(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2002-0072643
(43) 공개일자 2002년09월18일

(21) 출원번호 10-2001-0012585
(22) 출원일자 2001년03월12일

(71) 출원인 한국전자통신연구원
대전 유성구 가정동 161번지

(72) 발명자 이정익
경기도수원시권선구세류3동495-1
추혜용
대전광역시유성구전민동나래아파트107-801
도이미
대전광역시유성구전민동엑스포아파트403-404
김성현
대전광역시유성구송강동그린아파트308-404
이효영
대전광역시유성구송강동송강그린아파트310-206
정태형
대전광역시유성구신성동한울아파트109-1504

(74) 대리인 특허법인 신성

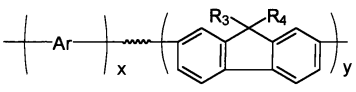
심사청구 : 있음

(54) 유기 전기발광 고분자 화합물 및 이를 포함한 유기전기발광 소자

요약

본 발명은 신규의 유기 전기발광 고분자 화합물 및 그것을 포함한 전기발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 고분자 화합물로서, 곁사슬에 극성이 높은 치환기를 갖는 단량체가 도입되어 발광휘도 및 효율이 향상된 발광 고분자 화합물 및 이를 포함하는 전기발광 소자에 관한 것이다.

(화학식 1)



(상기식에서 Ar은 극성의 곁사슬을 가지고 있는 아릴기를, R_3, R_4는 서로 같거나 다른 C_1 - C_{20} 의 선형 또는 가지난 알킬기를, x, y는 각 단량체의 비율로 그 범위는 0.01< x< 0.5, 0.5< y< 0.99의 범위를 각각 나타낸다. 또한 상기 단량체의 반복단위의 수는 3 내지 10,000 이다.)

본 발명에 따른 고분자 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기발광 소자는 곁사슬에 극성을 갖는 치환체를 도입함으로써 발광 고분자의 금속층 혹은 절연층과의 접착력을 높일 수 있어서 극성의 곁사슬이 없는 고분자 화합물을 사용한 경우에 비하여 높은 발광 효율을 얻을 수 있으며, 전자재료로서 갖추어야할 광투과성, 내환경성, 기판에 대한 접착력, 박막 형성능력, 전계에 대한 안정성 등이 우수한 특성을 나타낸다.

대표도

도 3

색인어

유기 전기발광 고분자, 전기발광 소자, 발광효율, 휘도, 양자효율, 폴리플루오렌 단량체

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 발광층을 포함하는 전기발광 소자의 단면도.

도 2는 본 발명에 따른 고분자 화합물과 비교 발광고분자로 제조한 각각의 전기발광 소자의 전압-전류 스펙트럼을 도시한 그래프.

도 3은 본 발명에 따른 고분자 화합물과 비교 발광고분자로 제조한 각각의 전기발광 소자의 전압-휘도 스펙트럼을 도시한 그래프.

도 4는 본 발명에 따른 고분자 화합물과 비교 발광고분자로 제조한 각각의 전기발광 소자의 전압-양자효율 스펙트럼을 도시한 그래프.

도 5는 본 발명에 따른 고분자 화합물과 비교 발광고분자로 제조한 각각의 전기발광 소자의 전압-발광효율 스펙트럼을 도시한 그래프.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 4의 고분자 화합물(4)을 이용하여 제작한 전기 발광 소자의 전압-전류-휘도 특성을 보여주는 그래프.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 *

101: 기판102: 투명전극

103: 버퍼층104: 발광 고분자 층

105: 절연층106: 금속전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규의 유기 전기발광 고분자 화합물 및 그것을 포함한 전기 발광 소자에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 곁사슬에 극성이 높은 치환기를 갖는 단량체가 도입되어 발광휘도 및 효율을 향상된 전기발광 고분자 화합물 및 전기발광 소자에 관한 것이다.

통상적으로, 전기발광 소자는 도 1에 나타낸 바와 같이, 기판(101)상에, 투명 전극(102), 전도성 있는 버퍼층(103), 고분자 발광층(104), 절연층(105) 및 금속 전극(106)을 차례로 적층한 구조로 형성된다. 이 때, 투명 전극(102)과 금속전극(106)을 전원의 (+) 단자와 (-) 단자에 각각 연결하면, 정공은 투명 전극(102)을 통하여 고분자 발광층(104)에 공급되고, 전자는 금속 전극(106)을 통하여 고분자 발광층(104)에 공급되어 정공과 전자가 고분자 발광층(104)에서 결합하여 발광하게 된다. 따라서, 발광되는 빛의 색상은 발광 고분자의 밴드갭에 따라서 바뀌게 된다.

