(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월08일
(11) 등록번호 10-0775271
(24) 등록일자 2007년11월02일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06(2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-0100186
(22) 출원일자 2003년12월30일
심사청구일자 2005년08월23일
(65) 공개번호 10-2005-0070536
공개일자 2005년07월07일
(56) 선행기술조사문헌
JP2004303490 A
KR100176331 B1
KR1020030016168 A
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
에스케이에너지 주식회사
서울 종로구 서린동 99
(72) 발명자
유홍
대전광역시유성구전민동엑스포아파트212동1403호
신동철
대전광역시유성구전민동세종아파트106동906호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인

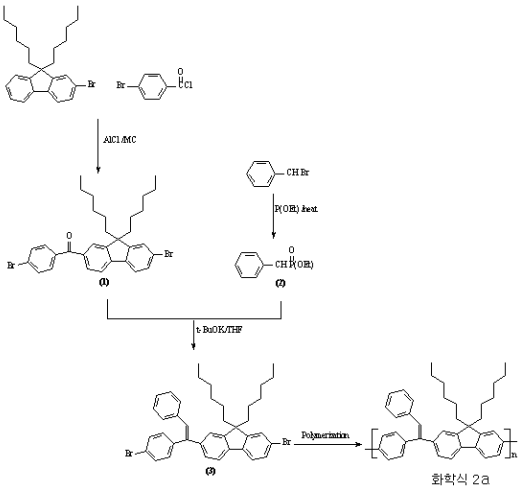
심사관 : 조한솔

(54) 곁사슬에 비닐기를 갖는 유기 전기발광고분자 및 이를이용한 전기발광소자

(57) 요 약

본 발명은 곁사슬에 비닐기를 갖는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 주사슬로 사용되는 플루오렌과 아릴기 사이에 비닐기를 곁사슬로 도입하여 청색 전계발광고분자 및 호스트 재료(host material)로 사용할 수 있는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 전기발광고분자는 높은 용해도 및 높은 열안정성을 가지며, 정공 및 전자의 주입/전달 성질이 개선되어 높은 발광특성을 나타낸다.

대표도 - 도2



화학식 2a

(72) 발명자

진재규

대전광역시유성구전민동세종아파트110동905호

권순기

경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

김형선

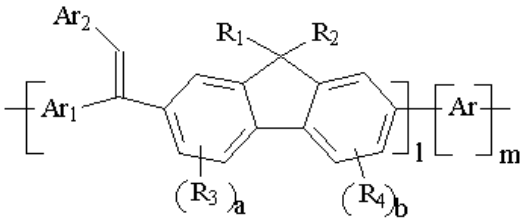
경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

특허청구의 범위

청구항 1

곁사슬로 비닐기를 도입한, 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 곁사슬에 비닐기를 갖는 유기 전기발광고분자:

화학식 1



상기 식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알킬기가 치환된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 이들이 포함된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 2~24의 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 알콕시기를 포함한 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 3~40의 트리알킬실록시기, 또는 탄소수 3~40의 알킬이 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기이고; a 및 b는 각각 서로 같거나 다르게 1~3의 정수이며; Ar_1 및 Ar_2는 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 1~20의 알킬기가 치환된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 이들이 포함된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 2~24의 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 알콕시기를 포함한 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 3~40의 트리알킬실록시기, 또는 탄소수 3~40의 알킬이 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기이고; Ar은 탄소수 6~26의 방향족기, 또는 N, S, O, P 및 Si 원자 중 하나 이상의 헤테로 원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 2~14의 헤테로고리 방향족기이며, 여기서 상기 방향족기 및 헤테로고리 방향족기는 비닐기, 탄소수 1~16의 알킬기 또는 알콕시기, 실릴기 및 아민기 중 적어도 하나의 치환기를 가지며; 그리고 l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~100,000의 정수이며, n은 1~100,000의 정수이다.

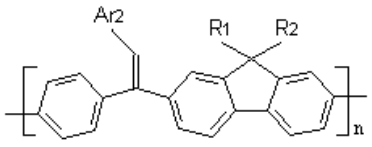
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 전기발광고분자는 수평균 분자량이 500~10,000,000이고, 분자량분포가 1~100인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유기 전기발광고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자:

화학식 2



상기 식에서, Ar_2, R_1 및 R_2는 제1항에서 전술한 바와 같고, n은 1~100,000의 정수이다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 유기 전기발광고분자를 정공수송층, 발광층 또는 전자수송층 형성용 물질로 사용한 유기 전기발광소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 전기발광소자의 구조가 애노드/발광층/캐소드, 애노드/정공수송층/발광층/캐소드, 또는 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<10> 본 발명은 곁사슬에 비닐기를 갖는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율을 가지며 발광특성이 우수한, 곁사슬에 비닐기를 갖는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다.

<11> 최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장으로 인하여 고도의 정보화 사회로의 발전이 가속화되고 있다. 이에 따라, 광자(photon)의 전자(electron)로의 변환, 또는 전자(electron)의 광자(photon)로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵이 되고 있다.

<12> 이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광소자, 수광소자 및 이들이 결합된 소자로 분류할 수 있다.

<13> 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광 디스플레이(electroluminescence display)는 응답속도가 빠르며 자기 발광형이기 때문에 배면광(backlight)이 필요 없고, 휘도가 뛰어나는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다.

<14> 이러한 전기발광소자는 발광층(light emitting layer) 형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다.

<15> 유기 전기발광현상(electroluminescence, EL)은 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상이다. 이러한 유기물질의 전기발광 현상은 1963년 포프(Pope et al.) 등에 의하여 보고되었으며, 1987년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak)에서 탕(Tang et al.) 등에 의하여 알루미나-퀴논(alumina-quinone)이라는 π-공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000cd/㎡의 다층구조를 갖는 발광소자가 보고된 이후 많은 연구가 진행되고 있다. 이들은 합성경로가 간단하여 다양한 형태의 물질합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능한 장점이 있다. 그러나, 가공성이나 열안정성이 낮고 또한 전압을 걸어주었을 때 발광층 내의 줄(Joule) 열이 발생하여 분자가 재배열함에 따라 소자가 파괴되어 발광효율이나 소자의 수명에 문제를 야기시키므로 이를 보완한 고분자 구조를 갖는 유기 전기발광 소자로 대체가 진행되고 있다.

<16> 이와 관련하여, 도 1에 기판/애노드(anode)/정공수송층(hole transport layer)/발광층/전자수송층(electron transport layer)/캐소드(cathode)로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 나타내었다.

