



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월12일
(11) 등록번호 10-0974008
(24) 등록일자 2010년07월29일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0033566

(22) 출원일자 2009년04월17일

심사청구일자 2009년04월17일

(56) 선행기술조사문헌

JP2003231692 A

JP2008127387 A*

JP2007308499 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

(주)위델소재

서울 성북구 안암동5가 고려대학교자연계캠퍼스
산학관 611-5

(72) 발명자

신선호

서울특별시 강동구 고덕동 632

(74) 대리인

특허법인무한

전체 청구항 수 : 총 2 항

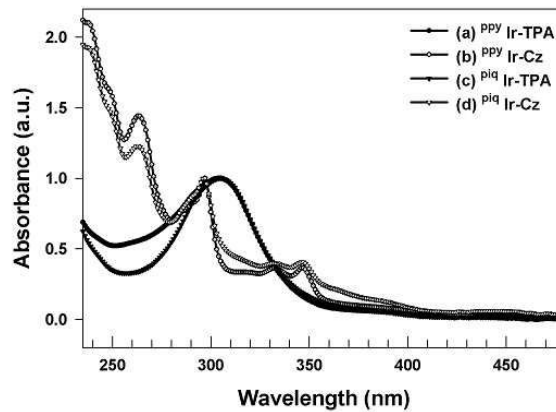
심사관 : 오현식

(54) 인광 발광성 중합체 및 그를 포함하는 유기 전계발광 소자

(57) 요약

인광 발광성 중합체 및 그를 포함하는 유기 전계발광 소자가 개시된다. 인광 발광성 중합체는 비공액 고분자를 함유하는 주쇄에 페닐피리딘 또는 페닐이소퀴놀린 구조를 갖는 이리듐 착체 함유기가 결합되어 있다.

대표도 - 도1

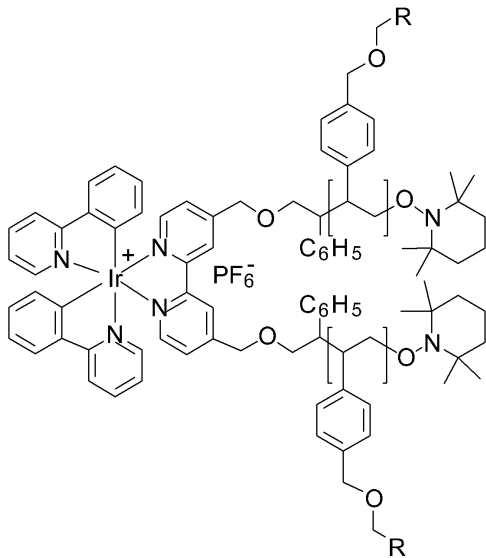


특허청구의 범위

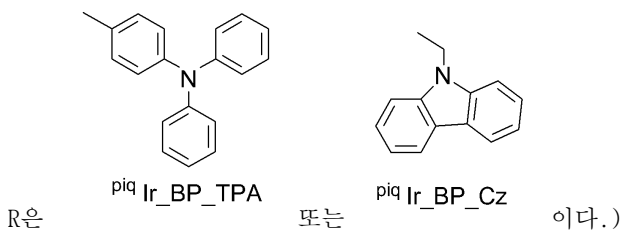
청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 인광 발광성 중합체.

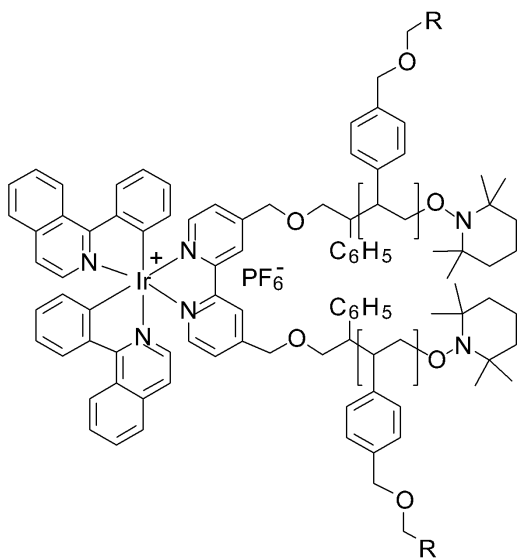
[화학식 1]



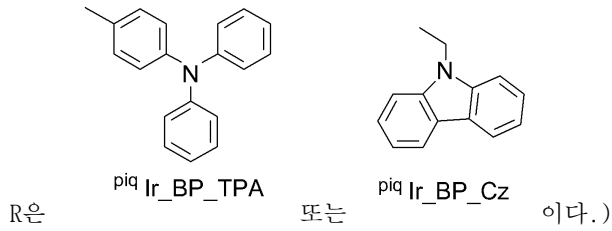
(상기 식에서,



[화학식 2]



(상기 식에서,



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 기재된 인광 발광성 중합체를 포함하는 발광층을 갖는 유기 전계발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디스플레이 분야에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 인광 발광성 중합체 및 그를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 유기 전계발광 소자(Organic Light Emitting Device: OLED) 제조를 위한 인광 물질의 관심이 높아지고 있다. 이는 인광 물질의 최대 내부 양자 효율이 100%에 가깝기 때문이다.

[0003] 그러나, 유기 전계발광 소자에 적용될 수 있는 고효율 인광 물질들은 매우 제한적이다. 즉, Eu, Tb, Ru, Rh, Os 등의 전이금속을 이용한 인광 물질들의 개발이 진행되고 있으나, 이들은 휘도가 낮고 물질의 안정성(상분리)이 떨어져 실제 소자에 적용하기에는 한계가 있다.

[0004] 이 때문에, 신규 발광 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서, 공액 고분자인 폴리플루오렌의 알킬기 체인에 높은 발광 효율을 갖는 이리듐을 도판트로서 결합하는 연구가 진행되고 있다.

[0005] 그러나, 이러한 인광 도판트를 포함하는 공액 고분자는 그 양자 효율이 저분자 정공 물질과 인광 도판트를 사용하는 것보다 다소 떨어진다. 이는 공액 고분자가 인광 염료보다 낮은 삼중항 에너지 상태를 가지므로, 방출된 삼중항 에너지가 정공 공액 고분자로 돌아가기 때문이다. 또한, 인광 도판트로부터 정공 공액 고분자로의 열에너지의 전이는 OLED의 인광 발광 효율을 감소시킨다.

[0006] 따라서, 높은 외부 양자 효율을 이루기 위해서는 낮은 삼중항 에너지 상태와 인광 소멸 현상을 갖지 않는 새로운 정공 고분자의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명의 일 측면은 우수한 발광 특성을 갖는 인광 발광성 중합체 및 그를 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공한다.

[0008] 본 발명의 일 측면은 습식법으로 성막할 수 있는 인광 발광성 중합체 및 그를 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공한다.