유기 전기발광 소자는 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없으며, 휘도가 뛰어나 시야각 의존성이 없는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 현재 많은 연구가 활발하게 진행 중이다. 유기 전기 발광은 사용되는 재료에 따라 저분자와 고분자 전기 발광 소자로 구분되며, 이 중 고분자 전기 발광 소자는 저분자에 비해 가공성이 우수하며 구동 전압이 낮아 전력 소모가 낮다는 장점이 있다.

고분자 전기발광 분야는, 1990년 캠브리지 그룹이 최초로 공액 이중결합 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)으로부터 전압을 가하였을 경우 빛이 나온다는 결과를 발표한 이후 소재와 소자분야에서 많은 진보를 이루어왔다. 유럽의 코비온(Covion)사는 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)을 기본 구조로 하여 유기 용매에 녹으면서 높은 효율의 발광을 보이는 재료를 개발한 바 있고, 미국의 다우(Dow)사는 폴리(플루오렌)을 기본 구조로 하여 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)보다 화학적 안정성과 발광효율면에서 우수한 고분자 재료를 개발하였다.

이 중 청색을 발광하는 재료로는 폴리(페닐렌) 특히, 폴리(플루오렌)을 기본 구조로 하는 재료가 유망한 것으로 알려져 있다. E.Woo, M.Inbaskaran, W.Shiang, G.Roof 는 특허출원 WO 97/05184에서, 폴리(플루오렌)을 기본으로 하는 전기 발광 고분자를 1997년에 발표한 바 있으며, 이들은 스즈키 커플링(Suzuki coupling)이라는 고분자 중합 방법을 사용하여 높은 분자량의 전기 발광 고분자를 개발하는 데 성공하였다. 1999년에는 Q.Pei, G.Yu, Y.Yang 이 극성 곁사슬을 갖는 폴리(플루오렌)을 발표한 바(미국특허 제 5,900,327 호; J. Appl. Phys., vol 81, pp 3294-3298)있으나, 극성의 곁사슬은 폴리(플루오렌)의 문제점인 엑시머 형성을 촉진시켜 색순도를 떨어뜨리는 문제점이 있었다.

또한, IBM의 W.Chen, G.Klaerner, R.Miller, J.Scott 은 기존의 폴리(플루오렌)이 엑시머의 형성으로 청색 발광의 색순도가 떨어진다는 문제점을 해결하기 위하여 안트라센과 공중합시킨 폴리(플루오렌-co-안트라센) 공중합체를 개발하여 발표하였다(미국특허 제 5,998,045 호 참조). 이와 같이 청색 발광 고분자에서는 색순도를 유지하면서 높은 효율을 나타내는 고분자를 개발하는 노력이 활발히 진행되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 발광효율이 높은 유기 전기발광 고분자 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

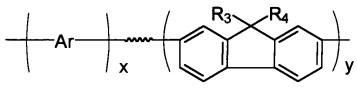
본 발명은 또한 절연층 혹은 금속 전극과의 접착력이 우수한 전기발광 고분자 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 폴리(플루오렌)의 색순도를 유지하면서 발광 효율을 높이기 위하여 극성 곁가지를 가지는 단량체와 공중합을 시켜 새로운 고분자 화합물을 합성하는 데에 성공하여 본 발명을 완성하게 되었다.

상기와 같은 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 유기전기 발광 고분자 화합물을 제공한다.

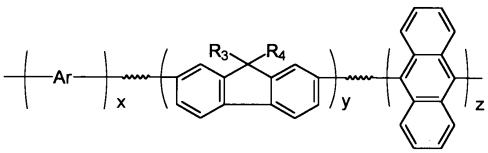
화학식 1



(상기식에서 Ar은 극성의 곁사슬을 가지고 있는 아릴기를, R_3, R_4는 서로 같거나 다른 C_1 - C_{20} 의 선형 또는 가지난 알킬기를, x, y는 각 단량체의 비율로 그 범위는 $0.01 < x < 0.5$, $0.5 < y < 0.99$의 범위를 각각 나타낸다. 또한 상기 단량체의 반복단위의 수는 3 내지 10,000 이다.)

본 발명은 또한 상기 화학식 1과 같은 구조에 안트릴기를 부가적 단량체로 포함하는 하기 화학식 2의 구조를 가질 수도 있다.

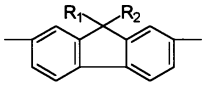
화학식 2



(상기 식에서, Ar, R_3, R_4 및 단량체의 반복단위 수는 상기 화학식 1에서와 동일하고, x, y, z는 각 단량체의 비율로 그 범위는 $0.01 < x < 0.5$, $0.5 < y+z < 0.99$의 범위를 각각 나타낸다.)

