



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0123080
(43) 공개일자 2011년11월14일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08G 61/00 (2006.01) H01L 33/00 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2010-0042522

(22) 출원일자 2010년05월06일

심사청구일자 2010년05월06일

(71) 출원인

국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

울산 울주군 언양읍 반연리 100

(72) 발명자

김진영

울산광역시 울주군 범서읍 구영리 구영1차푸르지
오아파트 508동 502호

양창덕

울산광역시 울주군 범서읍 구영리 동문굿모닝힐아
파트 107동 1005호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인화우

전체 청구항 수 : 총 8 항

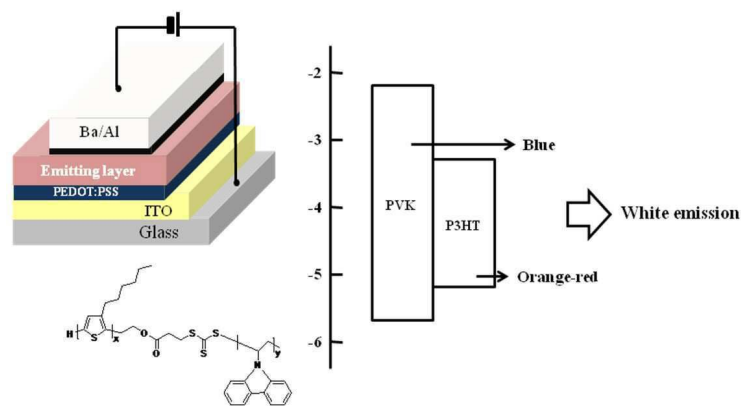
(54) RAFT 반응을 통해 합성된 블록 공중합체 및 이를 이용한 백색 발광다이오드

(57) 요약

본 발명은 블록 공중합체를 이용한 백색 발광다이오드에 관한 것으로, 기존의 고분자 발광다이오드에 이용되는 공액 고분자와는 다르게 가시광 영역 전체를 발광하는 블록 공중합체를 합성하고 이를 이용한 백색 발광다이오드 제작하는 기술에 관한 것으로서, 구체적으로는 폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole)) 등의 유기화합물과 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene)) 등의 유기화합물을 이용하여 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 방법으로 합성한 블록 공중합체, 및 이를 이용한 백색 발광 다이오드에 대한 것이다.

본 발명에서 합성된 블록 공중합체의 자기 조립 특성과 폴리 엔 비닐카바졸과 폴리 쓰리 헥실싸이오펜 분자에서 각각의 청색, 황색을 발광하는 성질을 이용하여 제작이 용이하고 안정적으로 구동하는 백색 고분자 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

허미희

부산광역시 사상구 주례동 239 주례한일유엔아이
아파트 106동 901호

김종기

경상남도 마산시 해운동 경민 시티빌 808호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093020

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 기후변화대응 기초 · 원천기술개발사업

연구과제명 차세대형 소자 구조 및 공액 고분자의 에너지 준위 조절을 통한 고효율 유기태양전지
기여율

주관기관 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2009년 09월 30일 ~ 2015년 09월 29일

특허청구의 범위

청구항 1

폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole)), 폴리플루오렌(polyfluorene), PCPP, 폴리파라피닐렌(PPP)으로부터 선택되는 어느 하나의 청색 발광 물질과, 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene)), MEH-PPV, 벤조싸이아다리아졸(BT), 플루오레논(Fluorenon)으로부터 선택되는 어느 하나의 황색 발광 물질을 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 반응시켜 제조한 블록 공중합체.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 중합 물질이 유기 발광 다이오드의 백색 발광체로 사용되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 3

i) ITO 양극층, ii) 버퍼층, iii) 폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole)), 폴리플루오렌(polyfluorene, PF), PCPP, 폴리파라피닐렌(PPP)으로부터 선택되는 어느 하나의 청색 발광 물질과, 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene)), MEH-PPV, 벤조싸이아다리아졸(BT), 플루오레논(Fluorenon)으로부터 선택되는 어느 하나의 황색 발광 물질을 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 반응시켜 제조한 블록 공중합체로 구성된 백색 발광층, 및 iv) Ba/Al 음극층을 포함하는 고분자 발광 다이오드 소자.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 버퍼층이 PEDOT, MoO_3 , LiO로부터 선택되는 어느 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는 고분자 발광 다이오드 소자.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 Ba/Al 음극층의 Ba를 대신하여 Cs_2CO_3 , TiO_x , ZnO로부터 선택되는 어느 하나가 도입되거나, Al를 대신하여 Ag 또는 Cu가 도입되는 것을 특징으로 하는 고분자 발광 다이오드 소자.

