

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
 C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003-0084260
 (43) 공개일자 2003년11월01일

(21) 출원번호 10-2002-0022881
 (22) 출원일자 2002년04월26일

(71) 출원인 학교법인 포항공과대학교
 경북 포항시 남구 효자동 산31번지

(72) 발명자 백남섭
 대전광역시대덕구오정동740-13블루빌403

 김환규
 대전광역시중구태평동삼부아파트403-64

 이지훈
 대전광역시유성구전민동세종아파트101-707

 채은희
 대전광역시유성구원촌동(주)유공대덕기술원의약개발팀

 김병현
 경상북도포항시남구지곡동756교수숙소6-601

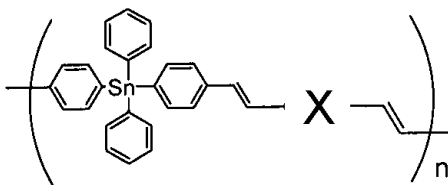
(74) 대리인 오규환
 장성구

심사청구 : 있음

(54) 주석계 전기발광 고분자

요약

본 발명은 청색발광 재료로서 유용한 주석계 전기발광 고분자에 관한 것으로서, 본 발명에 의한 고분자는 하기 화학식의 반복단위를 갖는 것을 특징으로 한다:



상기 식에서, X는 치환 또는 비치환 페닐렌, 플로레닐렌 또는 카바졸릴렌이고, n은 양의 정수이다.

대표도

도 6

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명에 의한 주석계 공중합체의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명에 의한 주석계 공중합체의 광발광(PL) 스펙트럼이다.
- 도 3은 본 발명에 의한 주석계 공중합체의 가열특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 4 및 도 5는 각각 본 발명의 실시예 4 및 6에서 제작한 발광 다이오드의 인가전압에 따른 전기발광 스펙트럼이다.
- 도 6은 실시예 4 내지 7에서 제작한 발광 다이오드의 인가전압에 따른 전류 밀도를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 본 발명에 의한 주석계 공중합체의 에너지 다이어그램이다.
- 도 8은 실시예 4 내지 7에서 제작한 발광 다이오드의 전류밀도에 따른 휘도 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 실시예 4 내지 7의 발광 다이오드에 대한 C.I.E. 1931 색도 좌표이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 주석계 고분자, 보다 상세하게는 청색발광 재료로서 유용한 주석계 전기발광 고분자에 관한 것이다.

최근, π -결합 고분자 박막을 이용한 전기발광(electroluminescent; EL) 소자는 학술적인 연구 및 대면적 평판표시 소자 및 발광 다이오드와 같은 다양한 용도에 있어서 잠재적 용도로 인하여 관심의 대상이 되고 있다. 저분자 규모의(small molecule-based) 풀칼라 EL 소자가 이제 출현되기 시작하는데 반하여, 대면적 평판 표시소자의 거대한 잠재 시장으로 인하여 π -결합 전자발광 고분자에 대한 과학적, 상업적 관심이 증대되고 있다.

EL 고분자 재료는 무기계 EL 재료 및 유기염료 분자에 비하여, 분자구조의 조작을 통한 π - π^* 에너지 갭 조절에 의한 R/G/B 삼원색, 빠른 응답시간, 고품질 표시 및 반도체 기술을 이용한 소자의 가공 용이성과 같은 수많은 장점을 제공한다.

천연색 디스플레이의 실현을 위해서는 적, 녹, 청의 삼원색에서 발광하는 재료가 요구된다. 장수명 안정성 및 소자 성능이 우수한 적색 및 녹색 발광체는 이미 개발되었지만, 적합한 청색 발광체는 여전히 요구된다. 따라서, 상업적으로 유용한 발광 다이오드를 얻기 위한 필수적인 요건인 장수명 안정성, 높은 효율성 및 비교적 저전압에서 밝은 청색 발광을 구비하는 재료를 얻고자 하는 노력은 계속되고 있다. 특히, 청색 LED 소자에 사용될 수 있는 보다 우수한 폴리머 재료에 대한 연구는 이 분야에서 주된 관심사이다.

현재 청색 발광체를 제조하는데 주로 사용되는 합성법은 4가지가 있다. 첫 번째 방법은 가시광선 스펙트럼의 청색 빛을 발할 수 있을 뿐 아니라 에너지 전달 과정을 통해 발광 파장을 변화시킬 수 있는 폴리(p-페닐렌), 폴리(알킬플로렌), 사다리형 폴리(p-페닐렌) (LPPP)과 같은 큰 밴드갭을 갖는 일반적인 폴리(p-페닐렌) 유도체를 개발하는 것이다. 이들 폴리머를 사용하는 청색 LED의 실현과 관련된 두 가지 중요한 문제는, 고체 상태에서 π - π 상호작용을 통해 응집체/엑시머를 형성하는 경향 때문에 장파장 영역에서 부가적인 발광밴드를 갖는다는 것과 전기발광(EL) 양자효과의 부수적인 강하가 나타난다는 것이다.

두 번째 방법은, 공액 길이를 조절하는 것이다. 예를 들어, PPV- 또는 폴리(알킬플로렌)계 폴리머에 m -결합을 도입하여 전자의 비편재화를 방해할 수 있다.

세 번째 방법은, π -콘주게이트 전기 발광 폴리머 내에 명확하게 콘주게이트된 발색단(chromophore)를 도입하는 것이다. 후자의 경우 발색단의 공액길이는 π -콘주게이트 시스템에 콘주게이트 되지 않은 유연한 단편을 도입함으로써 조절될 수 있다. 그러나, 이러한 유연한 단편을 리지드한 콘주게이트 폴리머 주쇄 내에 도입하는 것은 견고성(stiffness)을 감소시키며, 따라서, 폴리머의 미세한 분자 질서에 영향을 미칠 뿐 아니라 개시 및 작동 전압을 상승시키게 된다.

