

유기반도체 재료

-OLED 재료중 저분자 발광재료 및 전하수송재료에 관한 정성분석-

하승규 심사관 · 권오식 변리사

1. 저분자 발광재료 및 전하수송재료에 관한 현황 분석 및 기술발전도

본 보고서에서는 저분자 발광재료 및 전하수송재료에 관한 현황 분석 및 기술발전에 대한 내용을 수록하였다. 정량분석시 이용했던 유효데이터 중에서 내용이 중복되는 건수를 제외시키고, 해당 기술 분야에서 기술 우위를 점하고 있는 출원인 및 기술적 중요도 및 우선권 특허와 인용 관계등을 고려하여 핵심특허를 선별하였다.

정성분석은 OLED 재료중 저분자 발광재료 및 전하수송재료를 대상으로 하였으며, 정성분석에 사용하기 위해 선정된 핵심특허 분류 건수는 다음과 같다.

핵심특허의 분류대상 건수

중분류	소분류	핵심특허
OLED 재료	저분자 발광재료	18
	전하수송 재료	18

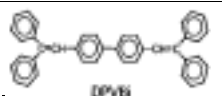
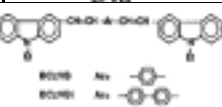
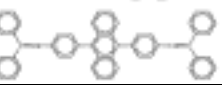
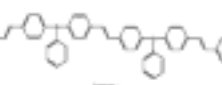
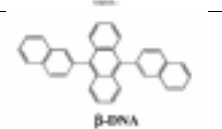
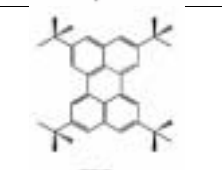
1.1 저분자 발광재료

1.1.1 청색 발광 물질

DPVBi와 BCzVB, BCzVBi는 Idemitsu Kosan에서 개발한 대표적인 blue host와 dopant로써 현재도 널리 사용되고 있는 대표적인 물질이다. Dopant를 사용하지 않았을 경우 2 cd/A의 효율을 얻은 반면에 dopant를 사용한 경우 최고 70% 이상 증가된 3.4 cd/A의 효율을 얻을 수 있었다. 이러한 host와 dopant의 구조에서는 Forster energy transfer의 energy acceptor 개념이 더욱 중요하게 작용하고 있다. 또한 새로운 blue host인 DPVDPAN (IDE 120)과 IDE 105는 Idemitsu Kosan이 2001년도 SID에서 발표한 구조로써 기존의 DPVBi 보다 훨씬 향상된 특성을 나타낸다. Distyrylarylene (DSA)으로써 이루어진 blue host와 hole transporting amine 유도체인 blue dopant를 이용하여 소자를 제작하면 100 cd/m²에서 6 lm/W 이상의 높은 효율을 얻을 수 있으며 수명은 30,000 hr 이상을 나타낼 수 있다.

열적 안정성을 평가하기 위해 85 °C 조건에서 보관을 한 결과 500시간 이상 안정한 결과를 얻음으로써 열적 특성이 매우 좋은 것을 알 수 있다. 또한 기존에 개발된 blue host인 DPVBi에 dopant를 도핑한 결과가 6 V에서 100 cd/m², 2.1 lm/W의 효율을 나타내며 수명은 2,000시간 이상이었다. 2004년 Idemitsu Kosan의 기술 수준은 아래와 같다

표 1. 청색 발광 물질의 개발 동향

구조	출원인	특허번호	출원연도
	특성		
	Idemitsu	Appl. Phys. Lett. 67, 3853	1995
	-Blue Host		
	Idemitsu	Appl. Phys. Lett. 67, 3853	1995
	-Blue Dopant		
	Idemitsu	US 6743948 B1	2000
	-Blue Host (DPVDPAN : IDE 120)		
	Idemitsu	US 6743948 B1	2000
	-Blue Dopant (IDE 105)		
	Kodak	US 5935721	1999
	-Blue Host		
	Kodak	US 5935721	1999
	-Blue Dopant		

그 외에도 1999년도에 Kodak이 발표한 blue host와 dopant도 좋은 특성을 나타낼 수 있다. DNA에 TBPe를 2% 도핑한 결과 3.2 cd/A의 효율을 얻었으며 색순도는 0.154, 0.232로 좋은 blue를 나타낼 수 있다. 이 재료를 이용한 소자에 전자 수송 재료로 사용된 AlQ₃ 대신 hole blocking effect가 좋은 TPBI를 사용한 결과 효율이 5 cd/A로 증가하였으며 색순도도 0.137, 0.203으로 더욱 개선됨을 알 수 있다. TPBI의 구조는 아래와 같다.

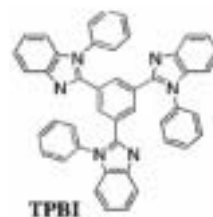


표 2. 청색 발광 물질의 개발 동향

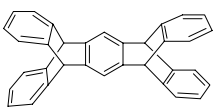
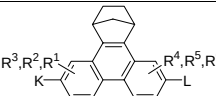
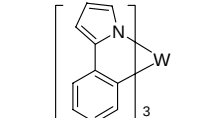
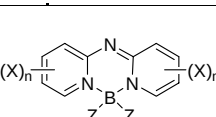
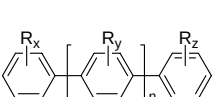
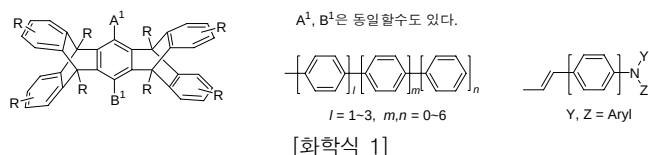
구조	출원인	특허번호	출원연도
	특성		
	Sony	JP 2003-026615	2001
	· 이중 triptycene기를 코어로 가지며, 열안정성이 좋고, 발광효율이 좋으며, 균일한 비정질(amorphous) 박막특성을 가진다		
	Sony	JP 2003-055276	2001
	· Phenanthrene기를 코어로 가지며, 열안정성이 좋고 균일한 비정질(amorphous) 박막 특성을 가진다		
	Sony	JP 2003-301172	2002
	· 중심금속이 텅스텐을 비롯한 6주기 금속인 유기금속 착체이며, 고효율 청색발광소		
	Sony	JP 2003-257670	2003
	· 고효율 착체화 붕소계 청색 dopant로 좁은 발광영역 · Non doping대비 높은 소자 안정성, 휘도수를 향상		
	Sony	JP 2003-321403	2002
	· 유기용매에 높은 용해도를 나타내며, 결정성이 낮다. · 열안정성이 우수한 폴리페닐렌 유도		

표 3. Idemitsu Kosan의 기술 수준

Color	CIE (X, Y)	Cd/A	Luminance(nit)	Life Time (hr)
Blue	0.17, 0.30	12	1000	21000
Deep blue	0.15, 0.15	5.9	1000	7000
White	0.30, 0.34	12	1000	23000
Yellow	0.51, 0.48	11	1000	32000
Orange	0.57, 0.42	13	1000	34000
Red	0.64, 0.36	3.2	1000	5000

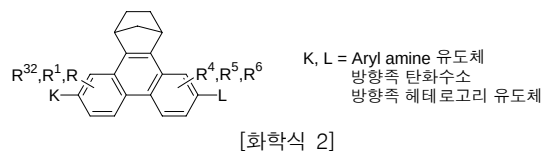
TBPe가 좋은 dopant가 될 수 있는 요인 중에 하나는 t-butyl group이 입체 장애를 발생하여 dopant들의 self-quenching을 억제하는 것으로 생각된다.

