



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년02월16일
(11) 등록번호 10-1111435
(24) 등록일자 2012년01월26일

(51) Int. Cl.

C07D 403/14 (2006.01) C07D 403/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0020863

(22) 출원일자 2009년03월11일

심사청구일자 2009년03월11일

(65) 공개번호 10-2010-0102464

(43) 공개일자 2010년09월24일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070078596 A

KR1020070117199 A

KR100744996 B1

(73) 특허권자

서 광 석

경기도 성남시 분당구 금곡로 57, 402동 203호 (구미동, 신안시네하우스)

(72) 발명자

서 광 석

경기도 성남시 분당구 구미동 118번지 신안 시네하우스 402-203

김 중 은

서울 양천구 목3동 목동롯데캐슬위너아파트 108-104

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 13 항

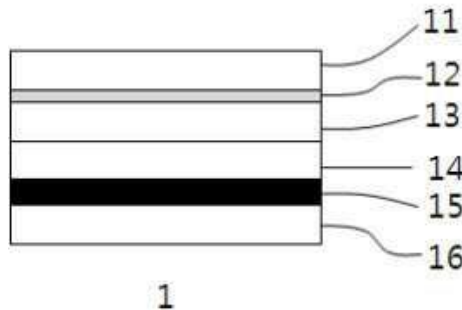
심사관 : 신창훈

(54) 정공주입층 및 정공수송층 재료로 사용가능한 화합물 및 이를 이용한 유기발광소자

(57) 요약

본 발명은 유기발광소자 (organic light emitting diode) 나 전기 소자 등의 정공주입층 또는 정공수송층의 재료로서 사용 가능한 화합물에 관한 것이다. 본 발명의 화합물은 고분자 이온액체를 이용하여 전도성 고분자를 합성하고 이를 유기발광소자 등의 정공주입층 또는 정공수송층 재료로 사용할 수 있으며, 본 발명에 따른 화합물을 사용한 유기발광소자는 그 성능을 유지하는 수명이 기존 재료를 사용한 것 보다 월등히 우수한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김 태 영

서울 송파구 거여동 거여2단지 동아아파트
210-1301호

이 태 희

경기도 성남시 분당구 야탑동 장미마을현대아파트
827동 103호

서 민 원

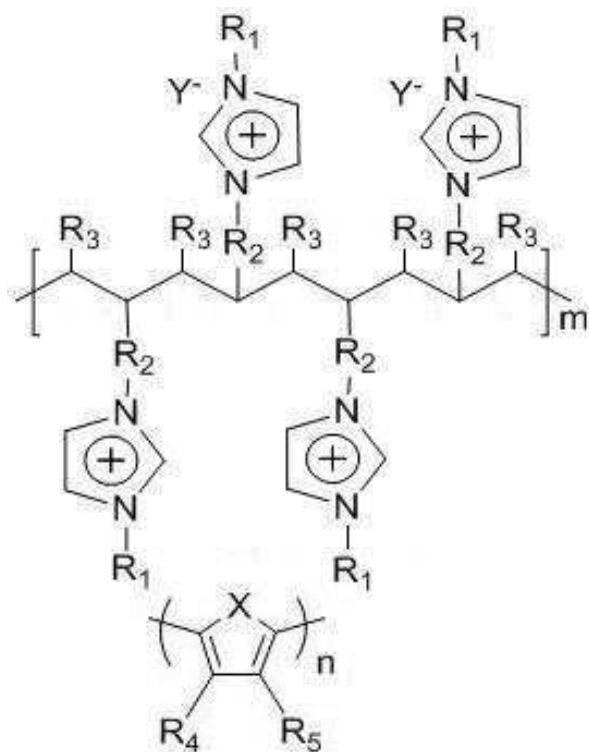
서울특별시 성북구 안암동5가 110-129 상경빌딩
402호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타나는 화학구조를 갖는 고분자 화합물.

