



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월09일
(11) 등록번호 10-0835685
(24) 등록일자 2008년05월30일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0111846

(22) 출원일자 2006년11월13일

심사청구일자 2006년11월13일

(65) 공개번호 10-2008-0043160

(43) 공개일자 2008년05월16일

(56) 선행기술조사문헌

JP2005119994 A

US6887972 B2

KR1020010080087 A

전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자

경성대학교 산학협력단

부산 남구 대연동 314-79번지 경성대학교내

(72) 발명자

김민숙

부산 남구 대연5동 1346-156번지 17/4

김병수

부산 동구 초량2동 435 동원빌라 101호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현종철

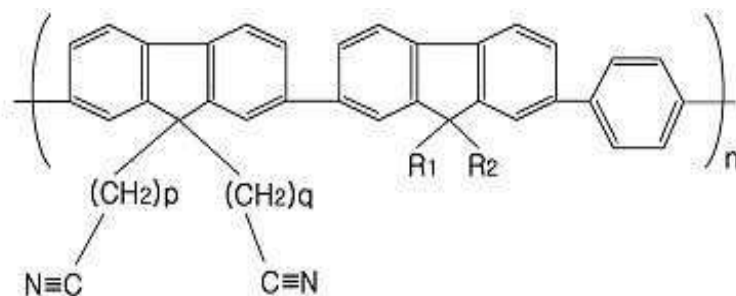
심사관 : 손창호

(54) 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 고분자유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 고분자 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 하기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 고분자 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 식에서,

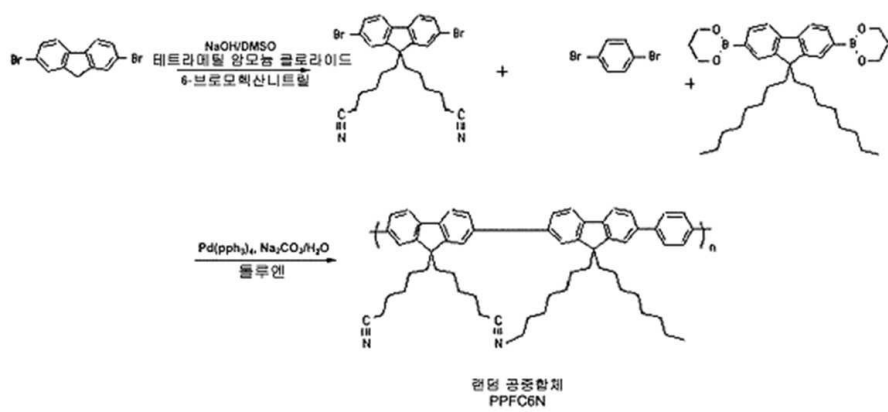
R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고;

n은 1~1,000의 정수이고;

p 및 q는 서로 독립적으로 1~10의 정수를 나타낸다.

본 발명에 따르면, 플루오렌 유도체의 특징인 케토 결점 (keto-defect)이 감소됨으로써 강화된 청색 발광 특성을 갖고, 더불어 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성 및 필름 성형성을 갖는 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 고분자 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



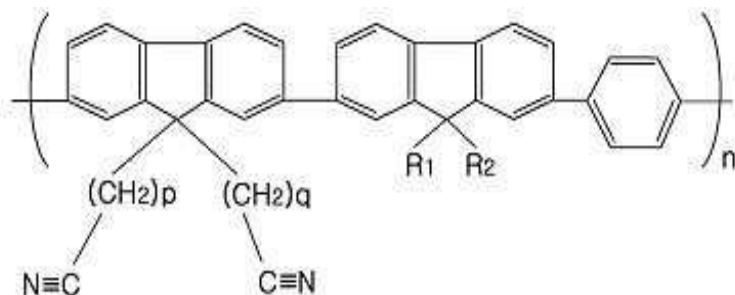
(72) 발명자	우형석
박동규	부산 해운대구 좌동 1302 동신아파트 102동 1902호
부산 해운대구 우1동 대우마리나아파트 204동 104호	

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 고분자:

<화학식 1>



상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고;

n은 1~1,000의 정수이고;

p 및 q는 서로 독립적으로 1~10의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 탄소수 1~15의 알킬기, 탄소수 3~15의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 치환 또는 비치환된 페닐기인 것을 특징으로 하는 청색 발광 고분자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 탄소수 6~10의 알킬기인 것을 특징으로 하는 청색 발광 고분자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 p 및 q는 서로 독립적으로 4~8의 정수인 것을 특징으로 하는 청색 발광 고분자.

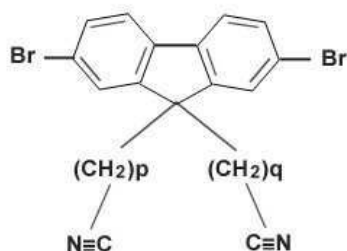
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 는 옥틸기이고, p 및 q는 각각 6인 것을 특징으로 하는 청색 발광 고분자.

청구항 6

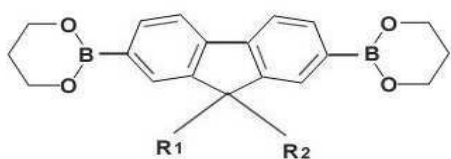
2,7-디브로모-9H-플루오렌 및 n-브로모알칸니트릴을, 트리에틸벤질암모늄클로라이드 촉매 존재 하의 디메틸술포 사이드 용매 중에서 반응시킴으로써 하기 화학식 2의 화합물을 합성하는 단계; 및

<화학식 2>



상기 화학식 2의 화합물, 하기 화학식 3의 화합물 및 1,4-디브로모벤젠을, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0)[(PPh₃)₄Pd(0)] 촉매 존재 하의 톨루엔 용매 중에서 중합 반응시키는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 청색 발광 고분자의 제조방법:

<화학식 3>



상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고;

p 및 q는 서로 독립적으로 1~10의 정수를 나타낸다.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물 합성 단계는, 2,7-디브로모-9H-플루오렌 100 중량부에 대해서 n-브로모알칸니트릴 200 내지 250 중량부를 첨가함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 청색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물 합성 단계는, 상기 촉매 반응 이후에 수산화나트륨 용액을 첨가하고 교반하는 단계, 에틸아세테이트를 첨가하여 회석하는 단계 및 염산과 물을 이용하여 추출하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 청색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 중합 반응 단계는 상기 화학식 2의 화합물 100 중량부에 대해서 상기 화학식 3의 화합물 50 내지 100 중량부 및 상기 1,4-디브로모벤젠 50 내지 100 중량부를 첨가함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 청색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 중합 반응 단계는, 상기 중합 반응 이후에 상기 중합 반응의 결과물을 클로로포름으로 용해시키고 세척하는 단계 및 메탄올을 이용하여 침전시키고 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 청색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 11