Sony에서는 2001년 JP 2003-026615에서 이중 triptycene 기를 코어로 갖는 청색발광재료를 개발하였다. 그 일반적인 구조식은 (화학식 1)과 같다.



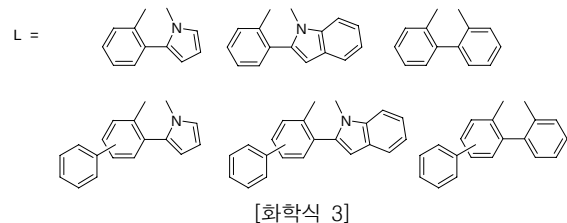
이중 triptycene 화합물을 청색 발광층으로 사용할 경우 380~440 nm의 우수한 색순도를 나타내는 청색을 구현할 수 있으며, 또한 열적 안정성이 우수하고, 8 V, 1,000~1,800 cd/A의 양호한 발광효율을 가지며, 극히 결정화하기 어려운 균일성있는 amorphous성 박막을 형성하여 장수명을 실현하였다.

2001년 JP 2003-055276에서는 페난트렌(Phenanthrene) 유도체를 코어로 갖는 청색발광재료를 개발하였다고 보고하였으며, 그 일반식은(화학식 2)과 같다.



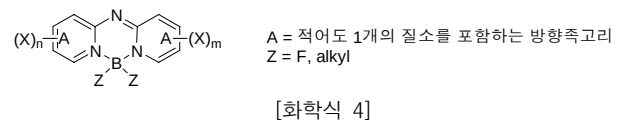
상기 청색발광재료는 페난트렌 코어에 부피가 큰 노보넨(Norbornene) 구조를 도입함으로써 농도 소광을 막을 수 있는 전자 수송성 청색 발광재료로 사용할 수 있다. 상기 재료는 구조에 따라 397~440 nm의 우수한 청색을 나타내며, 8 V 100~130 cd/m²의 휘도를 보여주었다.

2001년 JP 2003-301172에서는 6주기 금속을 중심 금속으로 하는 유기금속 착체를 고효율 청색인광재료로 개발하였다고 보고하였으며, 그 일반적인 구조식은(화학식 3)와 같다.



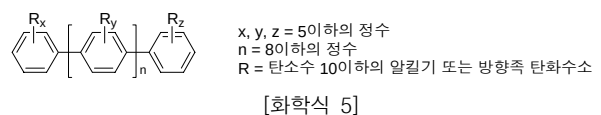
위에서 언급한대로 중심금속은 6주기 금속이며, La₃₊, Ce₄₊, Hf₄₊, Ta₅₊, W₆₊, Re₇₊, Hg₂₊, Tl₃₊, Pb₄₊, Bi₅₊이다. 상기 인광소자는 청색발광을 위한 2.7 eV 이상의 band gap을 얻기 힘든 기존의 Ir, Pt 인광소자의 한계를 극복하기 위한 신규 청색인광소자 재료로써 대표 실시예의 텅스텐의 경우 460 nm의 최대 발광 파장에 외부양자효율 6%의 고효율 청색 발광을 실현하였다.

2001년 JP 2003-257670에서는 보론 비스아지닐 아민(Boron bisazynyl amine) 착체 청색 dopant를 이용한 청색발광소자를 개발하였다. 그 일반적인 구조식은(화학식 4)과 같다.



위 dopant는 0.1~2% 범위로 도핑이 가능하며, 구조에 따라 440~470 nm의 순도 높은 청색을 나타내었다. 또한 발광 파장 영역이 비교적 좁고, 도핑하지 않았을 때에 비해서 12~21% 이상의 휘도 수율 상승과 소자 안정성을 꾀할 수 있었다.

2002년 JP 2003-321403에서 폴리페닐렌(polyphenylene) 구조의 고효율 청색발광 재료를 개발하였다. 일반적인 구조식은(화학식 5)와 같다.



위 발명은 유기용매에 대하여 높은 용해성을 갖는 동시에 저결정성을 보이고, 열안정성이 우수하여 높은 형광 양자 수율을 갖는 폴리페닐렌 유도체의 청색 발광재료에 관한 것이다. 이때 폴리페닐렌 구조는 높은 양자 수율을 갖도록 하는 원인이 된다.

표 4. 적색 발광 물질의 개발 동향

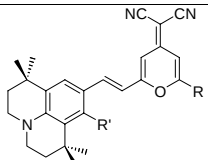
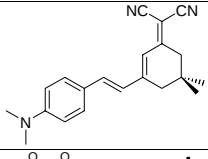
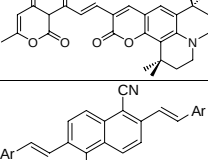
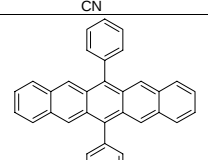
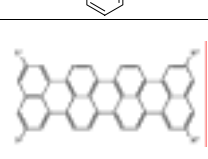
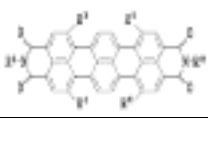
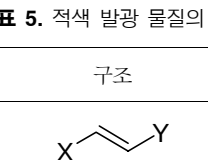
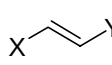
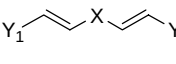
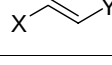
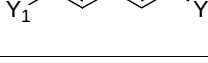
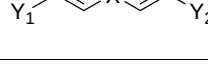
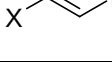
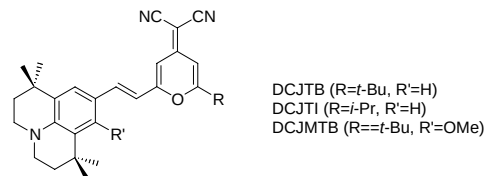
구조	출원인	특허번호	출원연도
	특성		
	Kodak	US 5,908,581	1999
	· 현재 가장 널리 사용되고 있는 적색 dopant (DCM)		
	Tao	Appl. Phys. Lett., 78, 3272 (2001)	
	· DCDDC		
	Tao	Appl. Phys. Lett., 77, 3272 (2001)	
	· AAAP		
	Sony		2001
	· BSN		
	Kafafi	Appl. Phys. Lett., 78, 2378 (2001)	
	· DPP(diphenylpentacene) · 좁은 발광 영역		
	Sony	US 5858564 JP 1998-183112	1996
	· Quaterterylene group · 홀 수송층이나 전자 수송층에 도핑 가능한 적색 물질		
	Sony	JP 1999-067450	1997
	· 테리렌이미도 유도체 · 홀 수송층이나 전자 수송층에 도핑 가능한 적색 물질		