[화학식 1]

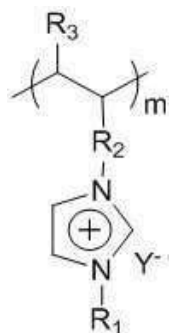


상기 화학식에서, R_1 및 R_3 는 각각 동일하거나 상이하고, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 12 개의 탄화수소기를 나타낸 것으로, 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함할 수 있으며; R_2 는 0 내지 16개의 탄소수를 포함하는 그룹으로 헤테로 원자를 하나 또는 그 이상을 선택적으로 포함할 수 있으며; Y^- 는 이미다졸리움계 고분자 이온액체의 음이온을 나타내며; R_4 및 R_5 는 각각 수소, 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 15개의 탄화수소로서 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함하는 그룹으로 구성되거나, R_4 및 R_5 는 함께 3 내지 8원 방향족 고리 또는 지방족 고리 화합물을 형성하는 알킬렌, 알케닐렌, 알케닐옥시, 알케닐디옥시, 알키닐옥시, 알키닐디옥시로서 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함하는 그룹으로 구성되며; 그리고 X는 NH, NR, S, O, Se, Te 중에서 선택된 어느 하나를 나타내며; n, m 은 반복단위를 나타내며 자연수이다.

청구항 2

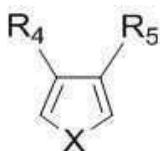
제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 2의 이미다졸리움계 고분자 이온성 액체 및 하기 화학식 3의 단량체를 혼합하여 중합반응시킴으로써 생성되는 것을 특징으로 하는 화합물.

[화학식 2]



화학식 2에서, R_1 및 R_3 는 각각 동일하거나 상이하고, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 12 개의 탄화수소기를 나타낸 것으로, 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 R_2 는 0 내지 16개의 탄소수를 포함하는 그룹으로 헤테로 원자를 하나 또는 그 이상을 선택적으로 포함할 수 있다. 또한 Y^- 는 이미다졸리움계 고분자 이온액체의 음이온을 나타내며, m 은 반복단위를 나타내며 자연수이다.

[화학식 3]



화학식 3에서 R_4 및 R_5 는 각각 수소, 할로젠, 또는 탄소수 1내지 15개의 탄화수소로서 헤테로 원자를 하나이상 선택적으로 포함하는 그룹으로 구성되거나, R_4 및 R_5 는 함께 3 내지 8원 방향족 고리 또는 지방족 고리 화합물을 형성하는 알킬렌, 알케닐옥시, 알케닐디옥시, 알킬닐옥시, 알킬닐디옥시로서 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함하는 그룹으로 구성된다. 또한 X는 NH, NR, S, O, Se, Te 중에서 선택된 어느 하나를 나타낸다.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 이미다졸리움계 고분자 이온성 액체는 이미다졸리움 그룹을 포함하는 유기 양이온 및 유기 또는 무기 음이온으로 구성된 고분자 형태의 이온성 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 단량체는 헤테로 원자를 포함하고 환형의 공액이중결합 구조를 가지는 유기물로서 중합반응을 통해 생성된 고분자가 전기전도성을 나타내며 정공주입을 용이하게 하는 것임을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 단량체는 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머, 피롤, 티오펜 중 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 화합물,

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 이미다졸리움계 고분자 이온성 액체의 양이온으로는 폴리(1-비닐-3-알킬이미다졸리움), 폴리(1-알릴-3-알킬이미다졸리움), 폴리(1-(메트)아크릴로일록시-3-알킬이미다졸리움)을 포함하거나, 또는

음이온으로는 CH_3COO^- , CF_3COO^- , $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $C_3F_7COO^-$, $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$ 을 포함하는 것,

을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 이미다졸리움계 고분자 이온성 액체의 양이온으로는 폴리(1-비닐-3-알킬이미다졸리움), 폴리(1-알릴-3-알킬이미다졸리움), 폴리(1-(메트)아크릴로일록시-3-알킬이미다졸리움)를 포함하거나, 또는

음이온으로는 CH_3COO^- , CF_3COO^- , CH_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ 을 포함하는 것,

을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 화합물이 유기 용매에 분산되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 유기 용매가 비양자성 극성 용매인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 10

제8항의 화합물을 이용하여 제조된 유기발광소자용 정공주입층 재료.