네 번째 방법은 본 발명자들의 실험실에서 개발된 것으로서, 방향족 또는 지방족 그룹을 가진 유기실리콘 단위를, 소위 실리콘계 교대 공중합체라는 π -콘주게이트 시스템에 도입하여 공액 길이를 제한하는 것이다. 이들은 청색 발광 다이오드로 사용할 수 있다[Kim, H. K. et al., *Macromolecules* 30, 1236(1997), Kim, H. K. et al., *Macromolecules* 31, 1114 (1998), Kim, K. D. et al., *Macromolecules* 31, 7267 (1998), Jung, S. H. et al., *Macromolecules* 33, 9277 (2000), Baek, N. S. et al., *Synth. Met.* 121, 1743 (2001)].

실리콘계 공중합체는 발광 다이오드로서 다음과 같은 장점을 갖고 있다. 첫째, 가공성이 우수하고, 실리콘 원자에 방향족 또는 지방족 기를 갖고 있는 유기실리콘 단위를 π -콘주게이트 시스템에 도입함으로써 전기발광(EL) 컬러의 조정이 용이하다. 둘째, 이들을 이용한 EL소자는 실리콘 원자의 d-오비탈 참여와 환원 LUMO 레벨로 인하여 10 V 미만의 낮은 전압에서도 비교적 높은 발광효율을 나타낸다.

또한, 최근에는, 주입된 정공-전자 전하의 균형과 양자효율 향상을 위하여, 옥사디아졸 및 카바졸 또는 플로렌 단위를 다양한 비율로 함유하는 실리콘계 EL 공중합체를 개발한 바 있다[Paik, K. L. et al., *ACS Polymer Preprints* 43(1), 77 (2002)].

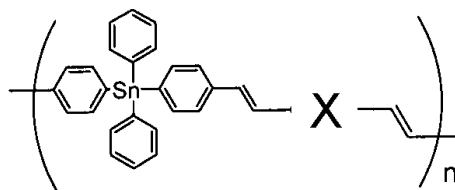
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 기술적 과제는 가공성이 우수하고 EL 컬러의 조정이 용이할 뿐 아니라 낮은 구동전압에서 높은 발광효율을 나타낼 수 있는 신규한 전기발광 고분자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 페닐 그룹을 가지는 유기주석(organotin) 단위를 π -콘주게이트 시스템에 도입한, 하기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 주석계 고분자를 제공한다.

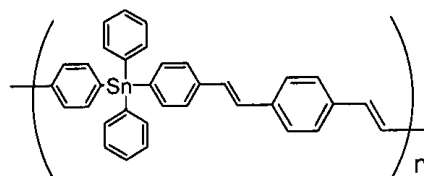
화학식 1



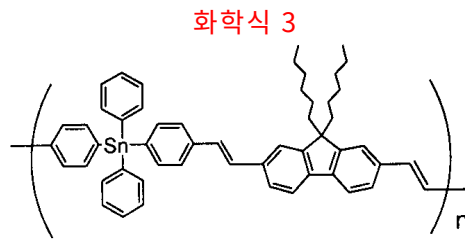
상기 식에서, X는 치환 또는 비치환 페닐렌, 플로레닐렌 또는 카바졸릴렌 이고, n은 양의 정수이다.

본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 하기 화학식 2의 반복단위를 갖는 주석계 공중합체가 제공된다.

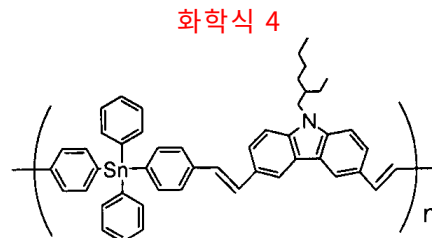
화학식 2



본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 하기 화학식 3의 반복단위를 갖는 주석계 공중합체가 제공된다.



본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 하기 화학식 4의 반복단위를 갖는 주석계 공중합체가 제공된다.

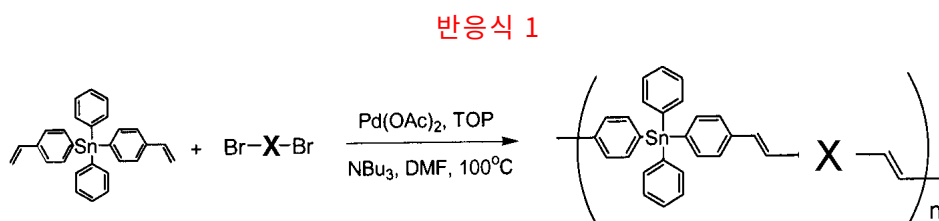


바람직하게는, 본 발명에 의한 주석계 공중합체는 교대 공중합체 형태를 가질 수 있으며, 수평균 분자량은 1×10^3 - 5×10^3 일 수 있다.

이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

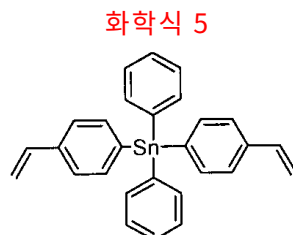
본 발명자들은 극히 낮은 구동전압에서 청색 발광을 얻을 수 있는 주석계 공중합체를 개발하였으며, 이 공중합체는 주쇄내에 유기주석 단위를 함유하는 주석계 교대 공중합체이다.