표 5. 적색 발광 물질의 개발 동향

구조	출원인	특허번호	출원연도
	특성		
	Sony	JP 2004-087463	2003
	· Styryl기를 코어로 가지며, · 열안정성이 좋고, 고휘도와 높은 색순도를 가짐		
	Sony	JP 2001-291591	2000
	· Distyryl aryl기를 코어로 가지며, · 열안정성이 좋고, 고휘도와 높은 색순도를 가짐		
	Sony	JP 2002-226722	2001
	· Aminostyryl phenanthrene 화합물 · 열안정성이 좋고, 고휘도를 가짐		
	Sony	JP 2002-134276	2000
	· Anthracene을 코어로 하는 아릴아미노 스티릴 화합물 · 열안정성이 좋고, 고휘도를 가짐		
	Sony	JP 2001-110571	2000
	· Anthracene을 코어로 하는 아릴아미노 스티릴 화합물 · 열안정성이 좋고, 고휘도를 가짐		
	Sony	JP 2001-288377	2000
	· 아릴아미노 스티릴 안트라센 화합물 · 열안정성이 좋고, 고휘도를 가지는 황색~적색 화합물		

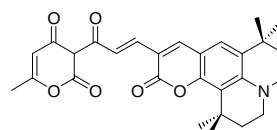
1.1.2 적색 발광 물질

1999년 Kodak은 US 5,908,581을 통해 DCJT라는 적색 dopant를 개발하였고, 그 구조식은 (화학식 6)과 같다. 질소의 *p* 오비탈이 벤젠링의 *p* 오비탈과 conjugation이 잘 되도록 하여 좁은 발광 영역을 증가시켜 주며, 4개의 methyl group이 분자들 간의 π - π stacking을 막아주어 농도 소광을 막아준다.



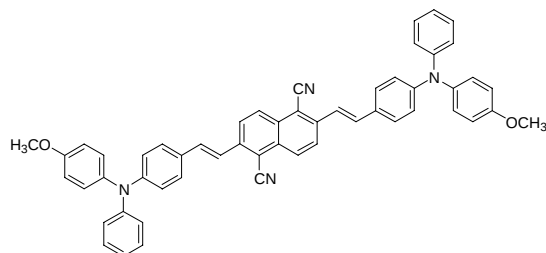
[화학식 6]

2000년에 발표된 AAAP라는 적색 dopant는 너무 많은 카보닐기를 가지고 있기 때문에 효율이 낮아지는 단점이 있으며, 그 구조식은 (화학식 7)과 같다.



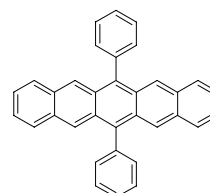
[화학식 7]

Sony에서는 2001년 BSN이라는 dopant를 개발하였으며, 최대 흡수 파장이 507 nm이고, 형광 극대 파장이 630 nm이었다. 이는 또한 좋은 열적 안정성을 주는데, 유리전이 온도가 115도 정도이다. BSN의 구조는 (화학식 8)과 같다.



[화학식 8]

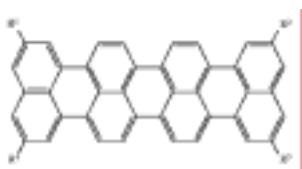
2001년 개발된 DPP라는 적색발광물질은 형광극대파장이 625 nm이며, 좁은 발광 스펙트럼을 보여주었다. 그 구조식은 (화학식 9)와 같다.



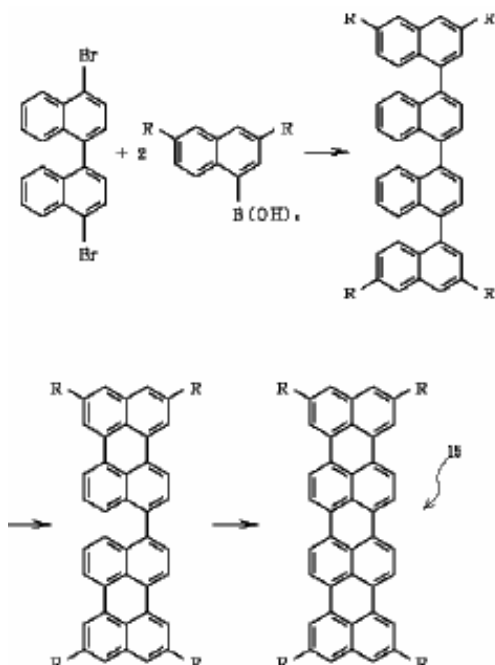
[화학식 9]

Sony에서는 1996년 JP 1998-183112, US 5858564 등에서

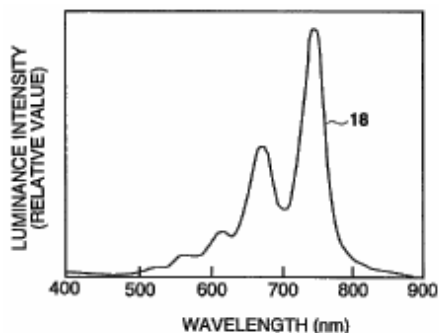
quaterterrylene group을 포함하는 적색 dopant 재료를 개발하였으며 그 일반적인 구조식은 다음과 같다.



또한, 이런 quaterterrylene 유도체들은 단독으로도 사용이 가능하지만 홀 수송층이나 전자 수송층 등에 도핑을 해서 사용할 수 있다. 이런 quaterterrylene 유도체들의 합성 방법이 아래에 예로써 정리되어 있다.

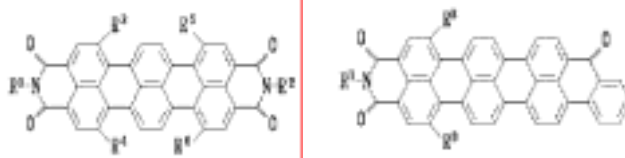


실제로 이런 quaterterrylene 유도체들을 홀 수송층(TPD)에 도핑한 결과 아래와 같은 적색의 발광 스펙트럼을 얻을 수 있었다.

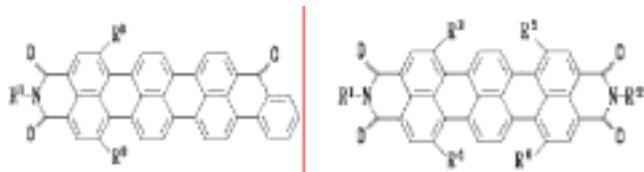


위의 발광 스펙트럼에서 보면 670 nm 부근에 적색의 발광 스펙트럼이 나타나는 것을 알 수 있으며 750 nm 부근에 큰 peak이 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 750 nm 부근의 peak는 실질적으로 가시 파장 영역의 밖에 있으므로 색에는 영향을 크게 미치지

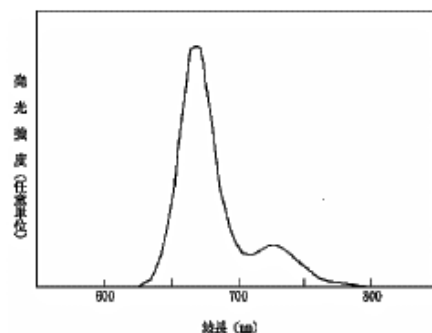
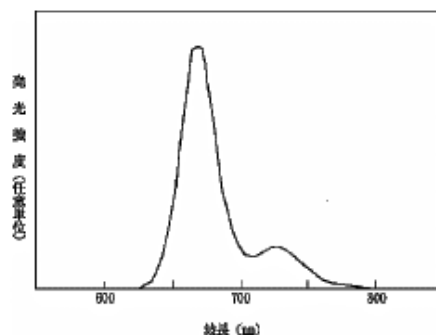
않는 것을 알 수 있다.