청구항 6

i) Au 또는 Pt로 이루어진 양극층, ii) 폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole)), 폴리플루오렌(polyfluorene, PF), PCPP, 폴리파라피닐렌(PPP)으로부터 선택되는 어느 하나의 청색 발광 물질과, 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene)), MEH-PPV, 벤조싸이아다리아졸(BT), 플루오레논(Fluorenon)으로부터 선택되는 어느 하나의 황색 발광 물질을 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 반응시켜 제조한 블록 공중합체로 구성된 백색 발광층, 및 iii) FTO 음극층을 포함하는 고분자 발광 다이오드 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 백색 발광층과 음극층 사이에 Cs_2CO_3 , TiO_x , ZnO로부터 선택되는 어느 하나로 이루어진 전자전달층을 포함하고, 상기 백색 발광층과 양극층 사이에 MoO_3 또는 LiO로 이루어진 정공전달층을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 발광 다이오드 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 전자전달층과 백색 발광층 사이에 전자전달을 위한 버퍼층으로서 고분자전해물질 또는 이온성 액체 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 발광 다이오드 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 RAFT 반응을 통해 합성된 블록 공중합체 및 이를 이용한 백색 고분자 발광다이오드에 관한 것으로, 상세하게는 보다 안정적이고 손쉽게 발광다이오드에 사용되는 백색 발광물질을 개발하기 위해 큰 밴드갭(high bandgap)을 가지는 폴리 엔 비닐카바졸(PVK) 등의 유기화합물 및 작은 밴드갭(low bandgap)을 가지는 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(P3HT) 등의 유기화합물을 RAFT 반응을 통해 중합시킨 블록 공중합체 및 이를 이용한 발광다이오드 제작에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 발광다이오드는 매우 간단한 공정에 의한 제조가 가능하고 발색 특성이 우수하며, 유연한 소자의 제조가 가능하기 때문에 발광다이오드 분야에서 큰 주목을 받고 있다. 그 중에서도 백색 발광다이오드는 액정 디스플레이의 배경조명(backlight)과 풀 칼라 디스플레이(full color display)에 많이 사용되며, 발광 효율이 우수해 친환경적인 조명기구의 광원으로 이용가능하기 때문에 특히 주목의 대상이 되고 있다.

[0003] 일반적으로 백색 발광을 구현하기 위해서는 적색, 녹색, 청색의 세가지 색깔이 포함되어 있거나 황색과 청색의 두 가지 색깔을 포함하고 있어야 한다. 이러한 색깔을 발광하는 고분자를 이용하여 백색 고분자 발광다이오드를 제작하는 여러 예가 보고되고 있다.

[0004] 이러한 고분자 발광 다이오드 구현 방법을 크게 나누어보면, 첫째, 각각의 색깔을 가지는 고분자를 다층으로 쌓아 백색을 구현하는 방법, 둘째, 각각의 색깔을 나타내는 고분자를 적절히 비율에 맞게 혼합(blend)하여 단층 소자를 제조하는 방법, 셋째, 세가지 색 또는 두 가지 색을 내는 고분자를 공중합체화 하여 백색 발광다이오드 소자를 제조하는 방법으로 분류할 수 있다.

[0005] 위의 분류 중 첫 번째인 고분자 다층구조로 제작된 발광다이오드의 경우는 각각의 층을 연속적으로 여러 번 코팅해야 하기 때문에 복잡한 제작과정을 거칠 뿐만 아니라 고분자 발광다이오드의 최대 장점 중 하나인 습식제작 방법을 이용하지 못한다는 단점이 있다.

[0006] 두 번째인 고분자 혼합을 이용하여 제작하는 발광다이오드는 혼합비의 작은 차이에도 발광 색깔이 확연하게 달라지거나 각각의 고분자 사이에서 일어나는 상(phase) 분리로 인해 인가하는 전압이 커짐에 따라 발광 색깔이 달라지는 불안정성 문제점을 가진다.

