

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0104820 (43) 공개일자 2008년12월03일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-0052167 (22) 출원일자 2007년05월29일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 에스케이에너지 주식회사 서울 중로구 서린동 99 (72) 발명자 신동철 대전 유성구 전민동 296-1 진재규 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 507동 801호 이윤경 대전 유성구 전민동 287-5번지 305호 (74) 대리인 청운특허법인	

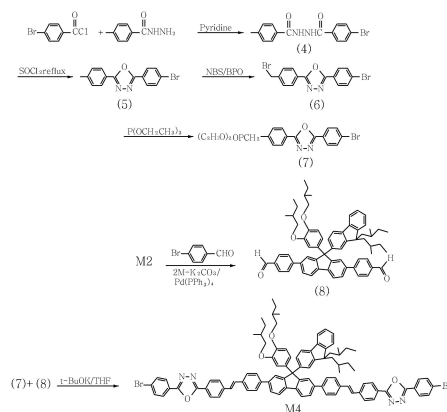
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 옥사디아졸기를 포함하는 유기 전기발광고분자 및 이를이용한 유기 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 특별한 구조 단위를 함유하는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 전자당김체인 옥사디아졸에 의해 전자의 주입과 전달이 용이함은 물론이고 같은 비율의 정공 주입 및 전달기능을 개선시켜주는 비닐기를 포함하고 있어 높은 효율로 발광하는 도판트(dopant)의 기능을 하는 특별한 구조 단위를 함유하는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 전기발광고분자는 높은 용해도, 높은 열안정성, 높은 유리전이온도, 우수한 필름 형성성 및 높은 양자효율을 갖는 청색발광재료와 녹색, 적색 및 백색광 등의 호스트 재료로 사용될 수 있다.

대표도 - 도3

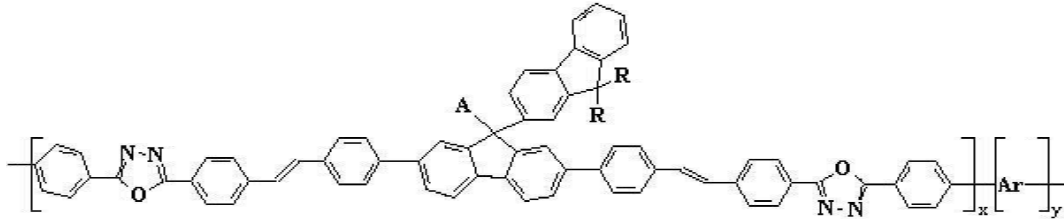


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자:

[화학식 1]



상기 식에서, A는 서로 같거나 다르게 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 또는 F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~4의 헤테로고리를 갖는 아릴기이며;

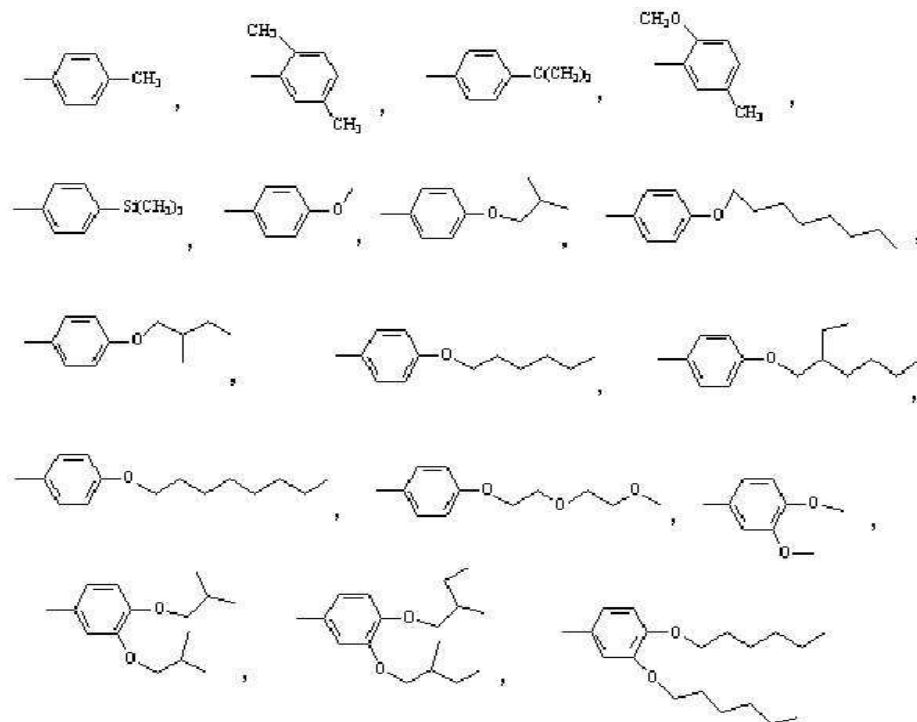
R은 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이고;

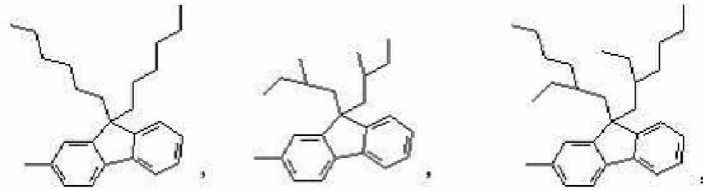
Ar은 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

x는 1~1,000의 정수이고, y는 4~10,000의 정수이며, x:y는 3:97 내지 20:80의 비를 가진다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 A가 다음의 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자.





청구항 3

제1항에 있어서, 상기 Ar은:

- (i) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기;
- (ii) N, S, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자가 방향족 링에 포함된 C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기;
- (iii) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌기; 및
- (iv) 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

여기서, 상기 Ar의 치환기는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 및 실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기 전기발광고분자는 중량 평균 분자량이 800~4,000,000의 정수이고, 분자량 분포는 1~10인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 유기 전기발광고분자들을 포함하는 적어도 하나의 층을 애노드와 캐소드 사이에 가지며, 여기서 상기 층은 전자수송층, 정공(hole)수송층 또는 발광층인 유기 전기발광소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전기발광소자의 구조가 애노드/발광층/캐소드, 애노드/정공수송층/발광층/캐소드, 또는 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<10> 본 발명은 옥사디아졸기를 포함하는 구조 단위를 함유하는 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자(electroluminescence device: EL device)에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 전자의 주입과 전달을 용이하게 하는 전자 당김체인 옥사디아졸기와 정공 주입 및 전달기능을 개선시켜주는 비닐기를 같은 비율로 포함하여 높은 효율로 발광하는 도판트(dopant)의 기능을 하는 구조 단위를 함유하는 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 전자의 광자로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵심이 되고 있다. 이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광소자, 수광소자 및 이들이 결합된 소자로 분류할 수 있다.