또 다른 예로 전자 수송층인 AlQ₃에 도핑할 수도 있다.

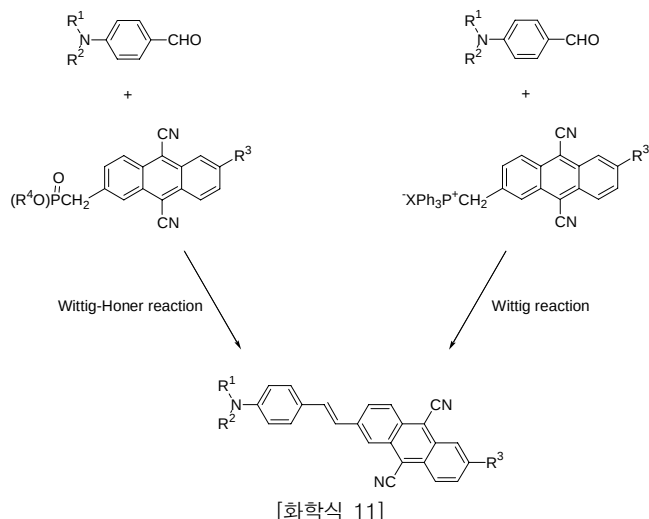
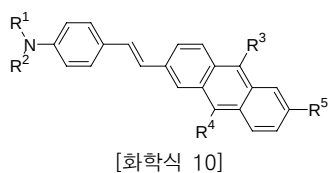


또, Sony는 1997년에 JP 1999-067450에서 테리렌이미도 유도체가 포함된 적색 물질을 발표하였으며 대표적인 구조는 위와 같다.



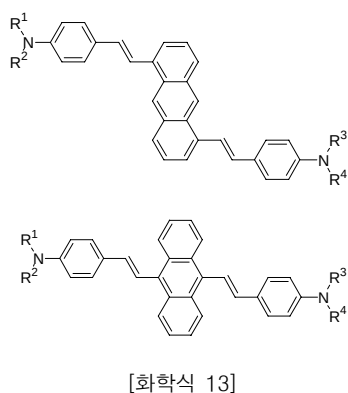
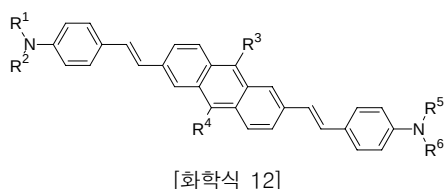
위의 구조와 같은 물질을 홀 수송재료에 도핑한 경우 아래와 같은 적색 발광 스펙트럼을 볼 수 있다. 이런 물질을 사용한 경우 15 V의 경우에 260 cd/m²의 휘도를 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 위의 경우와 반대로 전자 수송성인 OXD-7과 함께 도핑한 경우 위와 동일한 발광 스펙트럼을 볼 수 있으며 11 V에서 240 cd/m²의 휘도를 나타내는 것을 알 수 있다.

Sony에서는 2000년 JP 2001-288377에서 arylamino styryl anthracene 화합물이 안정하고 발광 휘도가 큰 황색~적색을 주는 유기 발광재료라고 보고하였다. 일반적인 구조식은(화학식 10)과 같다.

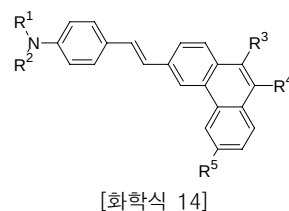


상기 재료의 합성은 Wittig reaction 혹은 Wittig-Honor reaction을 통하여 합성할 수 있으며, **(화학식 11)**로 표현될 수 있다. 이 반응은 E form을 선택적으로 합성하여야 하므로, 비교적 저온에서(-30~30도) 반응하여야 하며, 결정성이 높기 때문에 정제가 용이하다는 장점이 있다. 또한 상기 재료들의 최대 흡수파장은 약 520 nm 정도이었으며, 형광극대파장은 약 640 nm 정도였다.

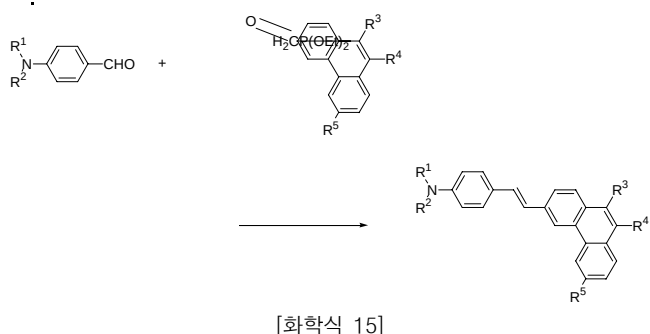
2000년 JP 2001-110571과 2002-134276에서 디스티릴(distyryl)기를 가지는 화합물을 보고하였는데, 이는 안정하고 발광 휘도가 높은 재료로 소개하고 있다. 그 일반식은**(화학식 12)**와 **(화학식 13)**과 같다.



2001년 JP 2002-226722에서는 아릴 아미노 스티릴 페난트렌 화합물을(arylamino styryl phenanthrene) 소개하였으며, 이 또한 열에 안정하고 휘도가 좋은 적색 발광물질임을 소개하고 있다. 일반적인 구조식은**(화학식 14)**과 같다.

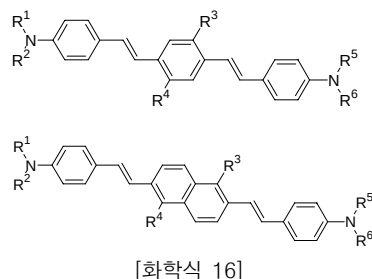


상기 재료는 또한 전자 수송 능력과 정공 수송 능력을 모두 가지기 때문에 전자 수송층을 겸한 발광층으로 사용할 수 있으며, 정공 수송층을 겸한 발광층으로도 사용하는 것이 가능하다.

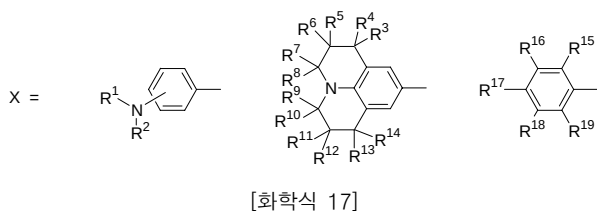


합성 방법은 2000년 JP 2001-288377에서와 마찬가지로 Wittig reaction 혹은 Wittig-Honor reaction을 통하여 합성할 수 있으며, **(화학식 15)**로 표현될 수 있다. 이 반응 또한 E form을 선택적으로 합성하여야 하므로, 비교적 저온에서(-30~30도) 반응하여야 한다. 치환기에 따라 약간씩 차이는 있지만 대체적으로 최대 가시광선 흡수 파장은 450 nm 정도이며, 형광 극대 파장은 630 nm 정도 이었다. 또한 용점은 약 250도에서 320도 사이였으며, 유리 전이 온도는 약 150도에서 190도 사이였다.