본 발명자들은 유기주석 단위를 함유하는 EL 공중합체를 하기 반응식 1과 같은 Heck 반응(Heck reaction)에 의해 합성하였다.



상기 식에서, X는 전술한 화학식 1과 같고, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 는 팔라듐(II) 아세테이트[palladium(II)acetate], TOP는 트리스(2-메틸페닐)포스핀[tris(2-methylphenyl) phosphine], NBu_3 는 트리부틸아민(tributylamine), DMF는 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide)이다.

즉, 본 발명에 의한 주석계 고분자는 화학식 5의 단량체와 일반식 Br-X-Br (X는 치환 또는 비치환 페닐렌, 플로레닐렌 또는 카바졸릴렌)로 표기되는 화합물을 Heck 반응시켜 얻을 수 있다.

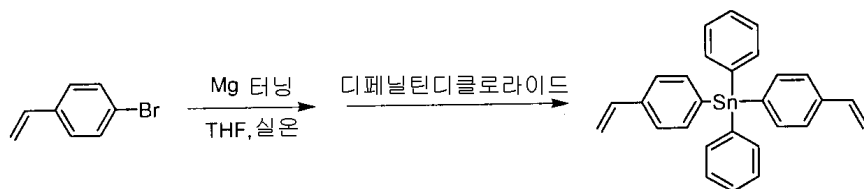


리지드(rigid)한 π -콘쥬게이트 폴리머는 일반적인 유기 용매에 용해되지 않지만, Sn-C 결합길이가 긴($\delta_{\text{Sn-C}} = 217 \text{ pm}$) 유기주석 단위를 리지드 콘쥬게이트 폴리머 주쇄에 도입하게 되면 폴리머 주쇄내의 Sn-C 결합의 회전 장벽이 저하되어 견 고성이 감소된다. 그 결과, 주석계 교호 공중합체의 용해도가 향상되어 일반적인 유기 용매에도 용해될 수 있고, 이들의 용액을 스핀 코팅함으로써 고품질의 박막을 얻을 수 있다. π -콘쥬게이트 시스템이 유기주석 단위에 의해 조절됨으로써, 공중합체의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼은 클로로포름 용액 및 필름 형태일 때 350 ~ 394 nm의 파장에서 나타난다.

이하 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명의 범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

제조예 1: 디스티릴디페닐스테인(distyryldiphenylstannane: 화학식 5)의 합성

질소대기하에서 건조 THF(20 ml)에 4-브로모스티렌($500 \mu\text{l}$, 1.9 mmol) 및 마그네슘 터닝(92.4 mg, 3.8 mmol)을 부가하여 30°C 에서 교반하였다. 건조 THF (10 ml)내 디페닐틴디클로라이드(326.6 mg, 0.95 mmol)를 적가한 후 동일한 온도에서 5시간 동안 교반하였다. 반응혼합물을 에틸아세테이트로 추출한 후 염수로 세척하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후 여과한 다음 농축시켰다. 조생성물을 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 용리액: 헥산/에틸아세테이트(15:1))로 정제하여, 백색 고체를 얻었다(159 mg, 35%, 융점 $95-96^\circ\text{C}$). 반응식은 다음과 같다.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 5.25(d, 2H, $J=10.9 \text{ Hz}$), 5.77(d, 2H, $J=17.6 \text{ Hz}$), 6.70(dd, 2H, $J=17.6 \text{ Hz}$ and 10.9 Hz), 7.24-7.46 (m, 10H), 7.54-7.60 (m, 8H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 138.5, 138.0, 137.6, 137.4, 137.0, 129.4, 128.9, 126.5, 114.7

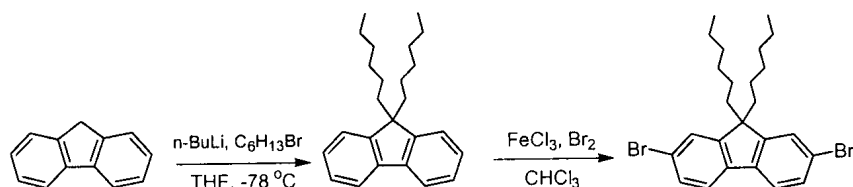
FT-IR (NaCl, cm^{-1}): 3060, 2987, 2958, 1628, 1588, 1492, 1429, 1300, 1260, 1185, 1159, 1013, 995, 913

HRMS(M^+) $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Sn}$ 에 대한 계산치: 480.0900, 실험치: 480.0906

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Sn}$ 에 대한 원소분석 계산치: C 70.18, H 5.05, 실험치: C 69.90, H 5.32

제조예 2: 2,7-디브로모-9,9'-디헥실플로렌(화학식 7)의 합성

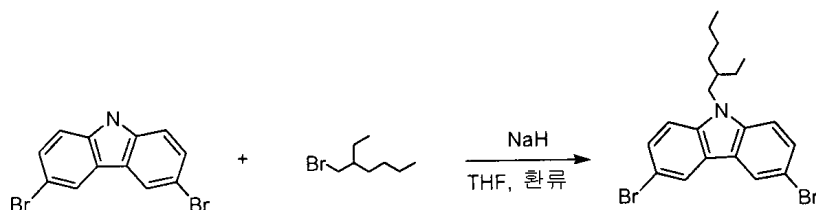
질소 대기하에서 9,9-디헥실플로렌 (15 g, 44.84 mmol)을 0°C 클로로포름 120 ml에 녹이고 용액에 염화제이철(112 mg, 0.688 mmol)과 브롬 (4.83 ml, 93.98 mmol)을 첨가한다. 알킬사슬의 브롬화를 막기 위해 반응용기를 빛으로 보호한다. 온도를 상온으로 올리고 3시간동안 교반시킨다. 반응 종결 후 반응물을 물에 붓고 적색이 사라질 때까지 티오황산나트륨으로 세척하고 유기층을 분리하고 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 용리액: 헥산)로 정제하여, 백색 고체를 얻었다. 반응식은 다음과 같다.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.58(m, 4H), 0.82-1.25(m, 18H), 1.90 (m, 4H), 7.44 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.53 (d, 2H).