[0007] 세 번째인 공중합체를 이용하여 고분자 발광다이오드를 제작하는 방법은 위의 두 가지 방법에 따르는 문제점을 효과적으로 방지할 수 있지만, 밴드갭이 서로 다른 분자의 성분비에 대한 정확한 몰당량을 공중합체에 도입하기 힘들며, 각각의 분자들의 궤도함수가 혼성화(hybridization) 될 가능성이 커 백색이 아닌 녹색 또는 적색의 빛만 발광할 가능성이 있다.

[0008] 따라서 본 발명자는 이러한 문제를 해결하기 위하여 보다 안정한 백색 발광다이오드를 제공할 수 있는 본 블록 공중합체 및 이를 이용한 소자제작을 개발하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기 문제점을 해결하기 위한, 본 발명의 목적은 백색 광을 구현할 수 있는 블록 공중합체를 합성하여, 기존의 공중합체와는 달리 비율에 따른 색 불안정성 없고, 기존의 백색 고분자 발광다이오드보다 더욱 안정하며 용이한 방법으로 제조할 수 있는 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상술한 바와 같은 목적 달성을 위하여, 본 발명은 물질 자체의 자기 조립 특성으로 백색광 구현에 적합한 모폴로지를 형성하며, 자외선 영역에서 흡수를 가지고 청색을 발광하는 큰 밴드갭의 물질과 가시광 영역의 흡수를 가지고 황색을 내는 작은 밴드갭의 물질을 이용한 블록 공중합체의 합성을 통해 색 안정성을 높이고 제작 공정을 쉽게 하면서 순수한 백색광을 내는 발광다이오드를 개발하였다.
- [0011] 구체적으로, 상술한 바와 같은 목적 달성을 위하여, 본 발명은 폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole)), 폴리플루오렌(polyfluorene), PCPP, 폴리파라피닐렌(PPP)으로부터 선택되는 어느 하나의 청색 발광 물질과, 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene)), MEH-PPV, 벤조싸이아다디아졸(BT), 플루오레논(Fluorenon)으로부터 선택되는 어느 하나의 황색 발광 물질을 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 반응시켜 제조한 블록 공중합체를 제공한다. 상기 중합 물질은 유기 발광 다이오드의 백색 발광체로 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또한, 상술한 바와 같은 목적 달성을 위하여, 본 발명은 i) ITO 양극층, ii) 버퍼층, iii) 폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole)), 폴리플루오렌(polyfluorene, PF), PCPP, 폴리파라피닐렌(PPP)으로부터 선택되는 어느 하나의 청색 발광 물질과, 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene)), MEH-PPV, 벤조싸이아다디아졸(BT), 플루오레논(Fluorenon)으로부터 선택되는 어느 하나의 황색 발광 물질을 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 반응시켜 제조한 블록 공중합체로 구성된 백색 발광층, 및 iv) Ba/Al 음극층을 포함하는 고분자 발광 다이오드 소자를 제공한다.
- [0013] 이때, 상기 버퍼층은 PEDOT, MoO_3 , LiO로부터 선택되는 어느 하나로 이루어질 수 있으며, 상기 Ba/Al 음극층의 Ba를 대신하여 Cs_2CO_3 , TiO_x , ZnO로부터 선택되는 어느 하나가 도입되거나, Al를 대신하여 Ag 또는 Cu가 도입될 수 있다.
- [0014] 한편, 상술한 바와 같은 목적 달성을 위하여, 본 발명은 i) Au 또는 Pt로 이루어진 양극층, ii) 폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole)), 폴리플루오렌(polyfluorene, PF), PCPP, 폴리파라피닐렌(PPP)으로부터 선택되는 어느 하나의 청색 발광 물질과, 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene)), MEH-PPV, 벤조싸이아다디아졸(BT), 플루오레논(Fluorenon)으로부터 선택되는 어느 하나의 황색 발광 물질을 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 반응시켜 제조한 블록 공중합체로 구성된 백색 발광층, 및 iii) FTO 음극층을 포함하는 고분자 발광 다이오드 소자를 제공한다.
- [0015] 여기서, 상기 백색 발광층과 음극층 사이에 Cs_2CO_3 , TiO_x , ZnO로부터 선택되는 어느 하나로 이루어진 전자전달층을 포함하고, 상기 백색 발광층과 양극층 사이에 MoO_3 또는 LiO로 이루어진 정공전달층을 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 전자전달층과 백색 발광층 사이에 전자전달을 위한 버퍼층으로서 고분자전해물질 또는 이온성 액체층을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 블록 공중합체는 큰 밴드갭의 폴리 엔 비닐카바졸(PVK) 등의 유기분자와 작은밴드갭의 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(P3HT) 등의 유기분자를 RAFT 반응을 통해 합성하며, 이렇게 합성된 블록 공중합체를 이용한 발광 소자는 안정하고 순수한 백색 고분자 발광다이오드를 제작하는데 큰 기술적 향상을 이룰 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 클로로포름(Chloroform, CHCl_3)을 용매로 하여 측정한 폴리 엔 비닐카바졸-폴리 쓰리 헥실싸이오펜 블록 공중합체의 수소 핵자기 공명 분광 스펙트럼(^1H NMR spectrum)이다.
- 도 2는 본 발명의 블록 공중합체의 2wt.% 클로로벤젠(Chlorobenzene) 필름 상에서의 자외선-가시광선 흡수 스펙