<17> 도 1을 참조하면, 기판(11) 상부에 애노드(anode; 12)가 형성되어 있다. 상기 애노드(12)의 상부에는 정공수송층(13), 발광층(14), 전자수송층(15) 및 캐소드(cathode; 16)가 순차적으로 형성되어 있다. 여기에서 정공수송층(13), 발광층(14) 및 전자수송층(15)은 유기 화합물로 이루어진 유기박막들이다. 상기 구조의 유기 전기발광소자의 구동원리는 다음과 같다:

<18> 애노드(12) 및 캐소드(16)간에 전압을 인가하면 애노드(12)로부터 주입된 정공(hole)은 정공수송층(13)을 경유하여 발광층(14)으로 이동된다. 한편, 전자는 캐소드(16)로부터 전자수송층(15)을 경유하여 발광층(14) 내로 주입되고 발광층(14) 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이러한 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성되는 것이다.

<19> 상기와 같은 원리로 구동되는 유기 전기발광소자는 유기막 형성용 물질의 분자량에 따라 고분자 유기 전기발광소자 및 저분자 유기 전기발광소자로 구분된다.

<20> 일반적으로 유기막 형성시 저분자를 이용하는 경우, 저분자는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있어 발광특성이 우수하다. 그러나, 스핀코팅이 불가능하고 내열성이 불량하여 소자의 구동시 발생되는 구동열에 의하여 열화되거나 또는 재결정화되는 문제점이 있다.

<21> 이에 반하여, 유기막 형성시 고분자를 이용하는 경우, 고분자 주쇄에 있는 π-전자 파동함수의 중첩에 의해 에너지 준위가 전도대와 가전도대로 분리되고 그 에너지 차이에 해당하는 밴드 간격(band gap) 에너지에 의하여 고분자의 반도체적인 성질이 결정되며 완전 색상(full color)의 구현이 가능하다. 이러한 고분자를 π-전자공액 고분자(π-conjugated polymer)라고 한다.

<22> 영국 캠브리지(Cambridge) 대학의 R. H. Friend 교수팀에 의하여 공액 이중결합을 갖는 고분자인 폴리(p-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylenevinylene): 이하 PPV)을 이용한 전기 발광 소자가 1990년에 처음으로 발표된 후 유기고분자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자는 저분자에 비하여 내열성이 우수하고, 스핀코팅이 가능하여 표시소자의 대형화가 용이하다. 다양한 적절한 치환기를 도입함으로써 가공성의 향상 및 다양한 색을 표현할 수 있는 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 유도체, 폴리티오펜(Pth) 유도체 등이 보고되고 있다. 하지만, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티오펜 유도체 등과 같은 재료로는 빛의 3원색인 적색, 녹색 및 청색중에서 고효율의 적색과 녹색 발광고분자 재료는 얻을 수 있으나, 고효율의 청색발광 고분자 재료는 얻기 어렵다.

<23> 또한, 청색발광 고분자 재료로서 폴리페닐렌 유도체와 폴리플루오렌 유도체 등이 보고되었다. 폴리페닐렌의 경우 높은 산화안정성과 열안정성을 가지나 낮은 발광효율과 용해도가 좋지 않은 단점을 가진다. 한편, 폴리플루오렌 유도체들의 경우 청색발광고분자로 가장 많은 연구가 되고 있으나, 여전히 한 분자에서 생성된 엑시톤과 인접한 다른 분자의 엑시톤 간의 상호작용을 최소화, 효율개선, 수명(lifetime)개선 등의 문제점을 가지고 있으며, 특히, 폴리플루오렌 유도체들을 이용하여 고효율의 소자를 제조하기 위해서는 분자간 엑사이머 방지를 통한 정공 주입/전달, 전자의 주입/전달, 색순도 및 발광효율 등의 개선이 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

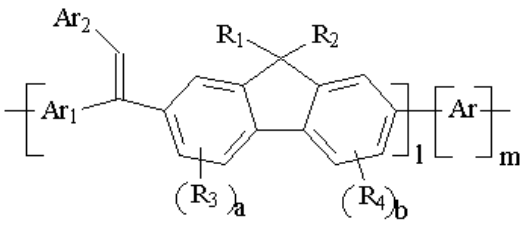
<24> 이에 본 발명에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 거듭한 결과, 용해도가 우수하고 향상된 정공 및 전자의 주입/전달 성질을 가지며, 분자간 상호작용이 최소화되어 기존의 폴리플루오렌계(PFs)의 단점을 개선시킨, 비닐기가 곁사슬에 치환된 플루오렌 단위를 포함하는 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자를 발견하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

<25> 따라서, 본 발명의 목적은 분자간 상호작용이 최소화되고, 우수한 발광효율을 나타내는 유기 전기발광고분자를 제공하는데 있다.

<26> 본 발명의 다른 목적은 상기 유기 전기발광고분자를 이용하여 제작되는 전기발광소자를 제공하는데 있다.

<27> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 곁사슬에 비닐기를 갖는 유기 전기발광고분자는 곁사슬로 비닐기를 도입한, 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다:

화학식 1

<28>


<29> 상기 식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알킬기가 치환된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 이들이 포함된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 2~24의 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 알콕시기를 포함한 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 3~40의 트리알킬실록시기, 또는 탄소수 3~40의 알킬이 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기이고; a 및 b는 각각 서로 같거나 다르게 1~3의 정수이며; Ar_1 및 Ar_2는 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 1~20의 알킬기가 치환된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 이들이 포함된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 2~24의 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 알콕시기를 포함한 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 3~40의 트리알킬실록시기, 또는 탄소수 3~40의 알킬이 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기이고; Ar은 탄소수 6~26의 방향족기, 또는 N, S, O, P 및 Si 원자 중 하나 이상의 헤테로 원자가

방향족 링에 포함된 탄소수 2~14의 헤테로고리 방향족기이며, 여기서 상기 방향족기 및 헤테로고리 방향족기는 비닐기, 탄소수 1~16의 알킬기 또는 알콕시기, 실릴기 및 아민기 중 적어도 하나의 치환기를 가지며; 그리고 l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~100,000의 정수이며, n은 1~100,000의 정수이다.

<30> 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유기 전기발광소자는 상기 유기 전기발광고분자를 정공수송층, 발광층 또는 전자수송층 형성용 물질로 사용한 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

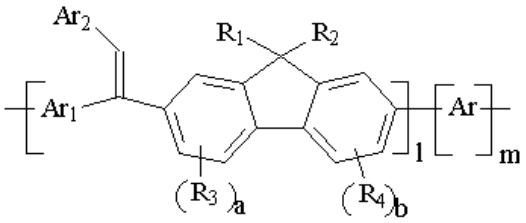
<31> 이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<32> 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 높은 용해도 및 높은 열안정성을 가지며, 정공 및 전자의 주입/전달 성질이 개선되고 분자간 상호작용이 최소화되어 높은 발광특성을 나타내는, 곁사슬에 비닐기를 갖는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자가 제공된다.

