



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0118890
(43) 공개일자 2011년11월02일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0038276

(22) 출원일자 2010년04월26일

심사청구일자 2010년04월26일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울 성북구 하월곡동 39-1

(72) 발명자

백경열

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST 과학자 아파트 A동 204호

황승상

서울특별시 노원구 하계동 288 현대2차아파트 211동 503호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김 순 영, 김영철

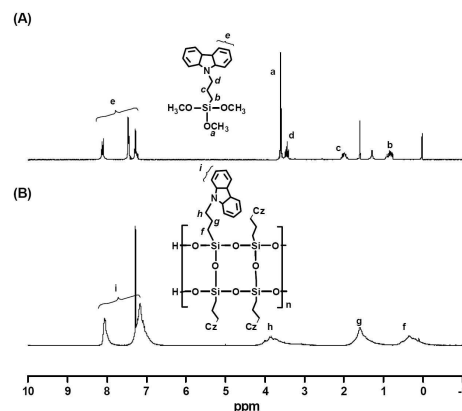
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 광활성 그룹을 측쇄로 가지는 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 발광재료, 이의 박막 및 이를 포함하는 유기전자소자

(57) 요약

본 발명은 광활성 그룹(photoactive group)이 실록산 주쇄에 연결된 사다리 구조(ladder structure)의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 발광재료에 관한 것이다. 이를 통해 내열성 및 기계적 특성이 우수할 뿐 아니라, 박막으로 제조하는 경우 코팅성 및 도막 특성이 개선될 수 있으며, 낮은 발광 효율을 가지는 기존의 유기계 발광재료에 비해 발광 효율이 높은 발광재료를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최승석

경상북도 구미시 인의동 대광2차 202동 102호

이성수

서울특별시 성북구 하월곡2동 과학기술연구원

이희승

서울특별시 성북구 장위동 233-518

오성연

서울특별시 강동구 고덕동 159-5, 5층

특허청구의 범위

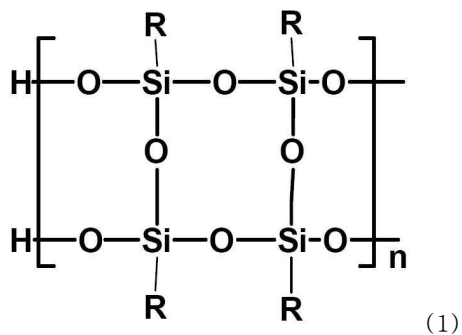
청구항 1

광활성 그룹(photoactive group)이 실록산 주쇄에 연결된 사다리 구조(ladder structure)의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 발광재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리실세스퀴옥산은 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 발광재료.



상기 식에서, R은 치환 또는 비치환된 페닐렌계, 파이렌계, 루브렌계, 쿠마린계, 옥사진계, 카바졸계, 싸이오펜계, 이리듐계, 포피린계, 아조계 염료형 관능기를 포함하는 페닐계 단일고리기, 이들의 이중고리기 또는 고리기 내에 이중 또는 삼중 결합을 가져 광활성 특성을 가지는 관능기 및 이들의 유도체이며, n은 1 내지 100,000이다.

청구항 3

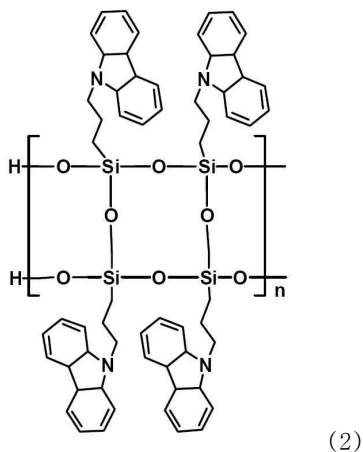
제 2 항에 있어서,

상기 R은 N-알킬 치환된 카바졸인 것을 특징으로 하는 발광재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 폴리실세스퀴옥산은 하기 화학식 2의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 발광재료.



상기 식에서, n은 화학식 1과 동일하다.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항의 발광재료를 기판 상에 코팅하여 제조된 박막.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 박막은 표면 조도(surface roughness: R_a)가 0.5 nm이하인 것을 특징으로 하는 박막.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 박막은 두께가 50 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 박막.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 발광재료는 스핀 코팅에 의해 기판에 코팅되는 것을 특징으로 하는 박막.

청구항 9

복수의 전극 및 상기 전극 사이에 위치되는 제 5 항의 박막을 포함하는 유기전자소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 유기전자소자는 유기발광소자인 유기전자소자.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 유기전자소자는 태양전지인 유기전자소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 발광재료, 구체적으로는 실록산(siloxane) 주쇄(backbone)에 연결된 하나 이상의 광활성 그룹을 포함하는 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 발광재료, 이의 박막 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것이다.

배경 기술

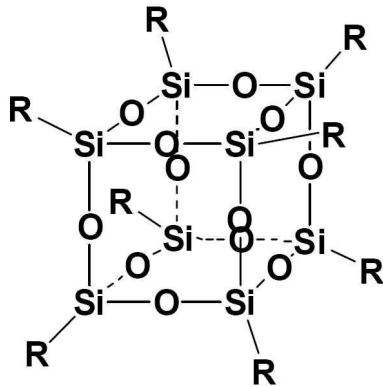
[0002] 일반적으로 유기 및 무기 성분으로 이루어진 하이브리드 물질은 2개의 다른 성분들로부터 각각의 장점을 극대화하여 현저하게 향상된 열적, 기계적 및 화학적 특성을 보여줄 수 있다. 특히, $(RSiO_{1.5})_n$ 의 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane: PSQ)은 다양한 작용기를 다소 손쉬운 방법으로 도입할 수 있고, 실록산 결합의 우수한 코팅성을 이용하여 다양한 방면의 박막재료로 응용 되어지고 있다.

[0003] 또한, 실록산 구조에 공유결합으로 연결된 작용기는 종종 유기 기반 폴리머(organic based polymers)에서 가지기 힘든 우수한 성능을 보여주었다. 예를 들어, 광활성기(photoactive group)와 결합한 하기 화학식의 POSS(polyhedral oligomeric silsesquioxane)는 유사한 유기 기반 폴리머에 비해 매우 향상된 형광 효율(Photoluminescence efficiency)을 나타내었다.