[0009] 본 발명의 일 측면은 내구성이 향상되고, 긴 수명 시간을 갖는 유기 전계발광 소자를 제공한다.

과제 해결수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따른 인광 발광성 중합체는 비공액 고분자를 함유하는 주쇄에 페닐피리딘 또는 페닐이소퀴놀린 구조를 갖는 이리듐 착체 함유기가 결합되어 있다.

[0011] 한편, 본 발명의 일 측면에 따른 유기 전계발광 소자는 상기 인광 발광성 중합체를 포함하는 발광층을 갖는다.

효과

[0012] 본 발명의 일 측면에 따른 인광 발광성 중합체는 우수한 발광 특성을 보이면서도 매우 높은 외부 양자 효율을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 인광 발광성 중합체는 일반적으로 이용되는 유기 용매에 대한 용해도가 매우 우수하여 습식법으로 결함 없는 박막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 인광 발광성 중합체는 열적으로 안정하면서도 장시간 발광이 가능하므로, 그를 포함하는 유기 전계발광 소자의 열적 내구성이 향상될 수 있을 뿐만 아니라 수명이 연장될 수 있다.

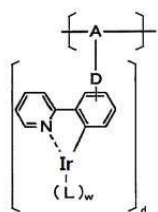
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 인광 발광성 중합체 및 그를 포함하는 유기 전계발광 소자에 대하여 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명의 일 측면에 따른 인광 발광성 중합체는 비공액 고분자를 함유하는 주쇄에 페닐피리딘(phenylpyridine: ppy) 또는 페닐이소퀴놀린(phenylisoquinoline: piq) 구조를 갖는 이리듐 착체 함유기가 결합되어 있다.

[0015] 상기 인광 발광성 중합체는, 하기 화학식 1a 내지 화학식 1d 중 어느 하나로 표시되는 금속 착체 함유 구조 단위를 함유할 수 있다.

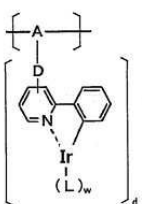
화학식 1a



[0016]

[0017] 화학식 1a에서, A는 비공액 고분자를 나타내고, D는 단결합 또는 산소원자, 페닐렌기, 알킬렌기 또는 알콕실렌기를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이고, d는 1 또는 2이다.

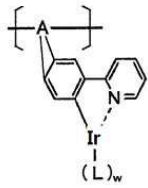
화학식 1b



[0018]

[0019] 화학식 1b에서, A는 비공액 고분자를 나타내고, D는 단결합 또는 산소원자, 페닐렌기, 알킬렌기 또는 알콕실렌기를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이고, d는 1 또는 2이다.

화학식 1c

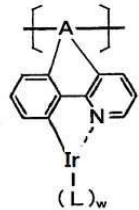


[0020]

[0021]

화학식 1c에서, A는 비공액 고분자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이다.

화학식 1d



[0022]

[0023]

화학식 1d에서, A는 비공액 고분자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이다.

[0024]

상기 인광 발광성 중합체는 금속 착체 함유 구조 단위의 함유 비율이 0.1 내지 10 몰%인 것이 바람직하다.

[0025]

상기 인광 발광성 중합체는 분자 중에 카바졸(carbazole: Cz) 골격, 트리페닐아민(triphenylamine: TPA) 골격 중 1종 이상의 골격을 갖는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0026]

상기 인광 발광성 중합체에서 금속 착체 함유 구조 단위에서의 상기 A가 카바졸 골격 및 트리페닐아민 골격 중 1종 이상의 골격을 갖는 비공액 고분자인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027]

상기 인광 발광성 중합체의 제조 방법은 금속 착체 함유 화합물과 비공액 고분자를 반응시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028]

본 발명의 일 측면에 따른 유기 전계발광 소자는 상기한 인광 발광성 중합체에 의해 형성된 발광층을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 상기 유기 전계발광 소자는 양극/발광층/음극, 양극/정공 주입층/(정공 수송층)/발광층/음극, 양극/발광층/전자 주입층/(전자 수송층)/음극, 양극/정공 주입층/(정공 수송층)/발광층/전자 주입층/(전자 수송층)/음극 등의 구조 중에서 어느 하나의 구조를 가질 수 있다. 또한, 상기 유기 전계발광 소자는 탠덤형 또는 트리플렉스형일 수 있으며, 이 경우 상기 구조가 동일하게 적층되거나, 또는 이종의 구조가 적층될 수 있다.

[0029]

본 발명의 일 측면에 따른 인광 발광성 중합체를 얻기 위한 단량체로서 사용되는 금속 착체 함유 화합물은, 비공액 고분자에 페닐피리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기 및 페닐이소퀴놀린 구조를 갖는 금속 착체 함유기 중에서 적어도 1종의 금속 착체 함유기가 결합되어 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030]

상기 금속 착체 함유 화합물로서, 주쇄에 정공 전달 물질로 비피리딘(bipyridyl: BP)과 트리페닐아민 또는 카바졸 구조를 갖는 이리듐 착체물은 니트록시드에 의한 리빙 라디칼 중합(Nitroxide Mediated Radical Polymerization: NMRP)을 통해 인광 고분자와 결합될 수 있다.

[0031]

본 발명의 일 측면에 따른 사이클로메탈레이트 이리듐(III)은 인광 도판트로써 높은 외부 양자 효율을 가질 수 있다.

[0032]

이하, 하기 실시예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0033]

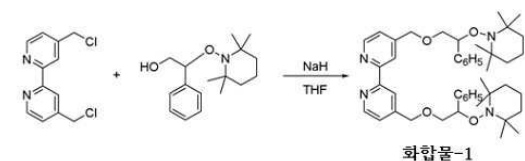
실시예 1: 개시제(화합물-1) 합성

[0034]

반응 개시제(화합물-1)는, 하기 반응식 1과 같이, 2-하이드록시에틸 페닐 TEMPO (2-hydroxyethyl phenyl Tetramethylpiperidinoxy)와 4,4'-비스-클로로메틸-(2,2')비피리딘(4,4'-bis-chloromethyl-(2,2')bipyridinyl)을 이용하여 합성하였다. 새로운 니트록시드 물질의 확인은 질량분석과 ¹H-NMR를 통해서 진

행하였다.

반응식 1

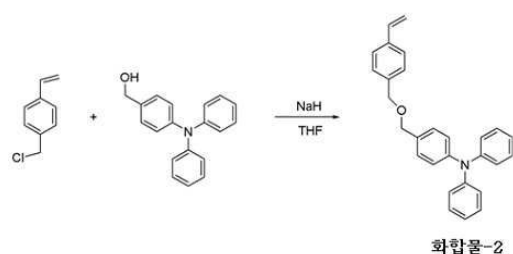


실시예 2: 단량체 합성

실시예 2-1: 화합물-2 합성

화합물-2인 다이페닐-[4-(4-비닐-벤질록시메틸)-페닐]-아민(Diphenyl-[4-(4-vinyl-benzyloxymethyl)-phenyl]-amine)을 하기 반응식 2를 통해 합성하였다.