<33> 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율의 성질을 갖는 재료로서 주사슬로 사용되는 플루오렌과 아릴기 사이에 비닐기가 곁사슬로 도입되며, 주사슬에 치환된 플루오렌은 높은 양자효율, 용해도 등을 높여 주는 역할을 한다. 한편, 기존의 비닐기를 플루오렌과 주사슬로 연결되도록 분자설계를 하였을 경우, 전자공액 길이(conjugation length)가 길어져 녹색 등의 발광을 나타낸 것과는 달리, 본 발명에 따라 비닐기를 곁사슬로 사용하였을 경우, 전자공액 길이의 한정은 물론 주사슬이 120。로 연결되고, 곁사슬로 사용되는 비닐기의 2-위치에 큰치환체가 도입됨으로써 배열이 랜덤하게 되어 분자간 엑사이머가 최대한 억제되는 특성이 발현되어 폴리플루오렌계(polyfluorenes)의 가장 큰 문제점 중의 하나인 어그리게이션(aggregation) 및/또는 엑사이머의 형성이 극도로 억제된다. 따라서, 본 발명의 유기 전기발광고분자는 고효율의 발광특성을 가지며, 정공의 주입 및 전달 능력도 향상되어 우수한 색순도, 휘도 및 높은 효율을 나타낸다.

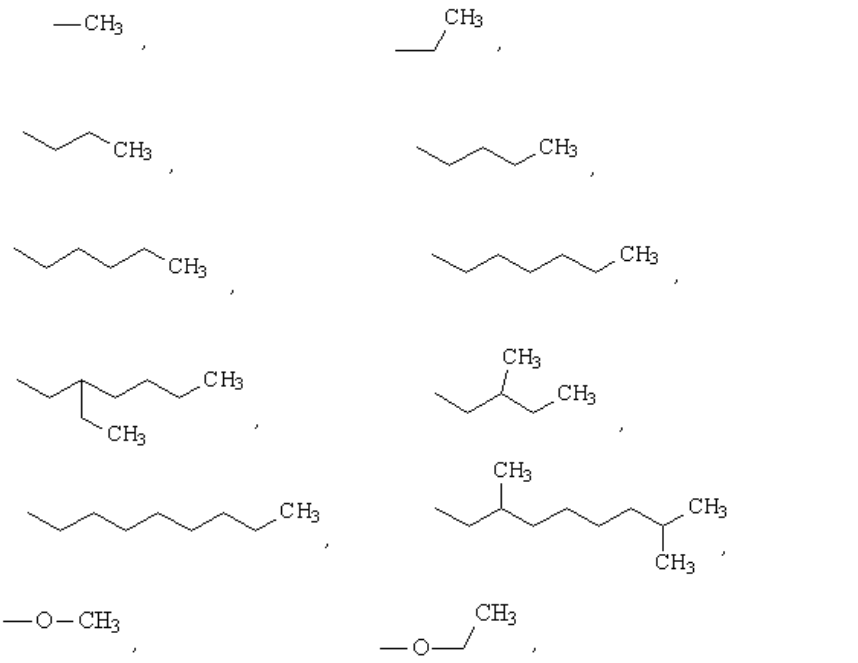
<34> 본 발명에 따른 곁사슬에 비닐기를 갖는 유기 전기발광고분자는 하기 화학식 1로 표시된다:

<35> 화학식 1

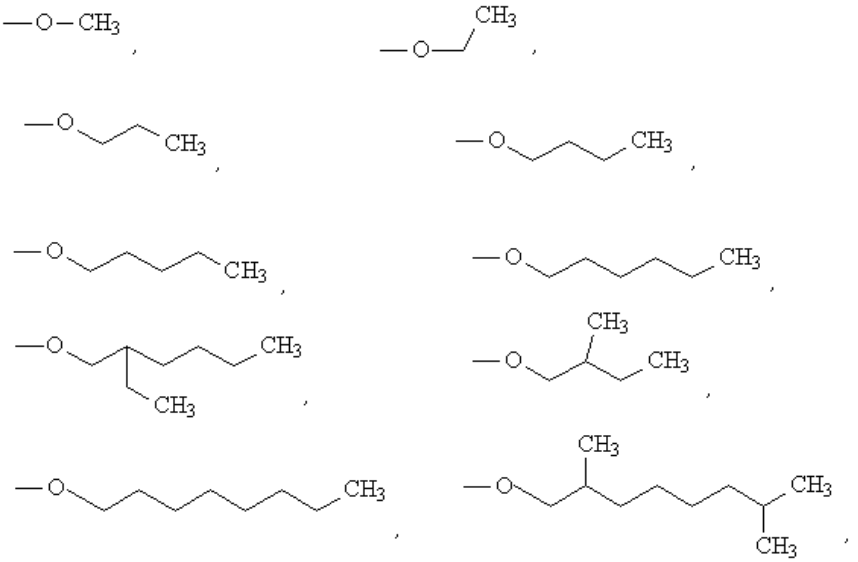
<36> 

<37> 상기 식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알킬기가 치환된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 이들이 포함된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 2~24의 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 알콕시기를 포함한 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 3~40의 트리알킬실록시기, 또는 탄소수 3~40의 알킬이 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기이고; a 및 b는 각각 서로 같거나 다르게 1~3의 정수이며; Ar_1 및 Ar_2는 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 1~20의 알킬기가 치환된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 이들이 포함된 아릴기, F, S, N, O, P 및 Si 원자 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하는 탄소수 2~24의 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 알콕시기를 포함한 헤테로고리를 포함한 아릴기, 탄소수 3~40의 트리알킬실록시기, 또는 탄소수 3~40의 알킬이 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기이고; Ar은 탄소수 6~26의 방향족기, 또는 N, S, O, P 및 Si 원자 중 하나 이상의 헤테로 원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 2~14의 헤테로고리 방향족기이며, 여기서 상기 방향족기 및 헤테로고리 방향족기는 비닐기, 탄소수 1~16의 알킬기 또는 알콕시기, 실릴기 및 아민기 중 적어도 하나의 치환기를 가지며; 그리고 l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~100,000의 정수이며, n은 1~100,000의 정수이다.