상기 화학식 1 및 화학식 2 에서 -Ar- 즉, 상기 극성의 곁사슬을 가지고 있는 아릴기는 하기 화학식 3 구조를 가질 수 있으며,

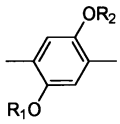
화학식 3



(상기식에서, R_1은 한개 혹은 두개의 시안(CN)기를 갖는 선형 혹은 가지난 C_4 - C_{10} 의 알킬기 혹은 2 내지 5개의 산소원자가 두 개의 탄소를 건너서 위치하는 폴리에테르(polyethers)와 같은 극성의 곁사슬기를 나타내며, R_2는 R_1과 같거나 혹은 C_1 - C_{10} 의 선형 또는 가지난 알킬기를 나타낸다.) 특히, 상기 화학식 3 의 구조에서 R_1은 3,6-디옥사헵틸기 또는 3,6,9-트리옥사데실(trioxadecyl)기인 것이 바람직하다.

또한 상기 화학식 1 또는 2 에서의 -Ar- 즉, 상기 극성의 곁사슬을 가지고 있는 아릴기는 또한 하기 화학식 4 구조를 가질 수도 있으며,

화학식 4



(상기식에서, R_1 은 한개 혹은 두개의 시안(CN)기를 갖는 선형 혹은 가지난 C_4 - C_{10} 의 알킬기이거나, 2 내지 5개의 산소원자가 두 개의 탄소를 건너서 위치하는 폴리에테르(polyethers)와 같은 극성의 곁사슬을, R_2 는 상기 R_1 과 같거나 혹은 C_1 - C_{10} 의 선형 또는 가지난 알킬기를 각각 나타낸다.) 이때, 상기 R_1 은 3,6-디옥사헵틸기 또는 3,6,9-트리옥사데실(trioxadecyl)기인 것이 바람직하다.

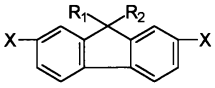
또한 본 발명은 상기 기재한 바와 같은 고분자 화합물 중 하나 이상을 포함하는 유기 전기발광 소자를 제공한다. 이 때, 상기 고분자 화합물은 유기 전기발광 소자의 발광층에 위치하는 것이 바람직하다.

발광 고분자로 주입된 전자와 정공은 고분자 내에서 만나 여기자(exciton)을 형성하고, 상기 여기자가 바닥상태로 떨어지면서 발광 고분자의 밴드갭에 해당하는 빛을 방출하는 것이 전기발광 소자 구동의 기본 원리이다. 그러므로, 주입된 정공의 양과 전자의 양이 균형을 이룰 때, 최대의 발광 효율을 나타낼 수 있다.

유기 전기 발광 고분자에서 구동 전압을 지배하는 것은 정공의 이동이며, 발광 효율을 지배하는 것이 전자란 것은 이미 널리 알려져 있다. 즉, 효율을 높이기 위해서는 전자의 주입을 원활하게 해 줄 필요가 있다. 극성물질은 전자 주입 전극인 금속 전극과의 친화력을 높여 주어 전자의 주입을 원활하게 해 줄 수 있을 것으로 기대된다.

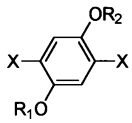
본 발명자들은 이러한 점에 착안하여, 본 발명은 극성의 곁사슬을 가지는 단량체와 청색 발광을 하는 폴리(플루오렌) 단량체를 공중합시킴으로써 얻을 수 있는 극성의 발광 고분자를 소재로 전기 발광 소자를 제작하게 된 것이다. 극성의 곁사슬을 가지는 단량체로 하기 화학식 5의 구조를 갖는 화합물

화학식 5



(상기 식에서 R_1 은 한 개 혹은 두 개의 시안(CN)기를 갖는 선형 또는 가지난 C_4 - C_{10} 의 알킬기 혹은 2-5개의 산소원자가 두 개의 탄소를 건너서 위치하는 폴리에테르와 같은 극성의 곁사슬이다. R_2 는 R_1 과 같거나 혹은 C_1 - C_{10} 의 선형 또는 가지난 알킬기이다. X는 공중합에 참여할 수 있는 기능기로서 할로겐 또는 보로닉산 또는 보로닉에스터이다.)을 사용할 수도 있고, 또한, 하기 화학식 6의 구조를 갖는 화합물

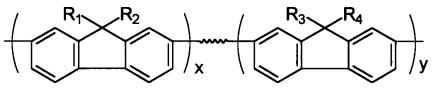
화학식 6



(상기 식에서, R_1은 한개 혹은 두개의 시안(CN)기를 갖는 선형 혹은 가지난 C_4-C_{10}의 알킬기 혹은 2 내지 5개의 산소원자가 두 개의 탄소를 건너서 위치하는 폴리에테르(polyethers)와 같은 극성의 곁사슬이다. R_2는 R_1과 같거나 혹은 C_1-C_{10}의 선형 또는 가지난 알킬기이다. X는 공중합에 참여할 수 있는 기능기로 할로겐 또는 보로닉산, 보로닉에스터이다.)을 사용할 수 있다.