제조예 3: 3,6-디브로모-9-(2-에틸헥실)카바졸(화학식 6)의 합성

질소대기하에서 적가깔대기가 설치된 플라스크에 3,6-디브로모카바졸 (2 g, 6.15 mmol), THF (30 ml)와 NaH (177 mg, 7.38 mmol)을 넣고 상온에서 2 시간동안 교반시킨 후 2-에틸헥실브로마이드 (1.78 g, 9.22 mmol)를 천천히 첨가한다. 이 혼합물에 서서히 열을 가하여 110 °C에서 60시간 환류시킨다. 반응이 끝난 후 온도를 상온으로 내리고 차가운 물을 (150 ml) 넣은 다음 디에틸에테르로 유기물을 추출한다. 추출된 유기물을 염수로 세척 후 무수황산마그네슘을 넣어 건조시킨 다음 농축시켜 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 용리액: 헥산/에틸아세테이트(3:1))로 정제하여, 노란색의 용액을 얻었다. 반응식은 다음과 같다.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.82-0.89 (m, 6H), 1.21-1.31 (m, 8H), 2.02(m, 1H), 4.07 (d, 2H), 7.2-8.1 (m, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 139.53, 128.79, 123.21, 123.03, 111.78, 110.52, 47.59, 39.32, 30.96, 28.78, 24.37, 23.06, 14.10, 10.95

실시예 1: SnPhPPV(화학식 2의 중합체)의 제조

제조예 1의 단량체와 1,4-디브로모벤젠을 사용하여 다음과 같이 중합반응을 실시하였다.

질소기류하에서 1,4-디브로모벤젠(246 mg, 1.04 mmol)을 10 ml DMF에 녹인 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (24 mg, 0.11 mmol)와 트리스(o-톨릴)포스핀(95 mg, 0.313 mmol)을 넣고 50 °C에서 한시간 동안 교반시킨다. 이 용액에 단량체인 디스틸디페닐스테인 (0.5 g, 1.04 mmol)와 트리부틸아민(2.36 ml, 12.52 mmol)을 첨가하고 온도를 100 °C로 올린 후 24 시간동안 교반시킨 후, 반응물의 온도를 상온으로 내리고 메탄올에 침전시켜 1 시간동안 교반시킨다. 이 침전물을 뜨거운 클로로포름으로 녹인 후 미세필터(0.45 μm)로 남은 촉매를 제거하고, 메탄올에 재침전을 시킨다. 생성물을 진공오븐속에서 50 °C에서 하루동안 건조시킨다.

실시예 2: SnPhFPV(화학식 3의 중합체)의 제조

1,4-디브로모벤젠 대신 제조예 2의 단량체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하였다

실시예 3: SnPhPVK(화학식 4의 중합체)의 제조

1,4-디브로모벤젠 대신 제조예 3의 단량체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하였다.

실시예 1-3에서 제조한 공중합체의 물성 및 특성은 다음 표 1과 같다.

[표 1]

공중합체	Mn ($\times 10^{-3}$)	T _g (°C)	T _{1/2} ^{주1} (°C)	UV (λ_{max}) (nm)		PL (λ_{max}) (nm)	
				용액 주2	필름 주3	용액 주2	필름 주3
실시예 1	2.3	-	-	347	-	442	-
실시예 2	4.6	-	300	394	398	456	470
실시예 3	2.5	81	314	355	374	453	470

주1: 중량손실이 최초로 나타난 온도
주2: CHCl₃ 1리터당 10⁻⁴ 몰 농도
주3: 석영에 스핀코팅

실시예 1 내지 3에서 제조한 공중합체의 화학적 구조는 FR-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 및 UV-가시광선 분광분석법에 의해 확인하였다. 주석계 공중합체의 일반적인 FT-IR 스펙트럼은 단량체 내의 비닐결합(C=C)이 1600 cm⁻¹에서 희미한 흡수피크를 보이는 반면, 폴리머내의 트랜스 비닐렌 그룹의 비평면 벤딩모드는 960cm⁻¹에서 약하지만 날카로운 새로운 피크를 나타내었다. 이것은 트랜스 이중결합을 보유한 주석계 교대 공중합체가 형성되었음을 의미한다. ¹H-NMR 연구에 의하면, 중합이 진행될수록 5.2-5.7 ppm에 존재하는 단량체의 말단 피크가 사라지고, 폴리머내의 비닐 수소 피크가 새롭게 나타나 7.0-7.5 ppm의 방향족 수소 피크와 중첩된다. 또한, 주석원자와 카바졸 단위 내의 질소원자에 인접한 알킬 수소에 해당하는 브로드한 피크가 0.2-2.0 ppm에 걸쳐 나타났다. 4.1 ppm 부근의 브로드한 피크는 카바졸 단위 내의 질소원자에 인접한 α -메틸렌 프로톤에 해당한다. 이러한 결과는 디스티릴디페닐스테인 단량체 내의 말단 비닐 수소 피크가 사라지면서 비교적 높은 분자량의 폴리머가 형성됨을 의미한다. 결과적으로 얻어진 공중합체의 수평균 분자량(Mn)은, 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔투과 크로마토그래피로(GPC) 측정한 결과, 2.5 $\times 10^3$ - 4.6 $\times 10^3$ 이었다(표 1 참조). 공중합체는 THF, CHCl₃, CH₂Cl₂, DMF 등과 같은 유기용매에 매우 잘 용해되어 스핀 코팅법에 의해 고품질의 박막을 얻을 수 있었다.