청구항 11

제10항의 정공주입층 재료로서 형성된 정공주입층을 포함한 유기발광소자.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 유기발광소자가,

양극,

상기 양극 위에 상기 정공주입층 재료로서 형성된 상기 정공주입층,

상기 정공주입층 위에 형성된 정공수송층,

상기 정공수송층 위에 형성된 발광층,

상기 발광층 위에 형성된 전자주입층, 및

상기 전자주입층 위에 형성된 음극층,

을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 화합물을 제조하기 위한 방법에 있어서, 상기 제조 방법이,

화학식 2의 유기용제성 이미다졸리움계 고분자 이온액체, 화학식 3의 모노머, 산화제를 유기용매에 용해시킨 후 중합함으로써 유기 용매에 분산되어 있는 전도성 고분자 용액을 얻거나. 또는

수용성 이미다졸리움계 고분자 이온액체, 화학식 3의 모노머, 및 산화제를 수계에서 혼합하여 중합함으로써 수계 전도성 고분자 용액을 먼저 제조한 후, 여기에 포함된 이미다졸리움계 고분자 이온액체의 음이온을 유기용제 가용성 음이온, Y^- 로 치환반응을 유도함으로써 상기 화합물이 유기용매에 분산될 수 있도록 하는 것,

을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광소자 (organic light emitting diode)나 전기 소자의 전극과 관련되어 정공주입층 (hole injection layer)이나 정공수송층(hole transporting layer) 재료로 사용가능한 화합물에 관한 것이다. 본 발명의 화합물은 고분자 이온액체를 이용하여 전도성 고분자를 합성하여 제조되어 이를 유기발광소자의 정공층 재료로 사용 가능한 것으로, 본 발명에 따른 화합물을 사용한 유기발광소자의 정공주입층은 그 성능을 유지하는 수명이 기존 재료보다 월등히 우수한 효과가 있다.

배경 기술

[0002] 디스플레이용 장치에 있어 전자총을 이용한 영상장치인 CRT가 액정 배향을 이용한 영상장치로 대체된 후 액정디스플레이 장치는 많은 발전을 하였다. 이 액정디스플레이 장치는 외부에서 전압을 가하여 액정을 배향시켜 빛을 통과시키는 기술로서, 최근 거의 모든 영상장치가 이 기술을 이용하고 있다.

[0003] 그러나 액정배향을 이용하기 위해서는 액정이 배향되도록 전압을 가하여 전기장을 형성해야 하고, 액정의 배향이 순간적으로 잘 이루어지지 않을 경우 잔상이 남거나, 또는 영상신호가 액정을 통과해야 하므로 액정이 들어 있는 유리판의 위 아래에 모두 빛을 통과시키는 장치 및 빛을 발생시키는 장치 등 여러 기구들이 필요하다. 예를 들어, 빛을 발생시키는 도광판, 빛을 전면에 골고루 확산시키는 확산필름, 다시 빛을 전방위로 보내주는 프리즘 필름, 편광필름, 그리고 다시 반대면에도 이러한 필름들이 있어야만 영상을 볼 수 있다. 따라서 패널의 두께가 일정 두께 이하로 얇아지기 어렵고, 광원으로부터 최종 사용자가 눈으로 보기까지 빛의 손실이 너무 많은 등 여러 가지 단점이 지적되고 있다.

[0004] 이러한 단점을 극복할 수 있는 영상장치가 유기발광소자로서, 이는 별도의 광원이 필요없이 몇 개의 재료를 수십 나노미터 두께로 적층한 후 여기에 전압을 가하기만 하면 층간에서 빛이 발생되어 별도의 광원이 필요 없기 때문에 액정배향 기술을 이용한 영상장치에 사용되는 여러 장의 기능성 필름을 사용하지 않아도 되는 큰 장점이 있다.

