

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. 7
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003-0046083
(43) 공개일자 2003년06월12일

(21) 출원번호 10-2001-0076478
(22) 출원일자 2001년12월05일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 손준모
대전광역시유성구전민동462-5세종APT111동907호

이지훈
대전광역시유성구전민동세종APT101동306호

강인남
대전광역시유성구전민동세종APT101동607호

(74) 대리인 이영필

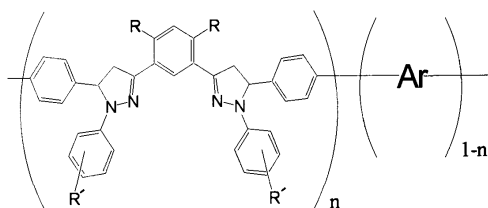
심사청구 : 없음

(54) 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

요약

본 발명은 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자에 관한 것이며, 본 발명의 청색 전계발광 고분자를 발광층에 적용함으로써 휘도 및 효율이 우수한 유기 전계발광 소자를 제공할 수 있다:

[화학식 1]



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6 ~ 26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4 ~ 14의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고;

R 및 R'는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 탄소수 1 ~ 12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6 ~ 14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하며;

n은 0.01~0.99의 실수이다.

대표도

도 3

색인어

청색 전계발광 고분자, 유기 전계발광 소자, 피라졸린, 폴리아릴렌, 휘도

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 고분자 합성에 사용된 피라졸린 단량체의 합성 스킴(scheme)을 나타내는 개략도,
 도 2는 실시예 및 비교실시예에서 제작된 전계발광 소자의 구조를 개략적으로 도시한 단면도,
 도 3은 실시예 및 비교실시예에서 제작된 전계발광 소자들을 이용하여 측정된 전압-휘도 그래프, 및
 도 4는 실시예 및 비교실시예에서 제작된 전계발광 소자들을 이용하여 측정된 전류밀도-효율 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리아릴렌 고분자의 주쇄에 피라졸린 단위를 포함시킨 것을 특징으로 하는 고휘도, 고효율의 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

유기물을 이용한 전계발광 소자는 Kodak社의 C. W. Tang에 의해 기능 분리된 다층구조의 소자가 발표된 이후, 경량화, 박막화 및 다양한 색상의 구현이 용이하고, 빠른 스위칭 속도와 낮은 구동 전압에서 높은 휘도를 얻을 수 있는 장점이 있어 지난 10 여년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과, 다층 박막 구조의 도입을 통한 소자의 균형적인 전하 주입(charge injection), 도핑을 통한 색상 조절과 양자 효율(quantum efficiency) 향상, 합금 등을 이용한 새로운 전극 재료의 개발 등, 짧은 기간 동안 소자의 성능에 있어 괄목할 만한 성장이 이루어졌다.

유기 전계발광 디스플레이는 재료의 특성과 제작 공정 면에서 크게 저분자 물질을 이용한 소자와 고분자 물질을 이용한 소자로 분류될 수 있다. 저분자 물질을 이용한 소자 제조시에는 진공 증착을 통하여 박막을 형성하며, 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 그리고 색 순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 여전히 남아있다. 저분자를 이용한 전계발광 디스플레이는 일본과 미국을 중심으로 많은 연구가 진행되어 오고 있으며, 일본의 Idemitsu-Kosan社는 1997년 색변환층(color changing medium)을 이용한 컬러 방식으로 10인치 풀 컬러 유기 전계발광 디스플레이를 처음으로 공개하였으며, 곧이어 일본의 Pioneer社에서도 수동 구동방식의 5인치 풀 컬러 유기 전계발광 디스플레이를 선보였다. 최근 Pioneer社와 Motorola社는 유기 전계발광 디스플레이를 단말기로 채용한 휴대전화기의 양산에 합의하여 가까운 장래에 저분자 전계발광 디스플레이의 상품화 가능성을 시사하고 있다.