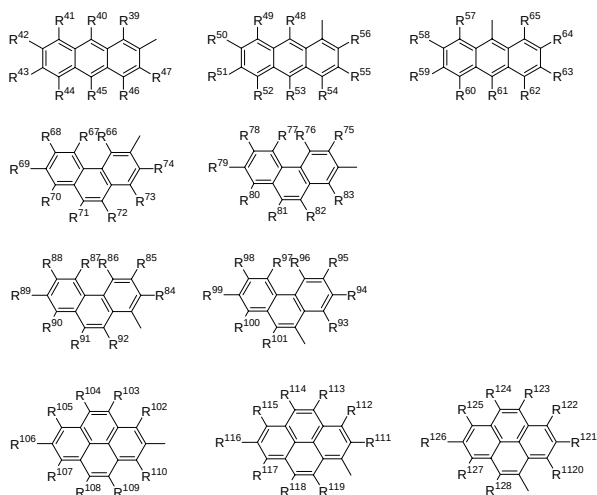
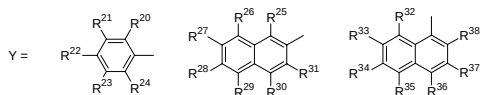
2000년 JP 2001-291591에서는 높은 형광 수율을 가지고, 열안정성이 뛰어난 화합물을 보고하였는데 이것의 일반적인 구조는**(화학식 16)**과 같다.



2000년 JP 2004-087463에서도 고신뢰성이고, 열안정성이 우수하며, 색순도가 양호한 적색발광물질을 소개하고 있으며, 그 구조식은 Y-CH=CH-X로 표시되고, **(화학식 17)**, **(화학식 18)**과 같다.

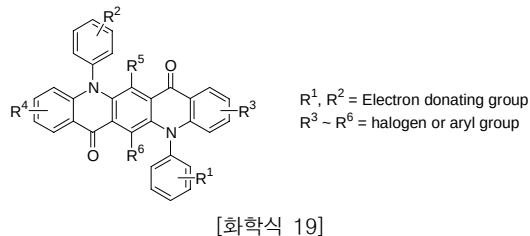


Y group에 시아노기(CN)를 어느곳에 치환시키는 가에 따라 발광파장을 약간씩 변화시킬 수 있으며, 분자골격을 안정화시킴으로써 열안정성을 증가시킬 수 있다.

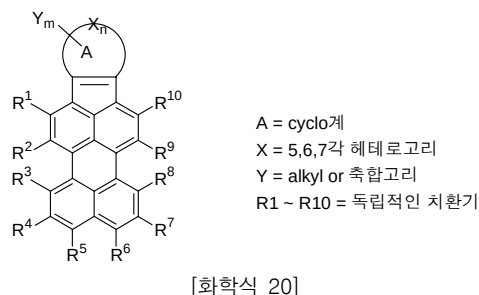


1.1.3 녹색 발광 물질

2003년 JP 2004-031353에서 비갈륨계 host 화합물을 사용함으로써, 갈륨계 화합물이 지니는 독성 문제를 해결할 수 있었다. 또한 퀴나크리돈계 화합물을 사용함으로써 안정성을 증대시키고, 높은 효율을 구현할 수 있었다. 상기에서 사용한 화합물의 구조식은 (화학식 19)와 같다.



2003년 JP 2003-347057에서 인데노 페닐렌계 녹색 dopant를 개발하였으며 최대 10%까지 도핑 가능한 화합물로 휘도를 향상할 수 있었다. 그 구조식은(화학식 20)과 같다.



1988년 Kodak에서 C-545T라고 불리는 coumarin 유도체의 녹색 dopant를 US 4,736,032를 통해 발표하였으며 그 구조는(화학식 21)과 같다.

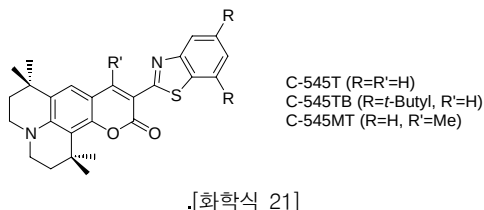
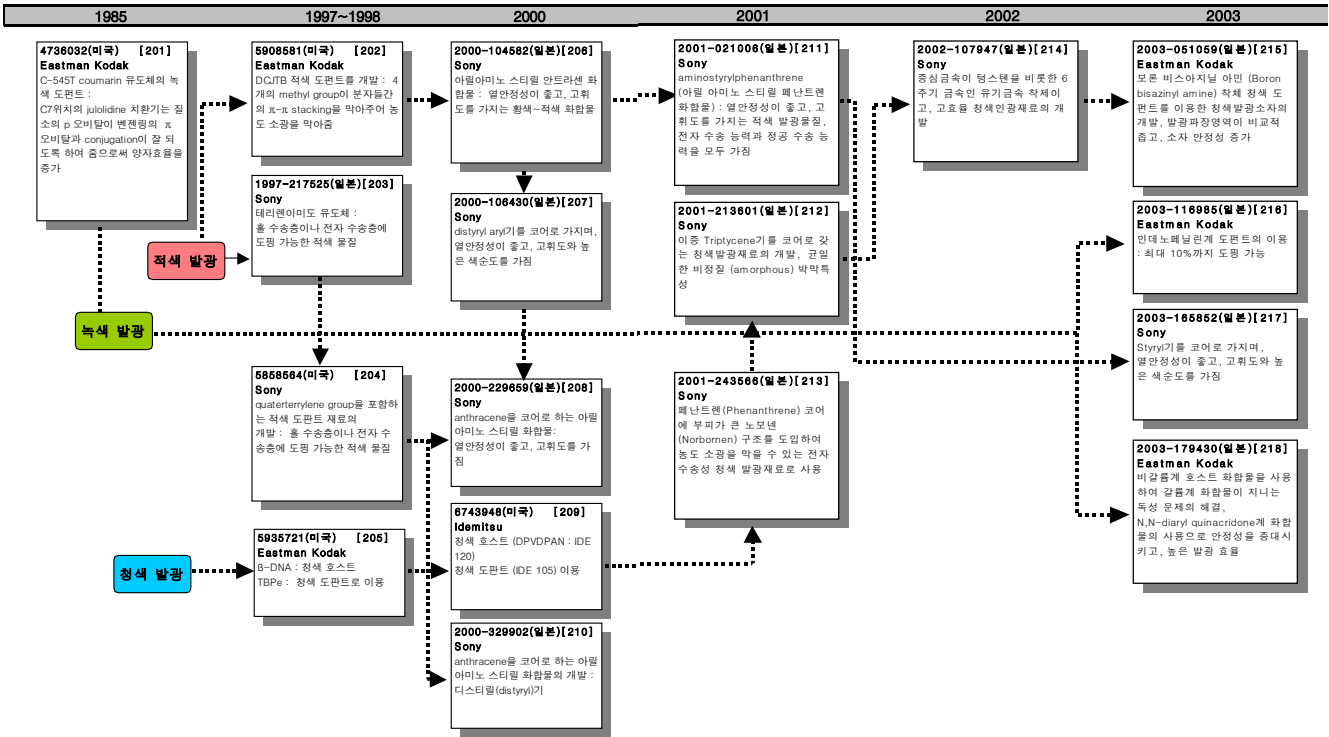