[0005] 유기발광소자 기술의 층 구조는 도 1에 나와 있다. 먼저 전압을 가할 수 있는 층인 투명 전극층으로는 인듐 원소가 도핑된 산화주석 (ITO)를 사용한다. ITO 층 표면에 정공주입층을 수십 나노미터 두께로 형성한 후, 그 위에 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB)등의 정공수송층, aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq₃)등의 발광층, LiF등의 전자주입층, 그리고 그 위에 전압을 가하기 위한 알루미늄 등의 금속전극층을 형성한 소자이다. 이 장치에 투명전극층에는 양극성의 전압을, 그리고 금속전극층에는 음극성의 전압을 가하면 발광층에서 특정파장영역의 빛이 발생되며, 이 빛은 투명전극층을 통해 외부로 나오게 된다. 따라서 LCD와 같이 별도의 광원이 필요 없고, 또한 이 빛을 전달하기 위한 중간 필름이 필요 없다.

[0006] 그러나 유기발광소자 기술을 이용한 영상장치 개발에 관한 많은 연구 및 개발이 이루어지고 있음에도 불구하고 아직도 원활하게 이용되지 못하는 것은 유기발광소자의 수명이 짧기 때문이다. 초기에는 독일 H. C. Starck 사의 전도성 고분자의 일종인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌술포네이트 (이하 PEDOT:PSS 이라 칭함, 독일 H. C. Starck 사의 trade 명: Al4083)를 정공주입층 재료로 사용하여 인듐산화주석 (ITO)에 박막을 형성함으로써 유기발광소자의 효율의 향상되는 결과를 보고하였으나, 이 재료는 소자 수명을 획기적으로 향상시키는 데는 무리가 있었다. 이는 PEDOT:PSS를 정공주입층 재료로 사용할 경우 이 재료의 산도가 (acidity) 너무 높아 투명 전극인 인듐산화주석 (ITO) 층 위에 도포되어 사용될 경우 투명 전극층의 인듐을 추출함으로써 시간이 지남에 따라 유기발광소자의 수명을 단축시키는 것으로 알려져 있다.

[0007] 이러한 단점을 극복하기 위해 최근에는 저분자량 재료인 copper phthalocyanine (CuPc)을 증착법에 의해 정공주입층으로 사용하는 기술이 이용되고 있다. 이 방법은 PEDOT:PSS 처럼 투명 전극으로부터 인듐을 추출하지 않기 때문에 PEDOT:PSS보다 수명이 월등히 길게 유지된다. 그러나 이 방법은 정공주입층 재료를 증착법에 의해 형성하는 기술이기 때문에 크기가 작은 영상장치에는 큰 무리가 없으나 크기가 큰 대형 영상장치의 경우에는 구현이 매우 어려운 기술로 알려져 있다.

[0008] 따라서 잉크젯프린팅 또는 스프레이코팅과 같이 대면적 디스플레이 구현이 가능한 용액기반의 고분자형 정공주입층 또는 정공수송층 재료이면서 동시에 기존의 PEDOT:PSS보다 유기발광소자의 수명을 늘릴 수 있는 새로운 재료의 발명이 필요하다.

발명의 내용

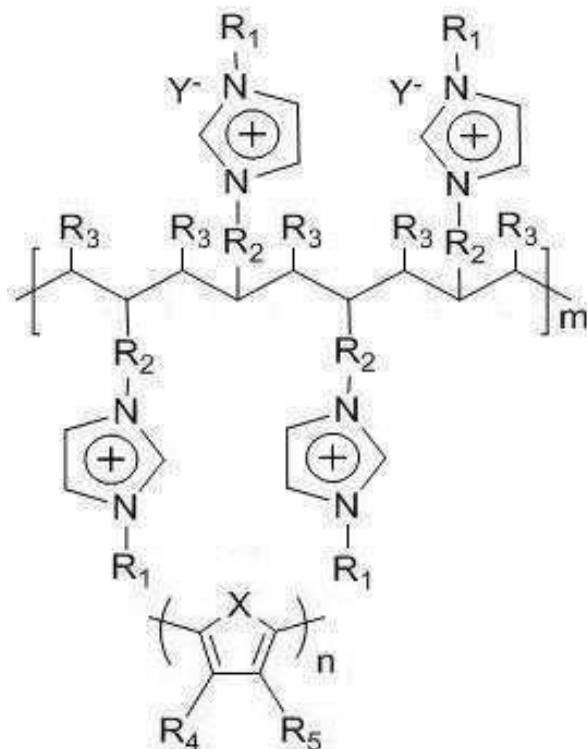
해결 하고자하는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 유기발광소자의 수명을 향상시킬 수 있는 새로운 정공주입 또는 정공수송층용 유기재료와 같이 정공층 관련 재료로서 사용이 가능한 새로운 화합물을 제공하는 데 있다.
- [0010] 또한 본 발명의 목적은 상기 화합물을 이용한 새로운 유기발광소자를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명이 이루고자 하는 과제들은 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