- <12> 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광 디스플레이(electroluminescence display)는 응답속도가 빠르며 자기 발광형이기 때문에 배면광(backlight)이 필요 없고, 우수한 휘도를 나타내는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목 받고 있다. 이러한 전기발광소자는 발광층(light emitting layer) 형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다.
- <13> 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 유기 물질의 전기발광 현상은 1963년 포프(Pope et al.) 등에 의하여 보고되었으며, 1987년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak)에서 탕(Tang et al.) 등에 의하여 알루미늄-퀴논(alumina-quinone)이라는 π -공액 구조의 색 소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000cd/m²의 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 소자로서의 대체가 진행되고 있다.
- <14> 이와 관련하여, 도 1에 기판/애노드(anode)/정공수송층(hole transport layer)/발광층/전자수송층(electron transport layer)/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 나타내었다. 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:
- <15> 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. 상기과 같은 원리로 구동되는 유기 전기발광소자는 유기막 형성용 물질의 분자량에 따라 고분자 유기 전기발광소자 및 저분자 유기 전기발광소자로 구분된다.
- <16> 일반적으로 유기막 형성시 저분자를 이용하는 경우, 저분자는 정제하기가 용이하기 때문에 불순물을 거의 제거할 수 있어 발광특성이 우수하다. 그러나 잉크젯 프린팅이나 스핀코팅이 불가능하고 내열성이 불량하여 소자의 구동시 발생하는 구동열에 의하여 열화되거나 또는 재결정화되는 문제점이 있다. 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.
- <17> 영국 캠브리지(Cambridge) 대학의 R. H. Friend 교수팀에 의하여 공액 이중결합을 갖는 고분자인 폴리(p-페닐렌 비닐렌)(poly(p-phenylenevinylene): 이하 PPV)을 이용한 전기 발광 소자가 1990년에 처음으로 발표된 후 유기 고분자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자는 저분자에 비하여 내열성이 우수하고, 잉크젯 프린팅 및 스핀코팅이 가능하여 표시소자의 대형화가 용이하다. 다양한 적절한 치환기를 도입함으로써 가공성을 향상시키고 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 청색 중에서 고효율의 적색과 녹색 발광고분자 재료는 얻을 수 있으나, 고효율의 청색발광 고분자 재료는 얻기 어렵다. 또한, 청색발광 고분자 재료로서 폴리페닐렌 유도체와 폴리플루오렌 유도체 등이 보고되었다. 폴리페닐렌의 경우 높은 산화안정성과 열안정성을 가지나 낮은 발광효율과 용해도가 좋지 않은 단점을 가진다.
- <18> 상기 폴리플루오렌 유도체와 관련하여, 선행기술은 다음과 같다:
- <19> 미국 특허 제6,255,449호에는 발광 다이오드의 발광층 또는 운반자 수송층과 같은 발광 물질로서 적합한 9-치환된-2,7-디할로플루오렌 화합물, 및 이들의 올리고머 및 폴리머가 개시되어 있다.
- <20> 미국 특허 제6,309,763호 및 제6,605,373호에는 반복단위 내에 플로린기와 아민기를 함유하는 전기발광 공중합체가 소개되어 있다. 상기 미국 특허 제6,309,763에 따르면, 이러한 공중합체는 전기발광 소자의 발광층 또는 정공수송층으로서 유용하다.

<21> 한편, 미국특허 제6,630,566호에는 발광고분자로 유용한 N, P, S, As 또는 Se를 포함하는 중합체, 구체적으로, 트리아릴아민 반복단위를 함유하는 중합체가 개시되어 있으며, 미국특허 제6,887,973호에는 음이온 전달물질 및 양이온 전달물질이 한 분자 내에 존재하고, 서로 다른 성질의 제1 및 제2 밴드갭이 존재하도록 플루오렌 또는 페닐렌 반복 단위 및 트리아릴아민 단위를 함유하는 전기발광 고분자가 개시되어있다. 또한, 일본공개특허 제 2003-00199203호에는 플루오렌 골격을 갖는 아릴아민 유도체가 개시되어 있다.

<22> 상술한 바와 같이, 청색발광고분자로서 폴리플루오렌 유도체들을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 여전히 한 분자에서 생성된 엑시톤과 인접한 다른 분자의 엑시톤 간의 상호작용의 최소화, 정공 및 전자의 주입 및 전달 성질개선, 효율개선, 색순도 및 수명(lifetime) 개선 등의 문제점을 갖고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

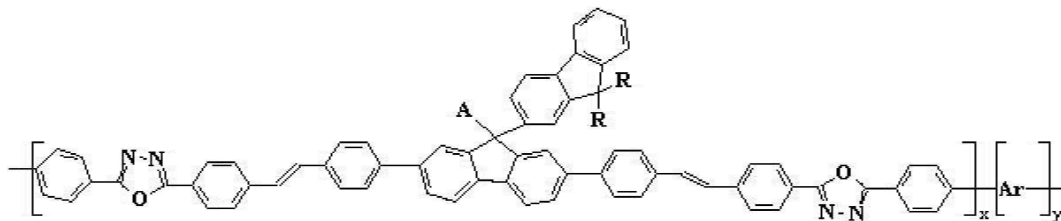
<23> 이에 본 발명에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 거듭한 결과, 전자주입 및 전달기능과 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화하여 높은 발광효율을 가지면서, 기존의 폴리플루오렌계(PFs)의 단점인 색순도 및 발광 효율을 확연하게 개선시킨 새로운 구조 단위를 함유한 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자를 발견하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

<24> 따라서 본 발명의 목적은 분자간 상호작용이 최소화되고 에너지 전이가 용이하며, 특히, 전자의 주입과 전달기능이 탁월하여 고효율로 청색, 녹색, 적색 및 백색 발광을 구현할 수 있는 유기전기발광 고분자를 제공하는데 있다.

<25> 본 발명의 다른 목적은 상기 전기발광고분자를 이용하여 제작되는 전기발광소자를 제공하는데 있다.

<26> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 옥사디아졸기와 비닐기를 포함하는 구조단위를 함유하는 것으로서, 하기 화학식 1로 표시된다:

화학식 1



<28> 상기 식에서, A는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 또는 F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~4의 헤테로고리를 갖는 아릴기이며;

<29> R은 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고;

<30> Ar은 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

<31> x는 1~1,000의 정수이고, y는 4~10,000의 정수이며, x : y는 바람직하게 3 : 97 내지 20 : 80의 비를 가진다.

<32> 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전기발광소자는 상기 유기 전기발광고분자를 포함하는 적어도 하나의 층을 애노드와 캐소드 사이에 가지며, 여기서, 상기 층은 정공수송층, 전자수송층 또는 발광층인 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

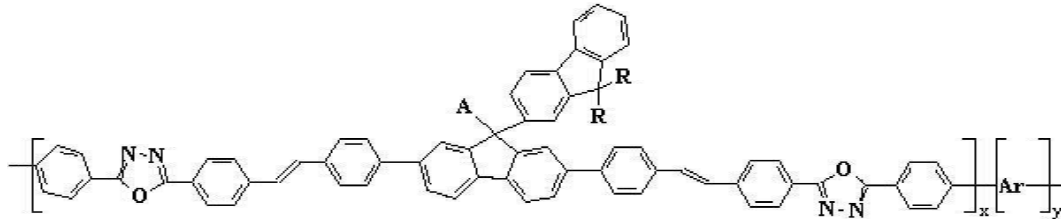
<33> 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<34> 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 전자의 주입과 전달이 용이하게 하는 전자당김체인 옥사디아졸과 정공 주입

및 전달기능을 개선시켜주는 비닐기를 같은 비율로 포함함으로써 높은 효율로 발광하는 청색발광 도판트(dopant)의 기능을 하는 구조 단위를 함유하는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다.