[0004] 이와 같은 이유는 기존 유기 폴리머들이 안고 있는 기능기들의 뭉침현상(aggregation)과 관련성이 크다. 대부분의 유기 폴리머는 각각의 기능기들이 짧고 유연한 탄소사슬에 의해 연속적으로 결합하고 있어 이에 따라 기능기들의 뭉침 현상이 발생하게 되고, 기대했던 발광 및 형광효율을 얻어 내지 못하게 되는 것이다.

[0005] 반면, 실록산 결합은 주쇄로서 강직한 성능을 부여할 수 있어, 측쇄에 연결된 기능기들의 뭉침현상을 방지하고 각 기능기들에 마치 액상에서와 같은 자유로움을 부여해 준다. 이와 같은 이유들로 유-무기 하이브리드화 연구

는 실록산 결합이 매우 안정적이고, 연속적으로 결합된 구조인 POSS를 통해 많은 발전을 이루어 왔다.



[0006]

[0007]

하지만, POSS를 통해 나타나는 다양한 흥미로운 현상들에도 불구하고, 이는 분자량이 낮아 상대적으로 낮은 유리전이온도와 녹는점을 가지며, 특히 단분자와 같은 구조로서 박막형성에서 많은 문제점을 도출시키게 되므로 OLED(organic light-emitting diodes) 및 유기태양전지(organic photovoltaic cells)등에 쓰여지는 소자용 박막 적용에 실용적인 물질은 아니다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008]

본 출원의 발명자들은 광활성 그룹이 충분히 분리될 수 있도록 한 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 발광재료를 통해, 열적 및 기계적 특성 뿐 아니라, 발광 특성뿐만 아니라 우수한 박막제조 특성을 가지는 발광 재료를 제공하고자 하며, 열에 약하고 낮은 발광 효율을 가지는 종래의 유기계 발광재료가 가지는 단점과 POSS 구조의 취약한 박막특성을 동시에 보완하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009]

본 발명에 따른 하나의 실시예는 광활성 그룹(photoactive group)이 실록산 주쇄에 연결된 사다리 구조(ladder structure)의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 발광재료에 관한 것이다.

[0010]

본 발명에 따른 하나의 실시예는 상기 발광재료를 기판 상에 코팅하여 제조된 박막에 관한 것이다.

[0011]

본 발명에 따른 하나의 실시예는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 본 발명에 따른 박막을 포함한 유기전자소자에 관한 것이다.

발명의 효과

[0012]

본 발명에 따른 발광재료는 내열성 및 기계적 특성이 우수할 뿐 아니라, 낮은 발광 효율을 가지는 기존의 유기계 발광재료에 비해 발광 효율이 높고, 박막으로 제조하는 경우 코팅성 및 도막 특성이 개선되어 박막 특성이 취약한 POSS 구조의 단점을 보완할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1은 폴리실세스퀴옥산의 ^1H 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다;

도 2는 폴리실세스퀴옥산의 ^{29}Si 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다;

도 3은 폴리실세스퀴옥산의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다;

도 4는 폴리실세스퀴옥산의 X-ray diffraction (XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다;

도 5는 TGA(thermal gravimetric analyzer)를 통해 폴리실세스퀴옥산의 열적 거동을 측정한 결과를 나타낸 것이다;

도 6은 DSC(differential scanning calorimeter)를 통해 폴리실세스퀴옥산의 열적 거동을 측정한 결과를 나타

낸 것이다;

도 7은 AFM(atomic force microscopy)을 사용하여 본 발명의 일실시예에 따른 발광재료를 포함한 박막의 표면 특성을 관찰한 결과를 나타낸 것이다;

도 8은 종래의 유기계 발광재료(PVK: a) 및 본 발명의 일실시예에 따른 발광재료(PPCSQ: b)를 포함한 용액 샘플에 대한 UV 흡광도 및 형광 발광 스펙트럼 관찰 결과를 나타낸 것이다;

도 9는 종래의 유기계 발광재료(PVK: a) 및 본 발명의 일실시예에 따른 발광재료(PPCSQ: b)를 포함한 박막에 대한 UV 흡광도 및 형광 발광 스펙트럼 관찰 결과를 나타낸 것이다;

도 10은 종래의 유기계 발광재료(PVK: a) 및 본 발명의 일실시예에 따른 발광재료(PPCSQ: b)의 실제 유기발광소자 성능 비교를 위하여 제작한 소자의 구조도이다; 및

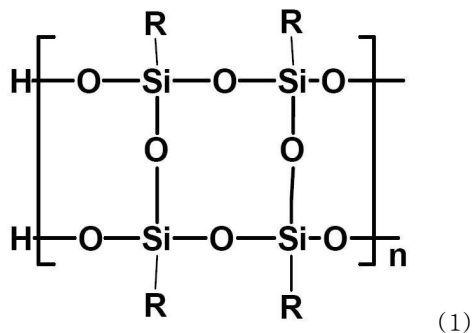
도 11은 실제 유기발광소자에서 얻어진 발광효율의 측정 비교치이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 광활성 그룹(photoactive group)이 실록산 주쇄에 연결된 사다리 구조(ladder structure)의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 발광재료에 관한 것으로, 내열성 및 기계적 특성이 우수할 뿐 아니라, 발광 효율이 높다.

[0015] 이는 실록산 주쇄를 가지는 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산을 통해 경직 중합체 구조를 가지게 되고, 이와 같은 구조적 특성상 실란 원자들에서 광활성 그룹[-Si(R)-O-Si(R)-] 사이의 거리가 상대적으로 길어져, 그 움직임이 자유로워 지고, 각 광활성 그룹이 확실하게 분리될 수 있기 때문이다. 이와 같은 견고한 중합체 구조 및 광활성 그룹 사이의 긴 거리는 중심체 사이의 상호작용($\pi-\pi$ interaction)에 의한 여기자(eximer) 생성을 억제시킬 수 있다.

[0016] 하나의 실시예에서, 상기 폴리실세스퀴옥산은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

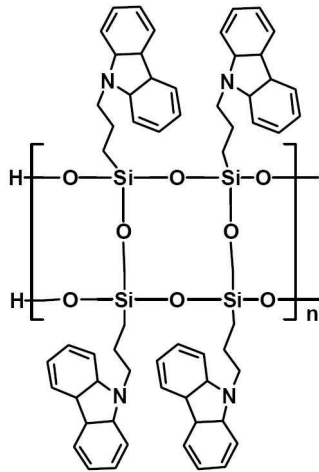


[0018] 상기 식에서, R은 치환 또는 비치환된 페닐렌계, 파이렌계, 루브렌계, 쿠마린계, 옥사진계, 카바졸계, 싸이오펜계, 이리듬계, 포피린계, 아조계 염료형 관능기를 포함하는 페닐계 단일고리기, 이들의 이중고리기 또는 고리기 내에 이중 또는 삼중 결합을 가져 광활성 특성을 가지는 관능기 및 이들의 유도체를 포함하며, n은 1 내지 100,000이다.