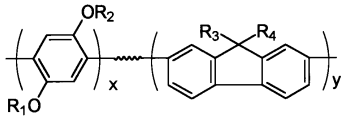
상기 화학식 5 또는 화학식 6과 같은 단량체를 청색 발광 고분자의 단량체와 공중합을 하면 본 발명에 따른 극성을 갖는 고분자 화합물을 얻을 수 있다. 공중합 방법은 사용하는 단량체의 기능기에 따라서 두 가지로 나눌 수 있으며, 하나는 할로겐 기능기를 갖는 단량체만을 사용하는 방법이고, 다른 하나는 할로겐 기능기를 갖는 단량체와 보로닉산 또는 보로닉에스터의 기능기를 갖는 단량체와의 결합반응을 이용한 공중합 방법이다. 두가지 방법 모두 하기 화학식 7 과 화학식 8 의 구조를 갖는 공중합체를 얻을 수 있다.

화학식 7



(상기 식에서 R_1은 한개 혹은 두개의 시안(CN)기를 갖는 선형 혹은 가지난 C_4-C_{10}의 알킬기 혹은 2-5개의 산소원자가 폴리에테르(polyethers)와 같은 극성의 곁사슬이고, R_2는 R_1과 같거나 혹은 C_1-C_{10}의 선형 또는 가지난 알킬기이다. 또한 R_3, R_4는 각각 서로 같거나 다른 C_1-C_{20}의 선형 또는 가지난 알킬기이고, 상기 화학식 7의 반복되는 단위의 수는 3과 10000 사이이며, x와 y는 두 단량체의 비율을 나타내는 것으로, 그 범위는 $0.01 < x < 0.5$, $0.5 < y < 0.99$ 이다.)

화학식 8



(상기 식에서 R_1은 한개 혹은 두개의 시안(CN)기를 갖는 선형 혹은 가지난 C_4-C_{10}의 알킬기 혹은 2 내지 5개의 산소원자가 두 개의 탄소를 건너서 위치하는 폴리에테르(polyethers)와 같은 극성의 곁사슬이고, R_2는 R_1과 같거나 혹은 C_1-C_{10}의 선형 또는 가지난 알킬기이다. 또한 R_3, R_4는 각각 서로 같거나 다른 C_1-C_{20}의 선형 또는 가지난 알킬기이고, 상기 화학식 7의 반복되는 단위의 수는 3과 10000 사이이며, x와 y는 두 단량체의 비율을 나타내는 것으로, 그 범위는 $0.01 < x < 0.5$, $0.5 < y < 0.99$ 이다.)

여기서 극성의 곁사슬을 갖는 단량체의 양을 조절함으로써 최종 고분자의 특성을 조절할 수 있다.

첨부한 도 1은 유기 전기발광 고분자를 발광층으로 사용하는 전기 발광 소자의 일반적인 구조를 나타낸다. 유리, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 기판(101)위에 산화인듐(indium oxide), 산화주석(tin oxide), 산화아연(zinc oxide) 또는 이들의 혼합물을 원하는 투과율과 전도성에 따라 적정 비율로 스퍼터링 방법으로 투명전극(102)을 형성하고, 상기 전극 위에 폴리티오펜, 폴리아닐린 등과 같은 전도성 물질을 전극과 발광층간의 계면특성을 향상시키기 위해 버퍼층(103)으로 사용하고, 상기 버퍼층 위에 본 발명에 따른 전기발광 고분자를 유기용매에 용해시킨 용액을 이용하여 발광층(104)막을 코팅하고, 그리고 MgO, Li_2O와 같은 금속 산화물, LiF와 같은 불소화합물의 부도체를 10 nm이하의 박막으로 절연층(105)을 입히고, 상기 절연층 위에 금속전극(106)을 형성함으로써 이루어진다.

상기한 바와 같은 본 발명에 따른 고분자 화합물 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자는 곁사슬에 극성을 갖는 치환체를 도입함으로써 발광 고분자의 금속층, 혹은 절연층과의 접착력을 높일 수 있어서 극성의 곁사슬이 없는 고분자 화합물을 사용한 경우에 비하여 높은 발광 효율을 얻을 수 있으며, 전자재료로서 갖추어야할 광투과성, 내환경성, 기판에 대한 접착력, 박막 형성능력, 전계에 대한 안정성 등이 우수한 고효율의 유기 전기 발광 고분자 화합물 및 소자이다.

이하, 구체적인 실시예들을 예시적으로 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 이하의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.