<35> 본 발명에 따른 신규한 구조단위를 함유하는 전기발광고분자는 하기 화학식 1로 표시된다:

<36> [화학식 1]



<37>

<38> 상기 식에서, A는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 또는 F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~4의 헤테로고리를 갖는 아릴기이며;

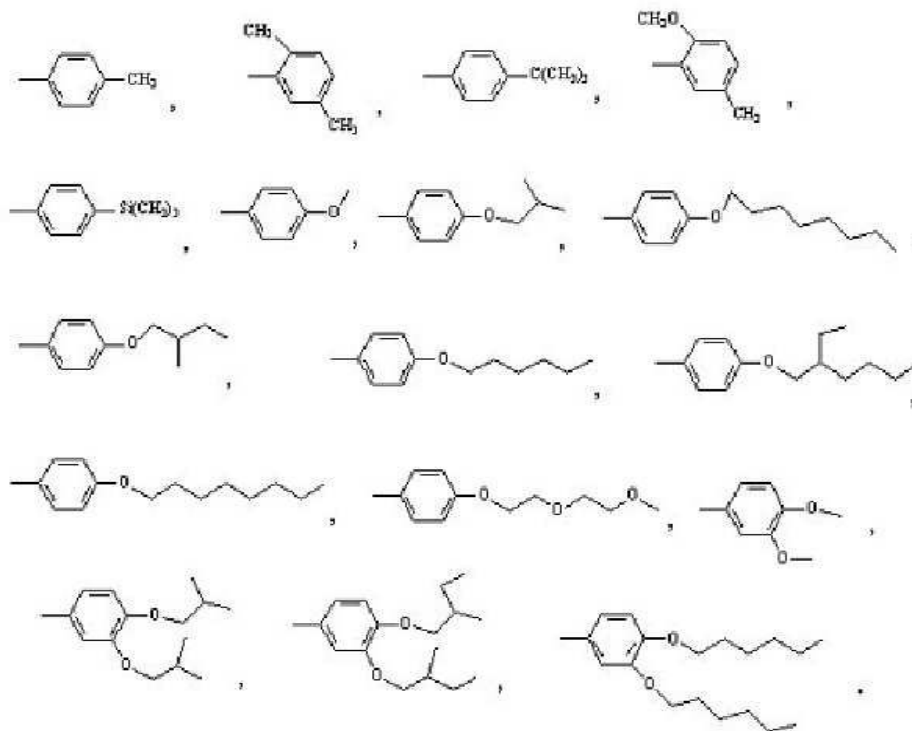
<39> R은 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고;

<40> Ar은 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

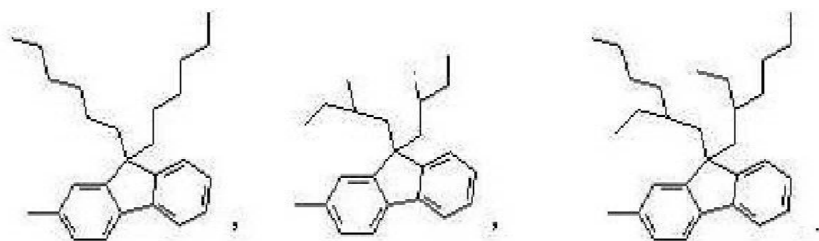
<41> x는 1~1,000의 정수이고, y는 4~10,000의 정수이며, x : y는 바람직하게 3 : 97 내지 20 : 80의 비를 가진다.

<42> 화학식 1로 표시되는 고분자의 중량 평균 분자량은 800~4,000,000의 정수이고, 분자량 분포는 1~10 이다.

<43> 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 A는 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있다:

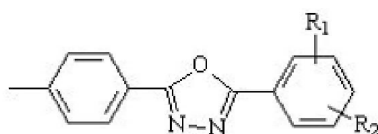


<44>



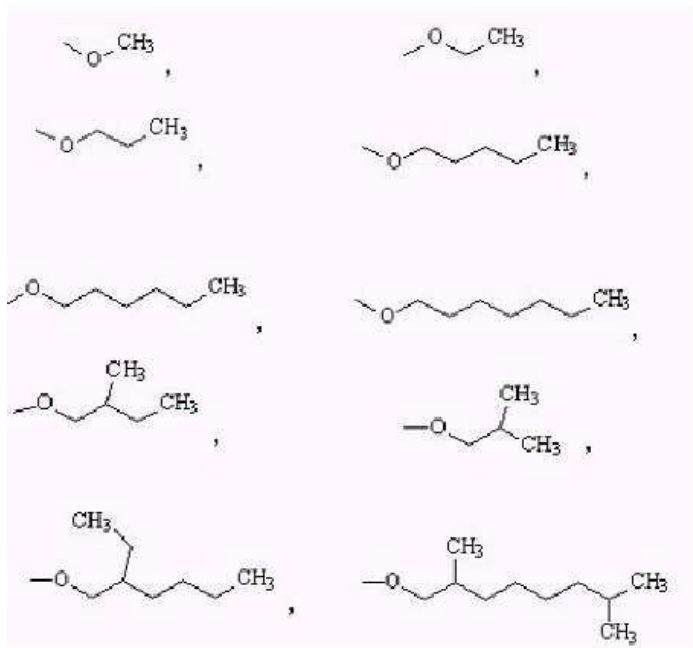
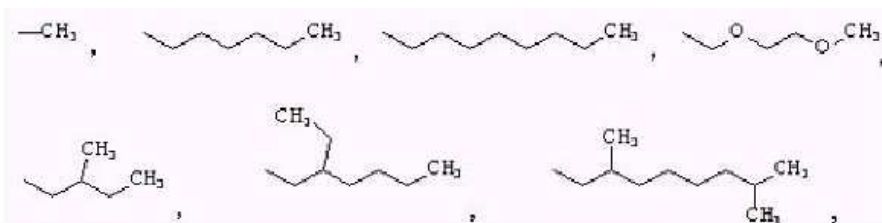
<45>

<46> 한편, 상기 헤테로고리를 갖는 아릴기의 대표적인 예는 다음과 같으며, 바람직하게 이로부터 선택될 수 있다:



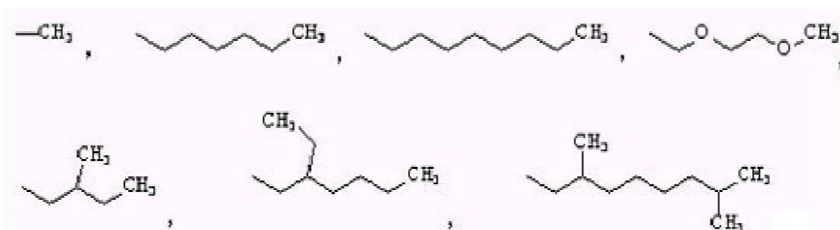
<47>

<48> 상기 화학식에서, R1과 R2는 서로 같거나 다르게, 수소이거나, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 다음의 화합물로부터 선택될 수 있다.



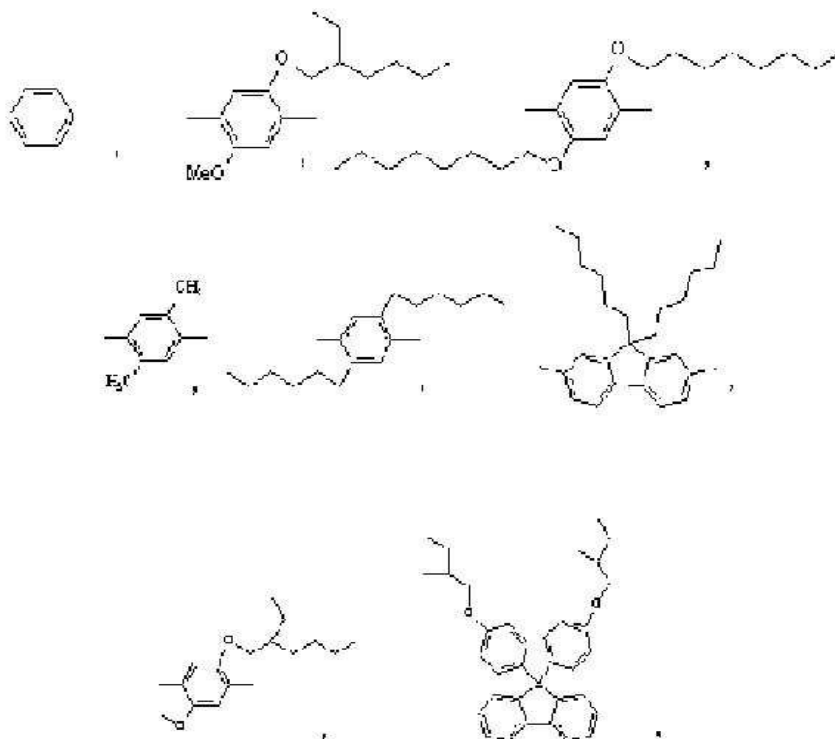
<49>

<50> 상기 화학식 1에서, R은 수소이거나, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 다음의 화합물로부터 선택될 수 있다.

