제거한 후 용매를 감압증류로 제거하였다. 생성된 침전물을 거르고 용매를 제거하여 화합물을 얻었다. 이때 생성물은 흰색 고체였으며 녹는점은 128℃, 수득율은 97%(3.4g)였다.

^{1}H-NMR 스펙트럼(Acetone-d6): δ0.9-1.0(m, 6H, $-OCH_2CH(CH_2CH_3)$ $CH_2CH_2CH_3$), δ1.4(m, 4H, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ1.5-1.6(m, 4H, $-OCH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$), δ1.8 (m, 1H, $-OCH_2CH$-), δ4.0(d, 2H, $-CH_2OH$), δ4.2(d, 2H, $-CH_2OH$), δ4.1(t, 1H, $-CH_2OH$), δ4.2(t, 1H, $-CH_2OH$), δ4.7(d, 2H, $-OCH_2CH$-), δ7.0(d, 2H, Ar-H), δ7.2(t, 2H, Ar-H), δ7.3(t, 2H, Ar-H), δ7.4(s, 1H, Ar-H), δ8.2(d, 2H, Ar-H)

(8) 2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-비스(클로로메틸)벤젠의 합성

일구플라스크에 상기 (7) 단계에 의한 2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-비스(히드록시메틸)벤젠 1.2g(2.8×10^{-3} mol)을 건조된 클로로포름 250ml에 녹인 후 클로로포름 150ml에서 교반된 $POCl_3$ 0.26ml(2.8×10^{-3} mol)와 DMF 0.21ml(2.8×10^{-3} mol)을 천천히 적가시켰다. 12시간 실온에서 반응시키고 물을 부어 수차례 씻어준 후 유기층을 $MgSO_4$로 수분을 제거하고 감압증류하였다. 생성된 오일을 헥산 전개액을 사용하여 관 크로마토그래피법으로 분리하였다. 수득율은 53%(0.7g)였다.

^{1}H-NMR 스펙트럼(Acetone-d6): δ0.8-1.0(m, 6H, $-OCH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$), δ1.4(m, 4H, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$), δ1.5-1.7(m, 4H, $-OCH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$), δ1.8 (m, 1H, $-OCH_2CH-$), δ4.2(d, 2H, $-OCH_2CH-$), δ4.4(s, 2H, $-CH_2Cl$), δ4.8(s, 2H, $--CH_2Cl$), δ7.0(d, 2H, Ar-H), δ7.2(t, 2H, Ar-H), δ7.3(t, 2H, Ar-H), δ7.4(s, 1H, Ar-H), δ7.5(s, 1H, Ar-H), δ8.2(d, 2H, Ar-H)

제조예 2: 폴리[2-(N-카르바졸일)-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌]의 합성

상기 제조예 1의 (8) 단계에서 제조된 2-(N-카르바졸일)-5-(에틸헥실옥시)-1,4-비스(클로로메틸)벤젠 0.5g (1.0×10^{-3} mol)을 100ml 플라스크 안에 넣고 질소분위기로 만든 뒤, 수분이 제거된 THF 50ml를 넣어 녹이고 온도를 0℃로 맞춘 뒤, 1N의 $(CH_3)_3COK$ 용액 3ml(3.0×10^{-3} mol)를 20분에 걸쳐 천천히 적가하였다. 0℃에서 2시간반 동안 반응시킨 뒤 t-부틸벤질클로라이드를 1당량 넣고 다시 같은 온도에서 1시간 반응을 시켰다. 위 반응물을 실온으로 식힌 후 300ml의 메탄올에 부어 침전을 거르고 MeOH로 여러번 닦아 주었다. 이때의 수득율은 45%(0.17g)였다.