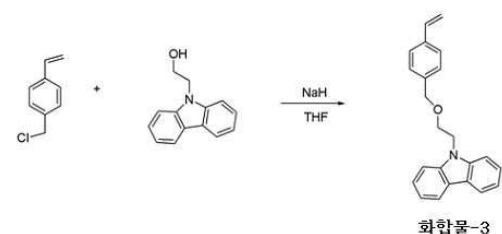
반응식 2



실시예 2-2: 화합물-3 합성

화합물-3인 스타일렌이 연결된 카바졸 단량체를 하기 반응식 3을 통해 80% 이상의 수율로 합성하였다.

반응식 3

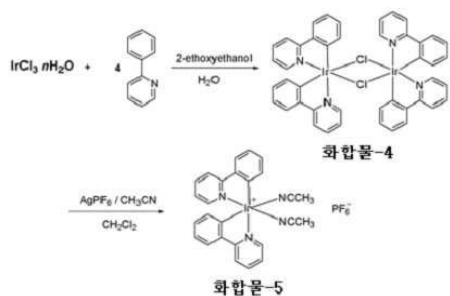


실시예 3: 이리듐 착체물 합성

실시예 3-1: 화합물-5 합성

하기 반응식 4와 같이, 페닐피리딘(ppy) 리간드 및 이리듐 클로라이드 하이드레이트(iridium chloride hydrate)를 에톡시에탄올과 물에서 일반적인 합성 반응을 통해 반응시켜 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (화합물-4)를 합성한 다음, 상기 합성된 화합물-4를 헥사플루오로포스페이트 짝 음이온을 가지는 아세토니트릴에서 시아나이드 그룹의 치환을 통해 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NC}-\text{CH}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$ (화합물-5)를 합성하였다.

반응식 4



[0046]

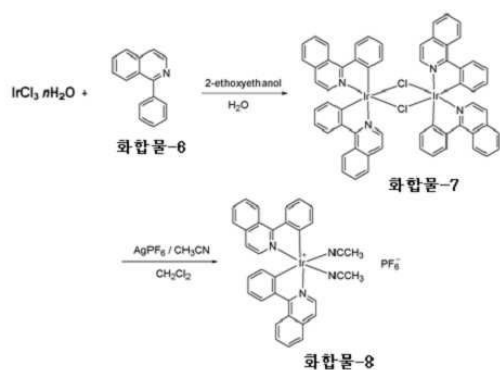
[0047]

실시예 3-2: 화합물-8 합성

[0048]

하기 반응식 5와 같이, 화합물-6(페닐이소퀴놀린: pig) 리간드 및 이리듐 클로라이드 하이드레이트(iridium chloride hydrate)를 에톡시에탄올과 물에서 일반적인 합성 반응을 통해 반응시켜 $[\text{Ir}(\text{pig})_2\text{Cl}]_2$ (화합물-7)을 합성한 다음, 상기 합성된 화합물-7을 헥사플루오로포스페이트 짝 음이온을 가지는 아세토니트릴에서 시아나이드 그룹의 치환을 통해 $[\text{Ir}(\text{pig})_2(\text{NC-CH}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$ (화합물-8)를 합성하였다.

반응식 5



[0049]

[0050]

실시예 4: 이리듐 착체 화합물 합성

[0051]

실시예 4-1: ppy Ir-BP 의 합성

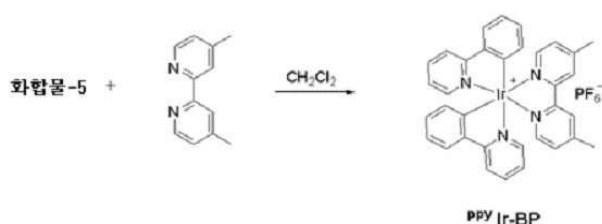
[0052]

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCCH}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$ (화합물-5) (160 mg, 0.22mmol)과 4,4'-디메틸 비피리딘 (36.8 mg, 0.20 mmol)을 디클로로메탄(10 mL)에 용액화한 후, 질소하에서 2시간 동안 교반하였다. 이후, 결과물을 디클로로메탄(2 mL)에 다시 용액화하여 펜탄(100 mL)에 적가하였다. 이후, 발생한 침전물을 여과한 후, 펜탄을 이용하여 세척하였다. 이후, 발생한 고체를 상온에서 진공하에 건조하여 표제 화합물을 얻었다(하기 반응식 6 참조).

[0053]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.60 (m, 2 H), 7.91 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.74 (m, 4H), 7.67 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 7.03 (t, $J = 6.9$ Hz, 4 H), 6.90 (t, $J = 6.3$ Hz, 2 H), 6.30 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.61 (br s, 6H)

반응식 6



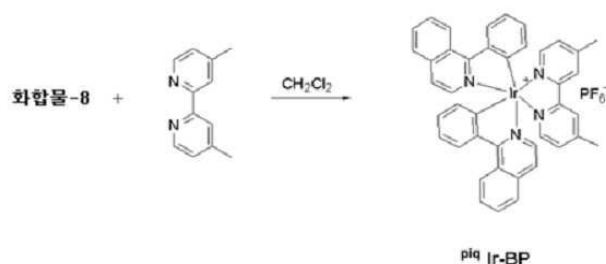
[0054]

[0055] **실시예 4-2: ^{piq}Ir-BP의 합성**

[0056] $[\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{NCCH}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$ (화합물-8) (180 mg, 0.22 mmol)와 4,4'-디메틸 비피리딘 (36.8 mg, 0.20 mmol)을 디클로로메탄(10 mL)에 용액화한 후, 질소하에서 2시간 동안 교반하였다. 이후, 결과물을 디클로로메탄(2 mL)에 다시 용액화하여 펜탄(100 mL)에 적가하였다. 이후, 발생한 침전물을 여과한 후, 펜탄을 이용하여 세척하였다. 이후, 발생한 고체를 상온에서 진공하에 건조하여 표제 화합물을 얻었다(하기 반응식 7 참조).

[0057] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.93 (m, 2 H), 8.57 (s, 2 H), 8.26 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.90 (m, 2H), 7.77 (m, 4H), 7.55 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 7.41 (q, J = 14 Hz and 6.3 Hz, 4H), 7.13 (m, 2H), 6.88 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 6.30 (d, J = 6.9 Hz, 2 H), 2.59 (br s, 6H).