트럼(UV-vis absorption spectrum)이다.

도 3은 본 발명의 블록 공중합체의 2wt.% 클로로벤젠(Chlorobenzene) 필름 상에서의 형광 스펙트럼(Photoluminescence spectrum)이다.

도 4는 본 발명의 블록 공중합체의 1wt.% 클로로벤젠(Chlorobenzene) 용액을 이용한 전계발광 스펙트럼(electroluminescence spectrum)이다.

도 5는 본 발명의 폴리 엔 비닐카바졸-폴리 쓰리 헥실싸이오펜 블록 공중합체를 이용하여 제작된 백색 고분자 발광다이오드의 모식도이다.

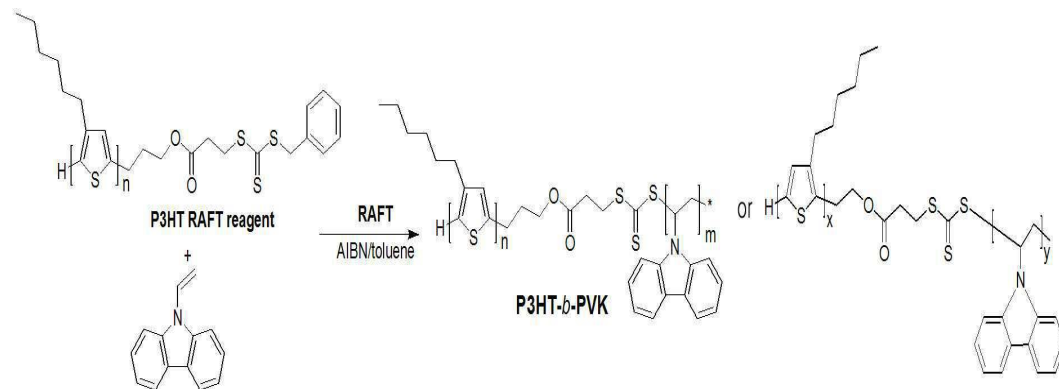
도 6은 도 5에서와 같이 제작된 발광다이오드를 이용하여 측정한 전류밀도-전압-세기(Current density vs. voltage vs. luminance intensity ($J-V-L$)) 특성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명에 따른 블록 공중합체 및 이를 이용한 백색 발광다이오드를 첨부된 도면을 참조하여 이하 상세하게 설명하기로 한다.

[0020] 본 발명에 따른 블록 공중합체는, 하기 반응식 1에 도시된 바와 같이 청색을 발광하는 큰 밴드갭의 물질인 폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole))과 황색 을 발광하는 작은 밴드갭의 물질인 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene))을 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 반응시켜 제조한다.

[0021] [반응식 1]



[0022]

[0023] 이때, 상기 폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole)) 외에, 폴리플루오렌(polyfluorene), PCPP, 폴리파라피닐렌(PPP) 등의 유기화합물이 청색 발광 물질로서 사용될 수 있으며, 상기 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene)) 외에 MEH-PPV, 벤조싸이아다리아졸(BT), 플루오레논(Fluorenon) 등의 유기화합물이 황색 발광 물질로 사용될 수 있다.