- [0012] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 기존의 폴리스티렌술포네이트를 사용함으로써 발생하는 높은 산도와 수분산성 특성을 방지하기 위해 유기 용매에 분산되어 산도를 중성화시킬 수 있는 하기 화학식 1의 새로운 화합물을 제공한다.

화학식 1



- [0013]
- [0014] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₃는 각각 동일하거나 상이하고, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 12 개의 탄화수소기를 나타낸 것으로, 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 R₂는 0 내지 16개의 탄소수를 포함하는 그룹으로 헤테로 원자를 하나 또는 그 이상을 선택적으로 포함할 수 있다. 또한 Y⁻는 이미다졸리움계 고분자 이온액체의 음이온을 나타낸다.
- [0015] 상기 화학식에서 R₄ 및 R₅는 각각 수소, 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 15개의 탄화수소로서 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함하는 그룹으로 구성되거나, R₄ 및 R₅는 함께 3 내지 8원 방향족 고리 또는 지방족 고리 화합물을 형성하는 알킬렌, 알케닐렌, 알케닐옥시, 알케닐디옥시, 알킬닐옥시, 알킬닐디옥시로서 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함하는 그룹으로 구성된다. 또한 X는 NH, NR, S, O, Se, Te 중에서 선택된 어느 하나를 나타낸다. n, m은 반복단위를 나타내며 자연수이다.
- [0016] 상기 화학식 1의 화합물은 유기발광소자 등의 정공주입층이나 정공수송층 재료로서 사용이 가능하다.

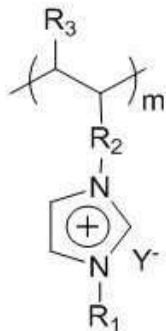
효 과

- [0017] 본 발명에 의해 제조된 화합물은 이미다졸리움계 고분자 이온액체 화합물을 이용하여 유기용매에 전도성 고분자가 분산되며 산도가 매우 낮은 장점이 있다.
- [0018] 기존의 전도성 고분자는 물에 분산되어 있으면서 산도가 매우 높기 때문에 유기발광소자의 정공주입층으로 사용할 경우 소자수명이 급격하게 단축되는 문제가 있는 반면에, 본 발명의 화합물을 정공주입층으로 사용할 경우 유기발광소자의 수명을 월등하게 증가시킬 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 화합물은 정공층 재료로서 사용시 잉크젯 프린팅 또는 스핀 코팅 방법을 이용하여 큰 면적의 층을 쉽게 형성할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하 본 발명에 따른 화합물(화학식 1)의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0021] 먼저, 전도성 고분자 합성용 모노머, 산화제, 그리고 유기 용매에 용해되는 이미다졸리움계 고분자 이온액체를 혼합하여 전도성 고분자를 합성한다. 상기 합성된 전도성 고분자는 물 또는 수계 용매로 세척한 후 건조하여 입자상의 최종 전도성 고분자를 얻거나 또는 유기 용매로 세척하여 전도성 고분자가 유기 용매에 분산되어 있는 형태의 최종 전도성 고분자 용액을 얻을 수 있다.
- [0022] 본 발명에서 이미다졸리움계 고분자 이온액체는 하기 화학식 2에 나와 있는 바와 같이 이미다졸리움 그룹을 포함하는 유기 양이온과 유기 또는 무기 음이온으로 구성된 고분자 형태의 화합물이다.

