



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월15일 10-0682860 2007년02월08일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2004-0004986 2004년01월27일 2005년08월05일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0077367 2005년08월02일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 박상훈
 경기 성남시 분당구 이매동 아름마을두산아파트 423-702

노태용
경기 군포시 산본동 솔거아파트 723-1601

김상열
서울 동작구 사당동 극동아파트 111-1104

부용순
경기 수원시 영통구 영통동 황골마을 벽산아파트 337-1601

이수형
경기 수원시 영통구 영통동 955-1 황골마을 주공아파트 149- 1102

강인남
경기 수원시 영통구 망포동 동수원엘지빌리지1차 109-1006

손준모
경기도 용인시 구성면 마북리 연원마을 벽산아파트 116-302

(74) 대리인 리엔목특허법인
 이해영

심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 스피로플루오렌계 고분자 및 이를 이용한 유기 전계 발광소자

(57) 요약

본 발명은 스피로플루오렌 구조를 기본 단위로 하는 고분자의 말단에 전기적 특성을 갖는 불소가 치환된 기능성 모이어티를 도입한 스피로플루오렌계 고분자 및 상기 고분자가 유기막에 도입된 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 상기 유기 전계 발광 소자는 효율이 증가되고, 작동전압이 저하되면서 소자의 열적, 광학적 및 전기적 안정성이 우수하다.

대표도

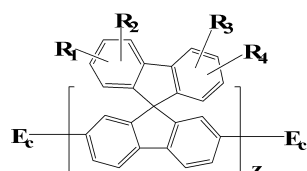
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 스피로플루오렌계 고분자:

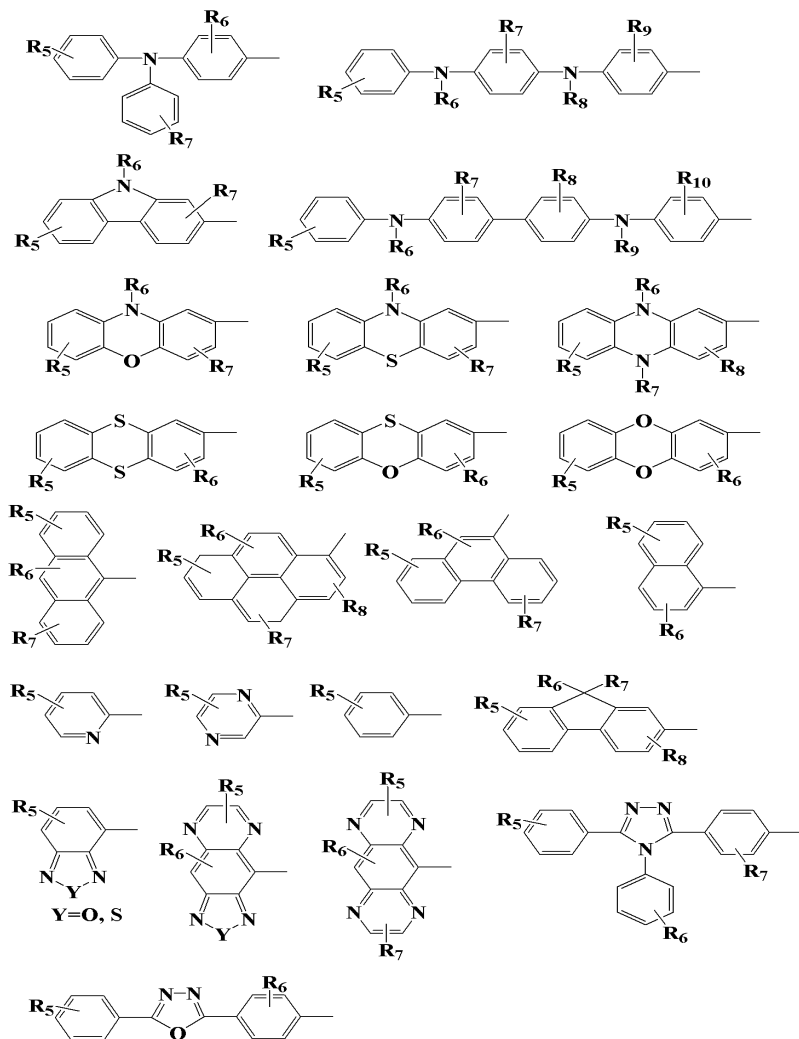
[화학식 1]



상기식중, R_1 - R_4 는 일치환된(mono-substituted) 또는 다치환된(multi-substituted) 치환기로서, 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~30의 알킬 아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~30의 아릴 아미노기, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 아미노기, 시아노기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R_1 및 R_2 , R_3 및 R_4 중에서 선택된 하나 이상이 서로 연결되어 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고,

E_1 은 하기 화학식 2로 표시되는 모이어티중 서로 동일하게 또는 다르게 선택되며,

[화학식 2]