도 1은 실시예 1 내지 3에서 제조한 주석계 공중합체의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 도 1을 참조하면, 본 발명에 의한 주석계 공중합체의 흡수스펙트럼(클로로포름 용액) 350-394 nm에서 나타나는 것을 알 수 있는데, 이는 π -공주게이션 시스템이 유기주석 단위에 의해 조절되기 때문이다. SnPhFPV는 SnPhPVK 보다 흡수 파장이 긴 것으로 나타났다. 이는 카바졸 단위보다 플로렌 단위의 공주게이션 특성이 양호하기 때문인 것으로 판단된다.

도 2는 크세논 램프의 350 nm의 자외선 파장으로 광여기시 광발광(PL) 스펙트럼으로서, 470 - 502 nm의 청색발광을 나타내는 것을 알 수 있다.

실시예 2 및 3에서 제조한 주석계 공중합체의 열 특성은 질소 대기하에서 DSC 및 TGA로 분석하였다. 공중합체의 녹는점은 명확하지 않았으며, 이는 공중합체가 비정질일 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 넓은 X-선 회절 패턴 역시 이를 뒷받침해주었다. 공중합체의 T_g는 81°C 부근이었다. 공중합체는 질소 대기하에서 300 - 314°C에서 소량(1% 미만)의 중량 손실만을 나타내는 등 열안정성이 우수하였다(도 3 참조).

실시예 4: 발광다이오드의 제작

ITO/PEDOT (50nm)/폴리머(80nm)/Ca (50nm)/Al (200nm)의 다층 발광 다이오드를 다음과 같이 제작하였다. PEDOT (Polyethylenedioxythiophene)는 정공전달층(HTL)으로 사용되었다. 실시예 2에서 제조한 주석계 공중합체 ShPhFPV를 클로로벤젠 용액 형태로 HTL 상에 스핀캐스팅하였다. 두께 약 80nm의 핀홀이 없는 박막을 얻었다. 칼슘은 폴리머 층상에 50 nm 두께로 증착시켰고, 알루미늄 보호층을 200 nm 두께로 형성하여 이층구조의 발광 다이오드를 완성하였다.

실시예 5: 발광 다이오드의 제작

폴리머 층으로서 실시예 3에서 제조한 주석계 공중합체 ShPhPVK를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 발광다이오드를 제작하였다.

실시예 6: 발광 다이오드의 제작

폴리머 층으로서 ShPhFPV:PVK[폴리(9-비닐카바졸)] 8: 2 블렌드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 발광다이오드를 제작하였다.

실시예 7: 발광 다이오드의 제작

폴리머 층으로서 ShPhPVK:PVK 8: 2 블렌드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 발광다이오드를 제작하였다.

실시예 4 내지 7에서 제작한 발광 다이오드의 특성을 평가한 결과는 다음 표 2와 같다.

[표 2]

실시예	EL($\lambda_{\max}$) (nm)	휘도 (cd/m ²)	작동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	전력효율 (cd/A)	발광효율 (lm/W)	CIE 색도 좌표	
							x	y
실시예 4	470	238	5.5	386	0.062	0.035	0.166	0.289
실시예 5	472	222	9	1087	0.020	0.007	0.200	0.306
실시예 6	464	242	7	96	0.252	0.113	0.153	0.218
실시예 7	470	242	10.5	259	0.094	0.028	0.169	0.286

실시예 4 및 6에서 제작한 발광 다이오드에 대하여 인가전압에 따른 전기발광 스펙트럼은 각각 도 4 및 도 5와 같다. 도 4 및 도 5를 참조하면, 실시예 4 및 실시예 6의 발광 다이오드는 각각 청색영역인 470 nm와 464 nm에서 발광하는 것을 확인할 수 있다. 또한, EL 강도는 인가 전압이 증가할수록 증가한다는 것도 알 수 있다.

도 6은 실시예 4 내지 7의 발광 다이오드에 대하여, 인가전압에 따른 전류 밀도를 측정한 결과를 나타낸다. 실시예 4 내지 7의 발광 다이오드 모두 4V 미만으로 매우 낮은 작동개시 전압을 갖는 것을 알 수 있다.

이러한 결과가 나타나는 원인을 파악하기 위하여, ShPhFPV 및 ShPhPVK의 전자 친화력(LUMO 레벨)과 이온포텐셜(HOMO 레벨)을 순환 전압 전류법(cyclic voltametry) 연구와 광학 데이터로부터 평가하였다. 도 7은 본 발명에 의한 주석계 공중합체의 에너지 준위를 나타낸다. SnPhFPV와 SnPhPVK의 LUMO 준위는 각각 3.21 eV와 2.93 eV이며, 이온포텐셜에너지(HOMO 준위)는 각각 5.89 eV 및 5.64 eV 이다. PPP, 사다리형 PPP 및 PAF와 같은 폴리(p-페닐렌) 유도체와 비교하여 낮아진 LUMO 레벨은 전자주입에 대한 에너지장벽을 낮추며, 따라서, 폴리(시아노테레프탈리덴)과 같은 폴리머 LED의 구동전압이 감소되는 것이다. 폴리(p-페닐렌) 유도체와 비교하여 상대적으로 높은 전류밀도는 본 발명에 의한 주석계 공중합체가 폴리(p-페닐렌) 유도체보다 금속특성을 갖기 때문인 것으로 판단된다.