한편, 고분자를 이용한 전계발광 소자에 대한 연구는, 1990년 케임브리지 그룹에 의해 π -공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(PPV)에 전기를 가했을 때 빛이 발광한다는 사실이 보고된 이후, 활발한 연구가 진행되고 있다. π -공액 고분자는 단일 결합(혹은 σ -결합)과 이중 결합(혹은 π -결합)이 교대로 있는 화학 구조를 가지고 있어, 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π -전자를 가지고 있다. π -공액 고분자는 이러한 반도체적인 성질로 인하여 그들을 전계발광 소자의 발광층에 적용시 HOMO-LUMO 밴드갭(band-gap)에 해당하는 전 가시광 영역의 빛을 분자 설계를 통하여 용이하게 얻을 수 있으며, 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 간단히 박막을 형성할 수 있어 소자 제조공정이 간단하고 비용이 저렴하며, 높은 유리전이온도를 가지고 있기 때문에 우수한 기계적 성질의

박막을 제공할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서, 장기적으로는 저분자 전계발광 디스플레이보다 상업적인 면에서 더 큰 경쟁력을 가질 것으로 예상된다.

그러나, 고분자를 이용한 청색 전계발광 소자의 경우 색순도 저하, 높은 구동전압, 저효율 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 일례로, 플루오렌 함유 고분자를 공중합하거나(참조: 미합중국 특허 제 6,169,163호; 및 Synthetic Metal, Vol. 106, pp. 115-119, 1999) 블렌딩하여(참조: Applied Physics Letter, Vol. 76, No. 14, p. 1810, 2000) 전계발광 특성을 향상시키는 방안이 제안되었으나, 아직은 그 향상 정도가 미흡한 상태이다.

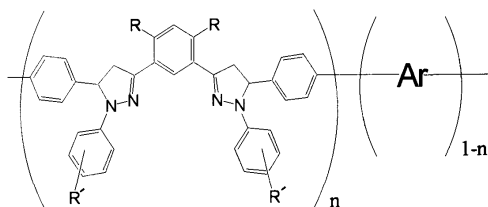
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명의 하나의 목적은 발광 특성이 개선된 새로운 고효율 청색 전계발광 고분자를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 청색 전계발광 고분자가 발광층에 도입된 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

즉, 본 발명의 한 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자에 관한 것이다:

[화학식 1]



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6 ~ 26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4 ~ 14의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고;

R 및 R'는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 탄소수 1 ~ 12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6 ~ 14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하며;

n은 0.01~0.99의 실수이다.

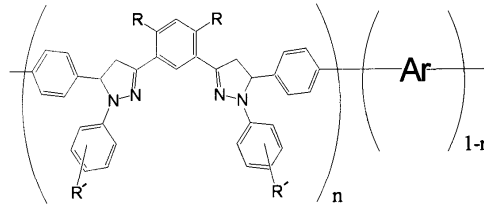
본 발명의 다른 측면은 상기 청색 전계발광 고분자가 발광층에 도입된 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명에서는 피라졸린(pyrazoline) 단위가 폴리아릴렌(polyarylene) 주쇄에 도입된, 하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자를 제공한다.

화학식 1



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6 ~ 26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4 ~ 14의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고;

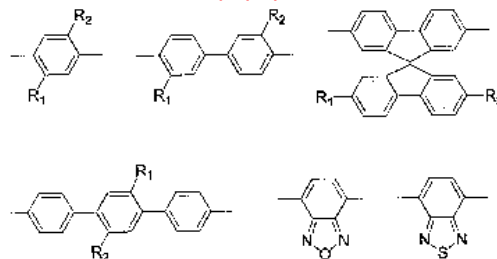
R 및 R'는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 탄소수 1 ~ 12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6 ~ 14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하며;

n은 0.01~0.99의 실수이다.

본 발명에서는 용이한 정공(hole)의 이동성과 청색발광 특성을 동시에 가진 피라졸린 단위를 폴리아릴렌 주쇄에 도입함으로써 고분자의 청색 전계발광 특성을 향상시킬 수 있었다.

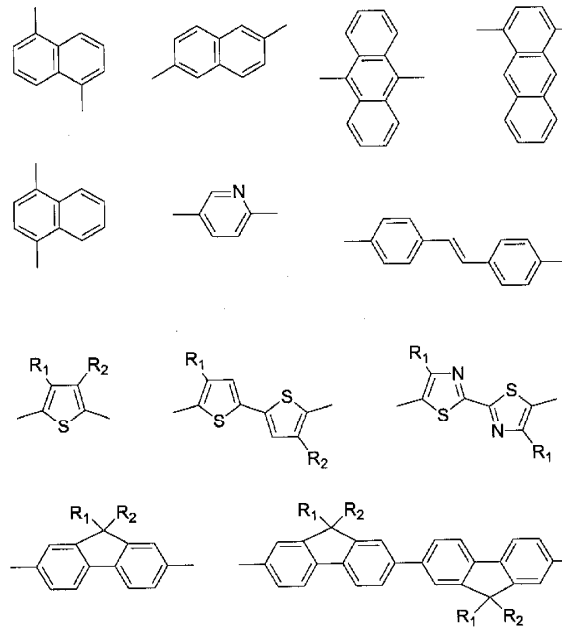
본 발명의 청색발광 고분자의 주쇄를 구성하는 아릴렌(Ar) 단위는 바람직하게는 하기 화학식 2 또는 3에 예시된 구조들 중 하나를 가지고, 보다 바람직하게는 알킬플루오렌 구조를 갖는다.