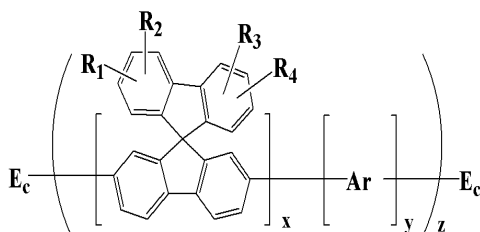


상기식중, R₅-R₁₀은 일치환된 또는 다치환된 작용기로서, 서로 독립적으로 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12의 정수임); 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12)을 갖는 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기; 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12)을 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴기; 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12)을 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로고리기; 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12)을 갖는 치환 또는 비치환된 C3-C30 시클로알킬기; 또는 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12)을 갖는 치환 또는 비치환된 C6-C30 융합된 아릴기;이고, z는 중합도로서, 10 내지 150의 실수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 아릴렌(Ar) 반복단위를 더 포함하여 하기 화학식 3으로 표시되는 고분자:

[화학식 3]



상기식중, R_1-R_4 및 Ec는 화학식 1에서 정의된 바와 같고,

Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

x는 0.01-0.99의 실수이고, y는 0.01-0.99의 실수이고, z은 중합도로서, 10 내지 150의 실수이다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 스피로플루오렌계 고분자의 수평균 분자량이 10,000 내지 200,000인 것을 특징으로 하는 스피로플루오렌계 고분자.

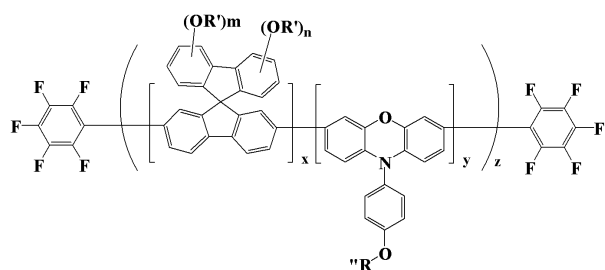
청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 스피로플루오렌계 고분자의 수평균 분자량이 10,000 내지 200,000인 것을 특징으로 하는 스피로플루오렌계 고분자.

청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 스피로플루오렌계 고분자가 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 스피로플루오렌계 고분자.

[화학식 4]

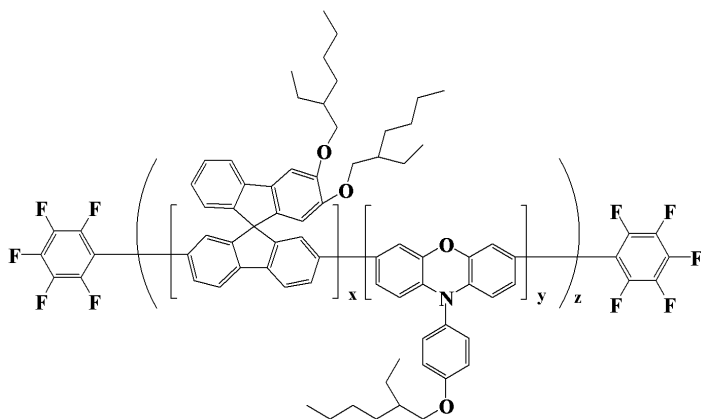


상기식중, R'및 R"은 서로 동일하거나 또는 다르게 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고, m과 n은 서로에 관계없이 0~2의 실수이고, x는 0.01-0.99이고, y는 0.01-0.99이고, z은 10 내지 150의 실수이다.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 스피로플루오렌계 고분자가 하기 화학식 5로 표시되는 것을 특징으로 하는 스피로플루오렌계 고분자.

[화학식 5]



청구항 7.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제6항중 어느 한 항의 스피로플루오렌계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 스피로플루오렌계 고분자 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 스피로플루오렌계 구조를 기본단위로 하는 고분자 말단에 전기적 특성을 갖는 불소가 치환된 기능성 모이어티를 도입함으로써 용이한 전하 이동성과 청색 발광 특성을 동시에 가지며, 열적, 광학적 및 전기적으로 안정한 스피로플루오렌계 고분자와 이를 이용한 유기막을 채용하여 효율, 구동전압 및 색순도 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 표시 소자는 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, 색순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 여전히 남아 있다.

고분자를 이용한 전계 발광 소자는, 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.

그러나, 고분자를 이용한 청색 전계 발광 소자의 경우 색순도 저하, 높은 구동전압, 저효율 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 일례로, 폴리(9,9-디알킬플루오렌)(PAF){poly(9,9-dialkylfluorene: PAF) 또는 플루오렌 함유 공중합체(참조: 미합중국 특허 제 6,169,163호)는 발광효율이 높고 색상면에서도 공중합을 통해 고효율의 특성을 얻을 수 있었지만, 광에 의한 산화와 고분자 주쇄 내의 결합 및 중합후 활성으로 남아 있는 고분자 말단에 의한 분자간 상호작용에 기인된 일렉트로머(electromer) 등에 의한 재료 자체의 수명 향상 정도가 미흡하여, 청색 발광 고분자의 짧은 수명이 전체 고분자 전계 발광 표시 소자의 개발 속도를 저해해 왔다.