반응식 7



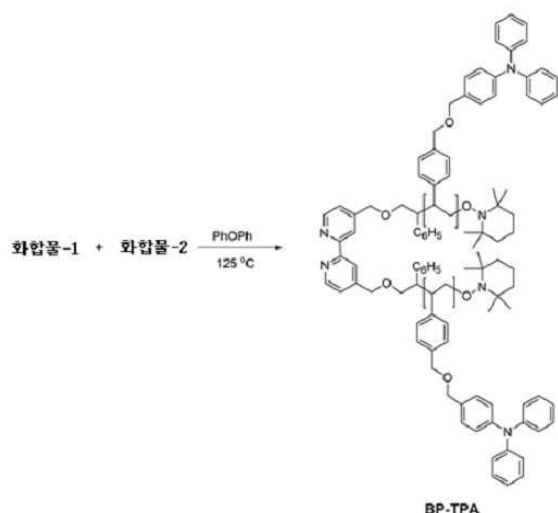
[0058]

[0059] **실시예 5: 중합체 합성**

[0060] **실시예 5-1: BP-TPA의 합성**

[0061] 반응은 개시제로 화합물-1을 사용하여 디페닐에테르를 가지고 벌크 단량체 화합물-2를 통해서 반응을 진행하였다(하기 반응식 8 참조). 이와 같은 이동 라디칼중합을 이용하여 낮은 다분산지수(PDI)를 가진 좋은 중합체를 얻을 수 있었다. 다음과 같이 얻어진 BP-TPA 고분자는 산소원자를 통해 스타일렌이 결합된 측쇄를 가진 트리페닐아민과 정공 전달이 우수한 기능기로 구성되어 있고, 아울러 말단에 TEMPO (Tetramethylpiperidinoxy) 니트록시가 존재하는 구조를 가졌다.

반응식 8



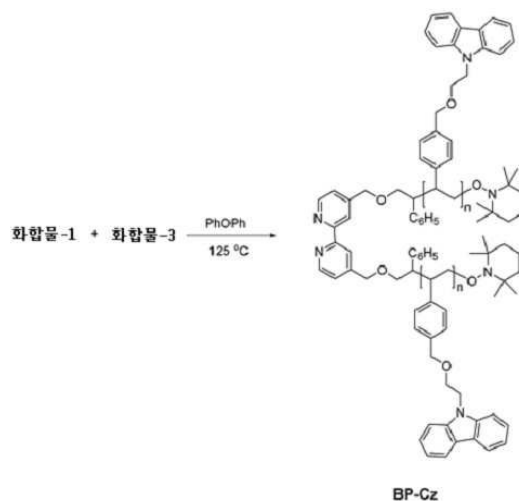
[0062]

[0063] **실시예 5-2: BP-Cz의 합성**

[0064] 반응은 개시제로 화합물-1을 사용하여 디페닐에테르를 가지고 벌크 단량체 화합물-3을 통해서 반응을 진행하였다(하기 반응식 9 참조). 이와 같은 이동 라디칼중합을 이용하여 낮은 다분산지수(PDI)를 가진 좋은 중합체를 얻을 수 있었다. 다음과 같이 얻어진 BP-Cz 고분자는 정공 전달 물질로 잘 알려진 카바졸 그룹이 구성되어

있고, 아울러 말단에 TEMPO (Tetramethylpiperidinoxy) 니트록시가 존재하는 구조를 가졌다.

반응식 9



실시예 6: 비피리딘을 통한 중합체의 착물화

실시예 6-1: ^{ppy}Ir-TPA의 합성

[Ir(ppy)₂(NCCH₃)₂]⁺PF₆⁻ (화합물-5) (40 mg, 0.055 mmol)와 BP-TPA 중합체 (100 mg)를 디클로로메탄(10 mL)에 용액화한 후, 질소하 상온에서 2시간 교반하였다. 이때, 용액의 색깔은 반응이 진행됨에 따라 황갈색에서 황토색으로 변해 갔다. 이후, 결과물을 농축한 후, 다시 디클로로메탄(2 mL)에 녹인 후, 메탄올(300 mL)에 적가하였다. 이후, 발생한 침전물을 여과한 후, 메탄올을 이용하여 세척하였다. 이후, 발생한 고체를 상온에서 진공하에 건조하여 표제 화합물을 얻었다(하기 반응식 10 참조).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.54 (br s, bipyridine H), 8.28 (br s, bipyridine H), 7.86 (br s, Ar H), 7.68 (br s, Ar H), 7.45 (br s, Ar H), 7.24 (br m, Ar H), 7.08 (br s, Ar H), 4.60-4.30 (br m, -CH₂OCH₂-), 3.53 (br m, -OCH₂-), 2.00-0.80 (br m, -CH₂CH-).

실시예 6-2: ^{ppy}Ir-Cz의 합성

[Ir(ppy)₂(NCCH₃)₂]⁺PF₆⁻ (화합물-5) (40 mg, 0.055 mmol)와 BP-Cz 중합체 (100 mg)를 디클로로메탄(10 mL)에 용액화한 후, 질소하 상온에서 2시간 교반하였다. 이때, 용액의 색깔은 반응이 진행됨에 따라 황갈색에서 황토색으로 변해갔다. 이후, 결과물을 농축한 후, 다시 디클로로메탄(2 mL)에 녹인 후, 메탄올(300 mL)에 적가하였다. 이후, 발생한 침전물을 여과한 후, 메탄올을 이용하여 세척하였다. 이후, 발생한 고체를 상온에서 진공하에 건조하여 표제 화합물을 얻었다(하기 반응식 10 참조).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.26 (br s, Ar H), 8.08 (br m, bipyridine H), 7.15 (br m, Ar H), 6.99 (br s, aromatic H), 4.50-4.20 (br m, -CH₂OCH₂-), 3.39 (s, 2 H), 2.00-0.

실시예 6-3: ^{piq}Ir-TPA의 합성

[Ir(piq)₂(NCCH₃)₂]⁺PF₆⁻ (화합물-8) (60 mg, 0.075 mmol)와 BP-TPA 중합체 (80 mg)를 디클로로메탄(10 mL)에 용액화한 후, 질소하 상온에서 2시간 교반하였다. 이후, 결과물을 농축한 후, 다시 디클로로메탄(2 mL)에 녹인 후, 메탄올(300 mL)에 적가하였다. 이후, 발생한 침전물을 여과한 후, 메탄올을 이용하여 세척하였다. 이후, 발생한 고체를 상온에서 진공하에 건조하여 표제 화합물을 얻었다(하기 반응식 11 참조).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.46 (br m, bipyridine H), 8.08 (br m, bipyridine H), 7.15 (br m, aromatic

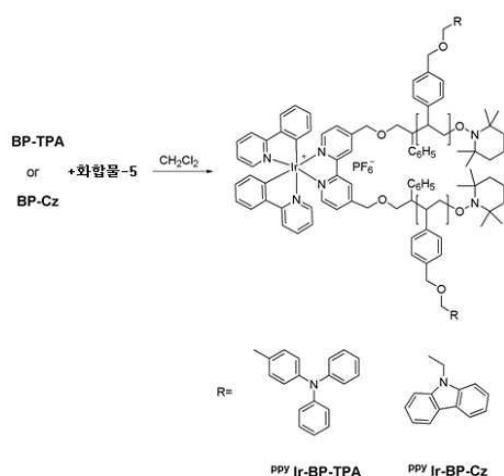
H), 6.99 (br s, aromatic *H*), 4.50-4.20 (br m, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$), 3.39 (s, 2 *H*), 2.00-0.70 (br m, $-\text{CH}_2\text{CH}-$).