실시예 1. 발광 고분자 화합물(1)의 제조

100mL 의 쉬린크 플라스크에 730 mg(2.7 mmol) 의 Ni(COD)$_2$와 450 mg(2.9 mmol)의 2,2-디피리딜을 넣고, 6 mL의 톨루엔과 6mL의 디메틸포름아마이드를 넣은 후, 1,5-씨클로옥타디엔 0.2 mL를 넣고 30분간 80℃에서 반응시켰다. 여기에, 2,7-디브로모-9,9-비스(2-에틸헥실)플루오렌 780 mg(1.43 mmol) 와 2,7-디브로모-9,9-비스(3,6-디옥사헵틸)플루오렌 40 mg(0.08 mmol)을 6 mL의 톨루엔에 녹인 용액을 가하여 48시간동안 중합시켰다. 이후 9-브로모안트라센 50 mg을 3 mL의 톨루엔에 녹인 후 상기 반응기에 가하여 12시간 더 반응시켰다. 각각 150 mL의 아세톤, 메탄올, 진한염산을 섞은 삼각플라스크에 교반을 해주면서 반응 용액을 가하고, 12시간 교반하였다. 얻어진 고분자를 아세톤과 메탄올을 1:1로 섞은 혼합용매를 사용하여 여러 번 재침전시키고, 얻어진 침전을 진공하에서 건조시켜 본 발명에 따른 발광 고분자 화합물(1)을 얻었다.

실시예 2. 발광 고분자 화합물(2)의 제조

100mL 의 쉬린크 플라스크에 730 mg(2.7 mmol) 의 Ni(COD)$_2$와 450 mg(2.9 mmol)의 2,2-디피리딜을 넣고, 6 mL의 톨루엔과 6mL의 디메틸포름아마이드를 넣은 후, 1,5-씨클로옥타디엔 0.2 mL를 넣고 30분간 80℃에서 반응시켰다. 여기에, 2,7-디브로모-9,9-비스(2-에틸헥실)플루오렌 740 mg(1.35 mmol) 와 2,7-디브로모-9,9-비스(3,6-디옥사헵틸)플루오렌 80 mg(0.15 mmol)을 6 mL의 톨루엔에 녹인 용액을 가하여 48시간 동안 중합시켰다. 9-브로모안트라센 50 mg을 3 mL의 톨루엔에 녹인 후 상기 반응기에 가하여 12시간 더 반응시켰다. 각각 150 mL의 아세톤, 메탄올, 진한염산을 섞은 삼각플라스크에 교반을 해주면서 반응 용액을 가하고, 12시간 교반하였다. 얻어진 고분자를 아세톤과 메탄올을 1:1로 섞은 혼합용매를 사용하여 여러 번 재침전시키고, 얻어진 침전을 진공하에서 건조시켜 본 발명에 따른 고분자 화합물(2)을 얻었다.

실시예 3. 발광 고분자 화합물(3)의 제조

100mL 의 쉬린크 플라스크에 730 mg(2.7 mmol) 의 Ni(COD)$_2$와 450 mg(2.9 mmol)의 2,2-디피리딜을 넣고, 6 mL의 톨루엔과 6mL의 디메틸포름아마이드를 넣은 후, 1,5-씨클로옥타디엔 0.2 mL를 넣고 30분간 80℃에서 반응시켰다. 여기에 2,7-디브로모-9,9-비스(2-에틸헥실)플루오렌 620mg(1.12 mmol) 와 2,7-디브로모-9,9-비스(3,6-디옥사헵틸)플루오렌 200mg(0.38 mmol)을 6 mL의 톨루엔에 녹인 용액을 가하여 48시간동안 중합시켰다. 9-브로모안트라센 50 mg을 3 mL의 톨루엔에 녹인 후 상기 반응기에 가하여 12시간 더 반응시켰다. 각각 150 mL의 아세톤, 메탄올, 진한염산을 섞은 삼각플라스크에 교반을 해주면서 반응 용액을 가하고, 12시간 교반해 주었다. 얻어진 고분자를 아세톤과 메탄올을 1:1로 섞은 혼합용매를 사용하여 여러 번 재침전시키고, 얻어진 침전을 진공하에서 건조시켜 본 발명에 따른 고분자 화합물(3)을 얻었다.

실시예 4. 발광 고분자 화합물(4)의 제조

100mL 의 쉬린크 플라스크에 730 mg(2.7 mmol) 의 Ni(COD)$_2$와 450 mg(2.9 mmol)의 2,2-디피리딜을 넣고, 6 mL의 톨루엔과 6mL의 디메틸포름아마이드를 넣은 후, 1,5-씨클로옥타디엔 0.2 mL를 넣고 30분간 80도에서 반응시켰다. 2,7-디브로모-9,9-비스(2-에틸헥실)플루오렌 530 mg(0.98 mmol) 와 2,7-디브로모-9,9-비스(3,6-디옥사헵틸)플루오렌 200 mg(0.38 mmol), 및 9,10-디브로모안트라센 50 mg (0.15 mmol)을 6 mL의 톨루엔에 녹인 후 상기 반응기에 가하여 48시간 중합시켰다. 9-브로모안트라센 50 mg을 3 mL의 톨루엔에 녹인 후 상기 반응기에 가하여 12시간 더 반응시켰다. 각각 150 mL의 아세톤, 메탄올, 진한염산을 섞은 삼각플라스크에 교반을 해주면서 반응 용액을 가하고, 12시간 교반해 주었다. 얻어진 고분자를 아세톤과 메탄올을 1:1로 섞은 혼합용매를 사용하여 여러 번 재침전시키고, 얻어진 침전을 진공하에서 건조시켜 본 발명에 따른 고분자 화합물(4)를 얻었다.