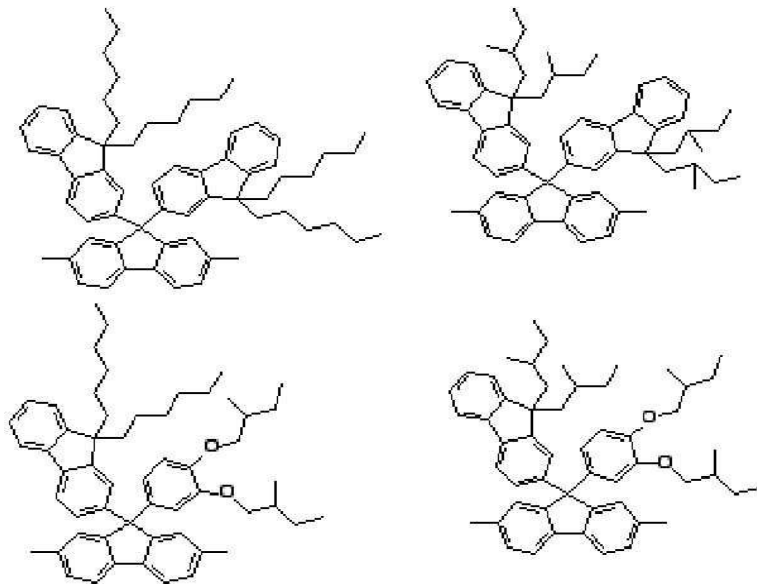


<51>

- <52> 한편, 상기 Ar은 바람직하게,
- <53> (i) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기;
- <54> (ii) N, S, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자가 방향족 링에 포함된 C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기;
- <55> (iii) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌기; 및
- <56> (iv) 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며,
- <57> 여기서, 상기 Ar은 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 또는 실릴기와 같은 치환기를 가질 수 있다.
- <58> 보다 구체적으로는,
- <59> (i) 상기 Ar이 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기 중, 페닐렌기 또는 플루오레닐기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:



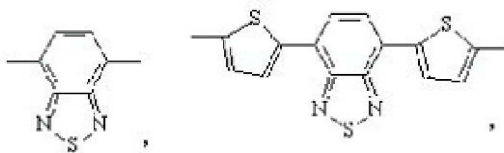
<60>



<61>

<62>

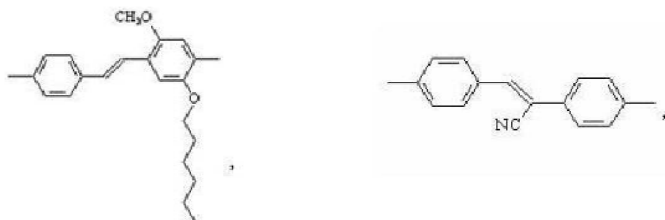
(ii) 상기 Ar이 C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아틸렌기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:



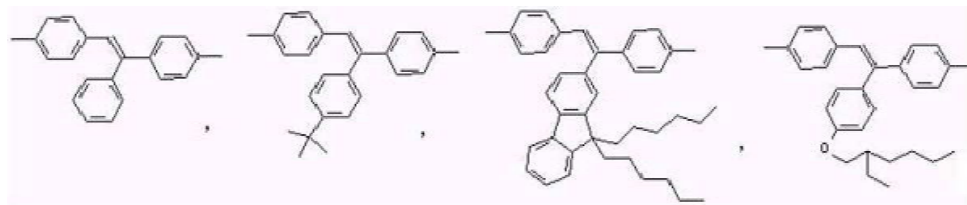
<63>

<64>

(iii) 상기 Ar이 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아틸렌비닐렌기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있다.



<65>



<66>

<67>

본 발명의 유기 전기발광고분자를 제조하기 위한 방법 중 하나는 다음과 같다. 즉, 알킬화 반응, 브롬화 반응, 그리냐드 반응, 위티그 반응 등을 통하여 단량체들을 제조한 후, 야마모토 커플링 반응 및 스즈키 커플링 반응 등의 C-C 커플링반응을 통하여 최종적으로 유기 전기발광고분자들을 제조할 수 있다. 이로부터 얻어진 고분자들의 수평균 분자량은 800~4,000,000이며, 분자량분포는 1~10이다.

<68>

상술한 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자에 있어서, 특별한 구조를 가진 발색단 부분의 밴드갭이 가장 낮으며, 따라서 이 부분이 발광을 주도하게 된다. 이때 발광 부분인 발색단의 말단에는 전자의 주입과 전달을 용이하게 하는 전자당김체인 옥사디아줄기가 치환되어 있고, 발색단 중간에는 정공의 주입이 용이한 비닐기가 위치

하고 있으며, 발색단의 중앙에는 큰 치환체가 도입된 플루오닐기가 치환되어 있어, 전자와 정공의 주입과 전달이 용이할 뿐 아니라, 열안정성, 산화안정성 및 용해도가 우수하고, 유리전이온도가 높으며, 분자간 상호작용이 최소화되고, 에너지전이가 용이하며, 진동 모드를 최대한 억제시켜 높은 발광효율을 나타내는 청색발광재료와 녹색, 적색 및 백색발광용 호스트로 적용될 수 있다.

- <69> 본 발명에 따르면, 상기 유기 전기발광고분자는 전기발광소자 내의 한 쌍의 전극사이에 위치하는 발광층, 전자수송층 또는 정공수송층 형성용 물질로 사용된다. 본 발명의 유기 전기발광소자는 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자 구성뿐만 아니라 정공수송층 및 전자수송층을 선택적으로 더욱 포함하여 구성될 수 있다.
- <70> 도 1은 기관/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 구성된 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도로서, 이를 참조하여 본 발명의 유기 전기발광고분자를 적용한 유기 전기발광소자의 일례는 다음과 같이 제조될 수 있다.
- <71> 먼저, 기관(11) 상부에 애노드(12) 전극용 물질을 코팅한다.
- <72> 여기서, 기관(11)으로는 통상적인 유기 전기발광소자에서 사용되는 기관을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다.
- <73> 또한, 애노드(12) 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.
- <74> 다음으로, 상기 정공수송층(13)이 애노드(11) 전극 상부에 진공증착 또는 스퍼터링하여 형성될 수 있고, 상기 발광층(14)이 스핀코팅, 잉크젯 프린팅 등의 용액코팅법을 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 5nm~1μm인 것이 좋고, 바람직하게는 10~500nm인 것이 좋으며, 상기 정공수송층 및 전자수송층의 두께는 10~10,000Å인 것이 좋다.
- <75> 본 발명에 따르면, 상기 전자수송층(15)에는 통상적인 전자수송층 형성용 물질이 사용되거나, 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 진공증착, 스퍼터링, 스핀코팅 또는 잉크젯 프린팅하여 형성시킬 수도 있다.
- <76> 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-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole, 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-phenyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 좋다.
- <77> 한편, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자를 용액코팅법을 통해서 층을 형성할 경우, 다른 플루오렌계 고분자, 폴리페닐렌비닐렌계, 폴리파라페닐렌계 등의 공액 이중결합을 갖는 고분자들과 블렌딩하여 사용할 수도 있고, 경우에 따라서는 바인더 수지들을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 바인더 수지들의 예로는, 폴리비닐카바졸, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 폴리스티렌, 아크릴 고분자, 메타크릴 고분자, 폴리부티랄, 폴리비닐아세탈, 디알릴프탈레이트 고분자, 페놀수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 폴리설폰 수지 또는 우레아 레진 등이 있으며, 이 수지들은 각각 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- <78> 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.
- <79> 마지막으로, 상기 전자수송층(15) 상에 캐소드(16) 전극용 물질을 코팅한다.
- <80> 상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), Al:Li 등이 사용된다.
- <81> 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/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.
- <82> 이외에도, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 고분자 유기 전기발광소자 뿐만 아니라, 광다이오드에서의 광