화학식 2

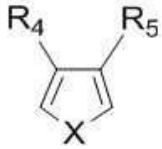


- [0023]
- [0024] 상기 화학식에서, R_1 및 R_3 는 각각 동일하거나 상이하고, 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 12 개의 탄화수소기를 나타낸 것으로, 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함할 수 있다. 상기 화학식에서 R_2 는 0 내지 16개의 탄소수를 포함하는 그룹으로 헤테로 원자를 하나 또는 그 이상을 선택적으로 포함할 수 있다. 또한 Y^- 는 이미다졸리움계 고분자 이온액체의 음이온을 나타낸다. 여기서 m 은 반복단위를 나타내며 자연수이다.
- [0025] 상기 이미다졸리움계 고분자 이온액체는 양이온 및 음이온의 조합에 따라 다양한 물리적, 화학적 특성을 갖는 물질이 가능한데, 바람직하게는 유기용매에 대한 용해성이 높고 전도성 고분자를 유기용매에 안정적으로 분산될 수 있도록 하는 것을 사용하는 것이 유리하다.
- [0026] 상기 화학식 2로 나타낸 이미다졸리움 그룹을 포함하는 화합물의 양이온 성분의 구체적인 예로는 폴리(1-비닐-3-알킬이미다졸리움), 폴리(1-알릴-3-알킬이미다졸리움), 폴리(1-(메트)아크릴로일록시-3-알킬이미다졸리움)등이 있다. 상기 화학식 2의 Y 로 표시되는 음이온으로는 특별히 한정되지 않지만 유기용매에 대한 용해성 측면에서 CH_3COO^- , CF_3COO^- , $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $C_3F_7COO^-$, $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$ 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 이미다졸리움계 고분자 이온액체는 먼저 단분자형 화합물을 제조한 후, 이를 통상적인 라디칼 중합반응을 시킴으로써 고분자 형태의 화합물을 만들어 사용할 수도 있고, 또는 고분자로 만들어진 화합물을 사용해도

된다.

[0028] 본 발명에 사용할 수 있는 전도성 고분자 합성용 모노머는 하기 화학식 3으로 표시된다.

화학식 3



[0029]

[0030] 여기서, R_4 및 R_5 는 각각 수소, 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 15개의 탄화수소로서 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함하는 그룹으로 구성되거나, R_4 및 R_5 는 함께 3 내지 8원 방향족 고리 또는 지방족 고리 화합물을 형성하는 알킬렌, 알케닐렌, 알케닐옥시, 알케닐디옥시, 알킬닐옥시, 알킬닐디옥시로서 헤테로 원자를 하나 이상 선택적으로 포함하는 그룹으로 구성된다. 또한 X는 NH, NR, S, O, Se, Te 중에서 선택된 어느 하나를 나타낸다.

[0031] 위와 같이 화학식 3의 모노머는 헤테로 원자를 포함하는 환형구조의 공액이중결합을 갖는 유기물로서 중합반응을 통해 생성된 고분자가 전기전도성을 나타내며 정공주입을 용이하게 한다.

[0032] 상기 이미다졸리움계 고분자 이온액체 화합물을 이용하여 전도성 고분자를 합성함에 있어 두 가지 방법이 이용될 수 있다.

[0033] 한 가지 방법은 화학식 2의 유기용제성 이미다졸리움계 고분자 이온액체, 화학식 3의 모노머, 산화제를 유기용매에 용해시킨 후 중합함으로써 유기 용매에 분산되어 있는 전도성 고분자 용액을 얻을 수 있다.

[0034] 두 번째 방법은 수용성 이미다졸리움계 고분자 이온액체, 화학식 3의 모노머, 및 산화제를 수계에서 혼합하여 중합함으로써 수계 전도성 고분자 용액을 먼저 제조한 후, 여기에 포함된 이미다졸리움계 고분자 이온액체의 음이온을 유기용제 가용성 음이온, Y^- 로 치환반응을 유도함으로써 상기 전도성 고분자가 유기용매에 분산될 수 있도록 하는 것이다.