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 발광층

을 포함하는 고분자 유기 전계 발광 소자로서,

상기 발광층이 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따른 청색 발광 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 발광층의 두께는 50nm 내지 120nm인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 고분자 유기 전계 발광 소자는 제1 전극과 제2 전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 고분자 유기 전계 발광 소자는 제1 전극/정공주입층/발광층/제2 전극, 제1 전극/정공주입층/발광층/전자주입층/제2 전극, 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/제2 전극, 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자주입층/제2 전극, 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2 전극 또는 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2 전극의 적층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 정공저지층은 t-부틸 폴리부타디엔층인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 고분자 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 플루오렌 유도체의 특징인 케토 결점 (keto-defect)이 감소됨으로써 강화된 청색 발광 특성을 갖고, 더불어 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성 및 필름 성형성을 갖는 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 고분자 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- <8> 유기 전계 발광 현상 (electroluminescence, EL)이란, 유기 물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공 (hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상이다. 이러한 유기 전계 발광 현상을 응용한 발광 소자, 즉 유기 전계 발광 소자 (또는 유기 EL 소자: OLED)는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막 (이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 홀이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 능동 발광형이기 때문에 배면광 (backlight)이 필요 없어서 경량화가 가능하고, 부품이 간소하여 제작공정이 간단하며, 고화질의 광시야각을 확보하고 있다는 장점들을 갖는다. 또한, 동영상상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비 전력과 저전압 구동이 가능하고, 응답속도가 빨라서 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.
- <9> 이러한 유기 전계 발광 소자는 유기막의 형성 재료에 따라 저분자 유기 전계 발광 소자와 고분자 전계 발광 소자로 구분할 수 있는 바, 저분자 유기 전계 발광 소자는 진공 증착을 통하여 유기막을 형성하며, 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 및 색 순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 많이 남아 있다.

<10> 이에 반하여, 고분자 유기 전계 발광 소자는 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 유기막을 간단하게 형성할 수 있어서 그 제작과정이 간단하고 비용이 저렴하며, 컬러 튜닝성이 우수하고, 표시소자의 대형화가 용이하며, 유기막의 기계적 특성이 우수하다는 등의 장점을 갖고 있다. 그러나, 이러한 고분자 유기 전계 발광 소자의 경우에도 색순도 저하 (bad color purity), 높은 구동전압 (high turn-on voltage), 저효율 (low efficiency) 및 짧은 수명 (short lifetime) 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.

<11> 이러한 맥락에서, 발광 고분자 구조 내에 다양한 치환기를 도입함으로써 가공성의 향상 및 다양한 색을 표현할 수 있는 폴리페닐렌비닐렌 (PPV) 유도체, 폴리티오펜 (Pth) 유도체 등이 보고된 바 있으나, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티오펜 유도체 등과 같은 재료는 빛의 3원색인 적색, 녹색 및 청색 중에서 고효율의 적색과 녹색 발광 특성을 갖지만, 고효율의 청색 특성을 나타내지는 못한다는 한계점이 있다.

<12> 상기 문제점들을 해결하기 위한 방안으로서, 플루오렌을 함유하는 다양한 청색 발광 고분자 (WO99/54385호, 미국 특허 제6,169,163호, 미국 특허 제6,255,449호, 미국 특허 제6,309,763호, 대한민국 공개특허공보 제2005-78211호 및 Synthetic Metal, Vol. 106, pp. 115-119, 1999 등)가 제안된 바 있으나, 상기 청색 발광 고분자들은 발광효율, 색순도, 전자 주입율과 정공 주입율의 불균형 등과 같은 여러 가지 문제점들을 야기하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

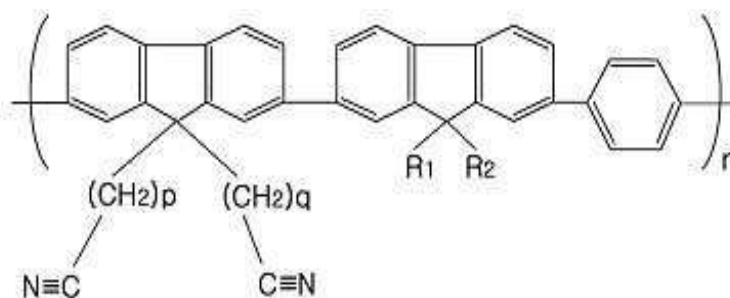
<13> 따라서, 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하여, 본 발명에 따르면, 플루오렌 유도체의 특징인 케토 결점 (keto-defect)이 감소됨으로써 강화된 청색 발광 특성을 갖고, 더불어 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성 및 필름 성형성을 갖는 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 고분자 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<14> 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위해서,

<15> 하기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 고분자를 제공한다:

화학식 1



<16>

<17> 상기 식에서,

<18> R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고;

<19> n 은 1~1,000의 정수이고;

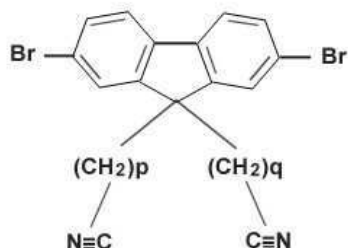
<20> p 및 q 는 서로 독립적으로 1~10의 정수를 나타낸다.

<21> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 탄소수 1~15의 알킬기, 탄소수 3~15의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 치환 또는 비치환된 페닐기이다.

<22> 본 발명의 바람직한 다른 구현예에 따르면, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 6~10의 알킬기이다.

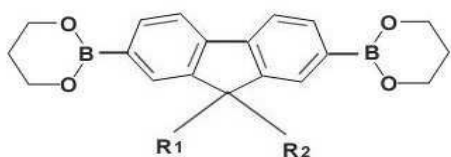
- <23> 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에 따르면, 상기 p 및 q는 서로 독립적으로 4~8의 정수이다.
- <24> 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에 따르면, 상기 R₁ 및 R₂는 옥틸기이고, p 및 q는 각각 6이다.
- <25> 또한, 본 발명은 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위해서,
- <26> 2,7-디브로모-9H-플루오렌 및 n-브로모알칸니트릴을, 트리에틸벤질암모늄클로라이드 촉매 존재 하의 디메틸술폰 사이드 용매 중에서 반응시킴으로써 하기 화학식 2의 화합물을 합성하는 단계; 및

화학식 2



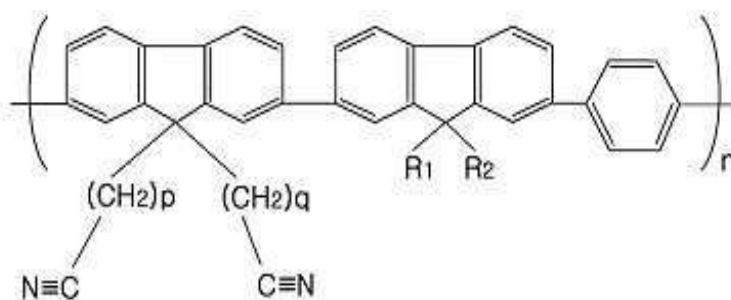
- <27>
- <28> 상기 화학식 2의 화합물, 하기 화학식 3의 화합물 및 1,4-디브로모벤젠을, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0)[(PPh₃)₄Pd(0)] 촉매 존재 하의 톨루엔 용매 중에서 중합 반응시키는 단계를 포함하는, 상기 청색 발광 고분자의 제조방법을 제공한다:

화학식 3



- <29>
- <30> 상기 식에서,
- <31> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고;
- <32> p 및 q는 서로 독립적으로 1~10의 정수를 나타낸다.
- <33> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 2의 화합물 합성 단계는, 2,7-디브로모-9H-플루오렌 100 중량부에 대해서 n-브로모알칸니트릴 200 내지 250 중량부를 첨가함으로써 수행된다.
- <34> 본 발명의 바람직한 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 2의 화합물 합성 단계는, 상기 촉매 반응 이후에 수산화나트륨 용액을 첨가하고 교반하는 단계, 에틸아세테이트를 첨가하여 회석하는 단계 및 염산과 물을 이용하여 추출하는 단계를 더 포함한다.
- <35> 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에 따르면, 상기 중합 반응 단계는 상기 화학식 2의 화합물 100 중량부에 대해서 상기 화학식 3의 화합물 50 내지 100 중량부 및 상기 1,4-디브로모벤젠 50 내지 100 중량부를 첨가함으로써 수행된다.
- <36> 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에 따르면, 상기 중합 반응 단계는, 상기 중합 반응 이후에 상기 중합 반응의 결과물을 클로로포름으로 용해시키고 세척하는 단계 및 메탄올을 이용하여 침전시키고 정제하는 단계를 더 포함한다.
- <37> 또한, 본 발명은 상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위해서,

- <38> 제1 전극;
- <39> 제2 전극; 및
- <40> 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 발광층
- <41> 을 포함하는 고분자 유기 전계 발광 소자로서,
- <42> 상기 발광층이 상기 청색 발광 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- <43> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 발광층의 두께는 50nm 내지 120nm일 수 있다.
- <44> 본 발명의 바람직한 다른 구현예에 따르면, 상기 고분자 유기 전계 발광 소자는 제1 전극과 제2 전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.
- <45> 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에 의하면, 상기 고분자 유기 전계 발광 소자는 제1 전극/정공주입층/발광층/제2 전극, 제1 전극/정공주입층/발광층/전자주입층/제2 전극, 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/제2 전극, 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자주입층/제2 전극, 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2 전극 또는 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2 전극의 적층 구조를 가질 수 있다.
- <46> 본 발명의 바람직한 또 다른 구현예에 따르면, 상기 정공저지층은 t-부틸 폴리부타디엔층이다.
- <47> 본 발명에서는, 플루오렌 단량체의 치환기 선택을 통해 플루오렌 이량체를 제조하고, 이를 반복 단위로하여 청색 발광 고분자를 제조하였으며, 제조된 청색 발광 고분자는 색 발광이 감소됨으로써 강화된 청색 발광 특성을 갖고, 더불어 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성 및 필름 성형성을 갖는다.
- <48> 이하, 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명하기로 한다.
- <49> 폴리플루오렌 유도체들은 합성 경로를 고안하기가 용이하고, 그 물리적 및 광학적 특성들을 조절하기가 용이하여 고분자 유기 전계 발광 소자의 발광 고분자로서 광범위한 연구가 수행되고 있다. 플루오렌의 2번 탄소 및 7번 탄소는 폴리머 전구체 단위를 형성하고, 9번 탄소에 대한 관능기 부착은 폴리머 용해도 및 사슬간 반응을 조절한다.
- <50> 이와 같은 플루오렌계 고분자들은 통상적으로 높은 발광성을 갖지만, 고분자 유기 전계 발광 소자 중에서 전기적으로 편향되는 경우에 폴리머 주사슬 중에 원치 않는 결점 (예를 들어, 케토 결점 (keto defect))이 발생되며, 이러한 결점들은 주 청색 스펙트럼 내에서 넓은 녹색 숄더 (broad green shoulder)를 야기한다. 본 발명에서는 페닐렌기 및 -CN기를 폴리머 주사슬 내에 도입하여 이러한 문제점을 해결하고자 하였다.
- <51> 따라서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 고분자를 제공한다:
- <52> <화학식 1>



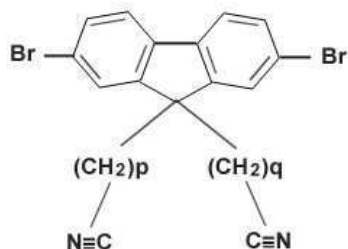
- <53>
- <54> 상기 식에서,
- <55> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 균으로부터 선택된 것이고;

- <56> n은 1~1,000의 정수이고;
- <57> p 및 q는 서로 독립적으로 1~10의 정수를 나타낸다.
- <58> 이하, 본 발명에서 정의되는 다양한 치환기들에 대해서 간략히 설명한다.
- <59> 본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기 ($-NH_2$, $-NH(R)$, $-N(R')(R'')$), R' 과 R'' 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 할로겐화된 알킬기, C1-C20의 알케닐기, C1-C20의 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- <60> 본 발명의 화합물에서 사용되는 사이클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- <61> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- <62> 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- <63> 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 트리알킬 실릴기는 상기 정의된 바와 같은 알킬기에서 수소원자 중 일부가 저급 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미하며, 트리메틸 실릴기, 트리에틸 실릴기 등을 예로 들 수 있다. 상기 트리알킬 실릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환이 가능하다.
- <64> 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 비치환된 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- <65> 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴옥시기의 구체적인 예로는 페녹시, 나프틸옥시 등을 들 수 있고, 상기 아릴옥시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- <66> 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- <67> 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴알킬기는 헤테로아릴기의 수소 원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미하며, 헤테로아릴알킬기중 헤테로아릴에 대한 정의는 상술한 바와 같다. 상기 헤테로아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- <68> 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴옥시기의 구체적인 예로서, 벤질옥시, 페닐에틸옥시기 등이 있고, 헤테로아릴옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- <69> 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- <70> 본 발명의 화합물에서 사용하는 아미노기는 $-NH_2$, $-NH(R)$ 또는 $-N(R')(R'')$ 을 의미하며, 여기에서 R , R' 과 R'' 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

<71> 한편, 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 탄소수 1~15의 알킬기, 탄소수 3~15의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 치환 또는 비치환된 페닐기인 것이 바람직하다. 또한, 더욱 바람직하게는 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 6~10의 알킬기이고, 상기 p 및 q는 서로 독립적으로 4~8의 정수이다.