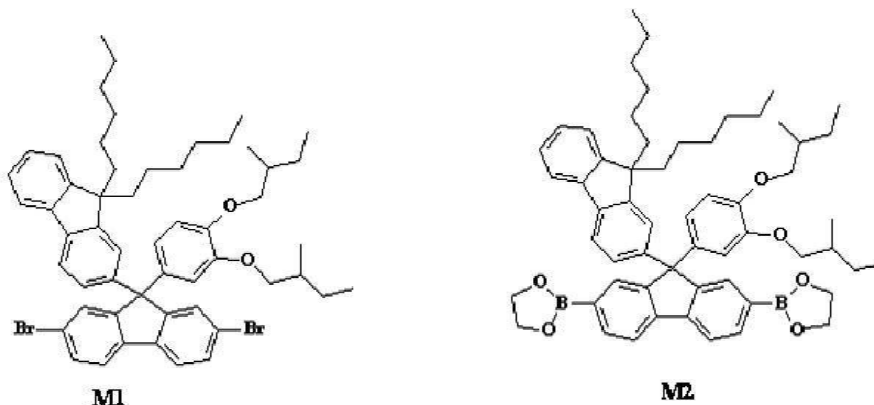
변환재료 또는 고분자 TFT(Thin Film Transistor)에서의 반도체 재료 유기태양전지 등에도 이용할 수 있다.

<83>

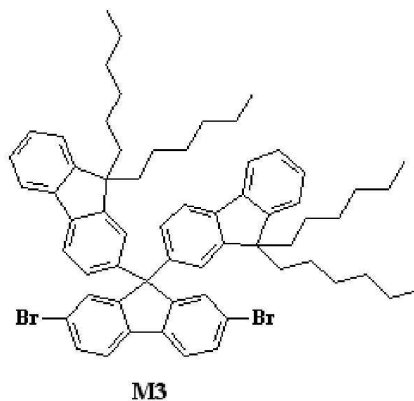
전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 특별한 구조단위에 큰 치환체인 플루오레닐기를 도입함으로써 치환체에 의한 주사슬과 치환체간의 배열이 랜덤해지고, 치환체에 의한 분자간 엑사이머가 최대한 억제되는 특성이 발휘되어 어그리게이션 및/또는 엑사이머의 형성이 억제된다. 또한, 단파장인 치환기나 주사슬의 발색단으로부터 본 발명에 따른 구조단위를 갖는 발색단으로의 분자 내 또는 분자 간 에너지전이가 가능할 뿐만 아니라, 치환된 큰 플루오레닐기에 의해 회전 및 진동 모드가 억제되어 비방사 감쇄를 크게 감소시켜 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율의 성질을 가지며, 고효율의 우수한 색순도 갖는 청색발광 단위로서 큰 장점을 가진다. 이에 따라, 본 발명의 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 유기 전기발광소자는 우수한 색순도, 휘도 및 높은 발광효율 등의 특성을 나타낸다.

<84>

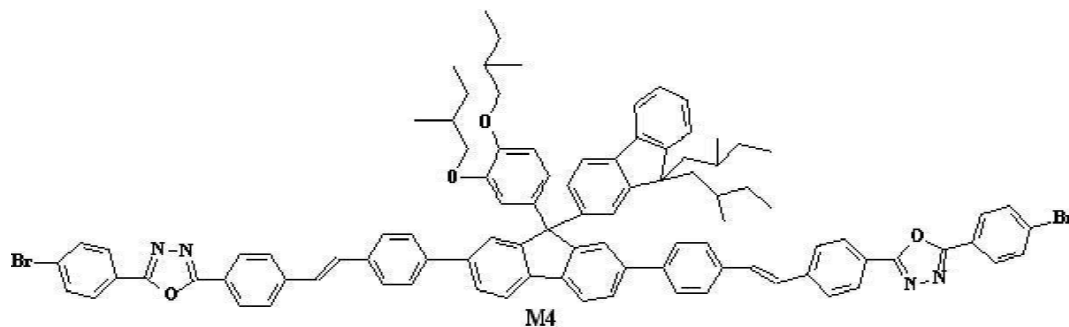
이하, 하기 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하지만, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다. 한편, 하기의 M1 내지 M4로 언급된 화합물들은 본 발명의 전기발광고분자를 제조하기 위한 단량체들이며, 각각 하기의 구조식으로 표시된다. 다음의 특정한 단량체는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 본 발명을 이에 한정하여 해석해서는 안 된다.



<85>



<86>



<87>

<88>

제조예 1: (9-(9,9-디헥실플루오렌-2-일)-2,7-디브로모플루오렌-9-올) (화합물 (1))의 합성

<89>

상온에서 Mg 3.3 g(137 mmol)을 500 mL 3구 플라스크에 넣은 다음, 9,9-디헥실-2-브로모플루오렌 47.1 g(114 mmol)을 THF 200 mL에 녹이고 서서히 적하하여 그리냐드 시약을 만들었다. 반응조 온도를 -40℃ 이하로 내린

다음 질소기류 하에서 2,7-디브로모플루오렌 30 g(91 mmol)을 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올린 다음 10시간 동안 교반하였다. 반응물을 물에 붓고 디에틸에테르로 추출한 다음 용매를 회전증발기로 증발시켰다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 45 g(67 mmol, 73%)의 9-(9,9-디헥실플루오렌-2-일)-2,7-디브로모플루오렌-9-올(화합물 (1))을 얻었다.

<90> **제조예 2: (1,2-디(2-메틸)부틸옥시벤젠) (화합물 (2))의 합성**

<91> 500 mL 둥근 플라스크에 화합물 카테콜 20 g(91 mmol)과 2-메틸 부틸 p-톨루엔설퍼네이트 107 g(436 mmol)를 DMSO 200 mL에 녹인 다음 칼륨 터셔리 부톡사이드 (t-BuOK) 53 g(473 mmol) 당량을 서서히 첨가하고, 70℃에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응물을 물 500 mL에 붓고, 염화메틸(methylene chloride)을 사용하여 추출한 후 용매를 회전증발기로 제거하고, 헥산과 에틸아세테이트 혼합용매를 사용한 칼럼 크로마토그래피법으로 분리하여 1,2-디(2-메틸)부틸옥시벤젠(화합물 (2)) 37 g(148 mmol, 81%)을 얻었다.