[0019] 하나의 실시예에서, 상기 이중고리기는 질소, 산소 또는 황과 같은 탄소 이외의 원자단을 포함할 수 있으며, 포화 또는 불포화 이중고리기를 포함할 수 있다.

[0020] 하나의 실시예에서, 상기 화학식 1 중 R은 N-알킬 치환된 카바졸일 수 있다. 상기 알킬기는 C_1 내지 C_{12} 의 알킬기일 수 있으며, 위 범위의 어떠한 탄소수를 가진 알킬기라도 적용 가능하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 이와 관련하여, 본 출원의 발명자들은 상기 식에서 R이 예를 들어, 프로필 카바졸인 하기 화학식 2의 구조를 가지는 경우, 경직 구조의 중합체인 폴리실세스퀴옥산을 통해 높은 열적 안정성을 가짐을 확인하였다. 예를 들어, 400 내지 500℃에 달하는 온도에서도 열적으로 안정하고, 종래 POSS(polyhedral oligomeric silsesquioxane)에 비해 상대적으로 높은 100℃의 유리전이온도를 가질 수 있음을 확인하였다.



(2)

[0022]

[0023]

상기 식에서, n은 1 내지 100,000이다.

[0024]

또한, 본 출원의 발명자들은 유기계 발광 재료인 탄화수소 기반 폴리비닐카바졸(poly vinyl carbazole)로부터 제조된 박막에 비해, 카바졸기가 결합된 실리콘 기반의 폴리실세스퀴옥산으로부터 제조된 박막의 경우, 더욱 우수한 발광 효율을 나타낼 수 있음을 확인하였다. 이는 견고한 중합체 구조 및 광활성 그룹 사이의 긴 거리로 인해 중심체 사이의 상호작용($\pi-\pi$ interaction)에 의한 여기자(eximer) 생성을 억제시킬 수 있기 때문이다.

[0025]

이 때, 상기 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산에 연결된 광활성기 사이의 거리는 13 내지 16 Å 일 수 있으며, 실록산 주쇄의 평균 두께는 4 내지 5 Å일 수 있다.

[0026]

본 발명은 또한, 발광재료를 기판 상에 코팅하여 제조된 박막에 관한 것이다.

[0027]

상기 발광재료를 코팅하여 제조된 박막은 박막형성에서 많은 문제점을 도출시키는 종래의 POSS 구조와 달리 코팅성 및 도막 특성이 우수하여, 개선된 박막 특성을 가질 수 있다.

[0028]

종래의 POSS는 단분자와 같은 구조를 가짐으로써, 박막 형성시에 막을 형성하지 못하고 흘러내리는 현상, 또는 용매의 증발 후 도막이 가루처럼 흩날리는 현상 등을 도출시키는 문제점이 있었으나, 본 발명에 따른 박막은 강제하면서 긴 주쇄의 구조를 가지는 폴리실세스퀴옥산에 광활성기 결합된 발광재료로부터 제조되는 것이므로, 코팅성 및 도막 특성이 우수하여, 개선된 박막 특성을 가질 수 있으며, 폴리실세스퀴옥산의 주쇄가 실리콘이므로, 투명성도 갖춘 박막을 완성할 수 있게 된다.

[0029]

상기 박막은 예를 들어, 표면 조도(surface roughness: R_a)가 0.5 nm이하 일 수 있다. 본 출원의 발명자들이 박막의 표면 특성을 측정한 결과, 표면 조도가 0.5 nm이하, 구체적으로는 0.3 nm이하임을 확인하였다. 이와 같은 표면 조도는 표면의 거칠기가 매우 작음을 의미하며, POSS와 같은 결정성 케이지 구조의 실세스퀴옥산을 사용하여 제작된 박막에서는 거의 관찰될 수 없는 것이다.

[0030]

상기 박막은 사용되는 전자소자에 따라 두께가 적절하게 결정될 수 있으며 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 50 내지 500nm, 구체적으로 50 내지 300 nm일 수 있다.

[0031]

상기 박막을 기판에 코팅하는 방법은 통상의 코팅 방법에 의한 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 물리기상증착, 화학기상증착, 스퍼터링, 스프레이코팅, 딥코팅, 스핀코팅, 닥터블레이드 및 스크린인쇄 방법으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으며, 구체적으로 스핀코팅에 의해 코팅될 수 있다.

[0032]

더욱이, 본 발명은 복수의 전극, 상기 전극 사이에 본 발명에 따른 박막을 박막층으로 구비한 유기전자소자에 관한 것이다.

[0033]

본 발명에 따른 유기전자소자는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 유기발광소자 또는 태양전지일 수 있다. 상기 유기전자소자가 유기발광소자인 경우, 제 1 전극, 발광층을 포함하는 1층 이상의 유기물층 및 제 2 전극이 순차적으로 적층된 형태를 포함하는 구조를 가질 수 있다. 상기 유기전자소자가 태양전지인 경우, 하부전극, 상기 하부전극 상에 발광층을 포함하는 유기물층 및 상기 유기물층 상에 형성된 상부전극을 포함하는 구조를 가질 수 있다.

[0034]

통상의 유기고분자는 열적으로 취약하고 내구성이 약하여 태양전지에 적용하기 용이하지 않다는 문제점이 있으

나, 광활성기가 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산에 결합된 본 발명에 따른 발광재료는 발광성이 우수할 뿐 아니라 열적 및 기계적으로 내구성 강하므로, 태양전지에 적용에 적합하다.