<72> 2,7-디브로모-9H-플루오렌 및 n-브로모알칸니트릴을, 트리에틸벤질암모늄클로라이드 촉매 존재 하의 디메틸술폭 사이드 용매 중에서 반응시킴으로써 하기 화학식 2의 화합물을 합성하는 단계; 및

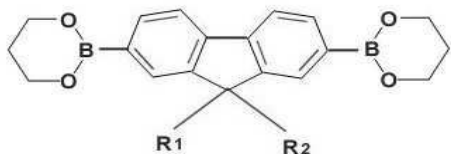
<73> <화학식 2>



<74>

<75> 상기 화학식 2의 화합물, 하기 화학식 3의 화합물 및 1,4-디브로모벤젠을, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0)[(PPh₃)₄Pd(0)] 촉매 존재 하의 톨루엔 용매 중에서 중합 반응시키는 단계를 포함하는, 상기 청색 발광 고분자의 제조방법을 제공한다:

<76> <화학식 3>



<77>

<78> 상기 식에서,

<79> R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고;

<80> p 및 q는 서로 독립적으로 1~10의 정수를 나타낸다.

<81> 예를 들어, 도 1에는 출발물질로서 2,7-디브로모-9H-플루오렌 및 n-브로모알칸니트릴을 사용하여 폴리(페닐-9,9-디옥틸-9',9'-디핵산니트릴)플루오렌 (PPFC6N) 고분자를 합성하는 반응에 대한 개략적인 합성경로를 도시하였다.

<82> 본 발명에 따른 청색 발광 고분자의 제조방법에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물 합성 단계는, 2,7-디브로모-9H-플루오렌 100 중량부에 대해서 n-브로모알칸니트릴 200 내지 250 중량부를 첨가함으로써 수행된다.

<83> 또한, 상기 화학식 2의 화합물 합성 단계는, 상기 촉매 반응 이후에 수산화나트륨 용액을 첨가하고 교반하는 단계, 에틸아세테이트를 첨가하여 회석하는 단계 및 염산과 물을 이용하여 추출하는 단계를 더 포함할 수도 있다.

<84> 한편, 상기 중합 반응 단계는 상기 화학식 2의 화합물 100 중량부에 대해서 상기 화학식 3의 화합물 50 내지 100 중량부 및 상기 1,4-디브로모벤젠 50 내지 100 중량부를 첨가함으로써 수행된다.

<85> 또한, 상기 중합 반응 단계는, 상기 중합 반응 이후에 상기 중합 반응의 결과물을 클로로포름으로 용해시키고 세척하는 단계 및 메탄올을 이용하여 침전시키고 정제하는 단계를 더 포함할 수도 있다.

<86> 본 발명은 상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위해서,

- <87> 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 발광층을 포함하는 고분자 유기 전계 발광 소자로서, 상기 발광층이 상기 청색 발광 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- <88> 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 제1 전극은 정공을 주입하는 역할을 하며, 일함수가 크고 전도성이 우수한 산화인듐주석 (ITO), 산화인듐아연 (IZO), 산화주석 (SnO₂), 산화아연 (ZnO) 등의 물질이 제1 전극으로 사용될 수 있다. 또한, 상기 제2 전극은 전자를 주입하는 역할을 하며, 일함수가 작은 알루미늄 (Al), 리튬플로라이드 (LiF) 등의 물질이 제2 전극으로 사용될 수 있다.
- <89> 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에는 발광층이 형성되어 있으며, 상기 발광층을 구성하는 물질은 상기 화학식 1의 청색 발광 고분자이다. 상기 발광층의 두께는 50nm 내지 120nm인 것이 바람직한데, 발광층의 두께가 50nm 미만인 경우에는 발광 효율이 저하되고, 120nm를 초과하는 경우에는 구동 전압이 상승되어 바람직하지 못하다.
- <90> 경우에 따라서는, 상기 발광층에 바인더 수지로서, 폴리비닐카바졸, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 폴리스티렌, 아크릴 고분자, 메타크릴 고분자, 폴리부티랄, 폴리비닐아세탈, 디알릴프탈레이트 고분자, 페놀수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 폴리설폰 수지 또는 우레아 레진 등의 바인더 수지를 더 첨가할 수도 있다.
- <91> 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자는 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수도 있다.
- <92> 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자의 구체적인 적층 구조는 도 2a 내지 도 2f를 참조할 수 있지만, 본 발명에 따른 소자가 도시된 구현예로만 한정되는 것은 아니며, 상기 기능성 적층 구조들을 다양한 조합으로 적층하는 것이 가능하다.
- <93> 도 2a 내지 2f를 참조하면, 도 2a의 소자는 제1 전극/정공주입층/발광층/제2 전극의 구조를, 도 2b의 소자는 제1 전극/정공주입층/발광층/전자주입층/제2 전극의 구조를, 도 2c의 소자는 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/제2 전극의 구조를, 도 2d의 소자는 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자주입층/제2 전극의 구조를, 도 2e의 소자는 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2 전극의 구조를, 도 2f의 소자는 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2 전극의 구조를 갖는다.
- <94> 상기 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층 또는 전자주입층을 구성하는 물질들로는, 당업계에서 통상적으로 사용되는 물질들이 사용가능하며, 이러한 적층 구조들은 정공 또는 전자들을 발광 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다.
- <95> 이하 본 발명의 고분자 유기 전계 발광 소자를 제조하는 방법에 관하여 간략하게 설명하면 하기와 같다.
- <96> 먼저, 기판으로는 통상적인 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석 (ITO), 산화주석 (SnO₂), 산화아연 (ZnO) 등이 사용될 수 있다. 이어서, 정공주입층 및/또는 정공수송층을 진공증착 또는 습식코팅법에 의해서 제1 전극 상부에 형성하고, 발광층을 스펀코팅, 잉크젯 프린팅 등의 습식코팅법에 의해서 형성한 다음, 상기 발광층 상부에 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 진공증착 또는 습식코팅법에 의해서 형성하고, 상기 결과물에 제2전극을 형성하고 이를 밀봉하여 고분자 유기 전계 발광 소자를 완성할 수 있다.
- <97> 이하에서, 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 구체적으로 예시하지만, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로서 본 발명의 범위가 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- <98> 합성예. 본 발명에 따른 청색 발광 고분자의 제조
- <99> 재료
- <100> 9,9-디옥틸플루오렌-2,7-비스(트리메틸렌보레이트), 1,4-디브로모벤젠, 2,7-디브로모-9H 플루오렌, n-브로모-헥산니트릴, 트리메틸벤젠 암모늄 염화물, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) [(PPh₃)₄Pd(0)]는 Aldrich사의 제품을 사용하였고, 더 이상의 정제 없이 사용되었다.
- <101> 1-1. 2,7-디브로모-9,9-디헥산니트릴플루오렌의 합성