<92> **제조예 3: 단량체 M1의 합성**

<93> 상온에서 2L 둥근플라스크에 상기 제조예 1에서 얻은 화합물 (1) 52.5 g(78 mmol)과 상기 제조예 2에서 얻은 화합물 (2) 23.3 g(93 mmol)을 1000 mL의 디클로로메탄에 녹인 후 온도를 0℃로 낮추고, 교반하면서 메탄 술폰산 7.5 g(78 mmol)를 디클로로메탄 100 mL에 녹인 용액을 천천히 주입한 다음 2시간 동안 교반하였다. 반응물을 물에 붓고 디에틸에테르로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 2,7-디브로모-9-(9,9-디헥실플루오렌-2-일)-9-(3,4-디(2-메틸)부틸옥시페닐)플루오렌(M1)을 58.8 g(65 mmol, 83%) 얻었다.

<94> **제조예 4: 9-(9,9-디헥실플루오렌-2-일)-9-(3,4-디(2-메틸)부틸옥시페닐)플루오렌-2,7-디붕산(화합물 (3))의 합성**

<95> 상온에서 250 mL 둥근 플라스크에 M1 58.8 g(65 mmol)을 넣고 THF 60 mL에 녹이고 -70℃로 냉각시킨 후, 2당량의 2.5M-n-부틸리튬을 서서히 첨가한 후 2시간 동안 -70~-40℃의 저온에서 반응시킨 다음, 같은 온도에서 4 당량의 트리에틸보레이트(triethyl borate)를 첨가하고 12시간 동안 교반시켰다. 반응물을 3N-HCl 수용액에 부어 4시간 동안 교반한 다음 디에틸에테르(diethyl ether)로 추출하고 용매를 회전증발기로 제거한 후, 고형화된 물질을 톨루엔으로 반복해서 씻고 건조하여 9,9-디(9,9-디헥실)플루오렌-2-일-9-(3,4-디(2-메틸)부틸옥시페닐)플루오렌-2,7-디붕산(화합물 (3)) 41.2 g(76%)을 얻었다.

<96> **제조예 5: 단량체 M2의 합성**

<97> 100 mL 둥근 플라스크에 상기 제조예 4에서 얻은 화합물 (3) 54.3 g(65 mmol)과 3 당량의 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)과 무수 톨루엔 50 mL를 넣은 다음, 딘스타크(deanstark) 장치를 설치하고 24시간 동안 환류시켜 물을 제거한 후, 헥산에서 재결정하여 9-(9,9-디헥실)플루오렌-2-일-9-(3,4-디(2-메틸)부틸옥시페닐)플로린-2,7-비스 보로닉 글리콜 에스테르(M2) 50.2 g(57 mmol, 87%)을 얻었다.

<98> **제조예 6: 단량체 M3의 합성**

<99> 상온에서 2L 둥근 플라스크에 상기 화합물 (1) 43.7 g(65 mmol)과 9,9-디헥실플루오렌 200 g을 1000 mL의 디클로로메탄에 녹인 후 온도를 0℃로 낮추고, 교반하면서 메탄술폰산 10 mL를 디클로로메탄 100 mL에 녹인 용액을 천천히 주입한 다음 2시간 동안 교반하였다. 반응물을 물에 붓고 디에틸 에테르로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 37.3 g (38mmol, 58%)의 9,9-디(9,9-디헥실플루오렌-2-일)-2,7-디브로모플루오렌(M3)을 얻었다.

<100> **제조예 7: 화합물 (4)의 합성**

<101> 4-브로모벤조익 하이드라자이드(4-methylbenzoic hydrazide) 20 g (133 mmol)을 500 mL 3구 플라스크에 넣은 다음, 피리딘 20 mL와 디클로로메탄 100 mL를 첨가하여 질소기류 하에서 교반하였다. 4-브로모 벤조일 클로라이드 29.2 g (133 mmol)을 디클로로메탄 200 mL에 녹여 서서히 적하하여 3시간 동안 교반하였다.

<102> 반응물을 회전증발기를 이용하여 디클로로메탄을 제거하면 고형분이 생성되며, 이 고형분을 끓는 물로 6회 동안 씻어준 다음 물:메탄올(3:1) 혼합용매로 2회 씻어준 다음 진공오븐에서 건조하여 19.9 g(60 mmol, 45 %)의 화합물 (4)를 얻었다.

<103> **제조예 8: 화합물 (5)의 합성**

<104> 250 mL 1구 둥근플라스크에 상기 제조예 7에서 얻은 화합물 (4) 15 g(45 mmol)과 티오닐 클로라이드(thionyl chloride) 100 mL를 첨가한 다음 12시간 동안 환류시켰다. 티오닐 클로라이드를 증류하여 제거한 후, 에탄올로 3번 씻어주고 진공오븐에서 건조하여 10.6 g(34 mmol, 75%)의 화합물 (5)를 얻었다.

<105> **제조예 9: 화합물 (6)의 합성**

<106> 500 mL 3구 플라스크에 화합물 (5) 10 g(32 mmol)을 무수 벤젠 200 mL에 녹인 다음, 질소기류 하에서 온도를 올려 환류시켰다. N-브로모숙신이미드 5.65 g (32 mmol)와 벤조일퍼옥사이드 0.2 g(1.4 mmol)를 서서히 주입하였다. 3시간 동안 환류시킨 다음, 반응물을 상온으로 식힌 후 회전증발기로 벤젠을 제거하고, 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 화합물 (6) 7.94 g(20 mmol, 63%)의 화합물 (6)을 얻었다.

<107> **제조예 10: 화합물 (7)의 합성**

<108> 100 mL 1구 플라스크에 화합물 (6) 7 g (17.8 mmol)과 트리에틸 포스파이트 (triethyl phosphite) 20 mL를 넣고, 110℃에서 12시간 동안 교반한 다음 진공 증류하여 트리에틸 포스파이트를 제거하고, 무수 노말렉산 100 mL로 4번 씻어준 후, 진공오븐에서 건조하여 화합물 (7) 6.9 g(15.3 mmol, 86%)을 얻었다.

<109> **제조예 11: 화합물 (8)의 합성**

<110> 100 mL 3구 둥근플라스크에 단량체 M2 10g(11.3 mmol)과 4-브로모 벤즈알데하이드 4.6g(24.9 mmol)을 넣고 THF 40 mL를 첨가하여 녹인 다음, 2M-K₂CO₃ 20 mL를 넣고 30분 동안 질소 버블링(bubbling)을 실시한 후, 테트라키스(트리페닐포스파인) 팔라듐(0)(tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0)) 0.15 g(0.13 mmol)을 주입하고 12 시간 동안 환류시키면서 교반하였다. 온도를 상온으로 내린 다음 반응물을 물에 붓고 디클로로메탄으로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 제거하였다. 디클로로메탄과 노말렉산(1:10)을 이용하여 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 화합물 (8) 8.6 g(9.3 mmol, 82%)을 얻었다.

<111> **제조예 12: 단량체 M4의 합성**

<112> 250 mL 3구 둥근플라스크에 화합물 (7) 5 g(11.9 mmol)과 화합물 (8) 5 g (5.4 mmol)을 넣고 무수 THF 100 mL를 첨가하여 녹인 다음, 포타슘 터트-부톡사이드(t-BuOK) 1.7g (15 mmol)를 서서히 첨가하고 3 시간 동안 교반하였다. 용매를 회전증발기로 제거하고, 디클로로메탄으로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 제거하였다. 디클로로메탄과 노말렉산(3:10)을 이용하여 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 단량체 M4 3.5 g (2.3 mmol, 43%)을 얻었다.

<113> **실시예 1: 전기발광고분자의 합성**

<114> 상기 제조예 1 내지 제조예 12의 방법으로 제조한 모노머 M1, M2, M3, 및 M4를 사용하여 탄소-탄소 커플링 반응으로 알려진 스즈키 커플링 반응(참조: Chemical Reviewa, Vol. 95, 1995, p. 2457-2483)을 통해 공중합체를 제조하였으며, 그 조성, 및 분자량을 하기 표 1에 나타내었다. 새로운 구조적 특징을 갖는 단량체를 사용한 고분자 1의 중량평균 분자량은 각각 430,000(PDI = 2.7)으로 높은 중합도를 보였으며, 이는 용액공정법으로 쉽게 소자를 제공할 수 있는 분자량 범위에 속한다.