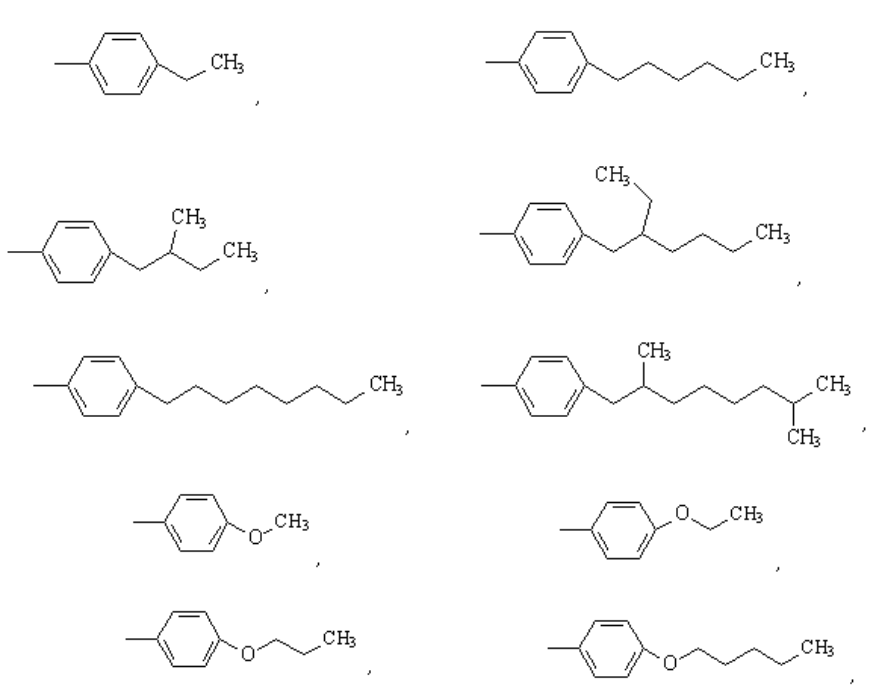
<38> 바람직하게는, 상기 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 서로 같거나 다르게 다음의 화합물로부터 선택된다:



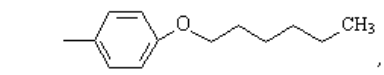
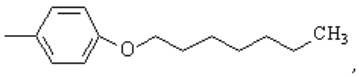
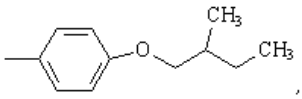
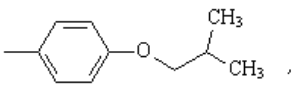
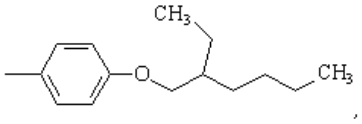
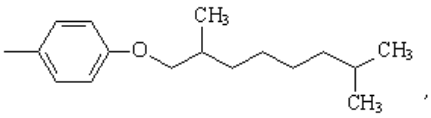
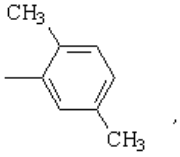
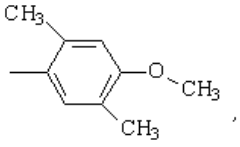
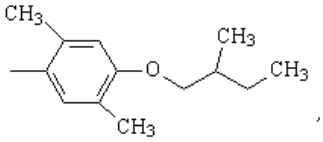
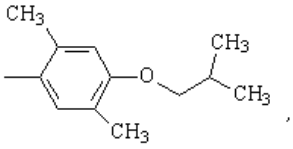
<39>



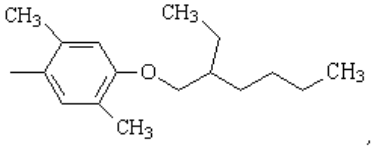
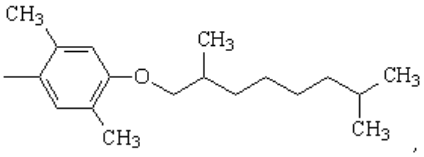
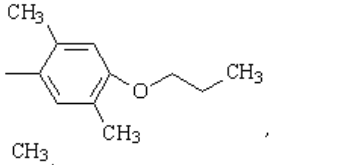
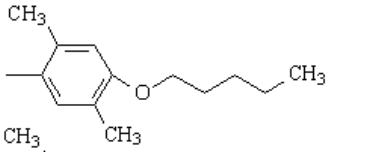
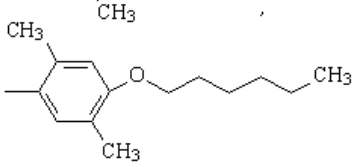
<40>



<41>

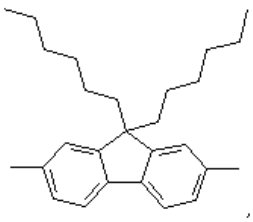
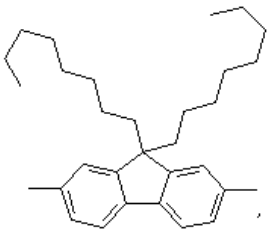
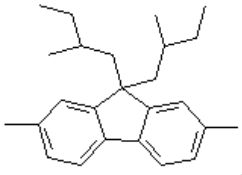
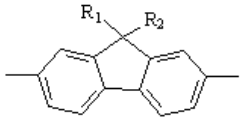











<42>

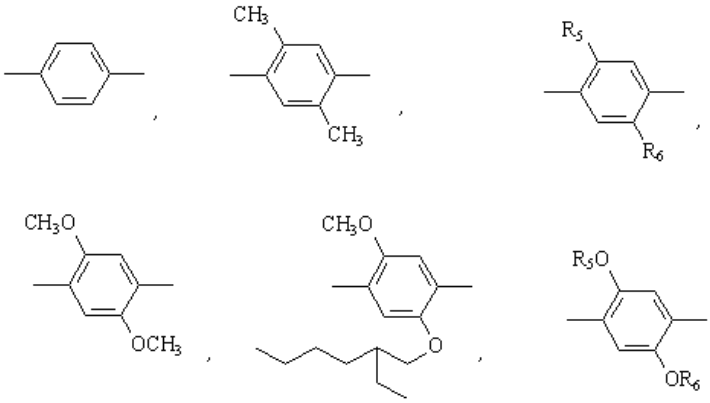






<43>

<44> 바람직하게는, Ar_1은 다음의 화합물로부터 선택된다:

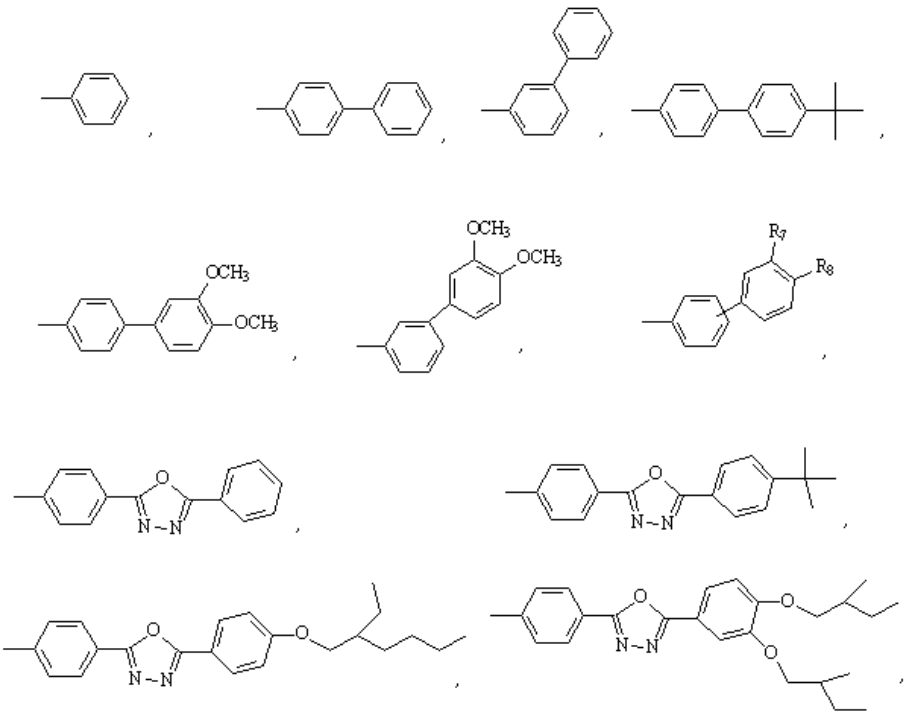
<45>



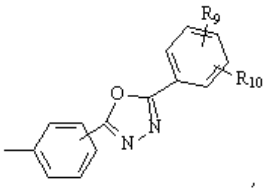
<46>

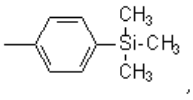
<47> 여기서, R_1 및 R_2는 상술한 바와 같고, R_5 및 R_6는 각각 서로 같거나 다르게 탄소수 1~20의 알킬기 또는 알콕시기, 또는 이들이 치환된 탄소수 4~24의 아릴기 또는 치환되지 않은 아릴기이다.

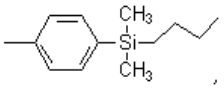
<48> 바람직하게는, Ar_2는 다음의 화합물로부터 선택된다:

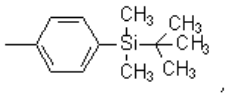


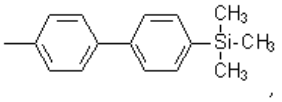
<49>

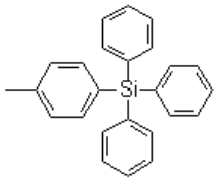








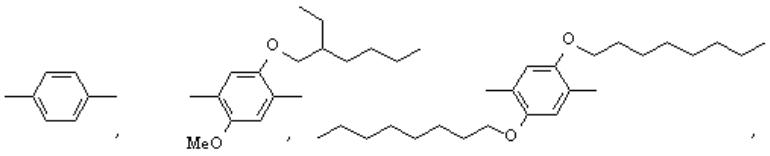


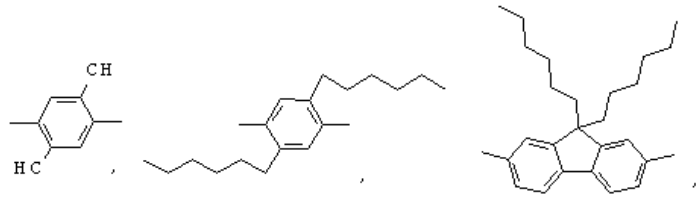


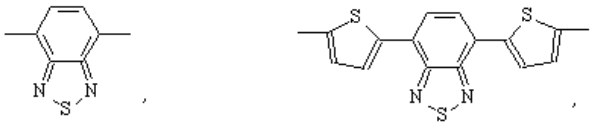
<50>

<51> 여기서, R_7, R_8, R_9 및 R_{10}은 탄소수 1~20의 알킬기 또는 알콕시기, 또는 이들이 치환된 탄소수 4~24의 아릴기 또는 치환되지 않은 아릴기이다.

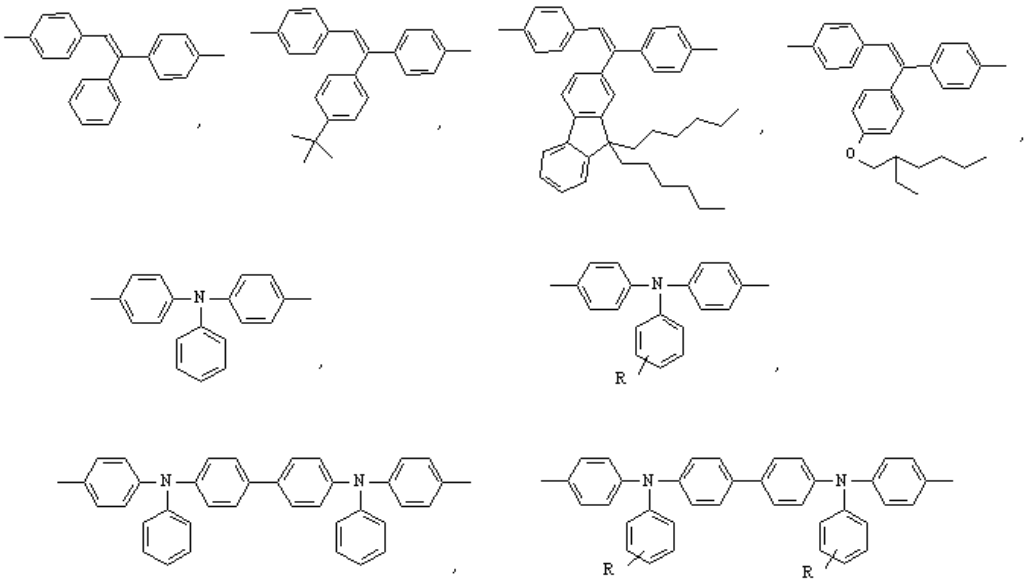
<52> 바람직하게는, Ar은 다음의 화합물로부터 선택된다:







<53>

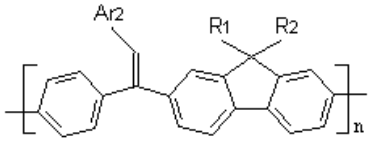


<54>

<55> 여기서, R_{11}은 탄소수 1~20의 알킬기 또는 알콕시기, 또는 이들이 치환된 탄소수 4~24의 아릴기 또는 치환되지 않은 아릴기이다.