[0076] 실시예 6-4: piq-Ir-Cz 의 합성

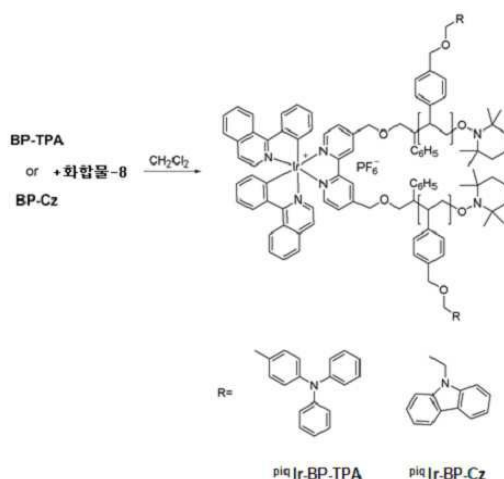
[0077] $[\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{NCCH}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$ (화합물-8) (40 mg, 0.048 mmol)와 BP-Cz 중합체 (80 mg)를 디클로로메탄(10 mL)에 용액화한 후 질소하 상온에서 2시간 교반하였다. 이때, 용액의 색깔은 반응이 진행됨에 따라 황갈색에서 황토색으로 변해갔다. 이후, 결과물을 농축한 후, 다시 디클로로메탄(2 mL)에 녹인 후, 메탄올(300 mL)에 적가하였다. 이후, 발생한 침전물을 여과한 후, 메탄올을 이용하여 세척하였다. 이후, 발생한 고체를 상온에서 진공하에 건조하여 표제 화합물을 얻었다(하기 반응식 11 참조).

[0078] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.46 (br m, bipyridine *H*), 8.08 (br m, bipyridine *H*), 7.15 (br m, aromatic *H*), 6.99 (br s, aromatic *H*), 4.50-4.20 (br m, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$), 3.39 (s, 2 *H*), 2.00-0.70 (br m, $-\text{CH}_2\text{CH}-$).

반응식 10



반응식 11



[0081] 상술한 바와 같은 실시예 6을 통해 얻어진 이리듐 중합체의 수율은 80 내지 90%였다. 상기 이리듐 중합체는 일반적인 유기용매에서 쉽게 녹기 때문에 이리듐 중합체 용액을 스핀코팅과 같은 방식으로 얇은 박막에 형성시킬 수 있었다.

[0082] 물리적 특성 평가

[0083] 여러 화합물들에 대한 흡광도측정, 광학특성, 전기 화학적 특성을 측정하고, 그 결과에 대해 아래와 같이 평가하였다.

[0084] **광학 특성 평가**

[0085] 도 1은 ppy Ir-TPA, ppy Ir-Cz, piq Ir-TPA 및 piq Ir-Cz의 고체상태에서의 파장에 따른 자외선-가시광 흡수 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

[0086] 도 1을 참조하면, 이리듐 착체물의 모든 흡수 스펙트럼은 일반적인 정공 전달 물질보다 월등하게 상승하였다. ppy Ir-TPA와 piq Ir-TPA의 이리듐 중합체의 경우 306 nm에서 강한 흡수밴드가 관찰 되었으며, 이는 TPA의 $\pi-\pi^*$ 여기자 상태에 기인하는 것으로 분석할 수 있다. 한편, 카바졸을 포함하는 ppy Ir-Cz와 piq Ir-Cz의 경우에는 카바졸의 $\pi-\pi^*$ 여기자 상태에 기인하여 270 내지 350 nm에서 완벽한 형태의 흡광밴드를 보였다.

[0087] 도 2는 클로로포름에서 단량체와 ppy Ir-BP, piq Ir-BP의 파장에 따른 자외선-가시광 흡수 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

[0088] 도 2를 참조하면, 장파장(380 내지 450 nm)에서 약한밴드가 관찰되는 것은 Ir에서 ppy (또는 piq)의 전하 전이에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. 또한, 이러한 낮은 에너지 흡수는 MLCT(금속-리간드간의 전하이동)에 의한 것으로 판단할 수 있다.

[0089] 도 3은 ppy Ir-TPA, ppy Ir-Cz, piq Ir-TPA 및 piq Ir-Cz의 고체상태에서의 발광 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

[0090] 도 3을 참조하면, 상기의 모든 착물은 유기용매상 뿐만 아니라 고체 상태에서도 강한 발광도를 보여주었다. 비록, BP-TPA와 BP-Cz는 UV 램프의 장파장에서 발광이 관찰되지 않았지만, ppy BP-TPA와 piq BP-Cz의 경우에는 발광을 보여주었다. 이를 통해, 노랑색의 발광은 중합체 구조의 사이클로메탈레이트 이리듐 착물에서 기인한다는 것을 알 수 있었다. 한편, 발광 스펙트럼은 400 nm에서 여기 시켰을 때, 리간드의 종류에 따라 570 내지 590nm에서 완만한 발광밴드를 보여주었다.

[0091] **열적 특성 평가**

[0092] 도 4는 BP-TPA, ppy Ir-TPA 및 piq Ir-Cz의 열분석 결과로서, 온도에 따른 무게 변화를 보여주는 그래프이다.

[0093] 도 4를 참조하면, 이리듐 착물이 없는 BP-TPA의 경우 200℃에서 열분해가 일어나기 시작하여 230℃에서 5%의 무게가 줄어듦을 관찰하였다. 인광체 이리듐 착물 중합체는 250℃에서 5%의 무게손실이 나타내고 있어 상대적으로 열 안정성이 높음을 확인하였다. 이를 통해, 인광체 이리듐 착물 중합체의 열적 안정성은 있으며, 이리듐 착물의 열적 영향이 없음을 알 수 있었다.

[0094] **전계발광 특성 평가**

[0095] 도 5는 유기 전계발광 소자에서 전압에 따른 전류 밀도, 및 전압에 따른 휘도를 보여주는 그래프이다. 여기서, 유기 전계발광 소자는 ITO/Ir-중합체/BCP/Alq₃/Al로 구성된 것을 사용하였다. 도 6은 ppy Ir-TPA, ppy Ir-Cz, piq Ir-TPA 및 piq Ir-Cz의 전류 밀도에 따른 외부 양자 효율을 보여주는 그래프이다.