^{1}H-NMR 스펙트럼($CDCl_3$): δ0.83-1.92(m, 15H, $-CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$), δ3.98(m, 2H, $-OCH_2CH-$), δ6.58(d, 2H, $-CH=CH-$), δ6.77~7.26 (m, 8H, Ar-H), δ7.89(d, 2H, Ar-H)

실시예 1:발광고분자의 물성 측정

(1) 광학적 특성

제조예 2에서 제조된 발광고분자를 클로로벤젠에 녹여 석영기판 위에 스핀코팅하여 고분자박막을 형성하여 UV 흡수피크와 PL 스펙트럼(photoluminescenec spectrum)을 측정하였다. 각각의 측정결과는 도 4에 나타내었다. UV 흡수피크는 326, 340, 461 nm 였으며, PL 최대피크는 여기파장을 320, 340, 400, 420nm로 하여 측정했을때 모두 540 nm로 측정되었다.

(2) 열적 특성

중합체의 열적성질은 TGA(Thermogravimetric analysis)와 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하였으며 질소 분위기하에서 10℃/min 속도로 측정하였다. 각각의 측정결과를 도 5의 (가)와 (나)에 나타내었다. TGA 써모그램(thermogram)을 보면 400℃까지 거의 질량감소가 없다가 430℃ 부근에서 중합체의 분해가 일어나 급격한 질량감소가 시작된다. 또한, DSC 써모그램으로는 Tg는 196℃ 부근에서 관찰되었고, Tm은 관찰되지 않았다.

실시예 2:전기발광 소자(EL device) 제작

제조예 2에서 제조된 고분자를 사용하여 전기발광 소자를 제작하였다. ITO(indium-tin oxide)가 유리기판 위에 코팅된 투명전극 기판을 각각 20분 동안 아세톤 및 IPA(이소프로필 알콜)로 초음파 처리하였고, 끓는 IPA로 세정하였다. 세정 후 PEDOT을 25nm의 두께로 스핀코팅하여 건조시킨 후, 제조예 2의 중합체 시료를 클로로벤젠에 0.5wt%로 녹인 용액을 만들어 ITO위에 80nm의 두께로 스핀코팅 시켰다. 이때 기판의 회전속도는 2200rpm 이었고 회전시간은 50초였다. 스핀코팅된 기판은 핫 플레인트위에서 80℃의 온도로 1 시간 건조시켰다. 기판위에는 음극전극으로 칼슘을 50nm의 두께로 증착시켰고 다시 위에 알루미늄을 200nm의 두께로 증착시켜서 최종 소자를 제작하였다. 제작된 소자의 구조는 도 6에 도시된 바와 같다.

상기에서 제작된 소자 [ITO/PEDOT/재료/Ca/Al]의 전기적 특성 및 전기발광 특성은 발광면적을 2㎟로 하여 직류전압을 순방향 바이어스의 전압(forward bias voltage)으로 구동시켜 측정하였다. 발광되는 빛은 최대발광 파장이 534nm인 녹색빛을 띄었고 시각적으로 2.2V에서 발광하기 시작하였다. 도 7에 도시된 바와 같이 측정된 휘도는 10V에서 33,700cd/㎡ 였다.

발명의 효과

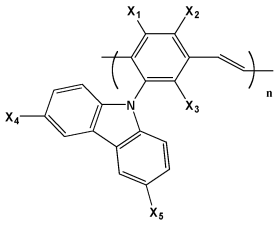
본 발명에서 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 고분자 주쇄에 카바졸 및 지방족 알킬 혹은 알콕시기 등을 1개 이상 측쇄에 도입하여 유기용매에 대한 용해성과 열안정성이 우수하고, 높은 유리전이온도를 가지며, 특히 정공의 이동도를 조절함으로써 전자와의 이동도 차이를 줄여 정공과 전자의 밀도 균형이 우수한 유기 전기발광 소자용 전기발광 고분자를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 전기발광 고분자.