도 8은 실시예 4 내지 7의 발광 다이오드에 있어서 전류밀도에 따른 휘도를 측정한 결과이다. 실시예 4 및 5에 비하여, 실시예 6 및 7의 경우 파워 및 전기발광 효율이 각각 2-4배 및 3-6배 향상되었다(표 2 참조). 표 2로부터, 블렌드 시스템인 실시예 6 및 7의 경우 전기발광효율이 0.1-0.3 lm/W가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

도 9는 실시예 4 내지 7의 발광 다이오드에 대한 C.I.E. 1931 색도 좌표이다. 도 9로부터 블렌드 시스템의 경우 청색 순도 또한 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이상과 같은 결과는, EL 폴리머를 PVK로 희석함에 따라 엑시머 형성 및 분자간 구속이 억제되기 때문인 것으로 판단된다. 대표적으로, 실시예 6의 발광 다이오드는 11V에서 휘도가 2047 cd/m² 이고 광세기 효율이 0.3 cd/A 인 것으로 나타났다.

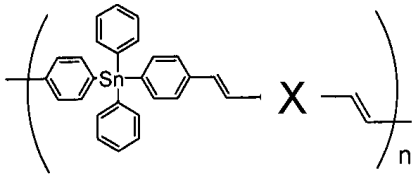
발명의 효과

본 발명에 의한 주석계 고분자는 일반적인 유기 용매에 대한 용해도가 우수하여 스핀코팅에 의해 고품질의 박막을 얻을 수 있고, 4V 이하의 매우 낮은 구동전압에서 청색발광이 가능하며, 새로운 소재의 전기발광 고분자로서 대형 평판 표시 소자와 같은 정보표시소자 산업에 활용도가 클 것으로 기대된다.

(57) 청구의 범위**청구항 1.**

하기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자:

화학식 1



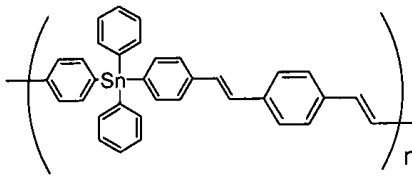
상기 식에서, X는 치환 또는 비치환 페닐렌, 플로레닐렌 또는 카바졸릴렌 이고, n은 양의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

화학식 1이 하기 화학식 2의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자:

화학식 2

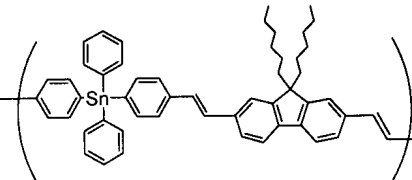


청구항 3.

제1항에 있어서,

화학식 1이 하기 화학식 3의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자:

화학식 3

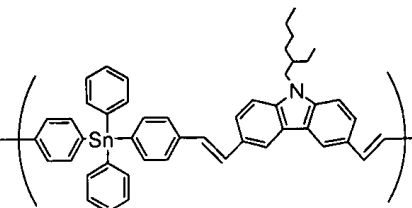


청구항 4.

제1항에 있어서,

화학식 1이 하기 화학식 4의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자:

화학식 4



청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

교대 공중합체인 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 6.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

청색 전기발광 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 7.

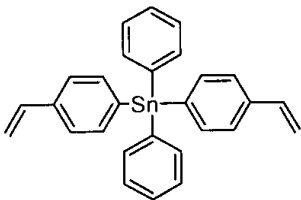
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

수평균 분자량이 $1 \times 10^3 - 5 \times 10^3$ 인 것을 특징으로 하는 고분자.

청구항 8.

하기 화학식 5의 주석함유 단량체와 일반식 Br-X-Br (X는 치환 또는 비치환 페닐렌, 플로레닐렌 또는 카바졸릴렌)로 표기되는 단량체를 무수 상태에서 공중합하는 단계를 포함하는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 고분자 제조방법.

화학식 5

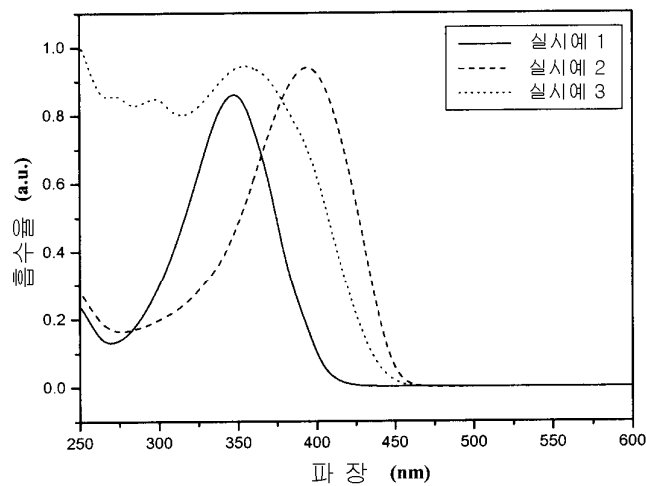


청구항 9.