실시예 5. 전기발광 소자의 제작

상기 실시예 1, 2, 3, 4에서 각각 제조된 극성 곁사슬을 갖는 전기 발광 고분자 화합물(1), (2), (3), (4)과 소자특성을 비교하기 위하여 이미 알려진 폴리(9,9-비스(디에틸헥실)플루오렌-2,7-디일)을 사용하여 도 1과 같은 형태의 단층(single layer) 소자를 제작하였다. 소자특성 분석을 위해 인듐틴옥사이드 투명전극(102)이 패턴된 유리 기판(101)을 깨끗이 세정한 후, 전도성을 갖는 버퍼층(conductive buffer layer)(103)으로서, Bayer사의 Batron P 4083을 약 30 nm의 두께로 코팅한 후 100도의 진공오븐에서 2시간 가량 건조시킨 후, p-크실렌에 용해시켜 제조된 발광 고분자 용액을 0.2㎛의 필터로 여과하여 100 nm의 두께로 스핀코팅한 후, 100℃의 진공오븐에서 2시간 가량 건조시켜 사용하였다. 절연층(105) 및 금속전극(106)은 진공증착기를 이용하여 10^{-6} torr이하를 유지하면서 증착시켰다. 절연층(105)으로는 LiF를 사용하였으며, 금속전극(106)으로는 Al을 사용하였다. 이렇게 제작된 전기발광 소자의 발광 면적은 4㎟ 였다.

소자 특성 분석

상기와 같이 제작된 전기발광 소자로부터 전기발광 특성을 평가하였다. 첨부한 도 2, 3, 4, 5 에 각 소자의 전압-전류, 전압-휘도, 전압-외부양자효율, 전압-발광효율 스펙트럼을 보여주는 그래프를 나타내었다.

도 3 에서 볼 수 있듯이, 최대휘도의 경우 극성 곁가지가 없는 비교 발광 고분자인 폴리(9,9-비스(디에틸헥실)플루오렌-2,7-디일) (BEHF)는 40 cd/㎡인 반면 극성 곁가지가 들어 있는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 화합물 (1), (2) 및 (3)은 150, 400, 2600 cd/㎡ 를 보여 공중합 고분자에서 극성 곁가지가 있는 단량체의 양이 늘어날수록 높은 휘도를 보여주고 있는 것을 알 수 있다.

또한 첨부한 도 4 및 도 5 에서 보듯이, 외부양자 효율 및 발광효율에서도 동일한 결과를 보여주고 있다. 즉, 비교대상인 폴리(9,9-비스(디에틸헥실)플루오렌-2,7-디일)(BEHF)는 외부양자효율 0.005%, 발광효율 0.008 lm/W을 보이는 반면, 실시예의 고분자 화합물 (1), (2) 및 (3)은 외부양자효율 각각 0.06%, 0.3%, 0.6%를, 발광효율 각각 0.1 lm/W, 0.5 lm/W, 1.1 lm/W 를 나타내고 있어 공중합 고분자에서 극성 곁가지가 있는 단량체의 양이 늘어날수록 높은 효율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 첨부 도 6에서는 실시예 4에서의 고분자 화합물 (4)를 이용하여 제작한 전기 발광 소자의 전압-전류-휘도 특성을 보여주는 그래프이다. 극성의 단량체가 같은 양 들어있는 실시예 3의 고분자 화합물 (3)과 유사한 특성을 보여주고 있다.

상기와 같은 결과에 의하여 본 발명에 따른 고분자 화합물 및 이를 이용한 소자가 발광특성, 양자효율 및 발광효율에서 우수한 것이 입증되었으며, 또한 극성 곁가지를 가지는 단량체의 양이 늘어날수록 발광 효율은 증가한다는 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

상기한 바와 같이 본 발명의 발광 고분자는 극성 곁사슬을 갖고 있기 때문에 음극인 금속전극과의 접착력이 우수하고, 간단한 공중합 방법으로 발광효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 발광 고분자는 전자재료로서 갖추어야 할 광투과성, 내환경성, 기판에 대한 접착력, 박막 형성능력, 전계에 대한 안정성 등이 우수한 유기 전기발광 고분자이다.

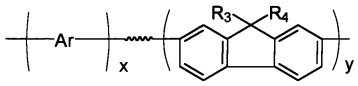
또한 본 발명은 고분자 화합물의 구조를 변형하여 매우 높은 성능을 얻을 수 있는 것이기 때문에 기존의 소재들에 쉽게 응용할 수 있을 것으로 기대 되며, 또한 현재 유기물을 이용한 평판 디스플레이 시장에서 큰 부분을 담당하리라 예측된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 구조를 갖는 유기 전기발광 고분자 화합물.