[화학식 1]

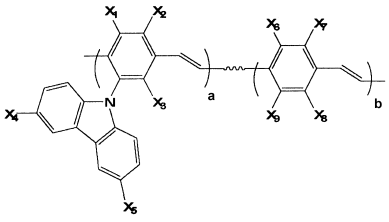


상기 식에서 X_1, X_2, X_3, X_4 및 X_5는 각각 수소, 탄소수가 1~40개 사이인 지방족 알킬기, 가지난 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기 및 실릴기, 탄소수 1 40개의 알콕시 또는 아민이 하나 이상 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~14개의 방향족기이다.

청구항 2.

제 1항의 전기발광 고분자의 단량체 및 PPV계 단량체의 공중합체인, 하기 화학식 3으로 표시되는 전기발광 고분자.

[화학식 3]



상기 식에서 X_1 내지 X_9 는 각각 수소, 탄소수가 1~40개 사이인 지방족 알킬기, 가지난 알킬기, 고리형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기, 탄소수 1 40개의 알콕시기 또는 아민이 하나 이상 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 4~14개의 방향족기이고, a와 b는 $0.1 \leq a/(a+b) \leq 0.9$인 조건을 만족시키는 값이다.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 상기 PPV계 단량체가 2,5-비스(클로로메틸)-4-(2-에틸헥실옥시)아니솔 또는 비스(클로로메틸)-1-디메틸옥시-4-메톡시벤젠인 것을 특징으로 하는 전기발광 고분자.

청구항 4.

제 1항의 전기발광 고분자와 PPV계 고분자가 1:99 ~ 99:1의 무게비로 혼합된 전기발광 고분자 조성물.

청구항 5.

제 4항에 있어서, PPV계 고분자가 폴리(1-메톡시-4-(2-에틸헥실옥시)-2,5-(2-에틸헥실옥시)페닐렌비닐렌) 또는 폴리(1-메톡시-4-(1-디에틸옥틸옥시)-2,5-페닐렌비닐렌)인 것을 특징으로 하는 전기발광 고분자 조성물.

청구항 6.

제 1항 또는 2항에 있어서, 상기 전기발광 고분자의 수평균분자량이 10,000 1,000,000이고, 분자량 분포가 1.5 5.0인 것을 특징으로 하는 전기발광 고분자.

청구항 7.

양극/발광층/음극, 양극/버퍼층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/음극, 및 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/음극으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 구조를 가지며, 제1항 또는 제2항에 의한 전기발광 고분자 또는 제 4항에 의한 전기발광 고분자 조성물을 발광층에 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

청구항 8.

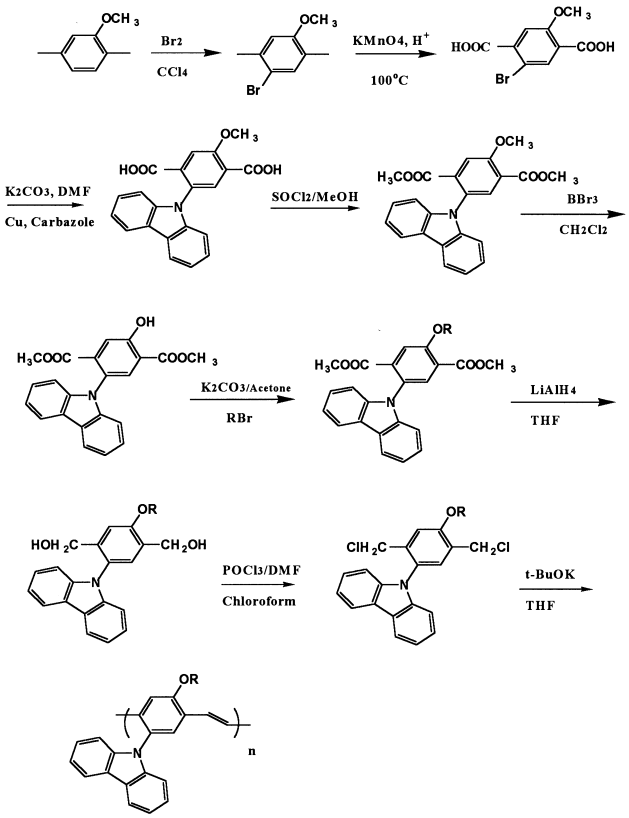
제 7항에 있어서, 상기 버퍼층이 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole) 또는 폴리 페닐렌비닐렌 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

청구항 9.