<56> 바람직하게는, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이다:

화학식 2



<57>

<58> 상기 식에서, Ar_2, R_1 및 R_2는 상술한 바와 같고, n은 1~100,000의 정수이다.

<59> 본 발명의 유기 전기발광고분자를 제조하기 위한 방법 중 하나는 다음과 같다. 즉, 알킬화 반응, 브롬화 반응, 야마모토 커플링 반응, 프리델-크래프트 알킬화 반응(Friedel-craft acylation) 등을 통하여 단량체들을 제조한 후, 야마모토 커플링 반응 등의 C-C 커플링반응을 통하여 최종적으로 유기 전기발광고분자들을 제조할 수 있다. 이로부터 얻어진 고분자들의 수평균 분자량은 500~10,000,000이며, 분자량분포는 1~100이다.

<60> 상술한 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 기존의 폴리플루오렌계(PFs)의 단점인 정공 및 전자의 주입/전달 성질을 확연하게 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라, 열안정성, 산화안정성 및 용해도가 우수하고, 분자간 상호작용이 최소화되며, 에너지전이가 용이하여 높은 발광특성을 나타낸다.

<61> 본 발명에 따르면, 상기 유기 전기발광고분자는 전기발광소자 내의 한 쌍의 전극사이에 위치하는 발광층, 정공수송층 또는 전자수송층 형성용 물질로 사용된다.

<62> 본 발명의 유기 전기발광소자는 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자 구성 뿐만 아니라 정공수송층 및 전자수송층을 선택적으로 더욱 포함하여 구성될 수 있다.

<63> 도 1은 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로구성된 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도로서, 이를 참조하여 본 발명의 유기 전기발광고분자를 적용한 유기 전기발광소자의 일례는 다음과 같이 제조될 수 있다.

<64> 먼저, 기판(11) 상부에 애노드(12) 전극용 물질을 코팅한다.

<65> 여기서, 기판(11)으로는 통상적인 유기 전기발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다.

<66> 또한, 애노드(12) 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연

(ZnO) 등이 사용될 수 있다.

<67> 다음으로, 상기 정공수송층(13)이 애노드(11) 전극 상부에 진공증착 또는 스퍼터링하여 형성될 수 있고, 상기 발광층(14)이 스핀코팅법을 통해 형성될 수 있다. 또한, 상기 전자수송층(15)이 캐소드(16)가 형성되기 전에 발광층(14)의 상부에 형성된다. 이때, 상기 발광층(14)의 두께는 10~10,000Å인 것이 좋고, 상기 정공수송층(13) 및 전자수송층(15)의 두께는 10~10,000Å인 것이 좋다.

<68> 본 발명에 따르면, 상기 전자수송층(15)에는 통상적인 전자수송층 형성용 물질이 사용되거나, 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 진공증착 또는 스핀코팅하여 형성시킬 수도 있다.

<69> 상기 정공수송층(13) 및 전자수송층(15)은 운반자들을 발광 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다. 본 발명에서 사용가능한 정공수송층(13) 및 전자수송층(15) 형성 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 정공수송층 물질로는 (폴리(스티렌설포닉에시드)(PSS)층으로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)(PEDOT)인 PEDOT:PSS, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)이 좋고, 전자수송층 물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq3), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenylyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole, 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-penyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 좋다.

<70> 선택적으로는, LiF(lithium fluoride)와 같은 정공-차단층(hole-blocking layer)을 진공증착 등의 방법으로 더욱 형성시켜 발광층(14)에서의 정공의 전달속도를 제한하고, 전자-정공의 결합확률을 증가시킬 수 있다.

<71> 마지막으로, 상기 전자수송층(15) 상에 캐소드(16) 전극용 물질을 코팅한다.

<72> 상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), Al:Li, 칼슘(Ca) 등이 사용된다.

<73> 본 발명에 따른 유기 전기발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/발광층/정공수송층/애노드순으로도 제조하여도 무방하다.

<74> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율을 갖는 재료로서 어그리게이션 및/또는 엑사이머의 형성이 극도로 억제되어 우수한 색순도, 휘도 및 고효율의 발광특성을 나타낸다.

<75> 이하, 하기 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하지만, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

<76> ※ 다음의 실시예 1~4는 도 2에 나타낸 반응개요에 따라 수행되었다.

<77> 실시예 1

<78> - (4'-bromophenyl-7-bromo-9,9-di(hexyl)fluoren-2-yl ketone (1)의 합성

<79> 250㎖ 둥근 플라스크에 2-브로모-9,9-디(헥실)플루오렌 4.13g과 4-브로모벤조일 클로라이드 2.19g을 넣고, 염화메틸렌(dichlroromethane) 40㎖를 넣어 녹인 다음, 0℃로 냉각하여 알루미늄 트리클로라이드($AlCl_3$) 1.33g을 첨가한 후, 5시간동안 교반한다. 반응물을 1N 염산 100㎖에 붓는다. 혼합물을 MC로 $MgSO_4$를 사용하여 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거한 다음, 헥산과 염화메틸렌을 사용하여 칼럼 크로마토크래피법으로 분리하여 화합물(1) 5.0g(84%)을 얻었다.

<80> 실시예 2

<81> - (benzyl diethyl phosphonate) (2)의 합성

<82> 100㎖ 둥근플라스크에 상기 화합물 (1) 17.1g과 트리에틸 포스파이트 50g을 넣고 100℃에서 24시간동안 가열한 다음, 과량의 트리에틸 포스파이트를 진공증류하여 제거하고, 에틸아세테이트와 헥산을 사용한 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 18g(81%)의 화합물 (2)을 얻었다.

<83> 실시예 3

<84> - (1-(7″ -bromo-9″ ,9″ -di(hexyl)fluorenyl)-1-(4'-bromophenyl)-2-

<85> (phenyl) vinylene (3)의 합성

<86> 250㎖ 둥근플라스크에 화합물 (1) 5.69g과 화합물 (2) 2.28g을 건조된 THF 100㎖에 용해시킨 다음, 1.5당량의 1M-포타슘-t-부톡사이드(THF용액)을 서서히 부가한다. 이 반응혼합물을 24시간동안 환류시킨 후, 상온으로 온도를 내리고 물 50㎖를 붓고 헥산으로 추출한 후, 용매를 회전 증발기로 제거하고, 헥산을 사용한 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 화합물 (3) 5.1g을 얻었다(수율: 71%).