(화학식 1)



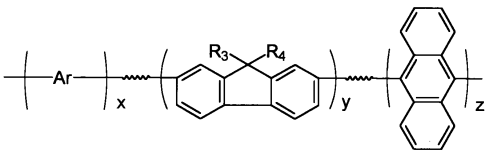
(상기식에서 Ar은 극성의 곁사슬을 가지고 있는 아릴기를, R_3, R_4는 서로 같거나 다른 C_1 - C_{20} 의 선형 또는 가지난 알킬기를, x, y는 각 단량체의 비율로 그 범위는 0.01< x< 0.5, 0.5< y< 0.99의 범위를 각각 나타낸다. 또한 상기 단량체의 반복단위의 수는 3 내지 10,000 이다.)

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

안트릴기를 부가적 단량체로 포함하는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 유기 전기발광 고분자 화합물.

(화학식 2)



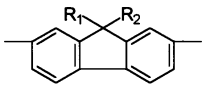
(상기식에서 Ar은 극성의 곁사슬을 가지고 있는 아릴기를, R_3, R_4는 서로 같거나 다른 C_1 - C_{20} 의 선형 또는 가지난 알킬기를, x, y, z는 각 단량체의 비율로 그 범위는 0.01< x< 0.5, 0.5< y+z< 0.99의 범위를 각각 나타낸다. 또한 상기 단량체의 반복단위의 수는 3 내지 10,000 이다.)

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 극성의 곁사슬을 가지고 있는 아릴기가 하기 화학식 3 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 고분자 화합물.

(화학식 3)



(상기식에서, R_1 은 한개 혹은 두개의 시안(CN)기를 갖는 선형 혹은 가지난 C_4 - C_{10} 의 알킬기 혹은 2 내지 5개의 산소원자가 두 개의 탄소를 건너서 위치하는 폴리에테르(polyethers)와 같은 극성의 곁사슬기를 나타내며, R_2 는 R_1 과 같거나 혹은 C_1 - C_{10} 의 선형 또는 가지난 알킬기를 나타낸다.)

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

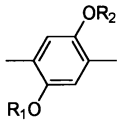
상기 화학식 3 에서의 R_1 이 3,6-디옥사헵틸기 또는 3,6,9-트리옥사데실(trioxadecyl)기인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 고분자 화합물.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 극성의 곁사슬을 가지고 있는 아릴기가 하기 화학식 4 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 고분자 화합물.

(화학식 4)



(상기식에서, R_1 은 한개 혹은 두개의 시안(CN)기를 갖는 선형 혹은 가지난 C_4 - C_{10} 의 알킬기이거나, 2 내지 5개의 산소원자가 두 개의 탄소를 건너서 위치하는 폴리에테르(polyethers)와 같은 극성의 곁사슬을, R_2 는 상기 R_1 과 같거나 혹은 C_1 - C_{10} 의 선형 또는 가지난 알킬기를 각각 나타낸다.)

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 화학식 4 에서의 R_1 이 3,6-디옥사헵틸기 또는 3,6,9-트리옥사데실(trioxadecyl)기인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 고분자 화합물.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 유기전기 발광 고분자 화합물을 포함하는 유기 전기발광 소자.

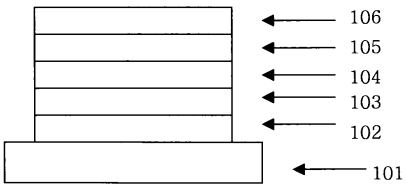
청구항 8.

제 7 항에 있어서,

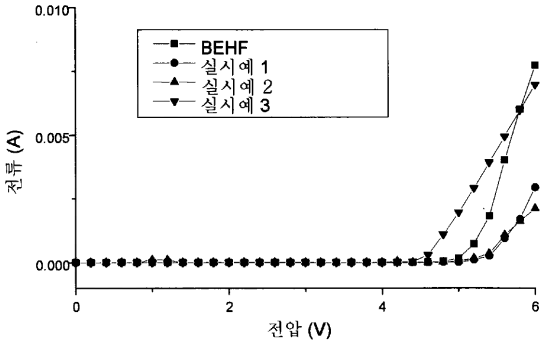
상기 유기전기 발광 고분자 화합물이 상기 유기전기 발광 소자의 발광층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