최근 플루오렌 함유 중합체에 정공수송특성이 있는 트리아릴아민 유도체를 엔드 캡핑(end capping)하는 방법이 보고되었다(T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H.G.Nothofer, *Adv. Mater.* 13(8), 565(2001)). 그런데 이 방법에 따르면 고분자 말단에서 정공 트래핑(trap ping)이 효과적으로 일어남으로써 소자의 효율이 개선되기는 하지만, 소자의 수명에 관계된 안정성이 충분치 않다. 또한, 플루오렌과 안트라센을 함유하는 공중합체에 2-브로모플루오렌과 2-브로모-9-플루오렌을 엔드 캡핑하여 고분자 말단의 분자상호작용에 의한 엑시머를 억제하여 색순도를 개선하고자 하는 방법이 제안되었다 [J. I. Lee, G. Klaerner, and R. D. Miller, *Chem. Mater.* 11, 1083 (1999)]. 그러나 이 방법에 의하면, 인가전압하에서 C-9 위치의 열적인 불안정성에 의해 색순도가 변화하는 단점을 피할 수가 없었다. 또한 플루오렌 함유 공중합체에 소자 성능의 향상보다는 전기적인 특징이 없고 단순히 사슬 연장(chain extension) 또는 가교가 가능한 기능성기를 고분자 말단에 치환하는 방법도 알려져 있다(미국 특허 제 5,708,130호).

엔드 캡퍼(End capper)를 도입한 경우는 대부분 플루오렌을 함유하는 고분자에 국한되어 있고, 지금까지 알려진 엔드 캡퍼에 의한 효과를 통해 개선된 수명 특성이 아직도 충분치 않아서 개선의 여지가 많다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기와 같은 종래기술의 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 고분자 말단에 전기적 특성을 갖는 불소가 치환된 기능성 모이어티를 도입하여 용이한 전하 이동성과 청색 발광 특성을 가지면서 열적, 광학적 및 전기적으로 안정한 스피로플루오렌계 고분자를 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 스피로플루오렌계 고분자가 도입된 유기막을 채용하여 효율, 작동전압 및 색순도 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

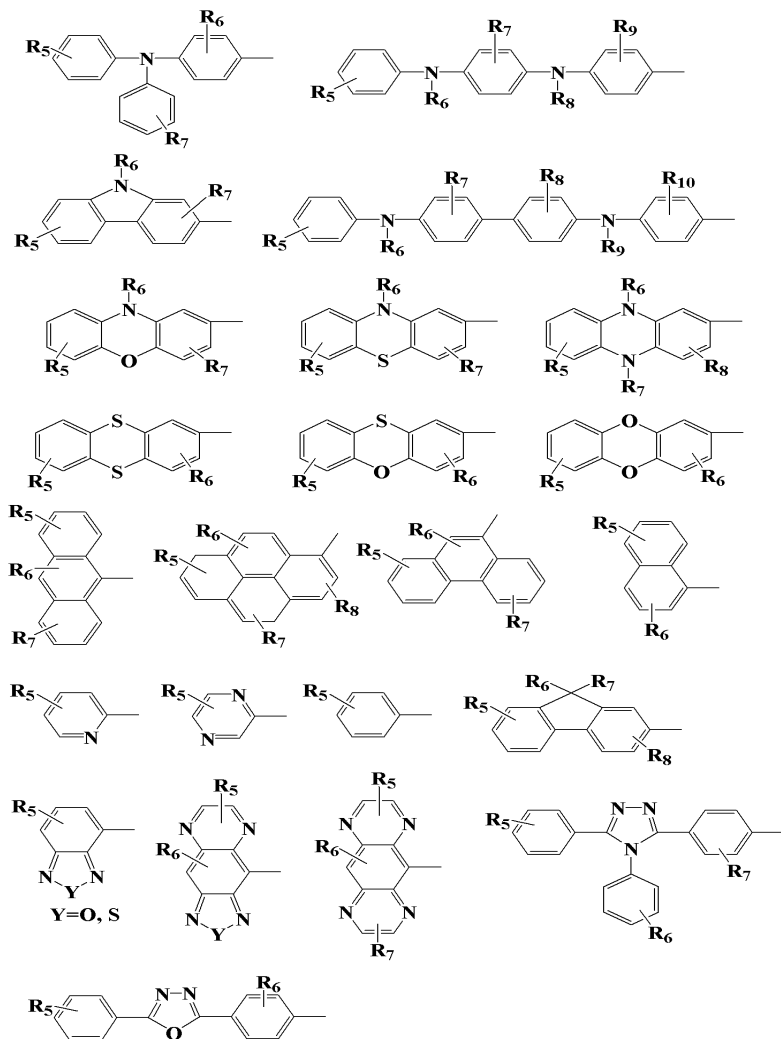
상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 스피로플루오렌계 고분자를 제공한다.