[0035] 이하, 본 발명을 다음의 실시예 및 실험예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범주가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] [실시예 1]

[0037] 먼저, 3-bromopropyltrimethoxysilane(BPTMS)과 카바졸을 DMF(Dimethylformamide) 중에서 130℃, 48시간 동안 K₂CO₃ 와 반응시켜 9-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-9H-carbazole 모노머를 합성하였다. 진공 증발기를 통해 용매 및 과량의 BPTMS를 제거한 것을 제외하고는, 정제없이 잔류한 모노머와 K₂CO₃를 다음 단계에 바로 사용하였다. 원료를 DMF에 다시 용해시키고, 10 배 과량의 물을 시간당 단일 드립으로 첨가하여 실온에서 모노머를 가수분해하였다. 모노머가 가수분해됨에 따라, 수득한 가수분해 모노머를 축합반응에 의해 동시에 중합하여, 1시간 후에 용액 중에서 황색 침전물로 폴리(프로필 카바졸 실세스퀴옥산)(poly(propyl carbazole silsesquioxane): PPCSQ)를 얻었다.

[0038]

[0039] [실험예 1]

[0040] 실시예 1을 통해 제조된 PPCSQ의 중량평균분자량 및 분자량 분포를 RI-2031 plus refractive index detector와 UV-2075 plus UV detector (254 nm detection wavelength)이 장착된 JASCO PU-2080 plus SEC system을 사용하여 측정하였다. 40℃에서 유동율 1 mL/min로 THF를 사용하였으며, 샘플은 4개의 컬럼(Shodex-GPC KF-802, KF-803, KF-804 및 KF-805)을 통해 분리하였다. 그 결과, 수득된 PPCSQ는 SEC 분석에 의해 10,200의 중량 평균 분자량을 가지며, 분자량 분포가 2.16임을 확인하였다.

[0041] [실험예 2]

[0042] 실시예 1을 통해 제조된 PPCSQ의 25℃ CDCl₃에서의 ¹H 및 ²⁹Si 스펙트럼(spectra)을 Varian Unity INOVA (¹H: 300 MHz, ²⁹Si: 99.5 MHz) 기록하였으며, 도 1 및 도 2 각각에 ¹H 스펙트럼 및 ²⁹Si 스펙트럼을 나타내었다.

[0043] 도 1의 (a)와 (b) 각각은 9-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-9H-carbazole 모노머 및 PPCSQ의 ¹H 스펙트럼을 나타내며, (b)에서 (a)의 피크 a인 트리메톡시기가 사라지고, 프로필 카바졸기로부터 피크 f 내지 i가 브로드한 형태를 가지는 것은 완전히 가수분해된 모노머가 축합 중합하여 PPCSQ가 성공적으로 합성되었음을 의미한다.

[0044] 도 2는 제조된 PPCSQ의 ²⁹Si NMR 스펙트럼을 나타낸다. -70.6 내지 -79.2 ppm의 넓고 큰 흡수 피크와 다운필드 주위의 작은 흡수 피크는 실록산 결합[R-Si(OSi-)₃]의 T₃ 구조와 실록산 결합[R-Si(OSi-)₂(OR')]인 T₂ 구조 각각을 나타낸다. T₃ 구조가 증가함에 따라, 실록산 결합에 결합이 더 적어진다. T₃: T₂는 98 %로, 각 피크의 적분에 의해 계산되었다. 위 결과를 통해, 가수분해된 모노머의 히드록시기 대부분이 축합 중합에 사용되어 사다리 구조를 가지는 PPCSQ가 형성되었으며, 극소량의 히드록시기가 PPCSQ 체인의 말단에 남아 있음을 확인할 수 있다.

[0045] [실험예 3]

[0046] Perkin-Elmer FT-IR system Spectrum-GX로 KBr pallets 상에서 용매 캐스팅한 필름을 사용하여, 실시예 1을 통해 제조된 PPCSQ의 퓨리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0047] 도 3을 참조하면, FT-IR 분석 결과 역시 실시예 1을 통해 제조된 PPCSQ가 제어된 사다리 구조를 가지고 있음을 나타내고 있다. 넓은 바이모달 흡수 피크가 960 내지 1200 cm⁻¹에서 나타났으며, 이는 PPCSQ 중 수직(-Si-O-Si-R)과 수평(-Si-O-Si-) 방향에서 실록산 결합의 신축 진동(Stretching Vibration)으로부터 유래된 것이다. 1200 cm⁻¹에 피크가 가까울수록 수평 실록산 구조가 더 잘 형성되기 때문에, 이 결과를 통해 PPCSQ가 더 사다리

구조와 같은 구조를 가짐을 확인할 수 있다.

[0048] [실험예 4]

[0049] 실시예 1을 통해 제조된 PPCSQ의 상세한 구조를 알아내기 위해, X-ray diffraction (XRD) 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0050] 도 4를 참조하면, 5.66° (a) 및 20.6° (b) 각각에서 2개의 특징적인 회절 피크가 관찰되었다. 샤프한 피크 (a)는 내부분자의 주기적인 체인-체인 거리($d_1 = 15.6 \text{ \AA}$)로, 사다리 구조의 실록산 주쇄를 가진 PPCSQ에서 2개의 카바졸기 사이의 거리인 한편, 분산된 피크 (b)는 실록산 주쇄의 평균 두께 ($d_2 = 4.3 \text{ \AA}$)를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0051] [실험예 5]

[0052] 실시예 1을 통해 제조된 PPCSQ의 열적 거동을 TGA(thermal gravimetric analyzer) 및 DSC(differential scanning calorimeter)를 사용하여 확인하였으며, 측정 결과 각각을 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0053] 도 5를 참조하면, 질소하 25°C 내지 1000°C 의 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 스캔 속도에서 TGA를 통해 측정한 결과가 나타나 있다. 300°C 내지 450°C 에서 약간의 중량 감소($\sim 5\%$)가 일어나기는 하였으나, PPCSQ 체인 말단에서 히드록시기의 소량이 분해되었기 때문일 것으로 판단된다. 이후, 중량은 580°C 에서 프로필 카바졸기의 분해로 $\sim 60\%$ 까지 손실되었다. 나머지 35% 중량은 1000°C 까지 안정하였으며, 실리카 화합물이 잔류하였기 때문일 것으로 판단된다. 이러한 결과는 실리콘 기반의 카바졸 폴리머가 420°C 내지 550°C 에서 완전히 분해되는 통상의 탄화수소 기반 폴리(비닐 카바졸)(PVK)보다 열적으로 더욱 안정함을 나타낸다.

[0054] 도 6을 참조하면, 질소하 25°C 내지 1000°C 의 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 스캔 속도에서 DSC를 통해 분석한 결과가 나타나 있다. DSC 커브는 두 번째 가열 과정 중 95°C 에서의 단일 유리전이온도를 나타낸다. 이러한 상대적으로 높은 전이온도로 인해 POSS와 본 발명에 따른 사다리 구조의 PPCSQ가 구별됨을 확인할 수 있다.