[0096] 도 5를 참조하면, ppy Ir-TPA를 발광층으로 한 소자에서의 전류 밀도가 piq Ir-Cz를 발광층으로 한 소자보다 더 높았다. 또한, ppy Ir-TPA를 발광층으로 사용했을 때 최대 휘도가 32V에서 100 cd/m² 보다 높게 나타난 반면, piq Ir-Cz를 발광층으로 사용했을 때는 10 cd/m² 보다 낮았다. 또한, 도 6에 도시된 바와 같이, 외부 양자 효율은 piq Ir-Cz를 사용한 장치보다 3배이상 높은 1.0%를 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 정공 전달 물질로 카바졸보다 트리페닐아민이 월등히 우수한 것을 알 수 있었다.

[0097] 정공 전달층의 휘도, 양자 효율, 에너지 효율에 대한 영향을 조사하기 위해서, 정공 전달 물질로 poly(p-phenylenevinylene) (PPV) 또는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)를 ITO 위에 삽입하여 방식으로 배열을 구성하였다.

[0098] 도 7은 ppy Ir-TPA 및 piq Ir-TPA를 포함하고 정공 주입층으로 PPV를 사용 하는 PLED의 외부 양자 효율을 보여주는 그래프로서, PLED는 ITO/PPV/Ir-polymer/BCP/Alq₃/Al로 구성되었다. 도 8은 ppy Ir-Cz 및 piq Ir-Cz를 포함하고 정공 주입층으로 PEDOT를 사용 하는 PLED의 외부 양자 효율을 보여주는 그래프로서, PLED는 ITO/PEDOT/Ir-

polymer/BCP/Alq₃/Al로 구성되었다.

[0099] 도 7을 참조하면, PPV없이 구성한 소자보다 PPV를 사용한 소자에서 전류 밀도가 더 낮은 것을 확인 할 수 있으며, 30V에서의 최대 휘도 역시 40 cd/m² 보다 낮음을 알 수 있었다. 또한, PPV를 사용한 소자의 최대 양자 효율은 0.06 내지 0.2%로 나타났다.

[0100] 도 8을 참조하면, PEDOT를 사용한 소자의 경우 PPV를 사용한 소자와 전류 밀도는 유사하나 전계발광도는 매우 낮은 것으로 나타났다.

[0101] 결과적으로, 정공 전달 물질이 없는 소자보다 있을 경우 더 낮은 효과가 나타남을 알 수 있었다. 이는 삼중항-삼중항 소멸에 의해 전류 밀도가 증가함에 따라서 효율은 낮아지기 때문이다. 비록, 인광 중합체를 발광층으로 사용할 경우라도 두 종류의 정공 전달 물질(TPA, Cz)과 두 종류의 리간드(ppv, piq)로 구성될 경우 1 cd/m²의 작동 전압은 21 V이다. 이는 단량체 화합물-2와 화합물-3의 스타일렌의 존재로 설명될 수 있다. 즉, 스타일렌은 잘 알려진 절연체로 전하 주입과 전하 전달 특성을 가지고 있지 않기 때문으로 설명할 수 있다.

[0102] 이리듐 중합체의 발광은 인광체의 일중항 또는 삼중항 여기상태에서 삼중항 여기상태로 에너지 전이에 의해 설명할 수 있다. 일반적인 발광은 트리페닐아민이나 카바졸의 여기상태에서 이리듐 착물 쪽으로 에너지 전이와 관계되며, 주입된 정공과 전하가 발광층에서 재결합되어야 한다.

[0103] 도 9는 ^{ppy}Ir-TPA, ^{ppy}Ir-Cz, ^{piq}Ir-TPA, ^{piq}Ir-Cz의 전계발광 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

[0104] 도 9를 참조하면, 각각의 피크는 리간드의 종류에 따라 노랑-빨강의 610 nm, 빨강의 640 nm의 발광을 보였다.

[0105] 도 10은 유기 전계발광 소자 상에서 각 중합체의 색좌표를 보여주는 그래프이다. 여기서, 유기 전계발광 소자는 ITO/Ir-polymer/BCP/Alq₃/Al으로 구성되었다.

[0106] 도 10을 참조하면, ^{ppy}Ir-TPA, ^{ppy}Ir-Cz, ^{piq}Ir-TPA, ^{piq}Ir-Cz 각각을 포함하는 유기 전계발광 소자의 색좌표는 각각 (0.51,0.48), (0.55,0.45), (0.58,0.41), (0.60,0.38)였다.

[0107] 전기화학적 특성 평가

[0108] 도 11은 ^{ppy}Ir-TPA, ^{ppy}Ir-Cz, ^{piq}Ir-TPA, ^{piq}Ir-Cz의 순환 전압 전류 값을 보여주는 그래프이다.

[0109] 고분자 필름의 산화 환원 전위는 순환 전압 전류법(CV)에 의해 결정하였으며, 백금의 작업전극, 상대전극, Ag/Ag⁺ (0.01 M in ACN) 기준전극을 사용하였다. 전기화학적 자료는 모두 국내의 Fc⁺/Fc를 기준으로 측정하였다.

[0110] 도 11의 (a)에 도시된 바와 같이, ^{ppy}Ir-TPA의 산화 과정은 0.40 V에서 시작하여 0.56 V와 0.62 V에서 최고점을 보였으며, 이를 통해 중합체의 정공 주입 능력이 향상됨을 알 수 있었다.

[0111] 산화 과정은 금속의 HOMO에서 정공의 주입, 즉, 전자의 이동과 밀접한 관계를 가지고 있다. 반면에 ^{ppy}Ir-TPA의 환원은 -1.14V에서 시작하여 -1.37 V에서 최고점을 보였다. 이를 통해, 산화 과정은 트리페닐아민 부분에서 기인하지만 환원은 리간드의 피리딜 고리에서 기인한다는 것을 알 수 있었다.

[0112] 에너지 레벨 평가

[0113] 도 12는 ^{ppy}Ir-TPA, ^{ppy}Ir-Cz, ^{piq}Ir-TPA, ^{piq}Ir-Cz의 전자 에너지를 보여주는 그래프이다.

[0114] 이리듐 중합체의 HOMO, LUMO 에너지 레벨은 CV와 흡수 스펙트럼의 개시점을 통해서 측정하였다.

[0115] 도 12를 참조하면, 상기의 두 물질은 유사한 HOMO 레벨(~5.10 eV)을 가지고 있지만 LUMO 레벨은 카바졸 단위가 있는 이리듐 중합체 보다 트리페닐아민 단위를 가진 이리듐 중합체가 더 높게 나타났다. 그러므로, 전자는 카바졸 단위가 있는 이리듐 중합체보다 트리페닐아민 단위를 가진 이리듐 중합체에서 보다 쉽게 발광층으로 주입되고, 이는 발광층에서 전자와 정공의 균형을 이루어 디바이스의 효율을 높였다. 게다가, 정공 주입층으로 PPV나 PEDOT를 사용했을 경우 정공의 흐름이 너무 빨랐다. 이 때문에, 발광층 사이에서 전자와 정공의 불균형이 이루어져 소자 효율이 저하되었다.