[화학식 1]



상기식중, R₁-R₄는 일치환된(mono-substituted) 또는 다치환된(multi-substituted) 치환기로서, 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~30의 알킬 아미노기, 치환 또는 비치환된 1~30의 탄소수 아릴 아미노기, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 아미노기, 시아노기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₁ 및 R₂, R₃ 및 R₄중에서 선택된 하나 이상이 서로 연결되어 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고, E_c는 하기 화학식 2로 표시되는 모이어티중 서로 동일하게 또는 다르게 선택되며,

[화학식 2]



상기식중, R₅-R₁₀은 일치환된 또는 다치환된 작용기로서, 서로 독립적으로 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12의 정수임); 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12)을 갖는 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기; 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12)을 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴기; 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12)을 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로고리기; 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12)을 갖는 치환 또는 비치환된 C3-C30 시클로알킬기; 또는 1개 이상의 F 또는 -(CF₂)_nCF₃ (n=1~12)을 갖는 치환 또는 비치환된 C6-C30 융합된 아릴기;이고, z는 중합도로서, 10 내지 150의 실수이다.

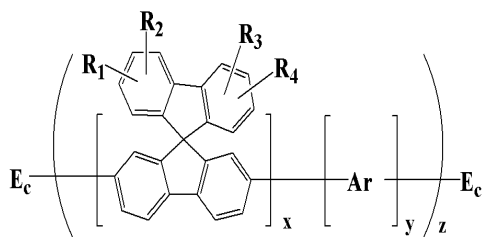
본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 스피로플루오렌계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 스피로플루오렌계 고분자는 분자의 거동이 고분자 주쇄에 비해 상대적으로 자유로운 고분자 말단을 전기적 특성을 갖는 기능성 모이어티 Ec로 치환함으로써 분자간 상호작용에 의한 응집(aggregate), 엑시머(excimer) 및 엑시플렉스(exciplex)의 생성을 억제하면서 용이한 전하 이동성과 청색 발광 특성을 나타낸다.

상기 화학식 1로 표시되는 스피로플루오렌계 고분자는 아릴렌(Ar) 반복단위를 더 포함하여 하기 화학식 3으로 표시된다.

[화학식 3]



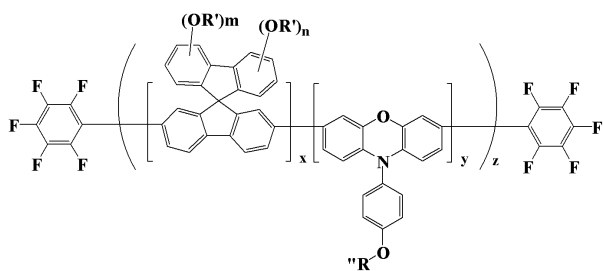
상기식중, R₁-R₄ 및 Ec는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고,

Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되고, x는 0.01-0.99의 실수이고, y는 0.01-0.99의 실수이고, z은 중합도로서, 10 내지 150의 실수이다.

상기 화학식 1 및 3에서 z은 전체적인 폴리머에서 스피로플루오렌 반복단위의 중합도를 나타내며, x는 스피로플루오렌 반복단위의 혼합비를 나타내는 것이고, y은 아릴렌 반복단위가 전체적인 고분자에서 차지하는 혼합비를 나타내는 것으로 정의된다.

상기 화학식 1로 표시되는 스피로플루오렌계 고분자는 특히 하기 화학식 4로 표시되는 고분자인 것이 바람직하다.

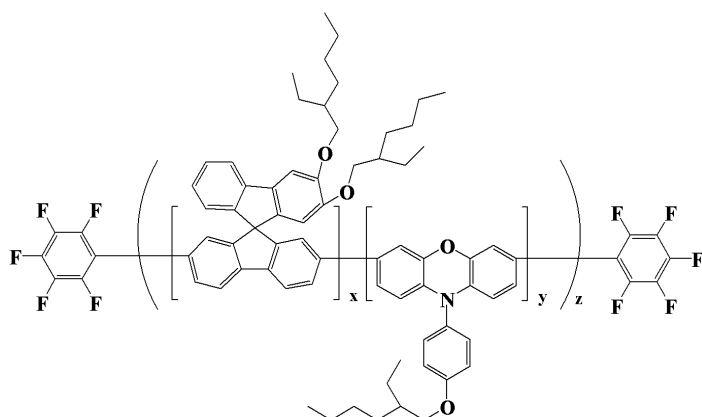
[화학식 4]



상기식중, R' 및 R"은 서로 동일하거나 또는 다르게 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고, m과 n은 서로에 관계없이 0~2의 실수이고, x는 0.01-0.99이고, y는 0.01-0.99이고, z은 10 내지 150의 실수이다.