[0024] 상기 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 반응은 고분자를 합성할 때 원하는 분자량과 분자량 분포도를 정밀하게 컨트롤할 수 있는 리빙 라디칼 중합법(living radical polymerization) 중의 하나로, 고분자 체인 끝에서 라디칼의 반응성을 조절해 원하는 분자량과 낮은 분자량 분포도의 고분자를 합성할 수 있는 방법이다.

[0025] 상기 RAFT 중합 반응을 통해 합성된 본 발명의 블록 공중합체는 유기 발광 다이오드의 백색 발광체로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[0026] 또한, 본 발명의 고분자 발광 다이오드 소자는 i) ITO 양극층, ii) 버퍼층, iii) 폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole)), 폴리플루오렌(polyfluorene), PCPP, 폴리파라피닐렌(PPP)으로부터 선택되는 어느 하나의 청색 발광 물질과, 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene)), MEH-PPV, 벤조싸이아다리아졸(BT), 플루오레논(Fluorenon)으로부터 선택되는 어느 하나의 황색 발광 물질을 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 반응시켜 제조한 블록 공중합체로 구성된 백색 발광층, 및 iv) Ba/Al 음극층을 포함한다.

[0027] 이때, 상기 버퍼층은 PEDOT, MoO₃, LiO로부터 선택되는 어느 하나로 이루어질 수 있으며, 상기 Ba/Al 음극층의

Ba를 대신하여 Cs_2CO_3 , TiO_x , ZnO 로부터 선택되는 어느 하나가 도입되거나, Al를 대신하여 Ag 또는 Cu가 도입될 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 고분자 발광 다이오드 소자는 i) Au 또는 Pt로 이루어진 양극층, ii) 폴리 엔 비닐카바졸 (poly(N-vinylcarbazole)), 폴리플루오렌(polyfluorene, PF), PCPP, 폴리파라피닐렌(PPP)으로부터 선택되는 어느 하나의 청색 발광 물질과, 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene)), MEH-PPV, 벤조싸이아다리아졸 (BT), 플루오레논(Fluorenon)으로부터 선택되는 어느 하나의 황색 발광 물질을 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합 반응시켜 제조한 블락 공중합체로 구성된 백색 발광층, 및 iii) FTO 음극층을 포함할 수 있다.

[0029] 여기서, 상기 백색 발광층과 음극층 사이에 Cs_2CO_3 , TiO_x , ZnO 로부터 선택되는 어느 하나로 이루어진 전자전달층을 포함하고, 상기 백색 발광층과 양극층 사이에 MoO_3 또는 LiO로 이루어진 정공전달층을 포함할 수 있다. 또한, 상기 전자전달층과 백색 발광층 사이에 전자전달을 위한 버퍼층으로서 고분자전해물질 또는 이온성 액체 층을 포함할 수 있다.

[0030] 이하에서는 상기에서 설명한 개량종국의 제조 및 활성 등을 확인하기 위한 단계별 실시방법을 살펴볼 것인바, 본 발명의 권리범위가 이들 실시 예에 한정되는 것이 아님은 당연하다.

[0031] [실시 예]

[0032] 이하 실시예에서는 폴리 엔 비닐카바졸(poly(N-vinylcarbazole))과 폴리 쓰리 헥실싸이오펜(poly(3-hexylthiophene))을 RAFT 방법으로 블락 공중합체로 합성하고 NMR 분석하였다.

[0033] 1. P3HT-b-PVK의 합성

[0034] macro-RAFT 시약으로서 P3HT가 연결된 Trithiocarbonate (0.10 g, ~ 12 mmol estimated by GPC), 개시제 역할을 하는 AIBN (0.75 mg, 4.5 mmol), 및 무수 톨루엔(anhydrous toluene)(2.5 mL)가 아르곤 가스가 주입된 Schlenk 플라스크에서 15분 동안 혼합되었다.

[0035] 상기 용액에, N-vinylcarbazole (1.2 g, 6.21 mmol)과 무수 톨루엔 (3 mL)의 혼합용액이 첨가되고, freeze-pump-thaw cycles(3회)에 의해 진공처리되고, 드라이 아르곤 가스로 플러쉬(flush)되었다. 상기 혼합물은 24 시간 동안 70°C에서 오일 배스에 담가졌다. 상기 고분자 용액은 원심분리 튜브로 옮겨지고, MeOH (200 mL)로 석출시킨 후, 원심분리 처리되었다. 얻어진 미정제 생성물은 같은 방식으로 두번 MeOH 처리되었다.