도면

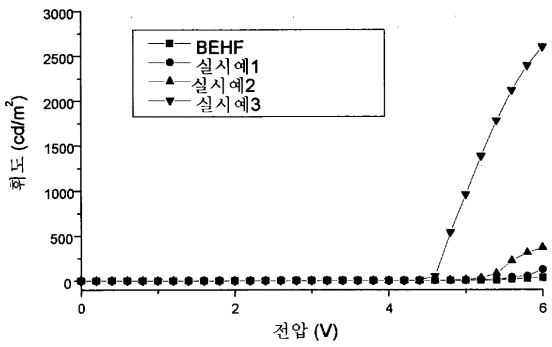
도면 1



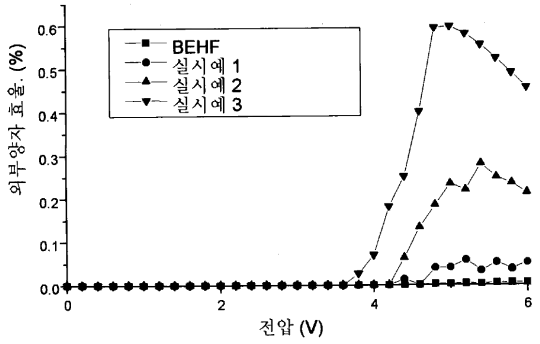
도면 2



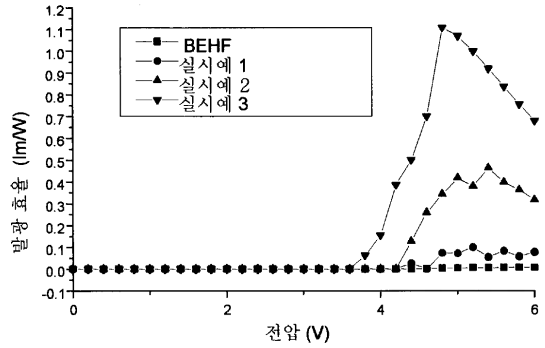
도면 3



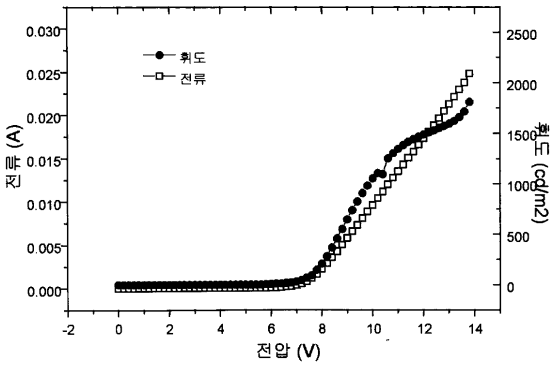
도면 4


BEHF
실시예 1
실시예 2
실시예 3
외부양자 효율. (%)
전압 (V)

도면 5


BEHF
실시예 1
실시예 2
실시예 3
발광 효율 (lm/W)
전압 (V)

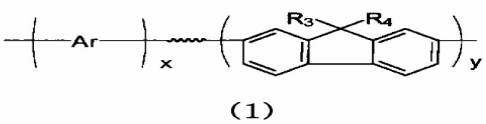
도면 6


휘도
전류
전류 (A)
휘도 (cd/m2)
전압 (V)
0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
2500
2000
1500
1000
500
0
-2
0
2
4
6
8
10
12
14

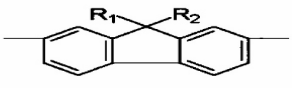
专利名称(译)	有机电致发光聚合物化合物和包括其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020020072643A	公开(公告)日	2002-09-18
申请号	KR1020010012585	申请日	2001-03-12
[标]申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院		
申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院		
当前申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院		
[标]发明人	LEE JEONGIK 이정익 CHU HYEYONG 추혜용 DO LEEMI 도이미 KIM SEONGHYUN 김성현 LEE HYOYOUNG 이효영 ZYUNG TAEHYOUNG 정태형		
发明人	이정익 추혜용 도이미 김성현 이효영 정태형		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1416 H01L51/0035 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	该专利事务所		
其他公开文献	KR100388496B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及新的有机电致发光聚合物和包含其的电致发光元件，更具体地说，涉及具有改善的发光亮度的辐射聚合物，其单体具有进口和效率，并且包括其的电致发光元件具有高极性的取代基。作为具有以下化学式1的结构的高分子化合物的侧链。（化学式1）（在上式中，R 3和R 4相同或为x，并且y的范围显示为0.01 1-C如图20所示，具有Ar的芳基是每个单体的比例的极性侧链。此外，单体的重复单元数表现出包括透光性在内的优异特性，在它的情况下，可以增强与发光聚合物或绝缘层的金属层的粘合力，因为3至10,000的聚合物是根据上述的聚合物。本发明和包含其的有机电致发光器件在侧链中引入具有极性的取代基并且使用没有极性侧链的聚合物，并且它可以获得高发光效率并且可以配备作为电子材料。环境保护，基板附着力，薄膜形成能力，电场稳定性等。有机电致发光聚合物，电致发光元件，发光效率，亮度，量子效率，聚芴单体。



(1)



(3)