[0035] 위의 어느 방법을 이용하더라도 적절한 세척과정을 거치면 순도가 높고 유기용매에 균일하게 분산되어 있으면서 산도가 높지 않은 유기용매 분산성 전도성 고분자 용액을 얻을 수 있다.

[0036] 전도성 고분자 모노머를 중합하기 위한 산화제는 전도성 고분자 중합반응을 유도할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어 과산화수소 (hydrogen peroxide), 유기 또는 무기 과산화물, 과황산 (persulfates), 과산 (peracids), 과산화산 (peroxyacids), 브롬산 (bromates), 염소산(chlorates), 과염소산 (perchlorates), 및 철(III), 크로뮴(IV), 크로뮴(VI), 망간(VII), 망간(V), 망간(IV), 바나듐(V), 루테튬(IV), 구리(II)의 유기 또는 무기 염 등이 사용될 수 있다.

[0037] 위에서 설명한 바에 따라 합성된 전도성 고분자, 즉 본 발명에 따른 화합물은 유기 용매에 분산되어 유기발광소자의 정공주입층이나 정공수송층 재료로 사용이 가능하다.

[0038] 상기 전도성 고분자를 정공주입층 또는 정공수송층 재료로 사용 시 유기발광소자의 수명을 늘릴 수 있다. 본 발명의 전도성 고분자는 아래의 유기 용매에 바람직하게 분산되어 사용이 가능하다. 대표적인 유기 용매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올 등의 알콜용매, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르 용매, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 알콜 에테르 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤 용매, N-메틸-2-피릴리디논, 2-피릴리디논, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드등의 아미드 용매, 디메틸술폰사이드, 디에틸술폰사이드등의 술폰사이드 용매,

디에틸술폰, 테트라메틸렌 술폰등의 술폰 용매, 아세트니트릴, 벤조니트릴등의 니트릴 용매, 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민 등의 아민 용매, 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트 등의 에스테르 용매, 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트등의 카르복실산 에스테르 용매, 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용매, 헥산, 헵탄, 시클로헥산등의 지방족 탄화수소 용매, 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄과 같은 할로겐화된 탄화수소 용매, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 니트로메탄, 니트로벤젠 등의 유기 용매 중에서 한 종류 또는 그 이상이 혼합된 혼합 용매가 사용될 수 있다. 이중에서도 특히 N-메틸-2-피릴리딘, 아세트니트릴, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 프로필렌카보네이트와 같은 비양자성 극성 용매(polar aprotic solvents)가 바람직하게 사용된다.

[0039] 이하 도1을 참고하여 본 발명의 화합물이 유기 용매에 분산 가능한 전도성 고분자로서 정공주입층을 형성한 유기발광소자에 대해 설명한다. 도1의 유기발광소자는 본 발명의 화합물로 정공주입층을 형성한 일 예로서, 본 발명의 화합물로 정공주입층을 형성하여 다양한 구조의 유기발광소자를 만들 수 있음은 당연하다 할 것이다. 도1에 따른 본 발명의 유기발광소자(1)는 양극으로서 투명 전극인 ITO 필름(16) 표면에 본 발명의 상기 화합물(화학식 1)인 PEDOT를 일정 두께로 형성하여 정공주입층(15)을 만들고, 상기 정공주입층(15)위에 정공수송층(14)을 형성하고 다시 그 위에 발광층(13) 및 전자주입층(12)을 형성한 후, 그리고 최종적으로 다시 음극 전극(11)을 형성하여 만들어진다.

[0040] 본 발명에 따른 유기 용매에 분산되어 있는 전도성 고분자를 이용하여 유기발광소자를 만드는 방법을 이하에서 보다 구체적으로 설명한다.

[0041] 먼저 투명 전극인 ITO 필름 표면에 유기 용매에 분산되어 있는 전도성 고분자 용액을 스핀 코팅법에 의해 두께 5-100 나노미터 두께로 정공주입층을 형성한다. 그 위에 도1에 나와 있는 바와 같이 순차적으로 필요한 층을 형성하여 유기발광소자를 제조하면 된다.