상기 화학식 4의 고분자의 예로서, 하기 화학식 5의 고분자(m은 0이고, n은 2인 경우)를 들 수 있다.

[화학식 5]



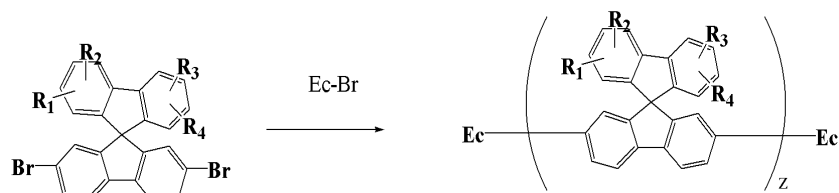
상기식중, x는 0.01-0.99이고, y는 0.01-0.99이고, z은 10 내지 150의 실수이다.

본 발명에 따른 스피로플루오렌계 고분자의 수평균분자량(M_n)은 10,000~200,000인 것이 바람직하다. 본 발명의 고분자의 수평균 분자량이 10,000 미만인 경우에는 전계 발광 소자 제작시 고분자의 분자량이 박막형성 특성 및 소자의 수명에 중요한 요인으로 작용하는데, 소자 제작 및 구동시에 결정화 등의 원인이 되며, 수 평균 분자량이 20만을 초과하는 경우에는 통상 분자량이 지나치게 클 경우 용해성 및 가공성이 어려워지기 때문이다.

본 발명의 스피로플루오렌계 고분자의 분자량 분포(MWD)는 가능한 좁을 수록 여러 전계발광 특성(특히, 소자의 수명)에 유리한 것으로 알려져 있으며, 본 발명에서는 1.5 내지 5의 범위로 제한한다.

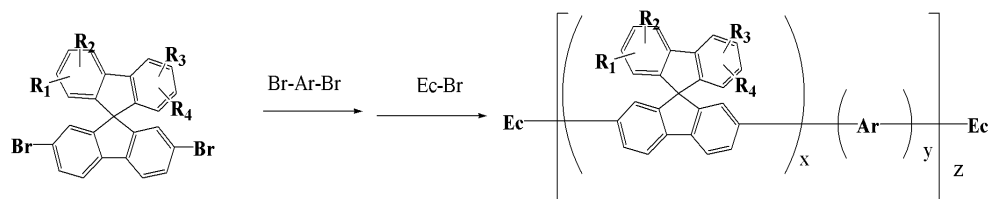
하기 반응식 1 및 2를 참조하여, 본 발명에 따른 스피로플루오렌계 고분자의 합성방법을 살펴보기로 한다.

[반응식 1]



화학식 1

[반응식 2]



화학식 3

상기식중, R_1-R_4 , Ec , x , y 및 z 은 상술한 바와 같다.

상기 반응식 1을 참조하여, 화학식 1의 스피로플루오렌계 고분자는 말단에 불소를 갖는 스피로플루오렌 화합물과 $Ec-Br$ 을 반응하여 얻을 수 있다. 이 때 상기 불소 대신 염소, 요오드가 치환된 스피로플루오렌계 화합물 및 $Ec-Cl$, $Ec-I$ 를 각각 사용하는 것도 가능하다.

상기 반응식 2를 참조해 볼 때, 화학식 3의 고분자는 아릴렌 반복단위를 도입할 수 있는 $Br-Ar-Br$ 을 더 사용한 것을 제외하고는, 반응식 1과 동일한 합성조건에 따라 실시할 수 있다. 그리고 $Br-Ar-Br$ 대신 $Cl-Ar-Cl$, $I-Ar-I$ 를 사용하는 것도 가능하다.

본 발명의 화학식에서 치환기 정의시 사용된 "치환된"의 의미는 임의의 치환기로 치환된 것을 의미하며, 상기 치환기의 예로서, 탄소수 1-12의 알킬기, 탄소수 1-12의 알콕시기, 불소, 염소와 같은 할로겐 원자, C1-C30 저급 알킬아미노기, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기($-NH_2$, $-NH(R)$, $-N(R')(R'')$, R' 과 R'' 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기임), 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아릴알킬기, 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기를 들 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 화학식 1의 스피로플루오렌계 고분자를 이용하여 발광층과 같은 유기막을 형성하여 제작된다. 이러한 유기 전계 발광 소자는 통상적으로 알려진 도 1에 제조된 바와 같은 캐소드(12)/발광층(11)/애노드

(10) 적층 구조를 가질 수 있다. 또는 이밖에, 캐소드/버퍼층/발광층/애노드, 캐소드/정공수송층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/발광층/전자수송층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/발광층/정공차단층/애노드 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 정공수송층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리트리페닐아민 (polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