<87> 실시예 4

<88> - 화학식 2a로 표시되는 화합물의 합성

<89> 500㎖ 슈렝크 플라스크에 4.69g(7mmol)의 화합물 (3)를 넣은 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 100㎖로 녹인 다음 질소하에 보관하였다. 촉매로 $Ni(COD)_2$ 4.4g(16mmol), 1,4-사이클로옥타다이엔(COD) 1.1g(11mmol), 디피리딜 2.5g(16mmol)을 질소하에서 슈렝크 플라스크에 첨가하고 질소로 탈기체화한 톨루엔 30㎖와 DMF 30㎖를 첨가한 다음 80℃에서 30분동안 교반시켰다. 위에서 준비한 모노머 용액을 반응용기에 첨가하고, 24시간 반응시켜 2㎖의 브로모벤젠을 첨가한 다음 24시간 동안 반응시켜 말단종결시켰다. 반응이 끝나면 염산(35중량%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 1500㎖에 반응용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전시켰다. 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고 농축 후 메탄올에 재침전시킨 다음 속슬렛으로 24시간 세척하였다. 분자량: Mw=16,000, PDI=2.6. 이로부터 얻은 화학식 2a로 표시되는 화합물의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 또한, 상기 화합물의 클로로포름 용액에서의 형광스펙트럼 및 스핀코팅 방법으로 제조된 필름 상에서의 형광스펙트럼을 각각 도 4 및 도 5에 나타내었다.

<90> 도 4 및 도 5를 참조하면, 클로로포름 용액에서 PL 스펙트럼의 최대 피크는 420㎚ 및 435㎚에 있고, 필름상에서의 PL 스펙트럼의 최대 피크는 438㎚에서 측정되었다. 특히, 필름상에서의 PL 스펙트럼에서 π-스택킹에 의한 엑사이머의 피크가 나타나지 않아 높은 발광 효율을 갖는 재료임을 확인하였다.

발명의 효과

<91> 전술한 바와 같이, 발명에 따른 전기발광고분자는 주사슬로 사용되는 플루오렌과 아릴기 사이에 비닐기가 곁사슬로 도입됨으로써 높은 용해도 및 높은 열안정성을 가지며, 정공 및 전자의 주입/전달 성질이 개선되어 전기발광소자에 호스트 재료로의 적용시 우수한 발광특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.

<2> 도 2는 본 발명의 화학식 2a로 표시되는 전기발광고분자의 제조과정을 나타낸 반응개요도이다.

<3> 도 3은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 화학식 2a로 표시되는 화합물의 ^{1}H-NMR 스펙트럼이다.

<4> 도 4는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 화학식 2a로 표시되는 화합물의 클로로포름 용액에서의 형광스펙트럼이다.

<5> 도 5는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 화학식 2a로 표시되는 화합물의 스핀코팅 방법으로 제조된 필름상에서의 형광스펙트럼이다