[0042] 본 발명에 따른 유기발광소자의 일예로서, 유기박막층 재료로는 정공수송층으로 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB), 발광층 재료 aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq₃), 전자주입층으로 LiQ, 음극재료로 Al을 이용하여, 각각의 층을 진공증착 또는 스퍼터링 방법을 이용하여 유기발광소자를 제조한다.

[0043] 상기와 같은 유기발광소자의 발광효율과 수명을 측정하여 본 발명의 정공주입층 재료가 유기발광소자의 수명을 늘리는데 효과적임을 아래의 실시예를 통하여 확인하였다.

[0044] 본 발명에 따른 유기용매 분산성 전도성 고분자를 정공주입층으로 사용하여 유기발광소자를 제조하는 방법을 실시예 및 비교예를 통해 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위해 제공되는 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하는 것은 아니다.

[0045] 또한 본 발명의 실시예와 비교예는 주로 3,4-에틸렌디옥시티오펜 모노머로 만든 정공주입층 재료를 이용하였다. 그러나 본 발명의 기술은 이 단량체에 국한되는 기술이 아니라 화학식 3에 나와 있는 단량체들, 예를 들어 피롤, 티오펜, 또는 기타 전도성 고분자 단량체에 모두 적용 가능하다.

[0046] <비교예>

[0047] 비교예 1은 기존에 정공주입층 재료로 상업화되어 있는 PEDOT:PSS를 (그레이드명: Clevios P AI4083, 독일 H. C. Starck 사) 사용하여 유기발광소자를 만들었다. 이때 유기발광소자는 ITO(150nm) // AI4083(50nm) // NPB(60nm) // Alq(50nm) // LiQ(1nm) // Al(100nm) 가 되도록 하였다.

[0048] 비교예 1의 유기발광소자의 특성이 표 1에 정리되어 있다.

[0049] <실시예 1>

[0050] 실시예 1은 정공주입층 재료로서 본 발명의 이미다졸리움계 고분자 이온액체화합물을 사용하여 유기 용매인 프로필렌카보네이트에 3 중량퍼센트(wt%)의 함량으로 분산되어 있는 전도성 고분자 용액을 사용한 것을 제외한 나머지는 비교예와 동일하다.

[0051] 실시예 1에 사용된 유기 용매 분산성 전도성 고분자는 다음의 방법에 의해 제조되었다. 중량평균분자량이 170,000 그램/몰인 폴리(1-비닐-3-에틸이미다졸륨 브로마이드) 1.5 그램, 전도성 고분자 합성용 모노머인 3,4-에틸렌디옥시티오펜 1 그램을 물 150 ml에 넣고 중합개시제인 암모늄퍼설페이트를 모노머 대비 1.2 몰비로 한 방울씩 첨가하면서 상온에서 중합반응을 거쳐 수계 전도성 고분자를 제조하였다. 여기에 알칼리 금속염인 리튬 비스(트리플루오로메탄설포네이트)를 폴리(1-비닐-2이 3-에틸이미다졸륨)브로마이드에 대해 1.2 몰비로 투입하여 브로마이드와 비스(트리플루오로메탄설포네이트)간에 음이온 교환반응을 유도한다. 이 반응을 통해 석출된 물질을 세척 후 건조하여 수득한 후 이를 다시 유기 용매인 프로필렌카보네이트에 고형분 함량이 3%가 되도록 다시 분산시켜 유기 용매에 분산되어 있는 전도성 고분자 용액을 제조하였다.

[0052] 실시예 1의 방법으로 제조된 유기발광소자의 특성이 표 1에 비교되어 있다.

표 1

구분	효율 (5V 인가시) (cd/A)	수명시험 (I=48 mA/cm ² 일 때)	
		초기효율(cd/m ²)	50% 감소시간 (시간)
비교예	2.67	1050	22
실시예	2.89	1250	390

[0054] 표 1에 나와 있는 발광효율 및 수명시험 결과를 보면, 본 발명의 정공주입층 재료의 경우 종래 재료에 비해 5 V 전압 인가시 발광효율은 동등 이상이나 수명이 10배 이상 월등히 길다는 것을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명의 화합물을 사용한 유기발광소자의 구조를 나타낸 단면도이다.

도면

도면1