표 1

<115>

구분	고분자	M1 (mol%)	M2 (mol%)	M3 (mol%)	M4 (mol%)	분자량 (Mw)	분자량 (Mn)	PDI
실시예 1	고분자 1	20	50	20	10	430,000	162,000	2.7

<116> **실시예 2: 전기발광소자의 제조**

<117> 유리 기판상에 ITO(indium-tin oxide) 전극을 형성한 후, 상기 ITO 전극의 상부에 PEDOT를 스핀코팅하여 얇은 박막을 형성시키고 건조시킨 다음, 상기 실시예 1로 부터 제조된 전기발광소자용 고분자를 스핀 코팅하여 700 ~ 1000 Å 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 상부에 Ba를 50 Å 두께로 진공증착하고 다시 1500 Å 두께의 알루미늄을 진공증착하여 전기발광소자를 제작한 후 그 발광특성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

丑 2

구분	발광층	구동개시전압 (V)	최고효율 (cd/A)	최고휘도 (cd/m ²)	색좌표 (x, y)
실시예 2	고분자 1	3.2	3.88	15,570	(0.175, 0.191)

상기 실시예 1로부터 제조된 전기발광 고분자1은 M1, M2 및 M3으로 이루어진 기본구조에 본 발명에서 개발한 특별한 구조단위를 가진 M4를 도입하여 휘도 및 전기발광 효율 등을 개선한 전기발광고분자이다. 이를 사용하여 제조한 전기발광소자의 경우, 표 2, 도 4 및 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에서 개발한 특별한 구조를 갖는 단량체 M4를 10 mol% 사용한 고분자 1을 사용한 유기 전기발광소자의 경우 3.2 V의 낮은 구동개시전압을 나타내는 한편, 최고효율이 1330 cd/m²에서 3.88 cd/A로 높게 나타났으며, 450 cd/m²에서의 색좌표가 x, y = (0.175, 0.191)로 청색영역에서 발광하였으며, 최대 휘도가 15,570 cd/m²으로 높게 나타나는 등의 우수한 전기발광특성을 보였다.

고분자 1을 사용한 유기전기발광 소자에서 높은 발광효율과 휘도는 본 발명에 따른 고분자의 단량체인 M4의 우수한 전자와 정공의 주입/전달성과 우수한 발색단으로서의 역할과 큰 치환체를 가진 플루오레닐기가 치환됨으로 인한 분자간 상호작용 및 엑시머 등의 완벽한 억제로 인하여 나타나는 현상으로 판단된다.

이러한 결과들로부터 본 발명에서 개발한 고분자들의 경우 상업화 측면인 휘도, 색순도 및 효율 등의 전기발광 특성이 우수함을 알 수 있었다.

발명의 효과

전술한 바와 같이, 본 발명에서 개발한 전자 및 정공의 주입/전달성이 우수한 특별한 구조단위를 갖는 단량체 M4를 도입한 전기발광고분자는 확연하게 개선된 발광 효율 및 휘도를 갖으며, 열안정성이 우수하고, 벌키한 치환체에 의해 분자간 상호작용을 최소화할 수 있어서 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하여 얇은 박막필름이 잘 만들어지는 등의 우수한 특성들을 가지기 때문에 유기 전기발광소자의 청색발광재료나 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용 시 우수한 발광특성을 발현할 수 있다.

본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성, 우수한 전자주입/전달성질과 정공주입/전달성질, 우수한 색순도 및 높은 발광효율의 성질을 갖는 발광고분자로서, 특별한 구조단위의 중앙에 큰지환체가 있는 플루오레닐기가 있어 발색단간의 겹침을 최소화 하는 역할을 하기 때문에 분자간 엑사이머(excimer) 및 어그리게이션(aggregation)이 최대한 억제되며, 분자 내 또는 분자 간 에너지전이가 용이하므로 본 발명의 유기 전기발광고분자는 높은 발광효율 등의 발광특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

도 1은 기관/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 M1, M2 및 M3로 표시되는 전기발광고분자용 단량체들의 합성 반응개요를 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 M4로 표시되는 전기발광고분자용 단량체의 합성 반응개요를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전기발광고분자를 사용하여 제작한 소자의 휘도에 따른 발광효율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전기발광고분자를 사용하여 제작한 소자의 전압에 따른 전류밀도를 나타낸 그림이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