- <102> 질소 분위기 하에서 30mL의 DMSO 내 2,7-디브로모-9H-플루오렌 (2g, 6.2 mmol)의 혼합용액에 촉매량의 트리에틸 벤질암모늄클로라이드를 첨가하였다. 상기 혼합용액을 환류시키면서 1시간 동안 교반한 후, 3.0g의 n-브로모 헥산니트릴 (17.0 mmol)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 상기 결과물을 환류시키면서 1시간 동안 더 교반한 후, 50% 수산화나트륨 10mL를 혼합물에 첨가시키고 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 에틸아 세테이트 200mL로 희석시키고 1M 염산 10mL과 물로 추출하였다. 유기층은 $MgSO_4$ 을 사용하여 건조되었고 감압 하에서 농축되었다. 흰색 결정체는 컬럼크로마토그래피를 사용하여 정제되었다. $^1H-NMR(CDCl_3, 300MHz, ppm): \delta 7.49-7.43(m, 6H, \text{플루오렌}), 2.18-2.14(m, 4H), 1.97-1.93(m, 4H), 1.45-1.40(m, 4H), 1.26-1.20(m, 4H), 0.60-0.57(m, 4H).$
- <103> 1-2. 폴리(페닐-9,9-디옥틸-9',9'-디헥산니트릴)플루오렌의 합성
- <104> 상기 합성에 1-1에서 제조된 2,7-디브로모-9,9-디헥산니트릴플루오렌 (0.322g, 0.574 mmol), 1,4-디브롬-벤젠 (0.153g, 0.574 mmol), 9,9-디옥틸플루오렌-2,7-비스(트리메틸렌보레이트) (0.642g, 1.15 mmol) 및 $(PPh_3)_4Pd(0)$ (0.013g, 1%mol), 알리쿼트 336 (0.01 mL)를 톨루엔 (10 mL)과 탄산나트륨 (1.06g, 10.0 mmol)의 2M 수용액 (5 mL)에서 용해시켰다. 상기 혼합용액을 격렬히 교반시켜 3일 동안 환류시키고, 질소 분위기 하에서 혼합용액을 클로로포름에서 용해하고 EDTA와 물로 세척하였다. 결과물을 메탄올을 통해 침전시키고 속 슬랫 추출기로부터 정제하였다. 수득된 생성물은 클로로포름에서 용해되고 결정화된 고분자 폴리(페닐-9,9-디옥틸-9',9'-디헥산니트릴)플루오렌(PPFC6N)을 생성시키기 위해 메탄올을 주입하였다. $^1H-NMR(CDCl_3, 300MHz, ppm): \delta 7.83-7.26(m, 16H, \text{플루오렌, 벤젠 고리}), 2.17-2.10(m, 4H), 1.15-0.80(m, 50H).$
- <105> 실시예. 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조
- <106> 실시예 1
- <107> 폴리(스틸렌술포네이트) (stylenesulfonate)-도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (ethylenedioxythiophene)(PEDOT:PSS)를 투명한 음극인 ITO 위에 스핀 코팅하고, 그 위에 발광 고분자로서 합 성예 1-2에서 제조된 PPFC6N을 스핀 코팅하였다. 다음으로, 양극으로서 LiF/Al 이중층 (double layer)을 진공 증착에 의해 형성하였다. 이때, LiF 및 Al의 진공증착 조건은, 약 1.0×10^{-6} 토르의 진공압력에서, 각각 0.01 및 0.5nm/초의 증착률로 유지되었다.
- <108> 전체적인 장치의 적층구조는 ITO/PEDOT:PSS (40nm)/합성예 1-2로부터 제조된 고분자 (PPFC6N) (80nm)/LiF (1nm) /Al (150nm)이었고, 상기 소자는 청색 발광성을 나타내었다.
- <109> 실시예 2
- <110> t-부틸 폴리부타디엔 층을 정공 저지층으로서 방출층과 음극 메탈사이에서 진공증착에 의해 추가하였다는 점을 제외하고는 (진공증착 조건: 약 1.0×10^{-6} 토르의 진공압력에서, 각각 0.1 nm/초), 실시예 1과 동일한 방법에 의 해서 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.
- <111> 전체적인 장치의 적층구조는 ITO/PEDOT:PSS (40nm)/합성예 1-2로부터 제조된 고분자 (PPFC6N) (80nm)/t-부틸 폴리부타디엔 (20nm)/LiF (1nm) /Al (150nm)이었고, 상기 소자는 청색 발광성을 나타내었다.
- <112> 평가예.
- <113> 평가기기
- <114> 수득된 고분자에 대한 ^1H-NMR 스펙트럼은 실온에서 용매로써 $CDCl_3$ 를 사용하여 400MHz로 JNM ECP-100로 측정하 였으며, 순환전압전류법 (CV) 실험은 Perkin ElmerTM Potentiostat/Galvanostat Model 263A를 사용하여 수행하 였다. 모든 실험에서 3-전극 전지를 사용하였으며, 이때 백금 와이어를 상대전극으로, 인듐-주석-산화물 (ITO)을 작업전극으로, 은/염화은 (포화된 3.5M 염화칼륨-염화은 용액, Princeton, NJ 08540)을 기준전극으로 사용하였다.
- <115> ITO를 클로로포름에 용해된 고분자 점성 용액 중에서 스핀 코팅하였다. 전해질 용액으로는 DMF에 용해된 0.1M Bu_4NCIO_4 를 사용하였다. 순환전압 전류곡선 (cyclic voltammogram)은 50mV/초의 스캔 속도로 얻어졌다.

UV-vis 스펙트럼은 UV 가시화 분광계인 UV-1601 PC (SHIMADZU)로 측정하였고, 광루미네선스 스펙트럼은 RF-5301 PC 형광분광계 (SHIMADZU)로 측정하였다. 박막의 대략적인 상대 형광 양자 효율은 박막을 사용하여 측정하였다. 전류-전압 (I-V), 휘도 (luminance), 외부 양자 효율은 피코암페어 (picoampere) 미터 (Keithley 195A)와 소스미터 (source meter) (Keithley 2400)을 구비한 고정 실리콘 광다이오드 (calibrated silicon photodiode)를 사용하여 측정하였다.

<116> 평가결과

<117> 합성에 1-2에서 수득된 고분자의 수평균 분자량은 9,725이었고 중량평균 분자량은 9,943이었으며, 다분산성 (Polydispersity Index, PDI)은 1.022로서, 스즈끼형 중합 반응에 의해서 얻어지는 고분자에 대해서 전형적인 값을 나타내었다.

<118> 또한, 93℃의 유리전이온도 (T_g)로서 열적으로 안정하고, THF, 톨루엔, 클로로벤젠, 클로로포름과 같은 일반적인 유기 용매에서 쉽게 용해되었으며, HOMO/LUMO 에너지 레벨은 순환전압전류법에 의해 각각 5.8과 2.88eV이었다.