[0036] 이렇게 얻어진 고체 생성물은 여과된 후, P3HT와 N-vinylcarbazole 모노머를 제거하기 위하여 MeOH(1 d)와 acetone(1 d)로 Soxhlet 추출하였다. 다시 상기 생성물을 THF에 녹인 후, 다시 MeOH로 석출시키고, 원심분리하여, MeOH로 세척한 후에 진공에서 건조시켜 붉은 색의 고체 고분자를 얻었다.

[0037] ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): d ppm 7.97-7.77 (br, m), 7.21-6.77 (br, m), 6.67-6.1 (br, m), 5.1-4.7 (br, m), 2.87-2.65 (br, m), 1.81-1.63 (br, m), 1.55-1.17 (br, m), 0.97-0.81(br, m). GPC analysis M_n = 13,800 g/mol, M_w = 21,400 kg/mol, and PDI = 1.55 (against PS standard).

[0038] 2. 물질 및 분석

[0039] 다양한 모노머들에 적용가능하고 전이금속촉매를 사용하지 않아도 되기 때문에, 폴리올레핀을 포함하는 로드-코일 블락 공중합체의 합성을 위해서 다양한 리빙 중합 방법들 중에서 RAFT (reversible addition fragmentation chain transfer)방법이 선택되었다.

[0040] 좁은 중합분포도를 가지는 트리싸이카보네이트(trithiocarbonate) macro-RAFT 시약(M_n = 8.3 kg/mol, PDI = 1.11, against PS standard)을 최초 중합 (Grignard metathesis (GRIM) reaction) 및 연이은 폴리머-아날로그 반응들을 통해서 생성하였다.

[0041] N-비닐카바졸을 가진 로드-코일 폴리(싸이오펜-블락-N-비닐카바졸) 디블락 코폴리머(P3HT-b-PVK)을 RAFT 중합을 통해서 합성한 후, GPC(Gel permeation chromatography)로 관찰한 결과, 트레이스의 주된 이동이 더 높은 분자

량에서 관찰되어 블록 공중합체 형성을 확인할 수 있었다. 최종 생성된 AP3HT-b-PVK의 GPC 분석은 $M_n = 13.8$ kg/mol (PDI = 1.55) (THF, PS standard)를 나타내었다.

[0042] 도 1은 핵자기 공명분광기(Nuclear resonance spectrometer, NMR) 결과로서, 폴리 엔 비닐카바졸-폴리 쓰리 헥실싸이오펜 블록 공중합체의 합성을 확인할 수 있다. 도면에서 볼 수 있듯이, P3HT-b-PVK의 ^1H NMR spectrum의 결과는 8.2 ~ 4.3 ppm 에서 넓고 복작합 신호를 보여주는 PVK 블록 뿐만 아니라 P3HT 블록에서도 특징적인 화학 이동을 보여주었다 (H-a는 싸이오펜 CH, H-b는 싸이오펜 근처의 n-헥실 그룹의 메틸렌, H-c-g는 알킬 체인).

[0043] 한편, 비대칭 PVK 공명(o-h)이 카바졸 moiety가 C_{2v} 대칭 그룹에 속해 있음에도 불구하고, ^1H NMR 에서 보이는 것을 알 수 있다. PVK의 이러한 비등가성(non equivalence)은 이미 알려진 것으로, 이는 이웃 고리의 링 전류(ring current) 효과와 합쳐진 bulky 카바졸의 제한된 회전에 기인한다. 3HT-b-PVK의 구조적인 조성은 싸이오펜의 메틸렌 프로톤들(H-a)에 대한 방향성 카바졸 양성자들(H-k와 H-l)의 합산으로부터 추정될 수 있다.

[0044] 한편, 도 2는 클로로벤젠을 용매로 한 용액상에서의 폴리 엔 비닐카바졸-폴리 쓰리 헥실싸이오펜 블록 공중합체의 흡수스펙트럼을 나타낸 것으로서, 331nm와 344nm에서의 흡수 피크는 PVK 부분으로부터 기인하며 최고점이 553nm에서 나타나는 흡수 피크는 P3HT 부분에 의한 것이다.