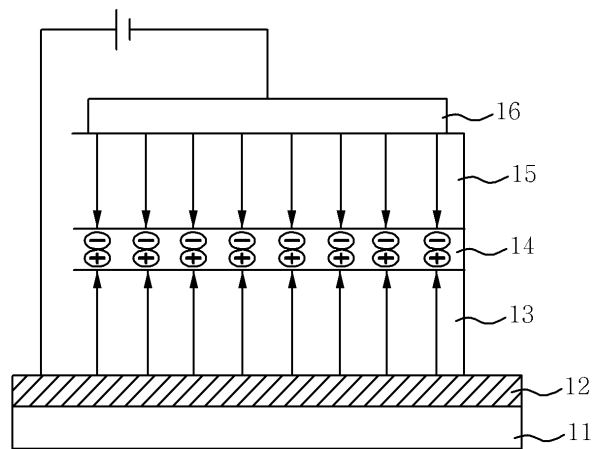
11 : 기판 12 : 애노드

13 : 정공수송층 14 : 발광층

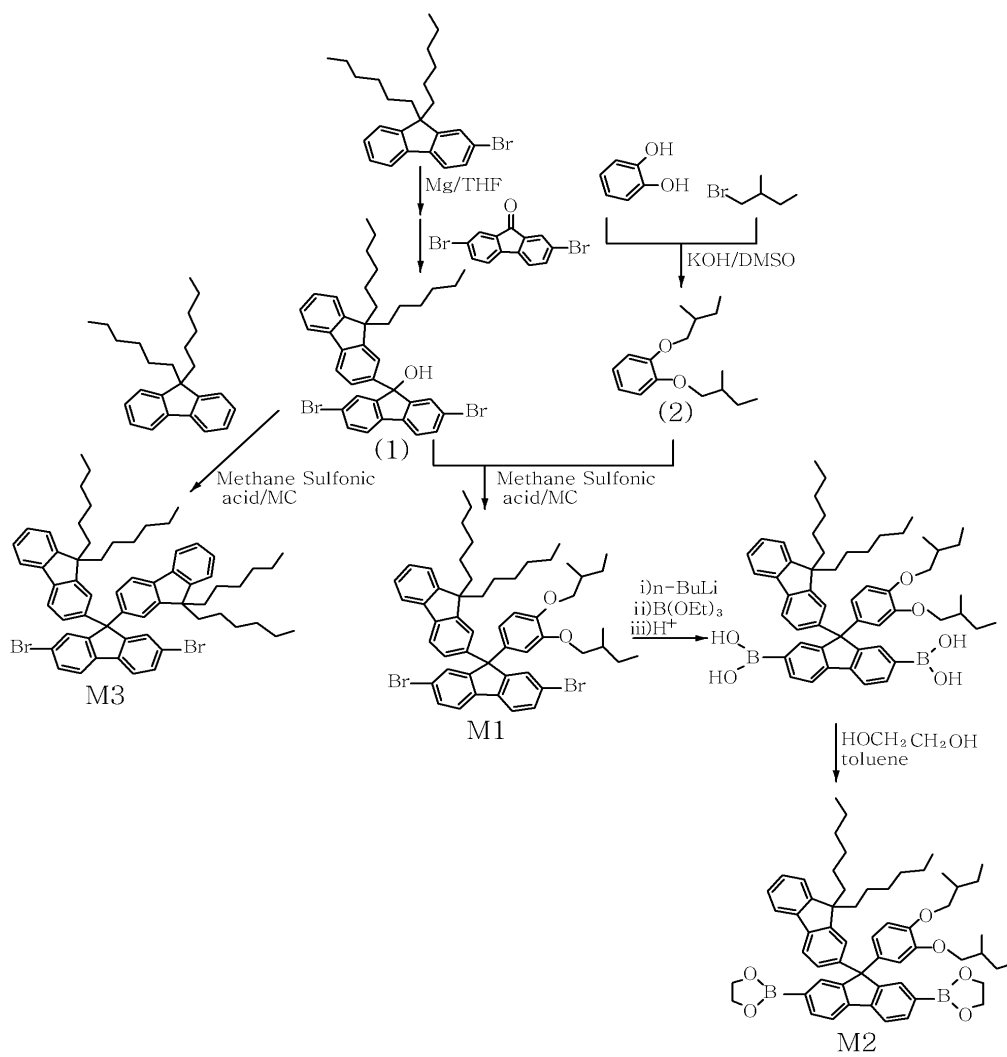
15 : 전자수송층 16 : 캐소드

도면

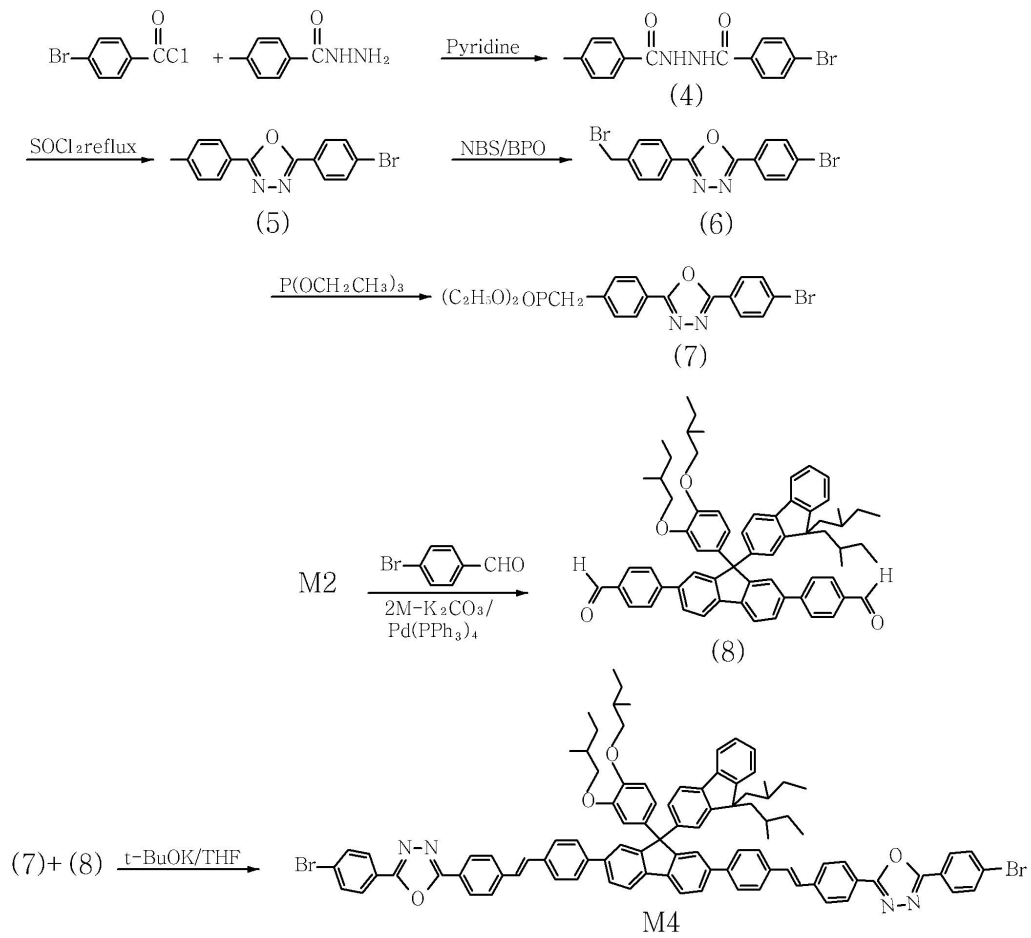
도면1



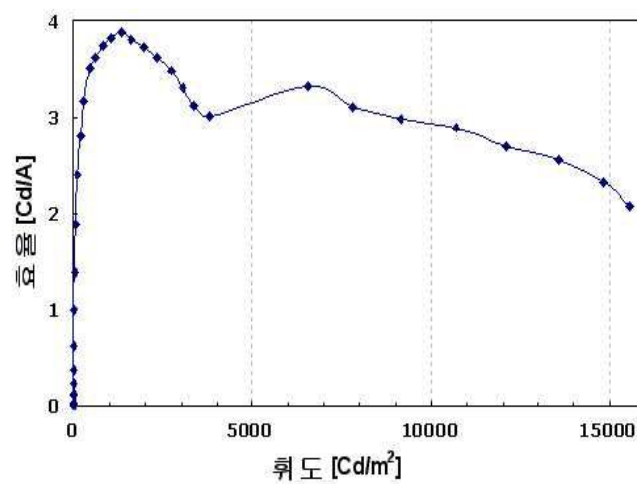
도면2



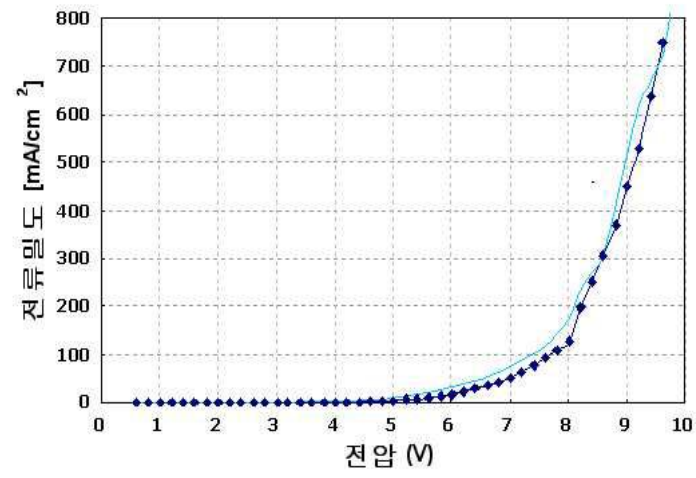
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	包含恶二唑基的有机电致发光聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020080104820A	公开(公告)日	2008-12-03
申请号	KR1020070052167	申请日	2007-05-29
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	SHIN DONG CHEOL 신동철 JIN JAE KYU 진재규 LEE YOON KYEONG 이윤경		
发明人	신동철 진재규 이윤경		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	KR101412813B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及含有特定结构单元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，本发明涉及一种易于通过恶二唑注入和传输电子的电致发光聚合物，并且，一种改善传递功能的乙烯基，并且具有用作高效发光的掺杂剂的特殊结构单元，以及使用该电致发光聚合物的电致发光器件。根据本发明的电致发光聚合物可用作主体材料，例如具有高溶解度，高热稳定性，高玻璃化转变温度，优异的成膜性和高量子效率以及绿色，红色和白色光的蓝色发光材料。