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

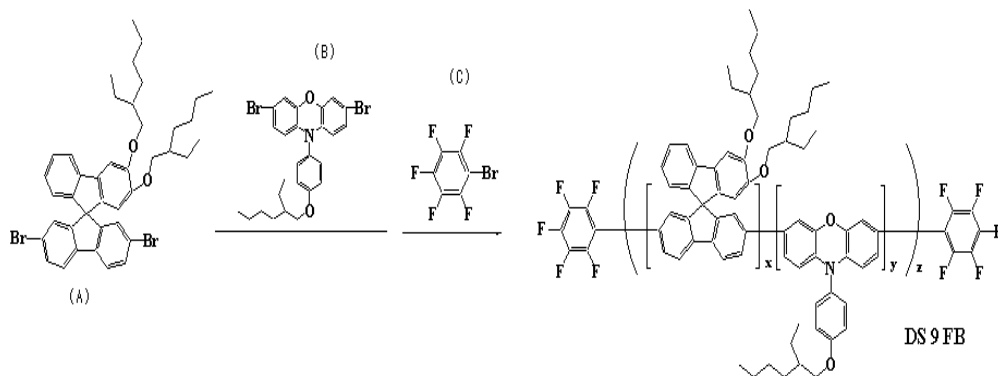
상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF, BaF₂, MgF₂ 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

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

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

합성예 1. 화학식 5로 표시되는 고분자 (DS 9 FB)의 제조

[반응식 3]



슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈{Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 이하 "Ni(COD)"라 함} 880mg(3.2mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500mg (3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란(DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔(COD) 346mg(3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 이를 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 여기에 2,7-디브로모 2',3'-디(2-에틸)헥실옥시 스피로플루오렌 {2-Dibromo 2',3'-di(2-ethyl)hexyloxyspirofluorene} (A) 1.05g(1.44mmol) 및 브로마된 페녹사진(Phenoxazine) 화합물 (B) 87mg(0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모펜타플루오로벤젠 (C) 27.6mg(0.112mmol)를 첨가하고 80℃에서 하루 정도 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올 =1:1:2 부피비 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 이렇게 형성된 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 화학식 5의 고분자 450 mg(DS 9 FB)을 수득하였다. 상기 고분자를 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)로 분석한 결과, 수평균 분자량(Mn)은 167,000 이고, 분자량분포(MWD)는 1.88이었다. 화학식 5에서 x, y는 각각 0.9 및 0.1이었다.

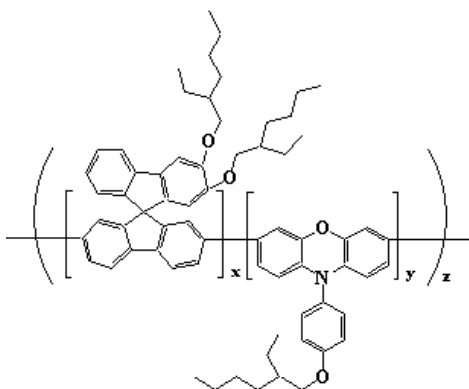
비교합성에 1. 청색 발광 고분자의 제조

1) 하기 화학식 6으로 표시되는 고분자 (DS 9 no)의 제조

슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈{Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 이하 "Ni(COD)"라 함} 880mg(3.2mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란(DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔(COD) 346mg(3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 2,7-디브로모 2',3'-디(2-에틸)헥실옥시 스피로플루오렌 {2-Dibromo 2',3'-di(2-ethyl)hexyloxy spirofluorene} (A) 1.05g(1.44mmol) 및 브롬화된 페녹사진(Phenoxazine) 화합물 (B) 87mg(0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다.

다음으로 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 화학식 6으로 표시되는 고분자 450 mg(no end capping DS 9)을 수득하였다.

[화학식 6]



상기식중, x, y는 각각 0.9 및 0.1 이었다.

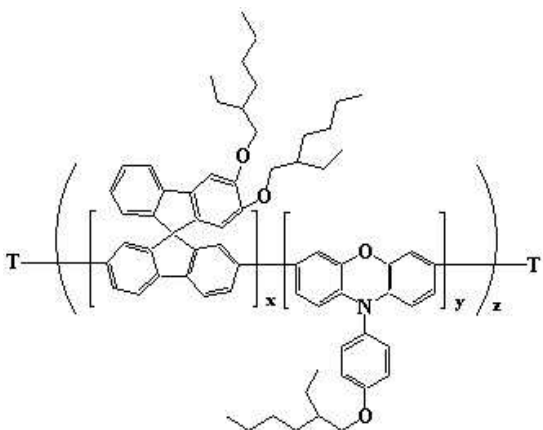
상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 수평균분자량(Mn)은 126,000 이고, 분자량분포(MWD)는 1.93 이었다.