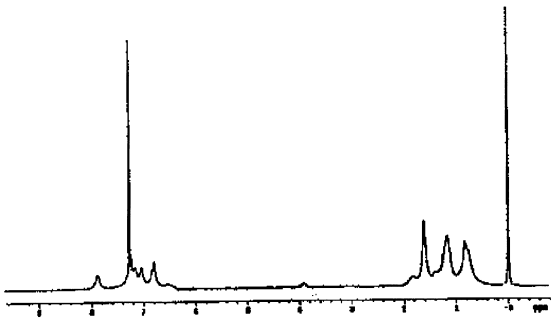
제 7항에 있어서, 상기 정공차단층이 LiF 또는 MgF_2 인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

도면

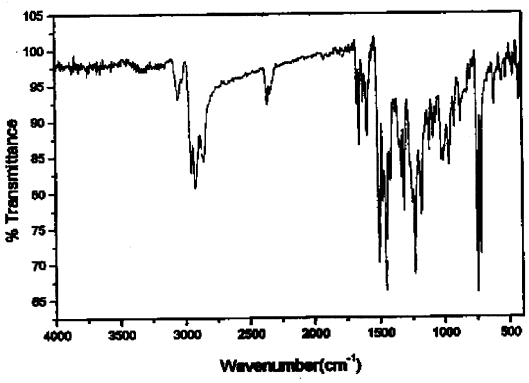
도면 1


OCH3
Br2
CCl4
Br
KMnO4, H+
100°C
HOOC
COOH
K2CO3, DMF
Cu, Carbazole
SOCl2/MeOH
H3COOC
COOCH3
BBr3
CH2Cl2
OH
OR
K2CO3/Acetone
RBr
LiAlH4
THF
HOH2C
CH2OH
POCl3/DMF
Chloroform
ClH2C
CH2Cl
t-BuOK
n

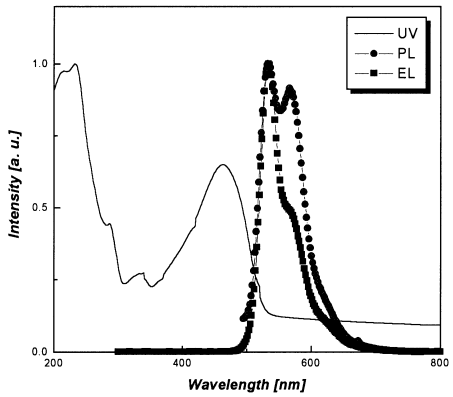
도면 2



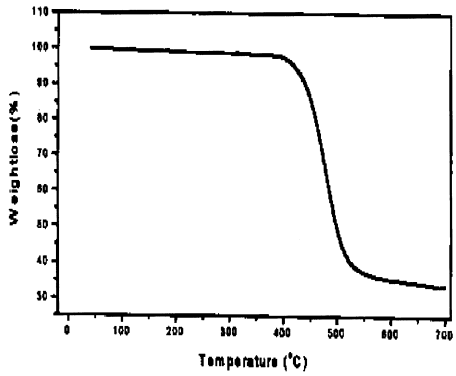
도면 3


% Transmittance
Wavenumber(cm-1)