<119> 도 3에는 합성에 1-2에 따른 청색 발광 고분자의 자외선-가시광선 흡수 및 광루미네선스 (photoluminescence, PL) 스펙트럼을 도시하였다. 도 3을 참조하면, 흡수 스펙트럼으로부터 예측된 고분자의 밴드 갭 에너지는 425nm (2.92eV)였으며, 최대 흡수 피크는 375nm에서 나타났다. 고분자의 PL 스펙트럼은 청색 범위 450nm의 최대 발광 피크를 나타내었고, 스톡 시프트 (Stoke's shift)는 PL_{max} 와 UV_{max} 피크로부터 0.55eV로 측정되었다.

<120> 고분자의 전기화학적 특성은 순환전압전류법으로 조사되었고, 도 4a 및 4b에 그 결과를 도시하였다. 도 4a는 실시예 1에 따른 청색 발광 고분자 필름의 순환전압 전류곡선 (cyclic voltammogram)을 나타낸 그래프이고, 도 4b는 실시예 1에 따른 청색 발광 고분자 필름을 채용한 유기 전계 발광 소자의 밴드 전위 다이어그램을 나타낸 그래프이다.

<121> 산화 개시 전압은 1.0V로 관찰되었다. E_g 는 UV_{onset} 으로부터 예측되었고, $EA=IP-E_g$ 의 식으로부터 계산되었다. 상기 식에 따르면, $IP=[E_{onset}]^{OX}+4.8$ eV이고, 여기에서 $[E_{onset}]^{OX}$ 는 고분자 산화의 개시 전압이고, HOMO와 LUMO는 5.8eV 및 2.88eV로 예측되었다.

<122> 도 5는 Shimadzu RF-53001 PC로 측정된 실시예 1 및 실시예 2에 따른 유기 전계 발광 소자의 전계 발광 (EL) 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 경우 445nm 근처에서 최대 EL 스펙트럼이 나타나고 425nm에서 작은 숄더 (shoulder)가 나타났으며, 실시예 2의 경우 425nm 근처에서 최대 EL 스펙트럼이 나타나고 445nm에서 작은 숄더 (shoulder)가 나타났다.

<123> 이러한 결과로부터, *t*-부틸 폴리부타디엔층이 정공 저지층으로서 장치에 도입되었을 때, EL은 445nm에서 작은 숄더를 나타내고 425nm에서는 주된 피크를 나타내며 청색으로 이동되었다. 발광장치 2에서 청색 이동은 20nm 두께의 *t*-부틸 폴리부타디엔층이 짙은 청색 여기 (excitation) 에너지를 방출하고, 이러한 에너지가 실시예 1에 따른 소자에서 작은 숄더로 나타났던 피크를 425nm까지 전이시키기 때문인 것으로 판단된다.

<124> 도 6a 및 6b는 실시예 1 및 2에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자의 전류밀도-전압 및 휘도-전압 관계를 나타내는 도면이다.

<125> 도 6a 및 6b를 참조하면, *t*-부틸 폴리부타디엔층을 포함하는 소자가 9.5V에서 3200cd/m²의 최대 휘도를 나타내며 7V의 개시전압을 갖는 반면에, *t*-부틸 폴리부타디엔층을 포함하지 않는 소자는 28V에서 170cd/m²의 최대 휘도를 나타내며 15V 근처의 개시전압을 갖는다는 사실을 보여준다. 또한, 실시예 2가 더 높은 휘도를 나타냄에도 불구하고, EL은 미세하게 425nm로 청색-이동되었다.

발명의 효과

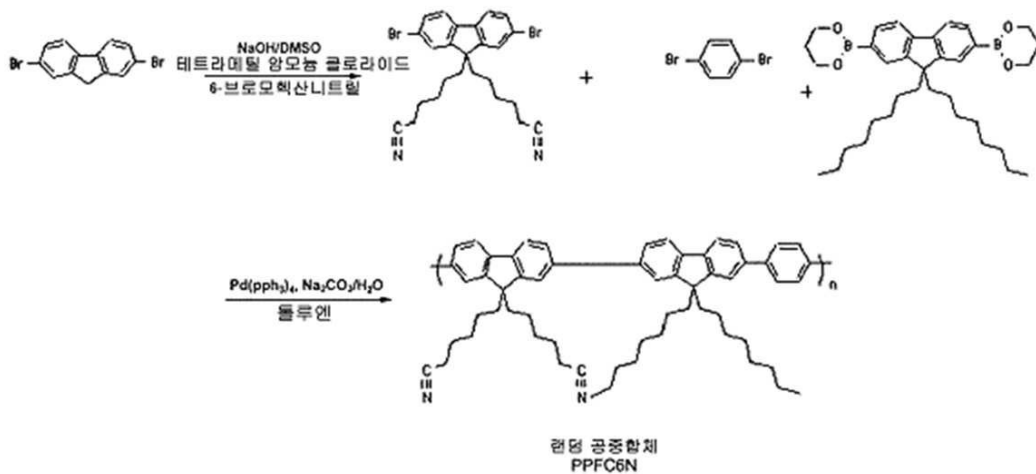
<126> 본 발명에 따르면, 플루오렌 유도체의 특징인 케토 결점 (keto-defect)이 감소됨으로써 강화된 청색 발광 특성을 갖고, 더불어 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성 및 필름 성형성을 갖는 청색 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 채용한 고분자 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 출발물질로부터 실시예 1에 따른 청색 발광 고분자를 합성하는 반응경로를 나타낸 반응 개요도이다.
- <2> 도 2a 내지 2f는 본 발명의 바람직한 실시예들에 따른 유기 전계 발광 소자들의 적층 구조를 나타낸 단면도들이다.
- <3> 도 3은 합성에 1-2에 따른 청색 발광 고분자의 자외선-가시광선 흡수 및 광루미네선스 (photoluminescence, PL) 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- <4> 도 4a는 실시예 1에 따른 청색 발광 고분자 필름의 순환전압 전류곡선 (cyclic voltammogram)을 나타낸 그래프이고, 도 4b는 실시예 1에 따른 청색 발광 고분자 필름을 채용한 유기 전계 발광 소자의 밴드 전위 다이어그램을 나타낸 그래프이다.
- <5> 도 5는 실시예 1 및 실시예 2에 따른 유기 전계 발광 소자의 전계 발광 (EL) 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- <6> 도 6a 및 6b는 각각, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 유기 전계 발광 소자의 전류밀도-전압 및 휘도-전압 관계를 나타낸 도면이다.