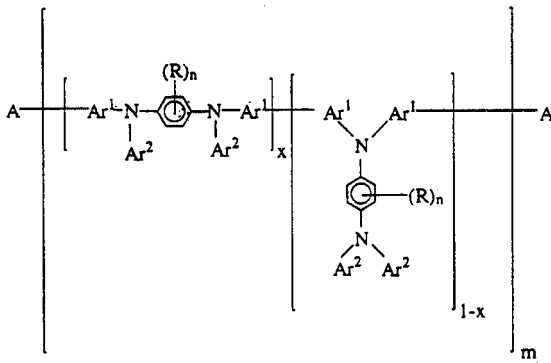
표 6. 녹색 발광 물질의 개발 동향

구조	출원인	특허번호	출원연도
	특성		
	Sony	JP 2004-031353	2003
	- 비갈륨계 호스트 물질 사용, - N,N-diaryl quinacridone계 화합물		
	Sony	JP 2003-347057	2003
	- 인데노페닐렌계 도펀트, - 최대 10%까지 도핑 가능		
	Kodak	US 4,736,032	1988
	- C-545T라고 불리며, - 현재 가장 널리 사용되고 있음		

저분자 발광재료



아릴아민이 포함되어 있는 구조와 결사슬에 아릴아민이 포함되어 있는 구조를 동시에 포함하는 정공전달층용 재료로서 폴리(아릴아민), 폴리(아릴아민(화학식 22) 및 이를 이용한 필름의 제조 방법을 제시하였다. (US 5728801)



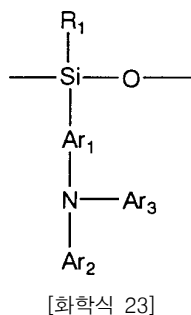
[화학식 22]

기존에 방향족 아미드 및 트리아릴아민 그룹으로 이루어진 공중합체가 전자방출 장치에서의 홀-수송 층으로 이용(참조: 일본 특허 제0531163-A호)되었지만, 아미드 공단량체의 존재로 인하여 활성 트리아릴아민 그룹의 농도가 낮아지기 때문에 전자방출 장치에 사용하기에 거의 적합하지 않다. 이런 단점에 반해 Dow에서 제시한 폴리(아릴아민)은 희석액 또는 고체 상태에서 강한 광방출성 임이 입증되었고, 이러한 물질이 300 내지 700 nm 파장의 광에 노출되는 경우, 물질은 400 내지 800 nm 파장 영역의 광을 방출하였다. 또 Dow는 별도의 홀-운송 층을 사용하는 경우, 1996년 2월 23일자로 출원된 미국 특허원 제08/606,180호; 1996년 8월

13일자로 출원된 미국 특허원 제08/696,280호 및 미국 특허 제 5,728,801호에 기술된 중합체성 아릴아민을 사용할 수 있다고 했다. 또한, 폴리비닐카바졸과 같은 다른 공지된 홀-전도성 중합체를 사용할 수 있으며, 후속적으로 적용되는 공중합체 필름 용액에 의한 이러한 층의 내부식성은 다층 장치의 성공적인 이차 가공이 명백히 중요하다고 하였다. 공중합체는 크실렌 또는 톨루엔 용액으로서 적용되기 때문에, 홀-운송 층은 이들 용매에 불용성이어야 하며, 이러한 층의 두께는 500 nm 이하, 바람직하게는 300 nm 이하, 및 가장 바람직하게는 150 nm 이하일 수 있다. 한편, 이들 장치를 위한 홀-운송 중합체는 도핑된 폴리아닐린, 도핑된 폴리(3,4-에틸렌-디옥시티오펜) 및 도핑된 폴리피롤과 같은 유기반도체성 중합체 중에서 선택될 수 있다. “도핑”이란 유기반도체성 중합체(예: 폴리아닐린 및 폴리(3,4-에틸렌-디옥시티오펜)의 에베랄드성 염기)와, 생성 중합체 조성물을 더욱 전도성으로 되게 하는 첨가제를 블렌딩하는 것이다. 전도성 중합체는 폴리(3,4-에틸렌-디옥시티오펜)와 중합체성 산의 블렌딩으로부터 유도된다. 중합체성 산은 설포산 그룹을 함유하며, 폴리(스티렌설포산)를 함유한다. 폴리(3,4-에틸렌-디옥시티오펜)과 2당량 이상의 폴리(스티렌설포산)의 블렌딩으로부터 유도된 중합체 조성물이 가장 적절하다. 전자-운송 층을 사용하는 경우에는 저분자량 물질의 열 증발, 또는 기본 필름에 현저한 손상을 유발하지 않는 용매를 이용한 중합체의 용액 피복에 의해 적용할 수 있다. 저분자량 물질의 예에는 8-히드록시퀴놀린의 금속 착화합물[참조: Burrows, et al., *Applied Physics Letters*, 64, 2718 (1994)], 10-히드록시벤조(h)퀴놀린의 금속 착화합물[참조: Hamada, et al., *Chemistry Letters*, 906 (1993)], 1,3,4-옥사디아졸[참조: Hamada, et al., *Optoelectronics-Devices and Technologies*, 7, 83 (1992)], 1,3,4-트리아졸[참조: Kido, et al., *Chemistry Letters*,

47 (1996)] 및 페릴렌의 디카복스이미드[참조: Yoshida, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 69, 734 (1996)]이 포함된다. 중합체성 전자-운송 물질은 1,3,4-옥사디아졸-함유 중합체[참조: Li, *et al.*, *Journal of Chemical Society*, 2211 (1995), and in Yang and Pei, *Journal of Applied Physics*, 77, 4807 (1995)], 1,3,4-트리아졸-함유 중합체[참조: Strukelj, *et al.*, *Science*, 267, 1969 (1995)], 퀴녹살린-함유 중합체[참조: Yamamoto, *et al.*, *Japan Journal of Applied Physics*, 33, L250 (1994) and O'Brien, *et al.*, *Synthetic Metals*, 76, 105 (1996)] 및 시아노-PPV[참조: Weaver, *et al.*, *Thin Solid Films*, 273, 39 (1996)]에 의해 예시된다. 이러한 층의 두께는 500 nm 이하, 바람직하게는 300 nm 이하, 가장 바람직하게는 150 nm 이하일 수 있다. 금속성 음극은 열 증발 또는 스퍼터링(sputtering)에 의해 침착시킬 수 있다. 음극의 두께는 100 nm 내지 10,000 nm 일 수 있다. 바람직한 금속은 칼슘, 마그네슘, 인듐 및 알루미늄이다. 이들 금속의 합금을 또한 사용할 수 있다. 1 내지 5%의 리튬을 함유하는 알루미늄 합금 및 80% 이상의 마그네슘을 함유하는 마그네슘 합금이 바람직하다.