화학식 2



상기 식에서, R₁ 및 R₂는 각각 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이다.

화학식 3



상기 식에서, R_1 및 R_2 는 각각 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이다.

본 발명의 청색 전계발광 고분자의 중량평균 분자량(Mw)은 약 1만 내지 20만이고, 분자량 분포(MWD)는 약 1.5 내지 5인 것이 바람직하다. 발광 고분자의 분자량은 박막형성 특성 및 소자의 수명에 중요한 요인으로 작용하며, 특히 분자량이 지나치게 작을 경우에는 소자 제작 및 구동시에 결정화 등의 원인이 된다.

본 발명의 유기 전계발광 소자는 상기 청색 전계발광 고분자로써 발광층을 형성하여 제작된다. 이러한 유기 전계발광 소자는 통상적으로 알려진 양극/발광층/음극, 양극/버퍼층/발광층/음극, 양극/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/음극 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

이때 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 정공전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리트리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 전자전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF 또는 MgF_2 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

본 발명의 유기 전계발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 고분자를 이용한 유기 전계발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

제조예 1: 피라졸린 단량체의 합성

도 1에 제조예 1에 따른 피라졸린 단량체의 합성 스킴을 개략적으로 도시하였다. 하기에서 이를 보다 상세하게 설명한다.

1) 화합물 (1)의 제조

1,1'-(4,6-디하이드록시-1,3-페닐렌)비스에탄온 10g(51.5mmol)을 아세톤 300ml에 용해시킨 후, K_2CO_3 17.8g(128.7mmol)과 아도젠(adogen) 2ml를 첨가하였다. 상기 용액에 브로모옥탄 23g(118.5mmol)을 첨가하고 교반하면서, 2일 동안 환류시켰다. 반응이 완료된 후, 물:CHCl₃=2:1 용액으로 추출하여 K_2CO_3 를 제거하였다. 추출된 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 농축시켜, 헥산을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켰다. 통과된 용출액을 감압증류시켜 미반응 브로모옥탄을 제거하여 20.5g(수율: 95%)의 생성물을 수득하였다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다:

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ 0.87(t, 6H), δ 1.2(broad, 16H), δ 1.4(m, 4H),
δ 1.9(m, 4H), δ 2.5(s, 6H), δ 4.3(t, 4H),
δ 6.44(s, 1H), δ 8.32(s, 1H)

2) 화합물 (2)의 제조

화합물 (1) 20g(47.8mmol)과 4-브로모벤즈알데히드 18.5g(100mmol)을 에탄올 400ml에 용해시킨 후, KOH 26.8g(477mmol)을 증류수 40ml에 녹인 용액을 천천히 첨가하고 상온에서 24시간 이상 교반시켰다. 교반이 완료된 후, HCl:물=1:5 용액 100ml를 첨가하여 침전을 형성시켰다. 형성된 침전물을 증류수로 수회 세척한 후, 최종적으로 메탄올로 세척하고 건조시켜 28.7g(80%)의 생성물을 수득하였다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다:

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ 0.87(triplet s, 6H), δ 1.2(broad, 16H),
δ 1.4(m, 4H), δ 1.9(m, 4H), δ 4.3(t, 4H),
δ 6.47(s, 1H), δ 7.48-7.6(m, 12H), δ 8.25(s, 1H)

3) 화합물 (3)의 제조

화합물 (2) 10g(13.2mmol)과 페닐하이드라진 4.5g(39.8mmol)을 에탄올 300ml에 용해시킨 후, 아세트산 1ml를 첨가하고 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 완료된 후, 상기 용액에 증류수 100ml를 첨가하여 침전을 형성시켰다. 형성된 침전물을 증류수로 수회 세척한 후, 최종적으로 메탄올로 세척하고 건조시켜 8.7g(35%)의 생성물을 수득하였다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다:

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ 0.87(triplet s, 6H), δ 1.2(broad, 16H),
δ 1.4(m, 4H), δ 1.9(m, 4H), δ 4.3(t, 4H),
δ 6.47(s, 1H), δ 7.48-7.6(m, 12H), δ 8.25(s, 1H)

제조예 2: 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌의 합성

2,7-디브로모플루오렌 25g(77mmol)과 옥틸브로마이드 36g(185mmol)을 톨루엔 100ml에 용해시키고, TBAB(테트라부틸 암모늄 브로마이드) 1.25g(3.85mmol)을 첨가하였다. 상기 용액에 NaOH 31g(770mmol)을 물 50ml에 녹인 용액을 첨가한 후, 2일 동안 환류시켰다. 반응이 완료된 후, 물:CHCl₃=2:1 용액으로 추출한 다음, 추출된 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 농축시켜, n-헥산을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켰다. 통과된 용출액을 감압증류시켜 미반응 옥틸브로마이드를 제거하여 40g(수율: 95%)의 생성물을 수득하였다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ 0.65(broad s, 4H), δ 0.87(m, 6H), δ 1.21(m, 20H),
δ 1.93(m, 4H), δ 7.48(m, 4H), δ 7.54(m, 2H)

실시예 1: 폴리(디옥틸플루오렌-co-피라졸린)(95:5)의 합성

플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 상기 플라스크에 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈{ $Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)$; 이하 $Ni(COD)$ 라 함} 830mg(3.0mmol)과 바이피리달(bip

yridal) 463mg(3.0mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 DMF 10ml와 1,5-시클로옥타디엔(1,5-Cyclooctadiene; 이하 COD라 함) 320mg(3.0mmol) 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80°C에서 30분간 교반시킨 후, 상기 제조에 1로부터 수득한 화합물 (3) 81mg(0.086mmol)과 상기 제조에 2로부터 수득한 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 900mg(1.64mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80°C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다. 교반이 완료된 후 온도를 60°C로 낮춘 다음, HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전물을 형성시켰다. 상기 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 폴리(디옥틸플루오렌-co-피라졸린)(95:5) 540mg(수율: 50%)을 수득하였고, 분자량(Mw)은 48000, 분산도(MWD)는 1.9이었다.

실시예 2: 폴리(디옥틸플루오렌-co-피라졸린)(99:1)의 합성

플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, Ni(COD) 880mg(3.2mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 DMF 10ml와 COD 346mg(3.2mmol) 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80°C에서 30분간 교반시킨 후, 상기 제조에 1로부터 수득한 화합물 (3) 17mg(0.018mmol)과 상기 제조에 2로부터 수득한 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 1.0g(1.82mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80°C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다. 교반이 완료된 후 온도를 60°C로 낮춘 다음, HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전물을 형성시켰다. 상기 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 폴리(디옥틸플루오렌-co-피라졸린)(99:1) 540mg(수율: 50%)을 수득하였고, 분자량(Mw)은 65000, 분산도(MWD)는 2.1이었다.

비교실시예 1: 폴리(9,9'-디옥틸-2,7-플루오렌)의 합성

플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 상기 플라스크에 Ni(COD) 880mg(3.2mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 DMF 10ml와 COD 346mg(3.2mmol) 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80°C에서 30분간 교반시킨 후, 상기 제조에 2로부터 수득한 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 1.03g(1.28mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80°C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다. 교반이 완료된 후 온도를 60°C로 낮춘 다음, HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 붓고 12시간 이상 교반하여 침전물을 형성시켰다. 상기 침전물을 중력필터를 실시하여 회수한 다음, 소량의 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 재침전시켰다. 침전물을 중력필터를 통하여 회수한 후, 메탄올과 클로로포름을 사용하여 차례로 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 최종생성물인 폴리(9,9'-디옥틸-2,7-플루오렌) 450mg(수율: 60%)을 수득하였고, 분자량(Mw)은 72000, 분산도(MWD)는 2.0이었다.

전계발광 소자의 제작 및 전계발광 특성 평가

상기 실시예 1 및 2, 그리고 비교실시예 1에서 각각 합성된 고분자를 이용하여 다음과 같이 전계발광 소자를 제작하였다.