[0055] [실험예 7]

[0056] 실시예 1을 통해 제조된 PPCSQ를 monochlorobenzene solution (0.5 wt.%)을 이용하여 실리콘 와이퍼 상에 스핀 코팅한 다음, 40°C 진공하에서 5시간 동안 건조 과정을 거쳐 샘플을 제조하였다. 박막의 표면 특성은 AFM(atomic force microscopy)을 사용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0057] 도 7을 참조하면, PPCSQ 필름의 표면 조도(R_a)는 0.216 nm 이었으며, 이는 표면의 거칠기가 상대적으로 작음을 가리키는 것으로, POSS와 같은 결정성 케이지 구조의 실세스퀴옥산을 사용하여 제작된 박막에서 관찰하기 어려운 것이다.

[0058] [실험예 8]

[0059] 실시예 1을 통해 제조된 PPCSQ의 전기 광학 특성을 확인하기 위하여, 실리콘 기반의 PPCSQ와 이에 상응하는 탄화수소 기반의 폴리비닐카바졸(PVK)을 THF ($1 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 중에 첨가하여 용액 샘플을 제조한 다음, UV 흡광도 및 형광 발광 스펙트럼을 관찰하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0060] 또한, ITO 글라스 상에 1 wt%의 PVK 및 PPCSQ 용액을 스핀 코팅한 다음, 40°C 진공하에서 5시간 동안 건조과정을 거쳐 고체 샘플 필름을 제조하였으며, 이 때 박막의 두께는 200 nm 이었다. PVK 및 PPCSQ 박막에 대한 UV 흡광도 및 형광 발광 스펙트럼 관찰 결과는 도 9에 나타내었다.

[0061] 먼저 도 8을 참조하면, PPCSQ에서 카바졸기의 양이 거의 동일한 중량 퍼센트의 PVK 카바졸기에 대하여 약 50 mol%로 존재하기 때문에, PPCSQ의 UV 흡수 피크는 상응하는 PVK에 대하여 약 절반 정도의 강도(intensity)를 나타내면서도, 형광 발광 스펙트럼을 통해 관찰된 PPCSQ의 PL 강도는 거의 PVK의 PL 강도와 동일할 뿐 아니라, 모양 역시 더 좁음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 PPCSQ에서 카바졸기의 양자수율(quantum yield)이 PVK에서

카바졸기의 양자수율에 비해 훨씬 높음을 의미한다. 이는 PPCSQ의 더욱 경직 구조의 실록산 주쇄로 인해 PVK에서 보다는 PPCSQ에서의 카바졸기가 PVK에서의 플렉서블한 탄화수소 주쇄에 비해 더욱 분리되었기 때문이며, 이로 인해 여기자 생성이 억제되기 때문이다.

[0062] 이러한 현상은 고체 필름에서 더욱 명확하다. 도 9를 참조하면, 고상에서의 체인 이동성이 용액중에서 더욱 제한되어 있기 때문에, PVK의 카바졸기는 용액중에서 보다 고상에서 더욱 응집될 수 있다. 이는 PVK에서 카바졸기의 숫자가 PPCSQ에서 더욱 많음에도 불구하고, PVK의 PL 스펙트럼이 더 넓고 더 낮은 강도를 가지는 이유를 잘 설명하는 것이다.

[0063] [실시예 2]

[0064] 실제 유기발광소자에서 PPCSQ와 PVK의 발광성능을 비교하기 위하여 도 10과 같이 유기발광소자를 제작하였다. 제작된 발광소자는 양극으로 Indium tin oxide (ITO) glass를 사용하였으며, 정공주입층으로 poly(styrene-sulfonic acid) PSS로 도핑된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)PEDOT을 이용하여 적층하였다. 그 층위에 실시예 1을 통해 제조된 실리콘 기반의 PPCSQ또는 이에 상응하여 비교할 수 있는 탄화수소 기반의 폴리비닐카바졸(PVK)을 tris(2-phenylpyridine)iridium(Ir(ppy)₃)와 92:8의 무게분율로 각각 섞어 두개의 도핑된 물질을 제조하여 적층하였다. 이어서 전자주입층 및 정공방어막의 역할로서 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)층을 적층 한 후, 마지막으로 Li/Al 합금을 음극층으로서 진공 증착 처리 하였다.

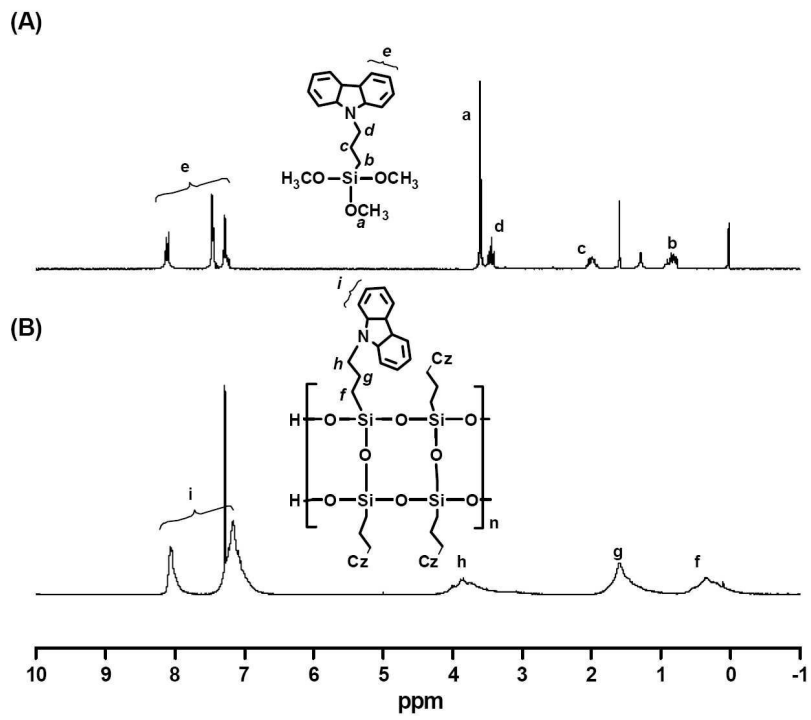
[0065] [실험예 9]