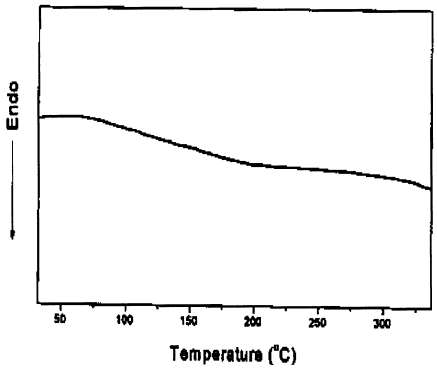
도면 4


UV
PL
EL
Intensity [a. u.]
Wavelength [nm]

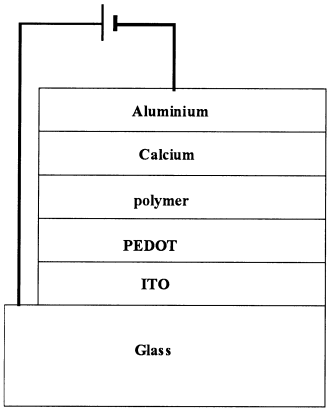
도면 5a


Weight loss(%)
Temperature (°C)

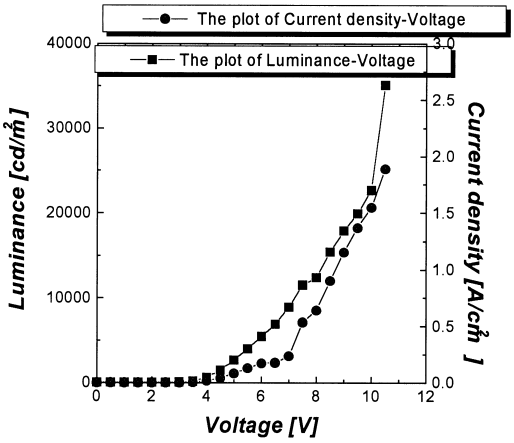
도면 5b


Endo
50
100
150
200
250
300
Temperature (°C)

도면 6


Aluminium
Calcium
polymer
PEDOT
ITO
Glass

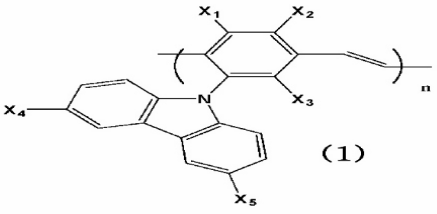
도면 7


The plot of Current density-Voltage
The plot of Luminance-Voltage
Luminance [cd/m²]
Current density [A/cm²]
Voltage [V]
40000
30000
20000
10000
0
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
2
4
6
8
10
12

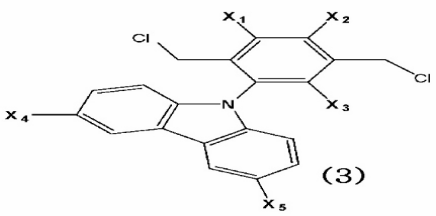
专利名称(译)	具有改善的电荷供应平衡的电致发光聚合物和使用其的电致发光装置		
公开(公告)号	KR100379810B1	公开(公告)日	2003-04-11
申请号	KR1020000065866	申请日	2000-11-07
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	SOHN BYUNG HEE 손병희 LEE KWANG YEON 이광연 JIN JUNG IL 진정일 KIM KYUNG KON 김경곤 HONG YOUNG RAE 홍영래		
发明人	손병희 이광연 진정일 김경곤 홍영래		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/30 H05B33/10 C09K11/06 C08G61/02 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0043 H01L51/0037 Y10S428/917 H01L51/0038 C09K11/06		
代理人(译)	LEE，YOUNG PIL		
其他公开文献	KR1020020036018A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

电致发光聚合物由下式（1）表示：其中X1-X5独立地为氢原子，具有1-40个碳原子的直链烷基或烷氧基，具有3-40个碳原子的支链烷基或烷氧基，a具有5至40个碳原子的环状烷基，甲硅烷基或具有6至14个碳原子的芳族基团，其是未取代的或被选自由具有1至40个碳原子的烷氧基中的至少一种取代的胺基团。



(1)



(3)