[0116] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이

그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0117] 따라서, 이상에서 기술한 실시예들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이므로, 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 하며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

도면의 간단한 설명

[0118] 도 1은 ppy Ir-TPA, ppy Ir-Cz, piq Ir-TPA 및 piq Ir-Cz의 고체상태에서의 파장에 따른 자외선-가시광 흡수 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

[0119] 도 2는 클로로포름에서 단량체와 ppy Ir-BP, piq Ir-BP의 파장에 따른 자외선-가시광 흡수 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

[0120] 도 3은 ppy Ir-TPA, ppy Ir-Cz, piq Ir-TPA 및 piq Ir-Cz의 고체상태에서의 발광 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

[0121] 도 4는 BP-TPA, ppy Ir-TPA 및 piq Ir-Cz의 열분석 결과로서, 온도에 따른 무게 변화를 보여주는 그래프이다.

[0122] 도 5는 유기 전계발광 소자에서 전압에 따른 전류 밀도, 및 전압에 따른 휘도를 보여주는 그래프이다.

[0123] 도 6은 ppy Ir-TPA, ppy Ir-Cz, piq Ir-TPA 및 piq Ir-Cz의 전류 밀도에 따른 외부 양자 효율을 보여주는 그래프이다.

[0124] 도 7은 ppy Ir-TPA 및 piq Ir-TPA를 포함하고 정공 주입층으로 PPV를 사용 하는 PLED의 외부 양자 효율을 보여주는 그래프이다.

[0125] 도 8은 ppy Ir-Cz 및 piq Ir-Cz를 포함하고 정공 주입층으로 PEDOT를 사용 하는 PLED의 외부 양자 효율을 보여주는 그래프이다.

[0126] 도 9는 ppy Ir-TPA, ppy Ir-Cz, piq Ir-TPA, piq Ir-Cz의 전계발광 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.

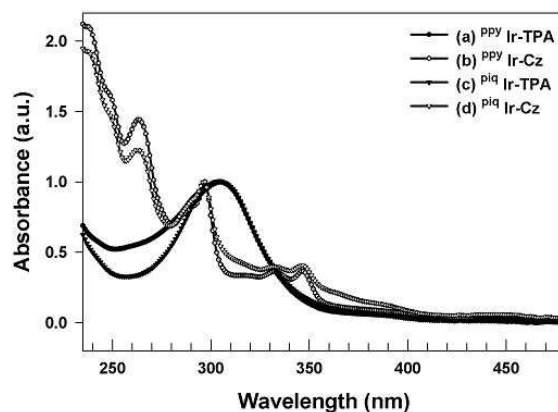
[0127] 도 10은 유기 전계발광 소자 상에서 각 중합체의 색좌표를 보여주는 그래프이다.

[0128] 도 11은 ppy Ir-TPA, ppy Ir-Cz, piq Ir-TPA, piq Ir-Cz의 순환 전압 전류 값을 보여주는 그래프이다.

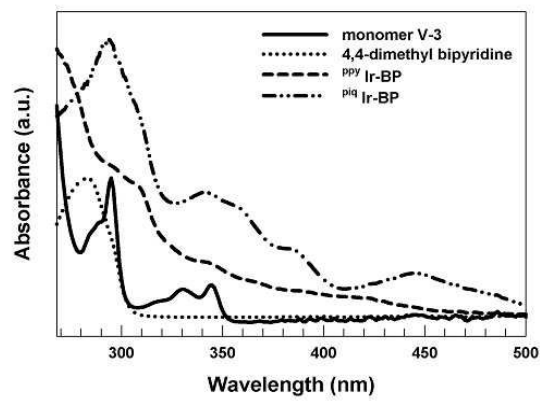
[0129] 도 12는 ppy Ir-TPA, ppy Ir-Cz, piq Ir-TPA, piq Ir-Cz의 전자 에너지를 보여주는 그래프이다.