[0066] 실시예 2에서 제작한 유기발광소자를 이용하여 얻어낸 발광효율(luminou efficien)의 결과를 도 11 에 나타내었다. 측정된 발광효율을 비교하여 보면, 실시예 1을 통해 제조된 실리콘 기반의 PPCSQ는 11.6 V 전압에서 9.17 Cd/A의 값을 얻어낸 반면, 이에 상응하는 탄화수소 기반의 폴리비닐카바졸(PVK)은 9.2V 전압에서 7.22 Cd/A의 값을 가지는 것으로 나타났다. 또, PVK의 최고 발광효율 전압인 9.2V 전압에서도 PPCSQ는 8.61Cd/A로 더 높은 값을 가지는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 PPCSQ가 PVK와 비교하여 같은 무게당량에서 상대적으로 적은양의 카바졸양을 가지고 있음에도, 더욱 우수한 발광효율 특성을 가지고 있는 것으로 판단할 수 있으며, 이렇게 우수한 발광특성은 앞서 언급한 결과와 마찬가지로 카바졸기가 탄화수소 주쇄에 비하여 더욱 분리되어 있는 특성에서 기인하는 것으로 설명 될 수 있다.

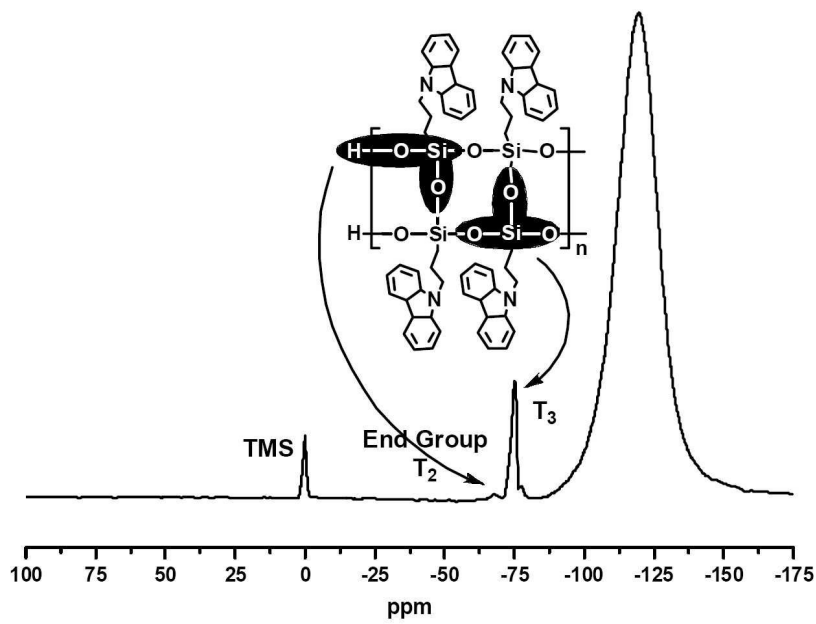
[0067] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