[0045] 도 3은 약 410nm에서 폴리 엔 비닐카바졸에 의한 발광과 약 580nm 근처에서의 폴리 쓰리 헥실싸이오펜에 의한 발광 피크를 측정한 형광(photoluminescence) 스펙트럼 그래프로서, 폴리 쓰리 헥실싸이오펜의 에너지 밴드가 폴리 엔 비닐카바졸의 에너지 밴드 안에 들어감에도 불구하고, 에너지 이동(energy transfer) 없이 폴리 엔 비닐카바졸로부터 청색이, 그리고 폴리 쓰리 헥실싸이오펜으로부터 황색이 발현되어 백색이 구현됨을 알 수 있다.

[0046] 이러한 백색광은 소자를 통해서도 구현될 수 있으며, 도 4의 전계발광(electroluminescence) 그래프를 통해서도 확인할 수 있다. 폴리 엔 비닐카바졸-폴리 쓰리 헥실싸이오펜 블록 공중합체에 의한 발광은 청색을 발현하는 400nm대의 파장과 황색을 나타내는 580nm 파장 부근에서 나타나며 이러한 개별적인 각 색상의 합으로 인해 백색이 구현되었다. 또한, 도면에서 볼 수 있듯이, 전압의 변화에 크게 의존하지 않는 안정적인 백색광이 발광됨을 확인할 수 있다.

[0047] 3. 소자의 제조

[0048] 상기에서 살펴본 블록 공중합체를 이용한 소자의 효율을 측정하기 위하여 도 5와 같은 구조의 소자를 제작하였다.

[0049] 먼저 기판으로 사용할 유리 기판 위에 양극으로 이용하기 위해 코팅된 산화인듐주석(Indium tin oxide, ITO)을 세정제와 증류수, 아세톤(acetone), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)의 순서대로 초음파(ultrasonic)를 이용하여 세척한 후, 세척되어진 기판을 약 하루 동안 섭씨 100도의 오븐에서 건조시킨 후 폴리 (쓰리, 포-에틸렌디옥실렌싸이오펜):폴리스틸렌 설포닉 산 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonic acid, PEDOT:PSS)을 4000rpm으로 40초 동안 스핀 코팅하여 버퍼 층으로 이용한다.

[0050] 이를 공기 중에 150도로 약 10 분간 건조시킨 후, 질소로 채워진 글로브 박스 안에서 클로로벤젠 용매에 1wt.%로 녹여진 폴리 엔 비닐카바졸-폴리 쓰리 헥실싸이오펜 블록 공중합체를 700rpm으로 1분간 스핀 코팅하였다.

[0051] 기판 위에 코팅된 폴리 엔 비닐카바졸-폴리 쓰리 헥실싸이오펜 블록 공중합체의 유기 발광층에 남아있는 클로로벤젠 용매를 제거하기 위해 온도 약 60도의 핫 플레이트(hot plate)에서 10분간 건조시킨 후, 진공 열 증착기(vacuum thermal evaporator)를 이용하여 바륨(Barium) 8nm와 알루미늄(aluminum) 95nm를 연속적으로 발광층 위에 증착시켜 음극으로 이용하였다.

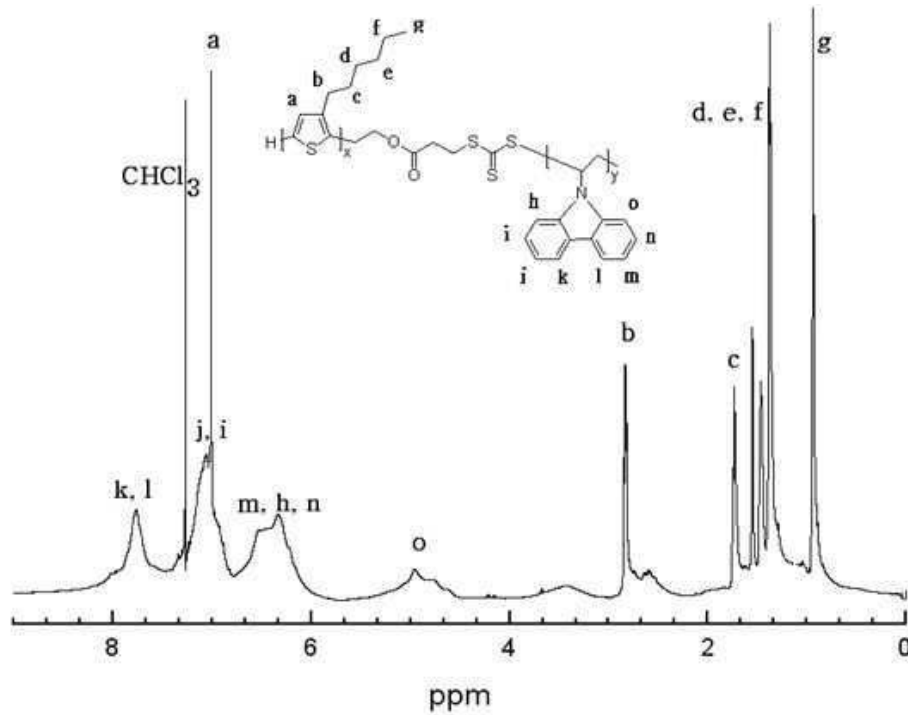
[0052] 상기와 같이 제조된 소자를 이용하여 전기발광 세기를 측정한 결과, 도 6에서 볼 수 있듯이 10.5V의 전압까지 비례하는 전계발광 세기를 확인할 수 있었으며 이러한 특성은 안정한 백광 발색 소자 구동이 가능함을 알려준다. 소자의 구동 시작전압이 2V로 낮으며 최대 발광의 세기는 130cd/m^2 로 측정되었다.