먼저 ITO(indium-tin oxide)를 유리기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photo resist resin)와 에천트(etchant)를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 전도성 버퍼층으로 Bayer社의 Batron P 4083을 약 500~1100 Å의 두께로 코팅한 후, 180°C에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하였다. 다음으로 톨루엔에 용해시켜 제조된 유기 전 계발광 고분자 용액을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅(spin coating)하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 이때, 상기 고분자 용액은 0.2 mm 필터로 여과한 후 스핀 코팅에 사용되었으며, 고분자 박막 두께는 상기 고분자 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 약 50 ~ 100 nm의 범위에 들도록 조절되었다. 이어서, 상기 발광 고분자 박막 위에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 Ca와 Al을 순차적으로 증착하여 음극을 형성시켰다. 증착시 막 두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였고, 발광면적은 4 mm² 이었으며, 구동전압은 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였다. 제작된 전계발광 소자의 개략적인 구조는 도 2와 같다.

상기에서 제작된 전계발광 소자들의 EL(electroluminescence) 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 요약하여 나타내었으며, 각 소자의 전압-휘도 관계 및 전류밀도-효율 관계를 도 3 및 도 4에 그래프로 도시하였다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	비교실시예 1
최대발광파장(발광색)	490 nm(청색)	490 nm(청색)	470 nm(청색)
최대휘도	1600 cd/m ²	3000 cd/m ²	1200 cd/m ²
최대효율	0.6 cd/A	1.0 cd/A	0.25 cd/A
구동전압(100 cd/m ²)	10 V	5.7 V	5.5 V

발명의 효과

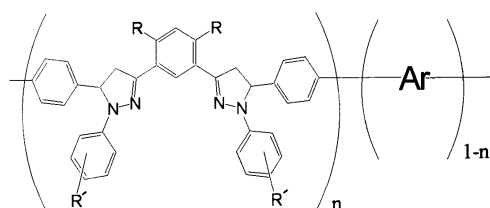
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 청색 전계발광 고분자를 발광 층에 적용함으로써 휘도 및 효율이 우수한 유기 전계발광 소자를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자:

[화학식 1]



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6 ~ 26의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4 ~ 14의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고;

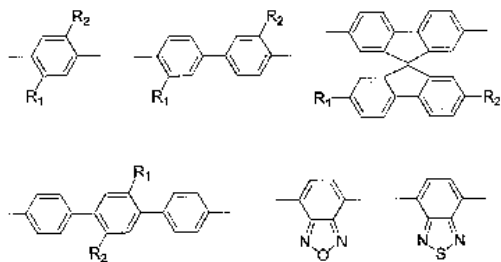
R 및 R'는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 탄소수 1 ~ 12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6 ~ 14의 방향족기로서, 상기 방향족기에는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하며;

n은 0.01~0.99의 실수이다.

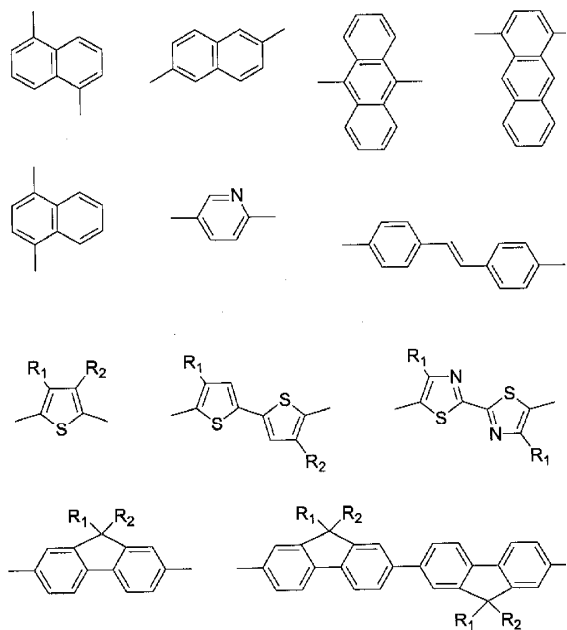
청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar 단위가 하기 화학식 2 및 3의 구조로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이다.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar 단위가 알킬플루오렌인 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자.

청구항 4.