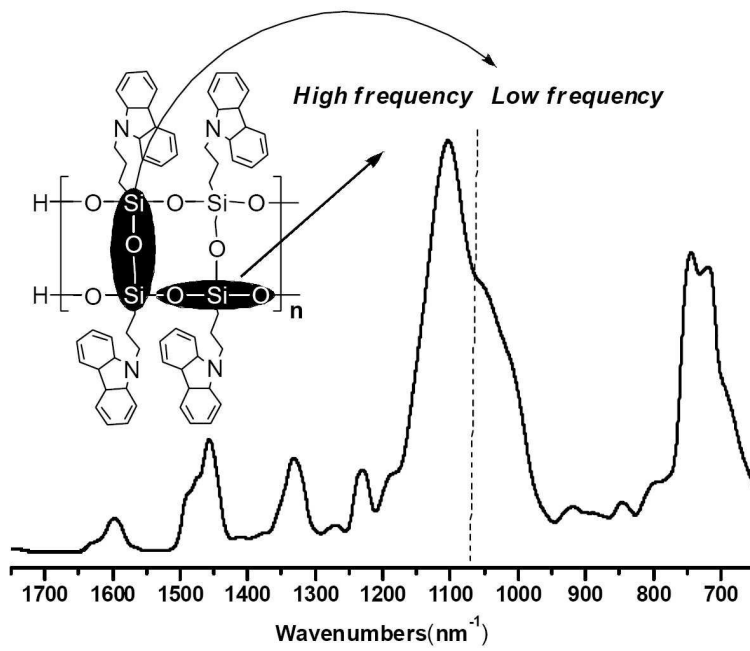
도면1



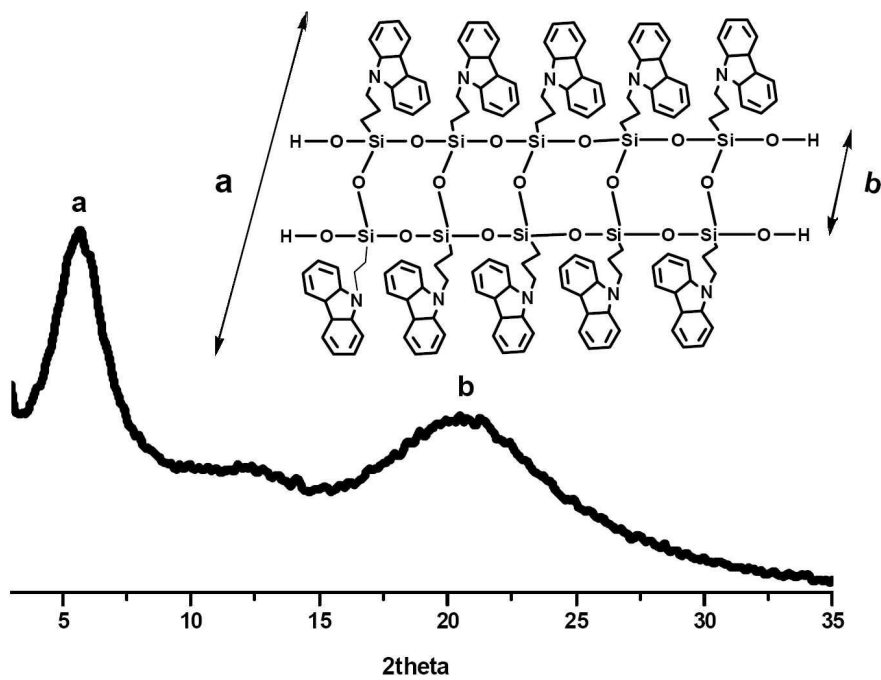
도면2



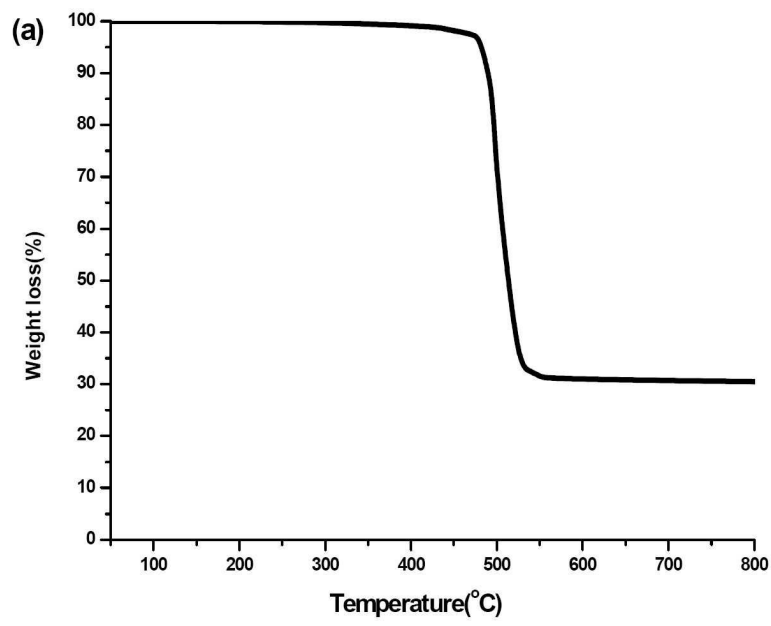
도면3



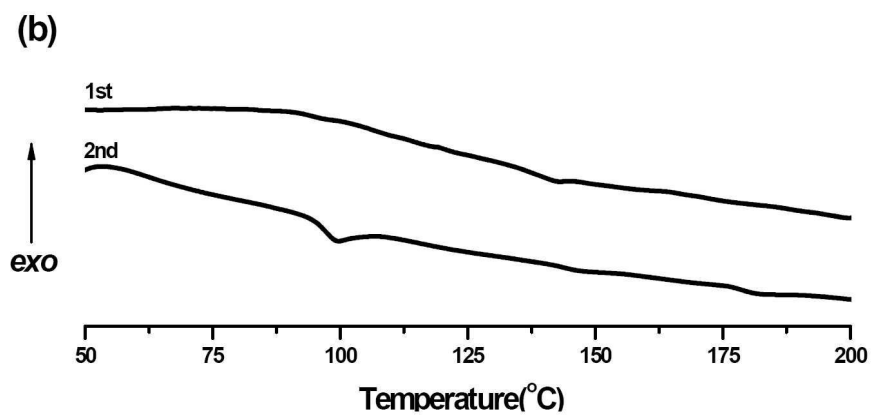
도면4



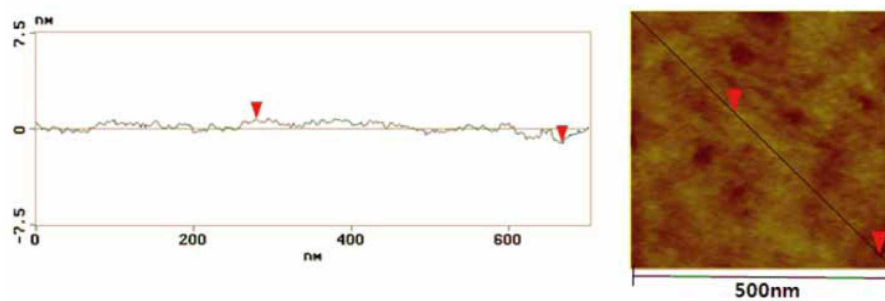
도면5



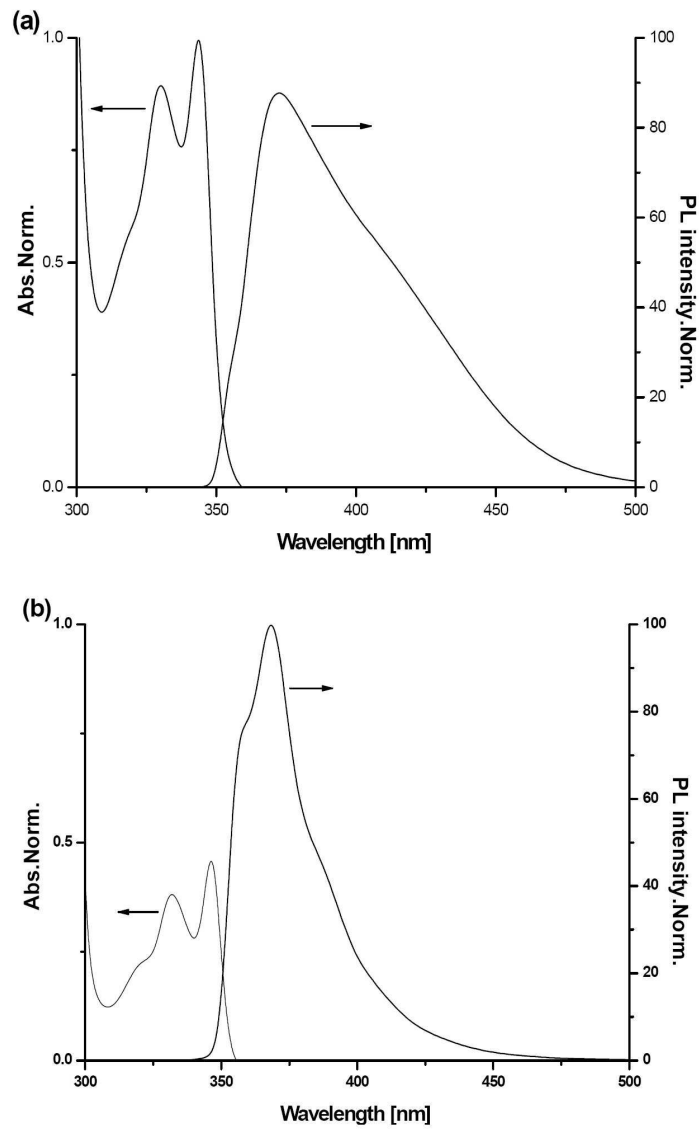
도면6



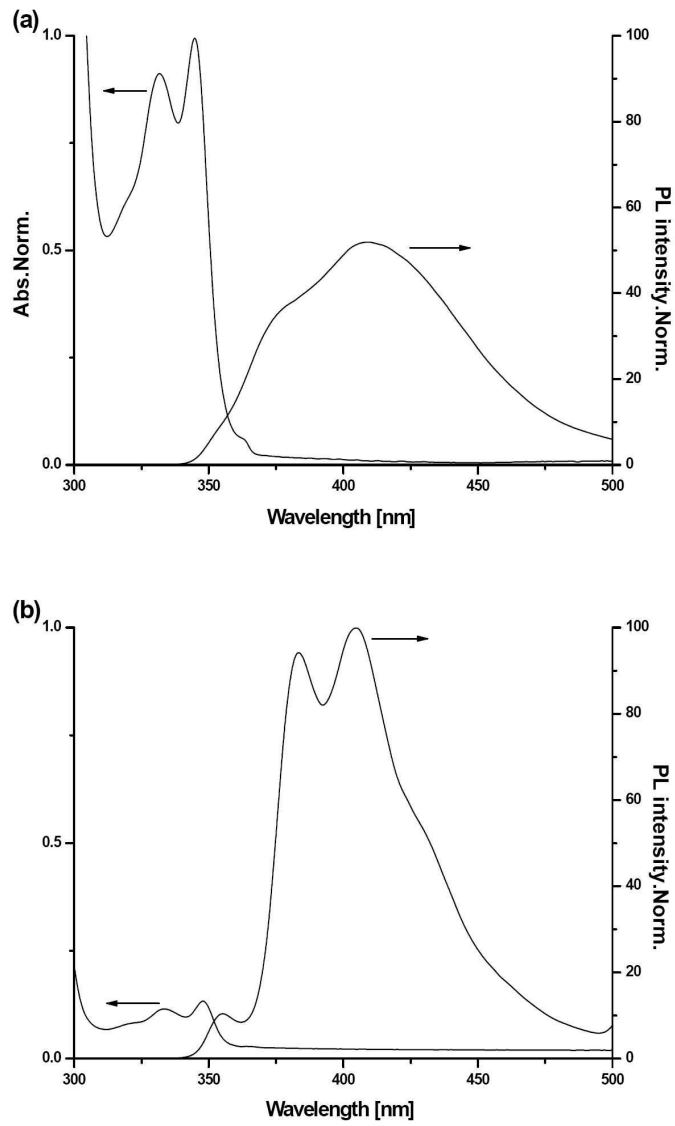
도면7



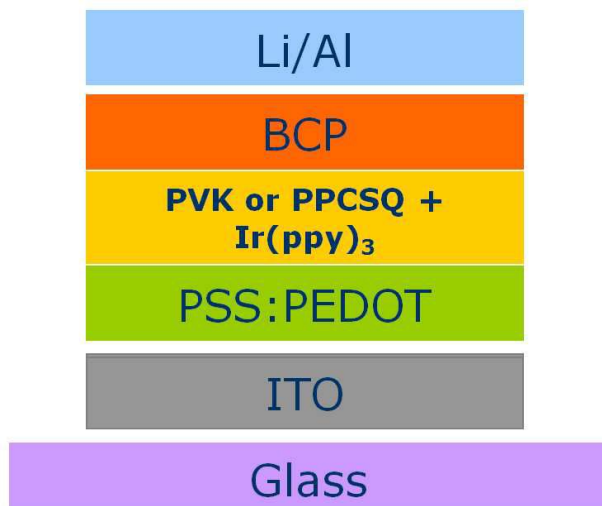
도면8



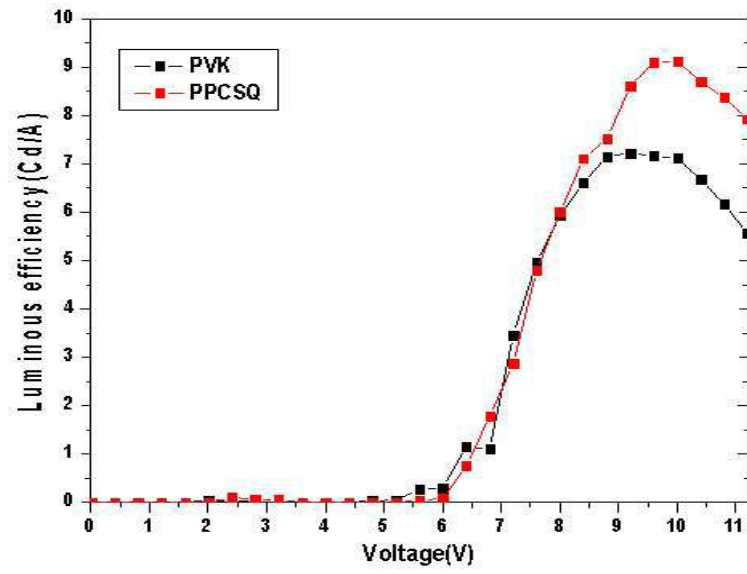
도면9



도면10



도면11

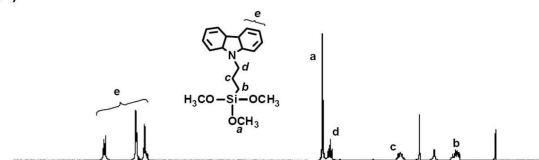


专利名称(译)	一种发光材料，包括具有光活性基团作为侧链的梯形结构聚倍半硅氧烷，		
公开(公告)号	KR1020110118890A	公开(公告)日	2011-11-02
申请号	KR1020100038276	申请日	2010-04-26
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术研究院		
申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
当前申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
[标]发明人	BAEK KYUNG YOUL 백경열 HWANG SEUNG SANG 황승상 CHOI SEUNG SOCK 최승석 LEE ALBERT S 이성수 LEE HE SEUNG 이희승 OH SUNGYOUN 오성연		
发明人	백경열 황승상 최승석 이성수 이희승 오성연		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0094 C08G77/26 Y02E10/549 Y10T428/24355 H01L51/0003 H01L51/0044		
代理人(译)	KIM , YOUNG CHOL KIM孙杨		
其他公开文献	KR101172728B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种发光材料，其包含具有梯形结构的聚倍半硅氧烷，其中光活性基团与硅氧烷主链连接。结果，除了具有优异的耐热性和机械特性之外，与具有低发光效率的常规有机发光材料相比，可以提供具有高发光效率的发光材料，有。

(A)



(B)