<6> ※ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 ※

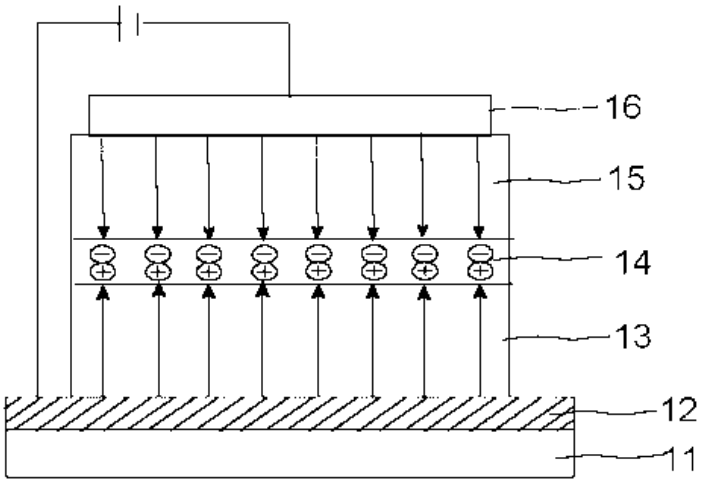
<7> 11 : 기판 12 : 애노드

<8> 13 : 정공수송층 14 : 발광층

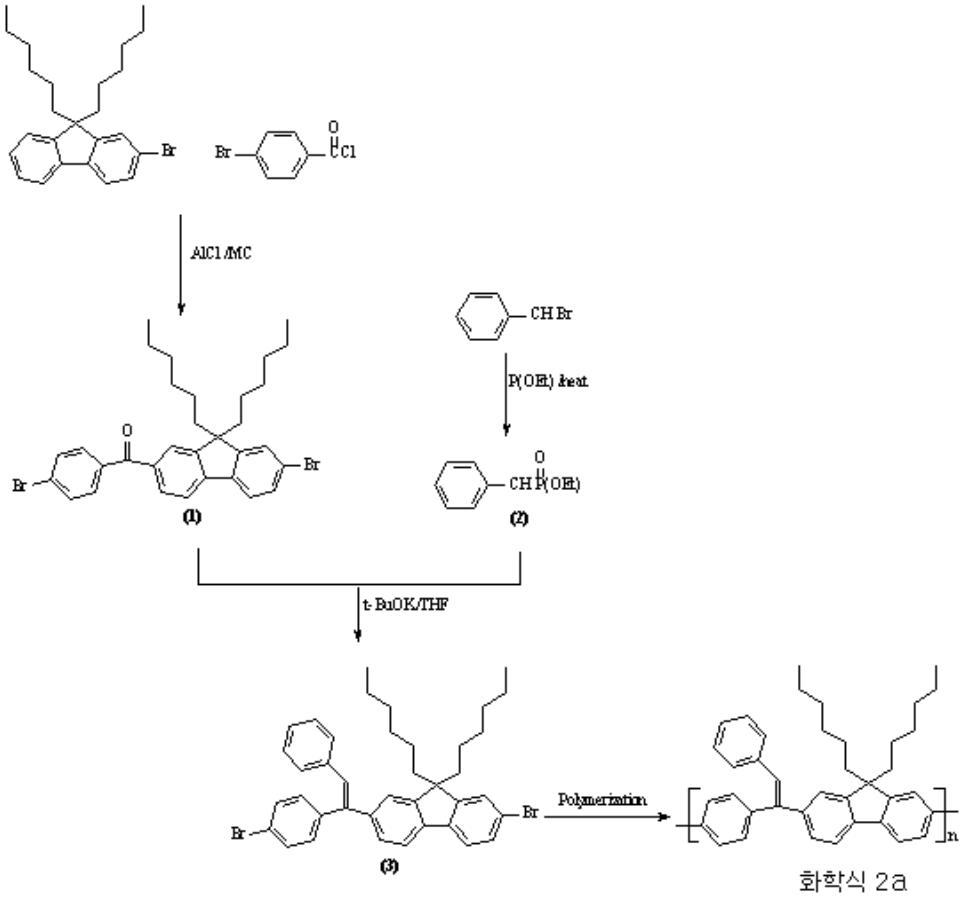
<9> 15 : 전자수송층 16 : 캐소드

도면

도면1

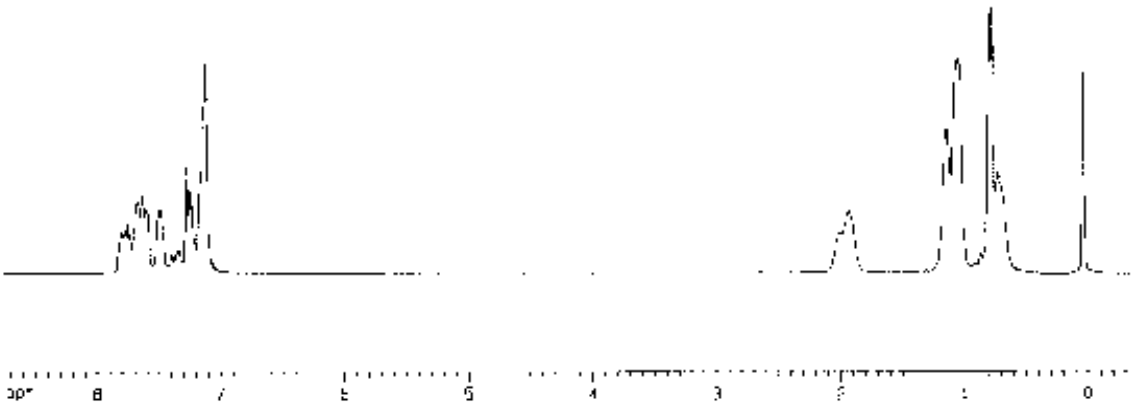


도면2

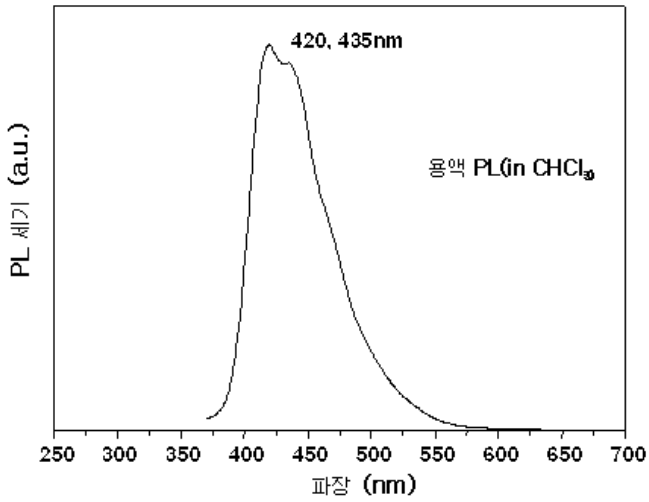


화학식 2a

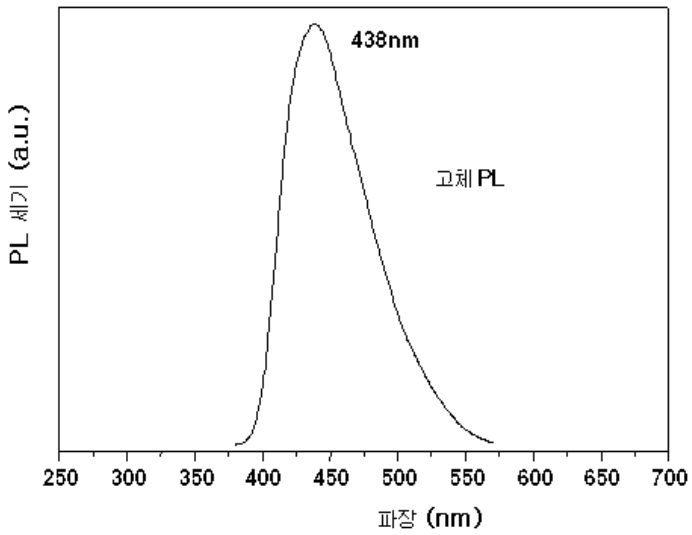
도면3



도면4


420, 435nm
용액 PL(in CHCl3)
PL 세기 (a.u.)
250 300 350 400 450 500 550 600 650 700
파장 (nm)

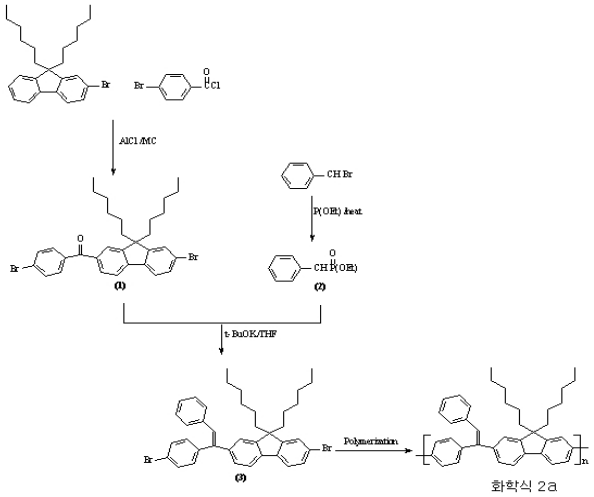
도면5



专利名称(译)	在侧链中具有乙烯基的有机电致发光聚合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR100775271B1	公开(公告)日	2007-11-08
申请号	KR1020030100186	申请日	2003-12-30
申请(专利权)人(译)	SK创新股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	SK创新股份有限公司		
[标]发明人	YOU HONG 유홍 SHIN DONGCHEOL 신동철 JIN JAEKYU 진재규 KWON SOONKI 권순기 KIM HYUNGSUN 김형선		
发明人	유홍 신동철 진재규 권순기 김형선		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C08G61/02 C08G2261/3142 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1425 H01L51/0039 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5072 H05B33/14 Y10S428/917		
其他公开文献	KR1020050070536A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及在侧链上具有乙烯基的有机电致发光聚合物和使用该电致发光聚合物的电致发光器件。更具体地说，本发明涉及蓝色电致发光聚合物和主体。材料（主持人使用电致发光聚合物的有机电致发光材料和电致发光器件。 根据本发明的电致发光聚合物具有高溶解度和高热稳定性，并且具有改善的空穴和电子的注入/传输性质，它代表。



화학식 2a