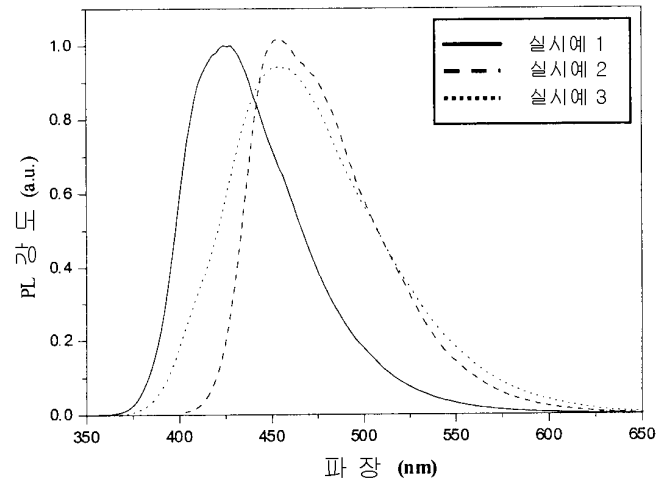
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 고분자를 청색 발광재료로서 채용한 표시소자.

도면

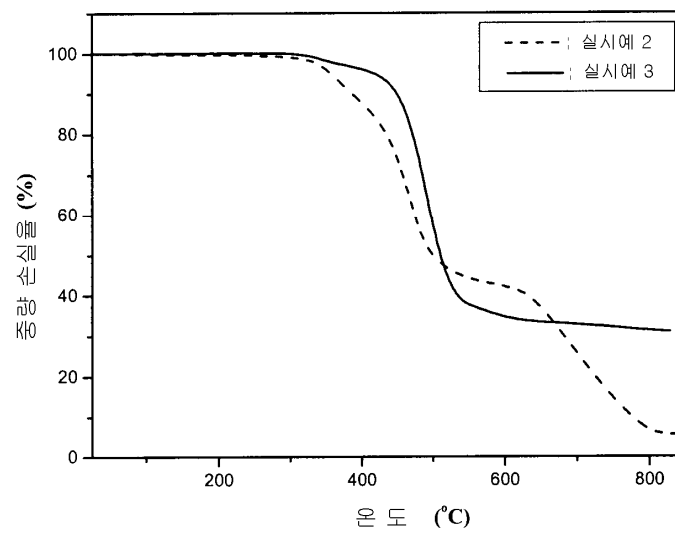
도면1



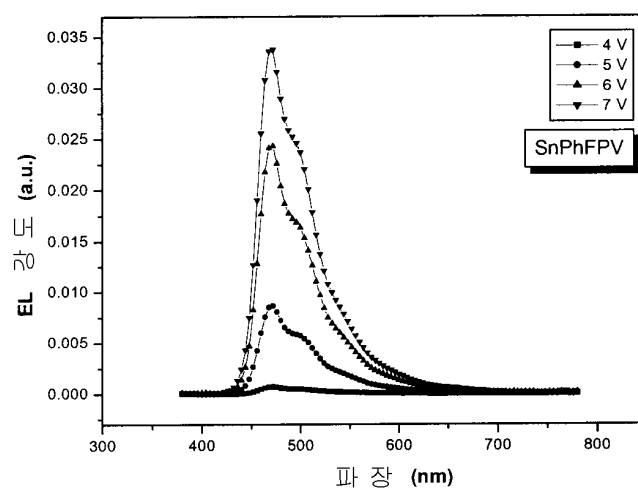
도면2



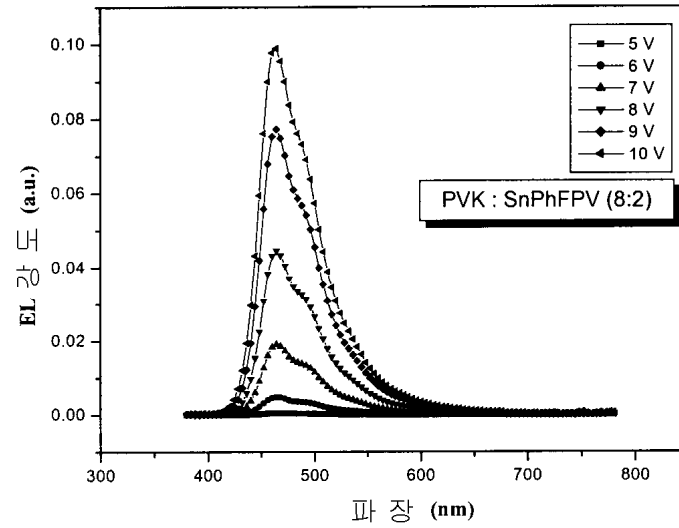
도면3



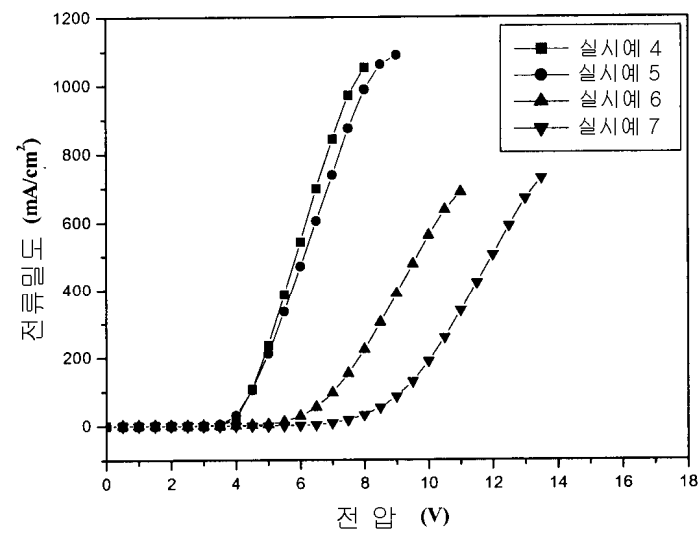
도면4



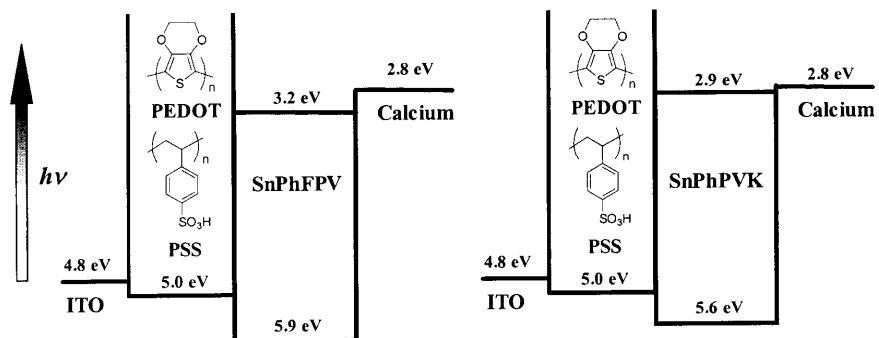
도면5



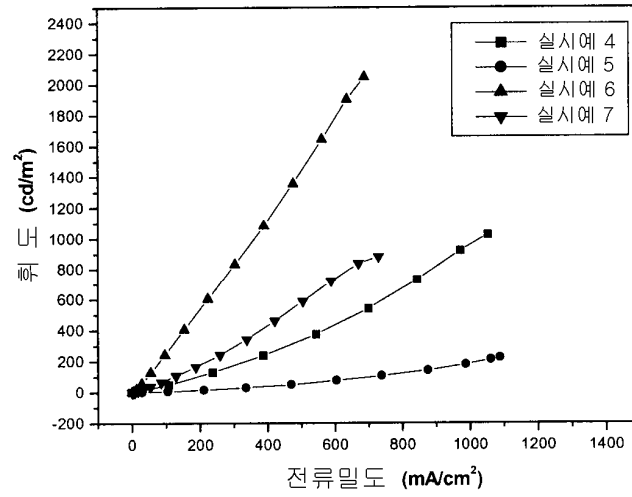
도면6



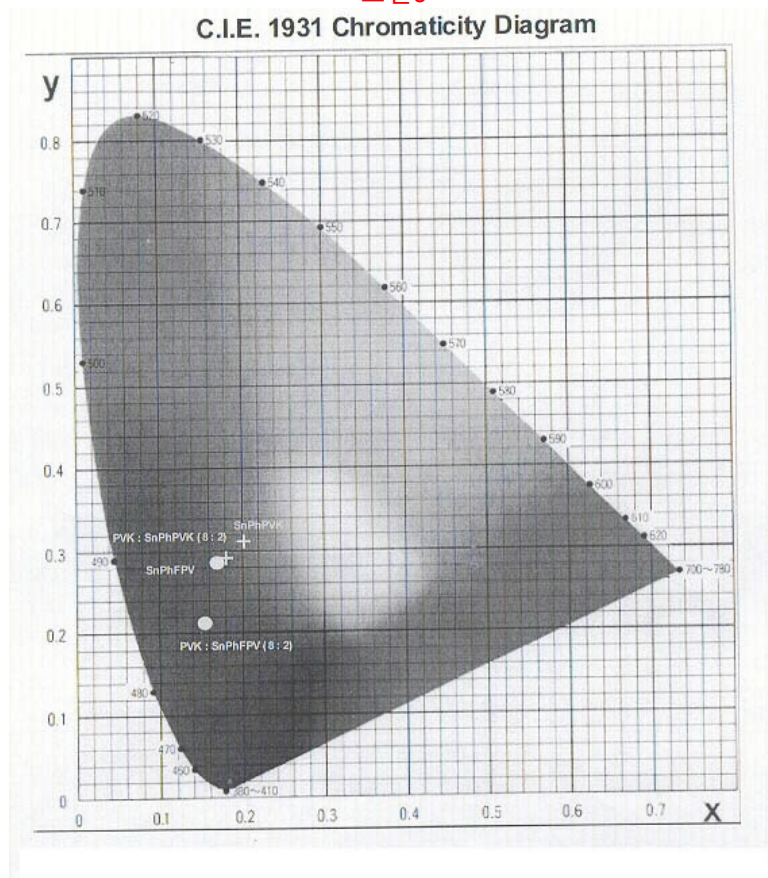
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	锡基电致发光聚合物		
公开(公告)号	KR1020030084260A	公开(公告)日	2003-11-01
申请号	KR1020020022881	申请日	2002-04-26
[标]申请(专利权)人(译)	浦项工科大学校产学协力团 学校法人浦项工科大学		
申请(专利权)人(译)	学校法人浦项工科大学		
当前申请(专利权)人(译)	学校法人浦项工科大学		
[标]发明人	BAEK NAMSEOB 백남섭 KIM HWANKYU 김환규 LEE JI HOON 이지훈 CHAE EUNHEE 채은희 KIM BYEANGHYEAN 김병현		
发明人	백남섭 김환규 이지훈 채은희 김병현		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1425 C09K2211/1433 H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/50 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	哦，奎焕 张居正，KU SEONG		
其他公开文献	KR100451440B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有用的锡基电致发光聚合物作为蓝色发光材料。并且聚合物具有下列化学式的重复单元：等式中的x是取代或非取代的亚苯基，并且n是苄烯或唑基是正整数。