도면

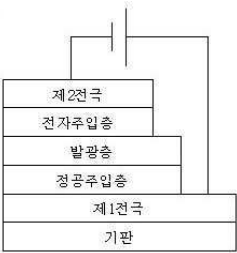
도면1



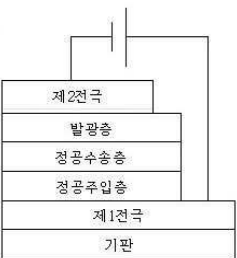
도면2a



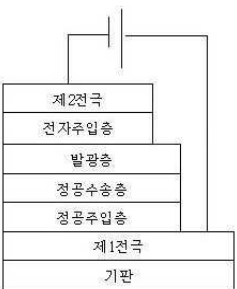
도면2b



도면2c



도면2d



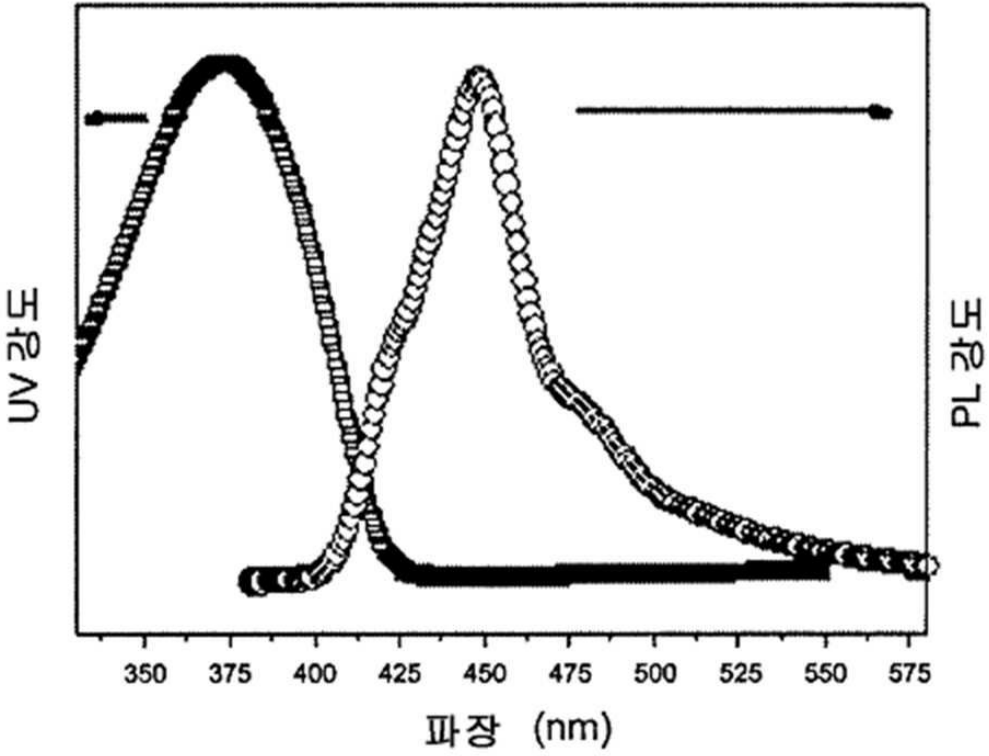
도면2e



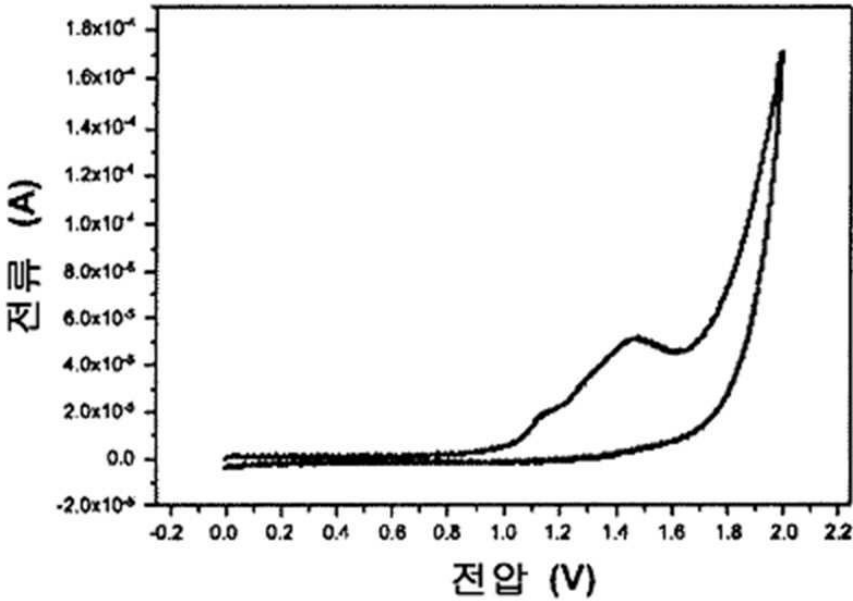
도면2f



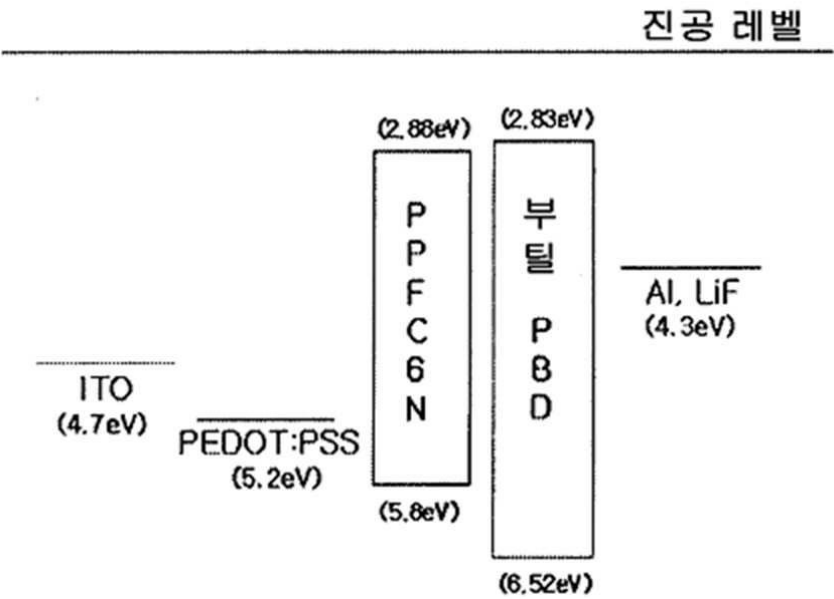
도면3



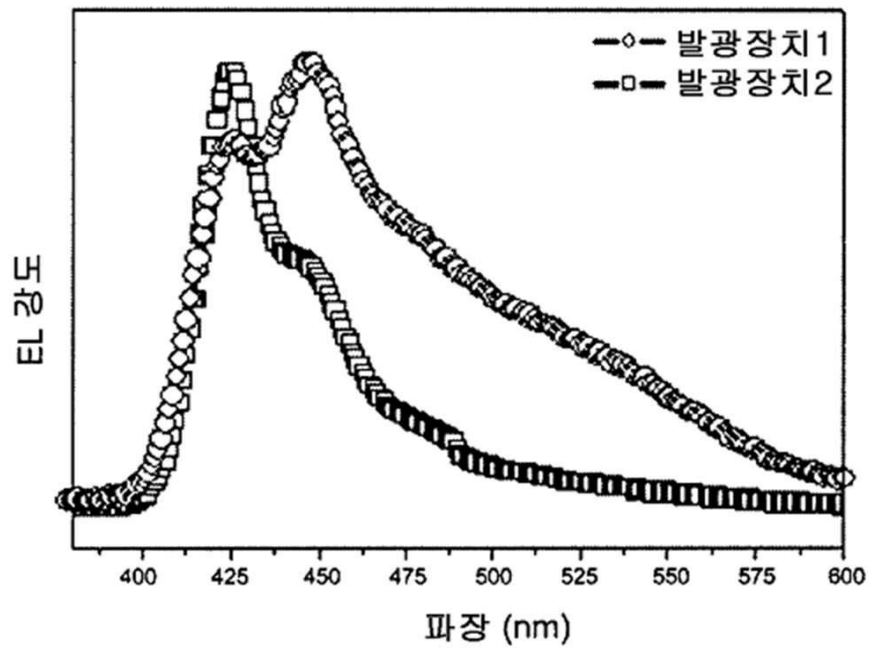
도면4a



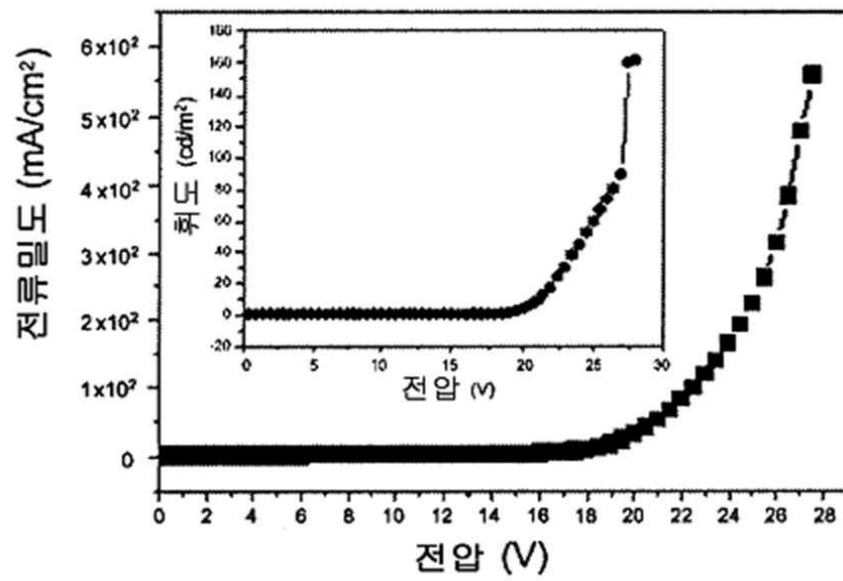
도면4b



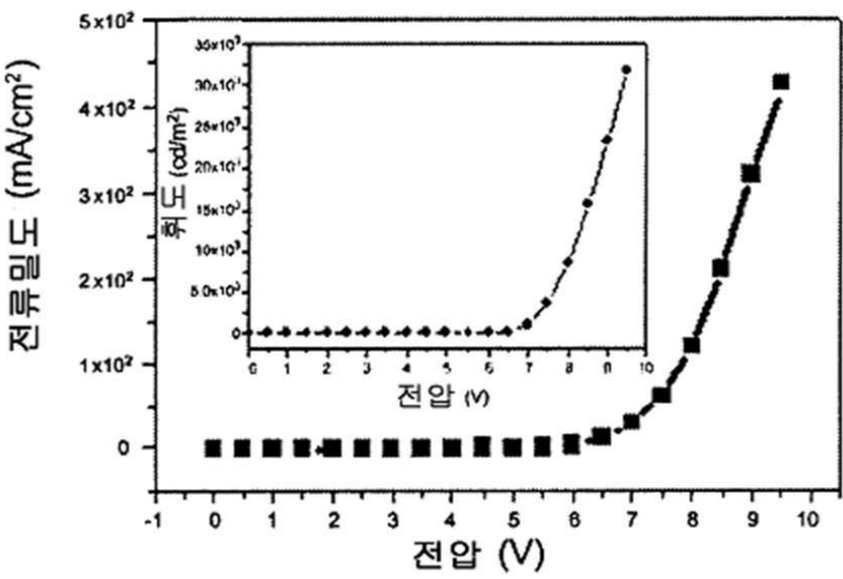
도면5



도면6a



도면6b



专利名称(译)	蓝光乳液聚合物，其制备方法和聚合物有机电致发光元件		
公开(公告)号	KR100835685B1	公开(公告)日	2008-06-09
申请号	KR1020060111846	申请日	2006-11-13
申请(专利权)人(译)	刚性大学学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	刚性大学学术合作		
[标]发明人	KIM MIN SOOK 김민숙 KIM BYUNG SOO 김병수 PARK DONG KYU 박동규 WOO HYUNG SUK 우형석		