2) 불소를 갖지 않는 엔드 캡퍼를 사용한 고분자의 제조

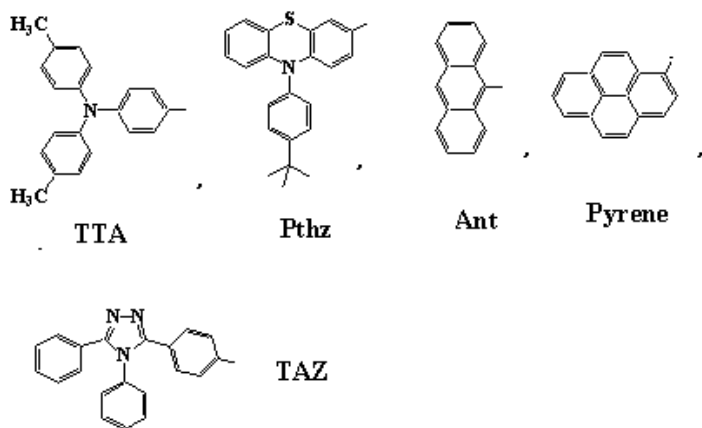
슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈{Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O); 이하 "Ni(COD)"라 함} 880mg(3.2mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란(DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔(COD) 346mg(3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 2,7-디브로모 2',3'-디(2-에틸)헥실옥시 스피로플루오렌 {2-Dibromo 2',3'-di(2-ethyl)hexyloxy spirofluorene} (A) 1.05g(1.44mmol) 및 브롬화된 페녹사진(Phenoxazine) 화합물 (B) 87mg(0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 경과후, 엔드 캡퍼로서 브로모안트라센(bromoanthracene: Ant) 27.6mg(0.112mmol), 브로모트리틸아민(bromotriarylamine: TTA) 27.6mg(0.112mmol), 브로모피렌(bromopyrene: Pyrene) 27.6mg(0.112mmol), 브로모TAZ(bromoTAZ: TAZ) 27.6mg(0.112mmol) 및 브로모페노티아진(bromophenothiazine: Pthz) 27.6mg(0.112mmol)를 각각 첨가하고 80℃에서 하루 정도 교반시켰다.

교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 부피비의 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 이렇게 형성된 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 하기 화학식 7로 표시되는 DS 9 Ant, DS 9 TTA, DS 9 Pyrene, DS 9 TAZ, 및 DS 9 Pthz를 각각 수득하였다.

[화학식 7]



상기식중, T는 각각 하기 구조식으로 표시되며,



x, y는 각각 0.9 및 0.1이었다.

상기 고분자를 각각 GPC로 분석한 결과, 수평균분자량(Mn)은 110,000~190,000인 범위의 고분자를 얻었다.

실시예 1. 유기 전계 발광 소자의 제작

상기 합성에 1에 따라 제조된 화학식 5의 고분자를 이용하여 다음과 같이 전계 발광(EL) 소자를 제작하였다.

먼저 ITO(indium-tin oxide)를 유리기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 에천트(etchant)를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝(patterning)하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 전도성 버퍼층으로 Bayer社의 Batron P 4083을 약 500~1100Å의 두께로 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하였다. 다음으로, 톨루엔 99.9 중량부에 화학식 5의 고분자 0.1 중량부를 용해시켜 제조된 발광층 형성용 용액을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅(spin coating)하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 이 때, 상기 고분자 용액은 스핀 코팅에 적용하기 이전에 0.2 mm 필터로 여과되었으며, 고분자 박막 두께는 상기 고분자 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 약 50-100 nm의 범위에 들도록 조절되었다. 이어서, 상기 전계발광 고분자 박막 위에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 Ca과 Al을 순차적으로 증착하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 EL 소자는 ITO/PEDOT/발광고분자/BaF₂/Ca/Al의 구조를 가지는 단층형 소자로서, 개략적인 구조는 도 1에 도시된 바와 같으며, 발광면적은 4 mm²이었다.

비교실시예 1. 유기 전계 발광 소자의 제작

상기 발광층 형성시 화학식 5의 고분자 대신 화학식 7의 DS 9 Ant, DS 9 TTA, DS 9 Pyrene, DS 9 TAZ, 및 DS 9 Pthz 을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

상기 실시예 1 및 비교실시예 1에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 EL(electroluminescence) 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 요약하여 나타내었다.

[표 1]

	고분자	EL 특성				
		EL (λ_{max})	효율(cd/A) @ 100nit	최대효율 (cd/A)	구동전압 (V)	반감수명 (시간) (@800nit)
실시예 1	DS 9 FB	470	6.87	6.99	2.7	160
비교 실시예 1	DS 9 no	470	5.7	6.30	3.0	135
	DS 9 TTA	470	4.49	5.04	3.2	92
	DS 9 Pthz	470	6.21	6.58	2.9	142
	DS 9 Ant	470	<u>6.7</u>	<u>6.85</u>	2.8	138
	DS 9 Pyrene	470	5.62	6.01	3.0	132
	DS 9 TAZ	470	6.62	6.92	2.7	121

상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 실시예 1의 유기 전계 발광 소자는 비교실시예 1의 경우와 비교하여 수명 특성이 개선되면서 발광효율, 최대효율 및 구동전압 특성이 우수하게 나타났다.