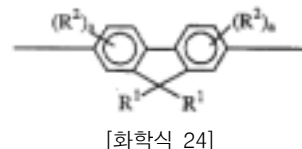
OLED 장치에서 저분자량 홀 전송 물질만을 사용하는 경우에, 홀 전송층의 기계적 강도 및 내열성이 불충분하여 홀 전송 층을 형성하는 방법으로 진공하에서의 석출이 일반적으로 사용되나, 높은 제조 비용이 드는 문제점이 있다. 반대로, 내구성 및 필름-형성 성질을 향상시킬 목적으로, 측쇄 상에 방향족 아민기를 갖는 폴리스티렌 유도체를 사용한 OLED 장치(JP-A-8-259935), 방향족 아민기를 갖는 폴리에스테르를 사용한 OLED 장치(JP-A-8-259880) 등과 같은 홀 전송 중합체를 사용한 많은 예가 보고되어 있지만, OLED 장치는 구동의 안정성의 측면에서는 여전히 불안한 상태이다. 이러한 단점에 대하여 Sumitomo는 1998년 우수한 홀 전송성, 우수한 내구성 및 우수한 필름-형성 성질을 갖는 홀 전송 중합체, 및 이의 제조 방법, 및 홀 전송 중합체를 사용한, 우수한 발광 특성을 갖는 OLED 장치를 제공하였다(US 6544670). **(화학식 23)**에서 나타난 구조 단위체를 반복하여 폴리스티렌-환원 수평균 분자량이 10^3 내지 10^7 인 것을 특징으로 하는 홀 전송 중합체는 홀 전송 중합체를 함유하는 홀 전송층을 anode 상에 형성하며, 홀 전송 중합체를 함유하는 홀 전송층을 형성하는 방법의 예로는, 스프인 코팅법, 주조법, 디핑법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등과 같은 코팅법을 사용하여, 용융물, 용액 또는 홀 전송 중합체를 함유하는 홀 전송 물질의 혼합된 용액을 도포하는 방법이 사용된다.



전송 물질의 예로는, 피라졸린 유도체, 아릴아민 유도체, 스티벤 유도체, 트리페닐디아민 유도체 등을 포함하고 ; 전자 전송 물질의

예로는, 옥사다졸 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 이의 유도체, 벤조퀴논 및 이의 유도체, 나프토퀴논 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 테트라시아노안트라퀴노디메탄 및 이의 유도체, 플루오레논 유도체, 디페닐디아노에틸렌 및 이의 유도체, 디페노퀴논 유도체, 8-히드록시퀴놀린 및 이의 유도체의 금속 착체 등이 있으며, 트리페닐디아민 유도체를 포함하고, 전자 전송 물질은 옥사디아졸 유도체, 벤조퀴논 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체 및 8-히드록시퀴놀린 및 이의 유도체의 금속 착체를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 홀 전송 물질은 4,4'-비스(N(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)비페닐을 포함하고, 전자 전송 물질은 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 벤조퀴논, 안트라퀴논 및 트리스(8-퀴놀리닐)알루미늄 등이 홀 전송 물질로서 가장 적합하다.

Dow는 fluorene과 정공전달성질을 위한 arylamine으로 구성된 copolymer와 fluorene과 전자전달성질을 위한 benzothiadiazole 및 cyano기가 치환된 copolymer와의 blend에 의해 **(화학식 24)**과 같은 재료를 개발하였다. (WOPCT/US99/16834)



PBD와 같은 방향족 옥사-디아졸 화합물은 전자수송재료로 이미 알려져 있지만, 사용중에 외부전계가 인가되고, 또는 주위 온도가 상승한다면 PBD는 응집과 재결정화에 의해 파괴되는 문제점이 있다. CDT는 2000년에 유기반도체 고분자의 몰(mole) 질량을 증가시키고, 용매의 용해에 견디도록 가교를 포함하는 막형성에 용매처리가 가능한 발광기능을 갖는 유기반도체성 고분자를 제시하였다(US 6559256). 고분자의 몰 질량을 증가시킴으로서 낮은 유리전이에 의한 형태적 변화를 피할 수 있고, 가교시킴으로서 발광기능을 높게 된다.

공중합체의 양자 효율, 고분자의 용해성 및 가공성과 디바이스에 사용되는 경우 고분자의 수명을 연장시키기 위해서는 낮은 band gap을 갖는 고분자 물질에 대해서는 그 제조가 쉽지 않다는 이유로 제시되지 않았다. Band gap을 좁히기 위한 몇몇 접근 방법으로 하나는 방향족 단위와 o-퀴노이드 단위의 공중합으로, 이는 상이한 전자 구조를 가진 단량체 단편의 결합은 결합-길이 교대(bond-length alternation)의 이완을 통하여 band gap을 낮출 수 있음을 나타낸다. 이러한 내용은 Kurti 외, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 9865 (1991)에서 논의된 바 있고, Haviger 외, *Polym. Bull.*, 29, 119 (1992)에서는 강력한 전자 공여(electron-donating) 부분과 전자 수용(electron-accepting) 부분의 교대에 있는 높은 HOMO와 낮은 LUMO를 가진 단량체 단편의 혼합이 사슬 내(intra chain) 전자 수송에 기한 band gap을 감소시키는 데 효과가 있다는 점을 제시하였다. 하지만 여전히 화학적으로 튜닝가능한 적색 빛 방출을 갖는 전계 발광 고분자가 필요한 것에 대해 CDT는 2001년 낮은 band gap을 가지면서 적색빛일 경우 파장이 약 650 내지 660 nm의 피크(peak)를 갖는 고분자 **(화학식 25)**를 제시하였다(WOPCT/GB01/00019). 트리아릴렌을 포함하는 트리아릴렌 반복단위와, 트리아릴렌 반복단위와 상이한 아릴렌 반복단위 Ar를 포함하는 발광

표 7. 정공 전달용 고분자 전기발광 재료 특허 현황

출원인	특허번호	출원년도	주요 내용
CDT	WO02083760	2002	Phenyltriazine과 TPD등에 관한 재료 특허
Dow	US 5,929,194	1999	Crosslinkable 혹은 chain extendable polyarylpolyamines에 관한 특허
Dow	US 6,309,763	2001	Fluorene과 다양한 amine과의 copolymers에 관한 특허
Dow	US 5,948,552	1999	정공전달층용 arylamine에 관한 특허
Dow (Family Patent)	US 6,512,083	2003	9-Benzylidenylfluorene, 9-alkylfluorene, arylenevinylene과 arylamine으로 된 copolymer에 관한 특허
	US 6,169,163	2001	
	US 6,255,449	2001	
	US 6,514,632	2003	
Dow	US 5,728,801	1998	주사슬 및 결사슬에 amine이 함유된 Poly (arylamines)
Dow	US 6,605,373	2003	Fluorene과 다양한 amine과의 copolymers에 관한 특허
Sumitomo	US 6,544,670	2003	Arylamine unit와 siloxane unit를 동시에 포함한 정공 전달용 고분자 재료에 관한 특허