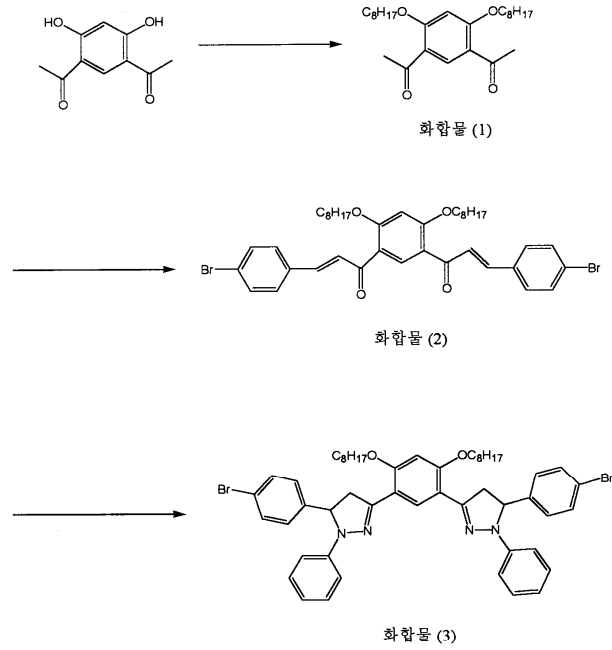
제 1항에 있어서, 상기 고분자의 질량평균 분자량(Mw)이 1만 내지 20만이고, 분자량 분포(MWD)가 1.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자.

청구항 5.

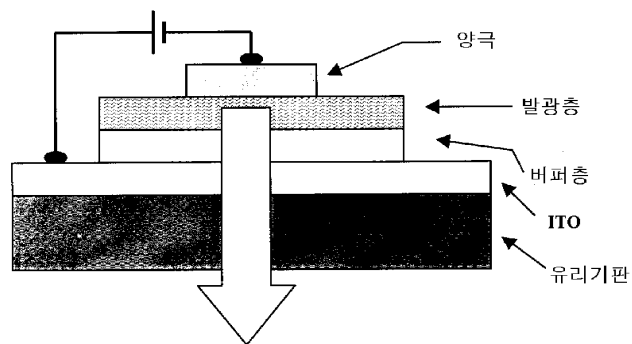
제 1항의 청색 전계발광 고분자가 발광층에 도입된 유기 전계발광 소자.

도면

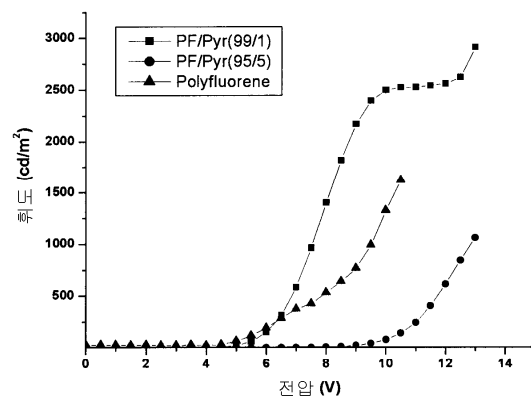
도면1



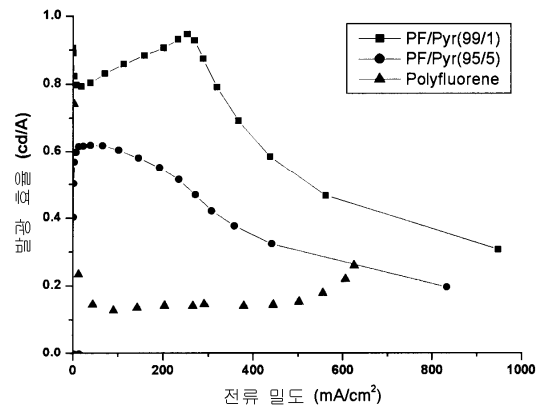
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	蓝色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	KR1020030046083A	公开(公告)日	2003-06-12
申请号	KR1020010076478	申请日	2001-12-05
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	SON JHUN MO 손준모 LEE JI HOON 이지훈 KANG IN NAM 강인남		
发明人	손준모 이지훈 강인남		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1425 C09K2211/1466 H01L51/0035 H01L51/5012 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
其他公开文献	KR100537502B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种具有改善的发光性能的高效蓝色电致发光聚合物。还提供了一种有机电致发光器件，其包括引入聚合物的发光层。组成：蓝色电致发光聚合物具有通式1，其中Ar是C6-C26芳族基团或在芳环中具有杂原子的C4-C14杂芳族基团，其中芳族基团和杂芳族基团可以被一个或多个取代。更多的C1-C12烷基，烷氧基或胺基；R¹和R²各自独立地为氢原子，C1-C12直链，支链或环状烷基或烷氧基，或C6-C14芳基，其中芳基可被一个或多个C1-C12烷基取代。，烷氧基或胺基；n是实数，范围从0.01到0.99。