또한, 실시예 1 및 비교실시예 1의 고분자가 도입된 소자의 시간-휘도관계를 도 2에 그래프로 도시하였다. 평가시 구동전압으로는 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였고, 각 소자는 모두 전형적인 정류 다이오드(rectifying diode) 특성을 시현하였다. 특히, 실시예 1의 고분자가 도입된 소자는 수차례 반복 구동 후에도 초기의 전압-전류 밀도 특성을 그대로 유지하는 뛰어난 안정성을 보였으며, 800nit에서의 수명안정성도 비교실시예 1에서 제조된 소자보다 장시간의 열적 안정성을 보였다.

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 스피로플루오렌계 고분자는 고분자 말단에 전기적 특성을 갖는 불소가 치환된 기능성 모이어티를 도입함으로써 분자간 상호작용에 의한 엑시머 및 엑시플렉스의 생성을 억제하고 용이한 전하 이동성과 청색발광 특성을 동시에 갖는다. 이를 이용한 유기막을 채용한 유기 전계 발광 소자는 효율의 증가, 작동전압의 저하, 색순도의 개선 및 열적, 광학적 및 전기적으로 안정한 특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 도시한 단면도이고,

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 시간 경과에 따른 휘도 변화를 나타낸 그래프이다.

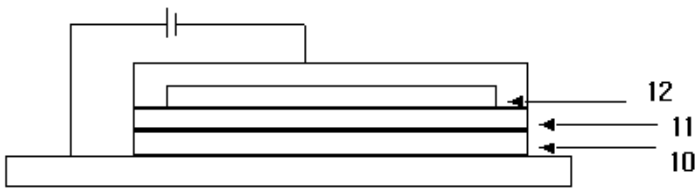
<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

10... 애노드 11.. 발광층

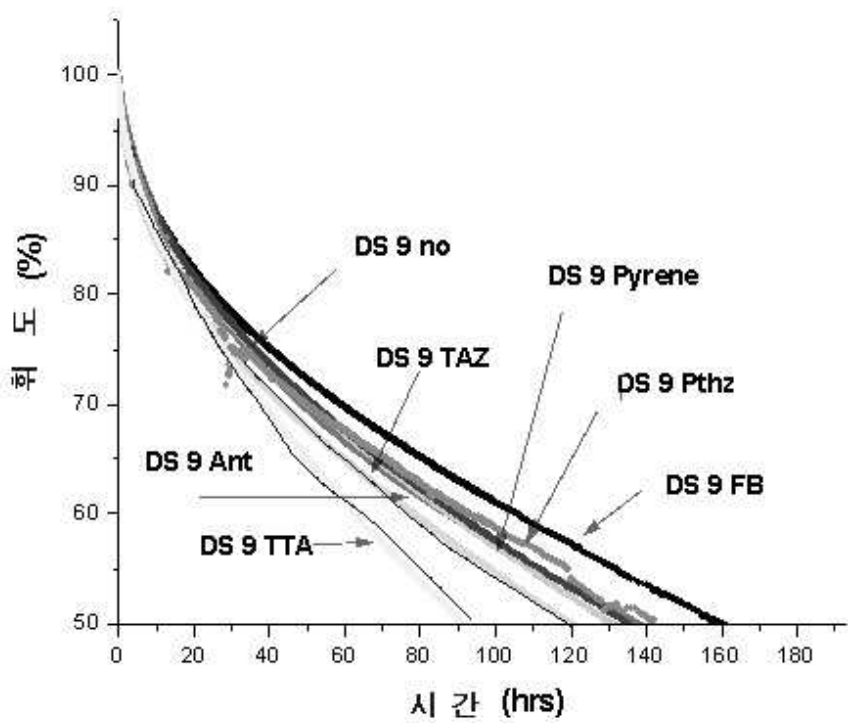
12... 캐소드

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	螺芴聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100682860B1	公开(公告)日	2007-02-15
申请号	KR1020040004986	申请日	2004-01-27
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	PARK SANG HOON 박상훈 NOH TAE YONG 노태용 KIM SANG YEOL 김상열 PU LYONG SUN 부용순 LEE SOO HYOUNG 이수형 KANG IN NAM 강인남 SON JHUN MO 손준모		
发明人	박상훈 노태용 김상열 부용순 이수형 강인남 손준모		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 B32B19/00 C07C13/72 C08G61/00 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K11/06 H01L51/0043 H05B33/14 H01L51/0039 C09K2211/1433 C09K2211/1416 Y10S428/917		
代理人(译)	李，杨HAE		
其他公开文献	KR1020050077367A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种螺芴聚合物，其中在聚合物末端具有电特性的氟将螺芴结构拯救到基础单元中的氟引入取代的官能部分和其中引入膜状聚合物的有机电致发光器件。有机层。关于有机电致发光器件，效率提高。虽然工作电压降低，但是设备很害羞，光电可靠性非常好。