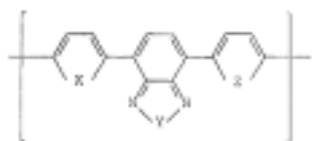
표 8. 전자 전달용 고분자 전기발광 재료 특허 현황

출원인	특허번호	출원년도	주요내용
CDT	US 6,559,256	2003	Electron deficient heteroaromatic group (oxadiazoles, thiadiazoles, pyridines, and benzo-fused analogues)을 포함하는 electron transporting polymer에 관한 특허
CDT	WO02059121	2002	Benzothiadiazole, triazine, diazines기 등을 포함하는 monomers에 대한 특허
CDT	WO0149768	2001	Benzothiadiazole을 포함하는 tetrarylene에 대한 재료 특허
CDT	WO0162869	2001	Benzothiodiazine기를 포함한 polymers에 대한 특허
CDT	WO0195403	2001	naphthalimide기 등과 같은 charge injection 재료에 대한 특허
Covion	WO03/020790	2003	정공 수송특성을 위한 arylamine units, 전자 수송 특성을 위한 oxadiazole, oxazole unit 등과 인광재료인 Iridium complex 등에 관한 재료 특허
Covion	WO03/408,225	2003	Spirobifluorene, 9,9-diarylfuorene, bezothiadiazine 및 dithiophenyl-benzothiadiazine unit의 조합에 의한 RGB구현
Dow	US 6,353,083	2002	9-Benzylidenylfluorene, 9-alkylfluorene과 cyano기를 포함한 arylene-vinylene으로 된 copolymers에 관한 특허

표 9. 정공전달과 전자 전달 Unit를 동시에 갖는 고분자 전기발광 재료 특허 현황

출원인	특허번호	출원년도	주요 내용
CDT	WO03035713	2003	Emulsifier를 사용한 Suzuki coupling reaction을 이용한 재료의 중합법 (HTM, ETM 모두 사용)
CDT	WO0228983	2002	Fluorene과 amine copolymer와 fluorene과 benzothiadiazole copolymer의 blend에 관한 특허
Dow	WO0006665	2000	Fluorene, HTM, ETM의 조합으로 된 copolymer에 관한 특허
Dow	WO 0046321	2000	Fluorene, HTM, ETM의 조합으로 된 copolymer로 RGB 및 white color 구현 특허

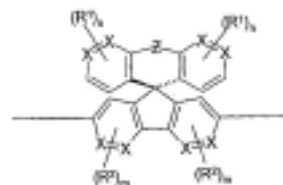
고분자이며, 이 고분자는 낮은 band gap 방출기로서 작용하여 용해성과 가공성이 우수할 뿐만 아니라, 적색파장이 700 nm 이상으로 방출능이 우수하여 디바이스 제작에 적합하다.



[화학식 25]

TPA 및 TPD 등의 정공주입 및 전달기능을 목적으로 한 aryl-amine 및 phenyltriazine에 대한 기술(PCT/GB02/01585)을 제

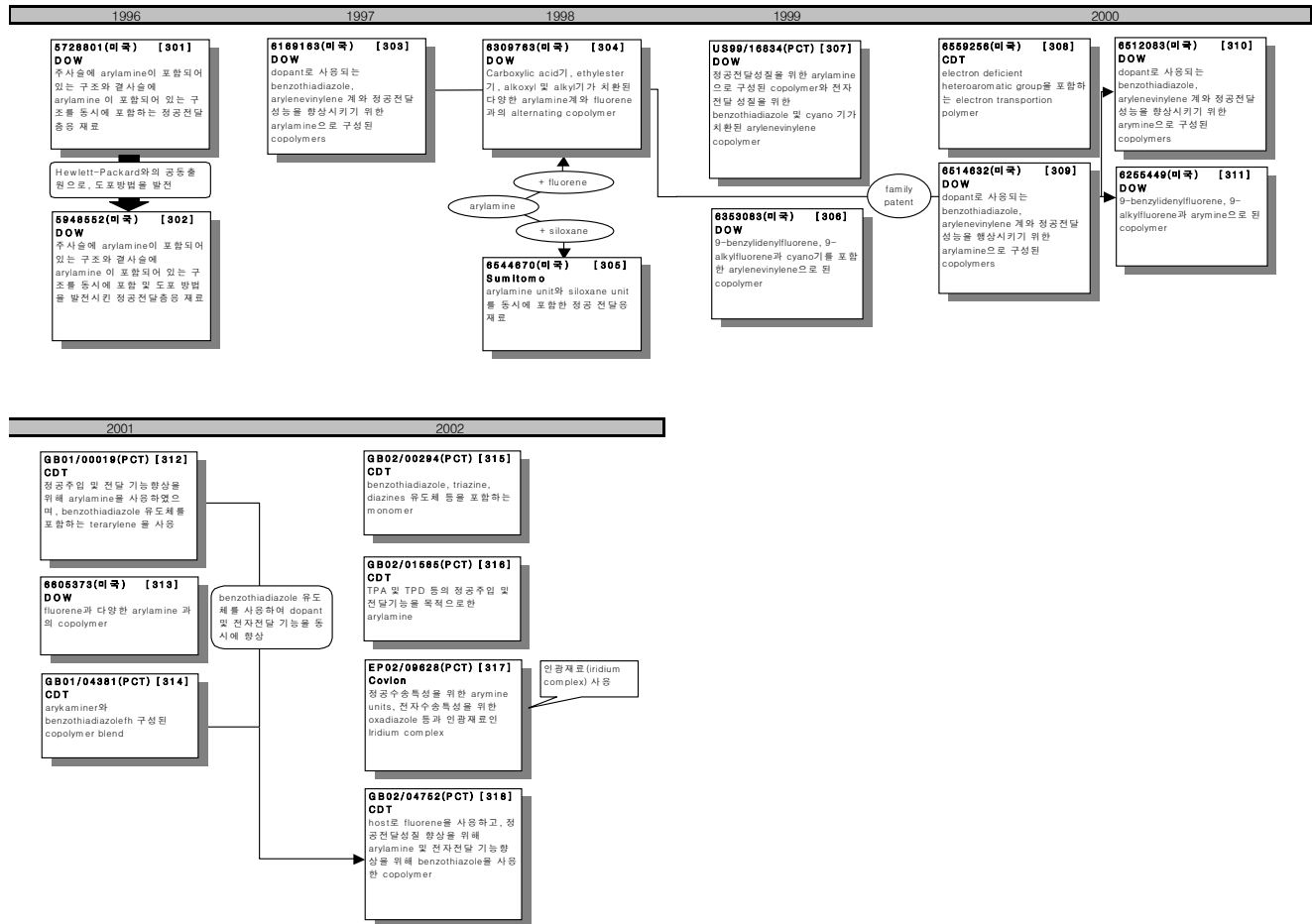
시한 CDT는 주사슬에 이중 결합 및 단일 결합이 교대로 존재하고, 1군과 2군에서 정공 또는 전자의 전달성을 매우 향상시킨 스피로비플루오렌 단위를 함유하는 공액 중합체(화학식 26)를 발명하였다.



[화학식 26]

※ 보다 상세한 정보를 얻고자 하시는 분은 특허청 홈페이지나 발

전하수송 재료



명진홍회 홈페이지 PM보고서 조회(<http://www.patentmap.or.kr/ptsearch/pmc.asp>)를 참조하시기 바랍니다.

참고문헌

※ 위 글은 2004년도 특허청 신기술동향조사보고서 OLED재료 중 고분자발광재료만 간추린 내용 입니다.

제목 : 유기반도체 재료

저자 :

특허청 유기화학과
한국전자통신연구원
경상대학교
한국과학기술연구원
한국화학연구원
(주)그라켈
(주)두산전자
DPI Solutions

하승규 심사관
도이미 박사
권순기 교수
조현남 박사
표승문 박사
김성민 연구소장
김경수 박사
김철환 연구소장