发明人	김민숙 김병수 박동규 우형석		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5012 H01L51/5088 H01L51/5056 H01L51/5096 H01L51/5072 H01L51/5092 Y10S428/917 Y02B20/181		
代理人(译)	显宗铁		
其他公开文献	KR1020080043160A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明是一种蓝色发光聚合物，其制造方法，以及，更具体地，涉及一种蓝色发光由通式（1），其制造以及使用该高分子有机发光有关的高分子机电致发光设备采用相同装置的方法表示聚合物它是关于：
$$1$$
；在这个公式中，R₁和R₂独立地是氢，取代或未取代的C₁-C₃₀烷基，取代或未取代的C₃-C₃₀环烷基，取代或未取代的C₆-C₃₀芳基，取代或未取代的C₆-C₃₀彼此芳基烷基，取代或未取代的C₃-C₃₀三烷基甲基硅烷基，取代或未取代的C₁-C₃₀烷氧基，取代或未取代的C₆-C₃₀芳氧基，取代的或未取代的C₅-C₃₀杂芳基，基，取代或未取代的C₅-C₃₀杂芳基烷基，取代的或未取代的C₅-C₃₀杂芳氧基，和取代或未取代的选自C₅-C₃₀杂环烷基组成的组中；n是1~1000是整数；p和q独立地表示1至10的整数；根据本发明，所述笈具有酮基的缺陷（酮 - 缺陷）蓝色发光特性的特性提高的减少作为笈衍生物，具有良好的热稳定性，光稳定性，和蓝色发光聚合物具有溶解度和成膜性，生产并且可以提供采用其的聚合物机电致发光器件。