도면

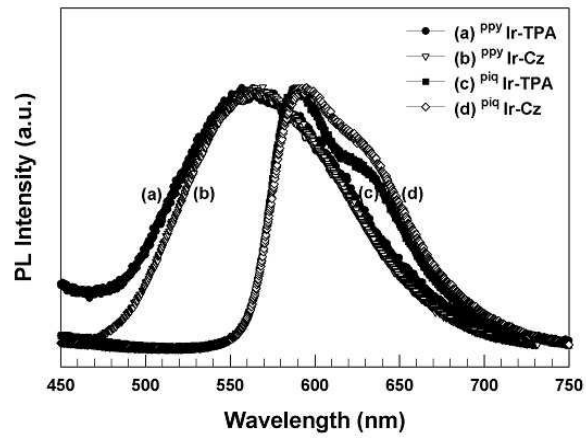
도면1



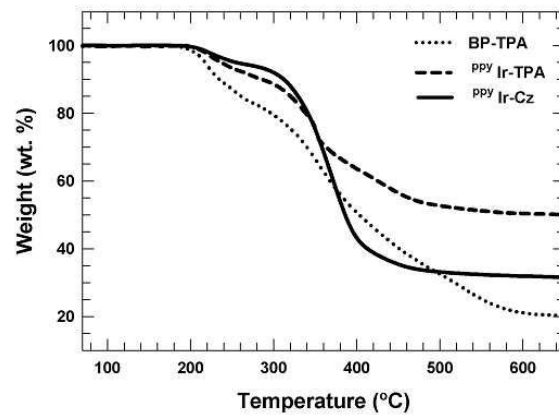
도면2



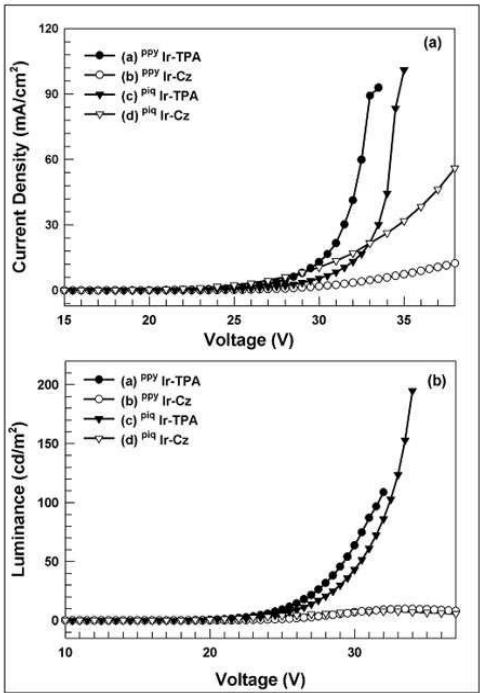
도면3



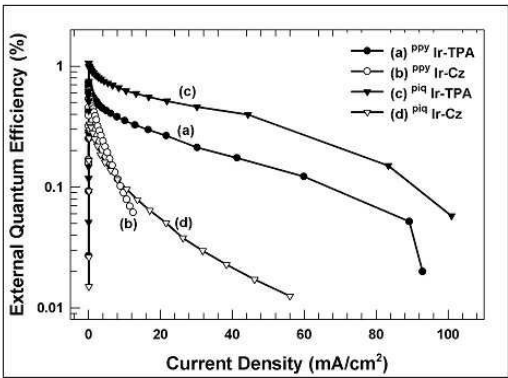
도면4



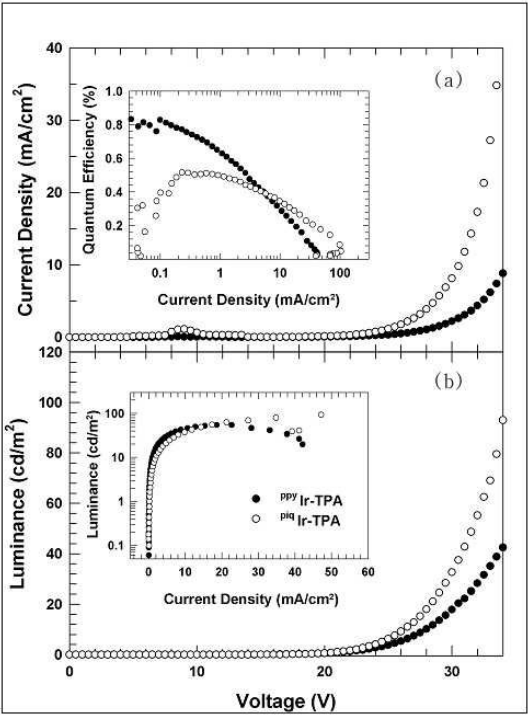
도면5



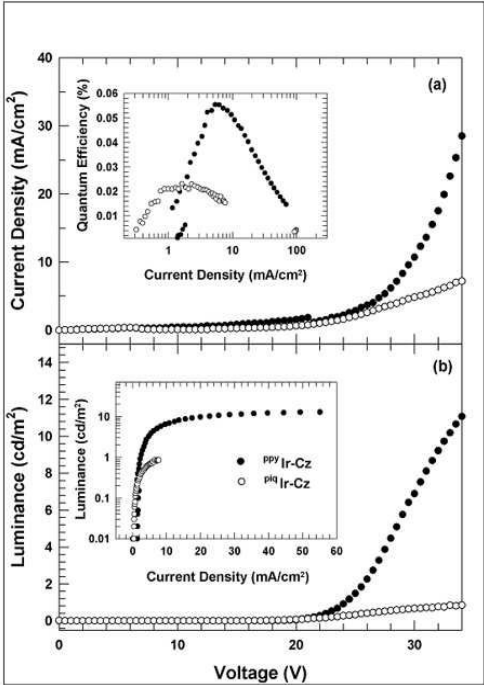
도면6



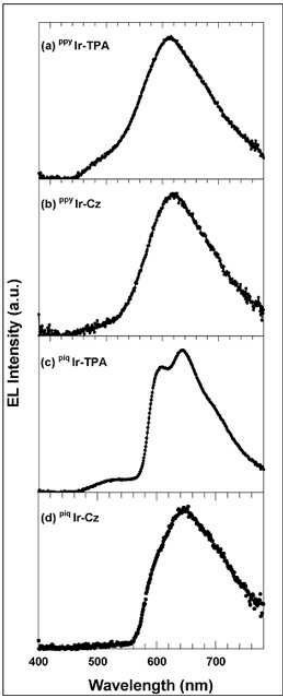
도면7



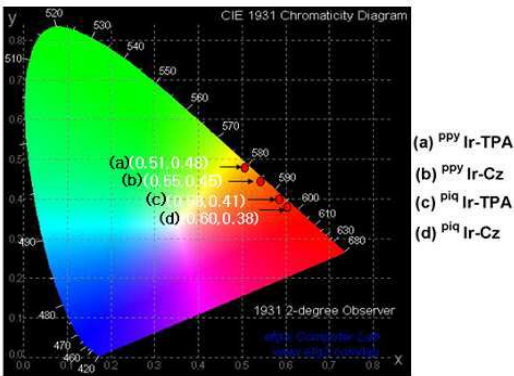
도면8



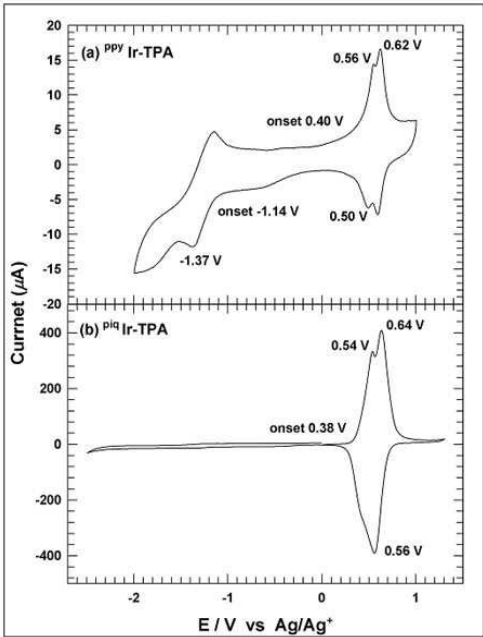
도면9



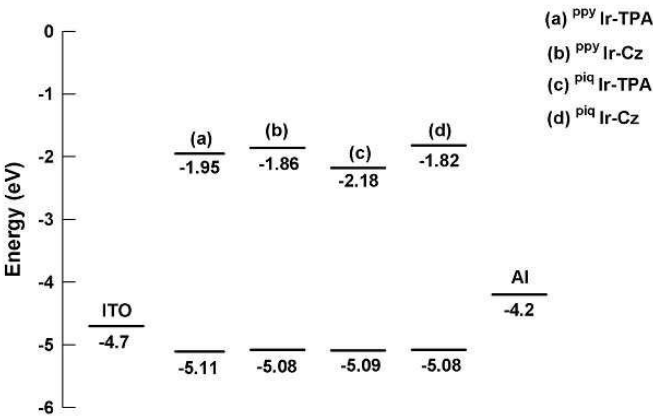
도면10



도면11



도면12



专利名称(译)	磷光聚合物和包括其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100974008B1	公开(公告)日	2010-08-12
申请号	KR1020090033566	申请日	2009-04-17
[标]申请(专利权)人(译)	WITHEI材料		
申请(专利权)人(译)	(注) widel材料		
当前申请(专利权)人(译)	(注) widel材料		
[标]发明人	SHIN SEON HO		
发明人	SHIN SEON HO		
IPC分类号	C09K11/06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种磷光聚合物和包括该磷光聚合物的有机电致发光器件。磷光聚合物与含有非共轭聚合物的主链中具有苯基吡啶或苯基异喹啉结构的含铱络合物的基团结合。