[0053] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시 예에 대해 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특징의 바람직한 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야

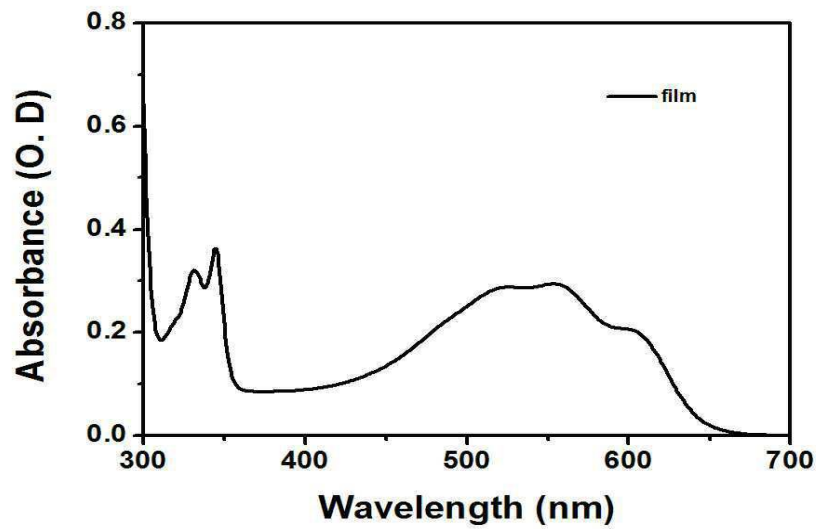
에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 기술적 범위 내에 포함된다 할 수 있다.

도면

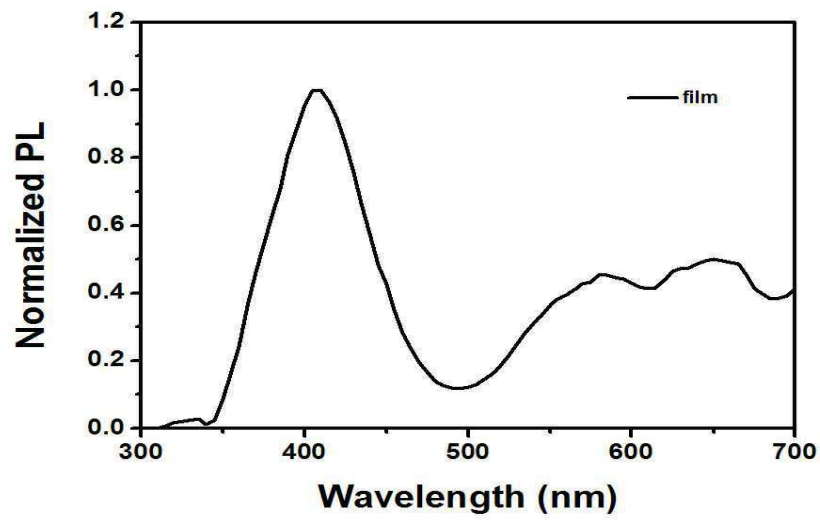
도면1



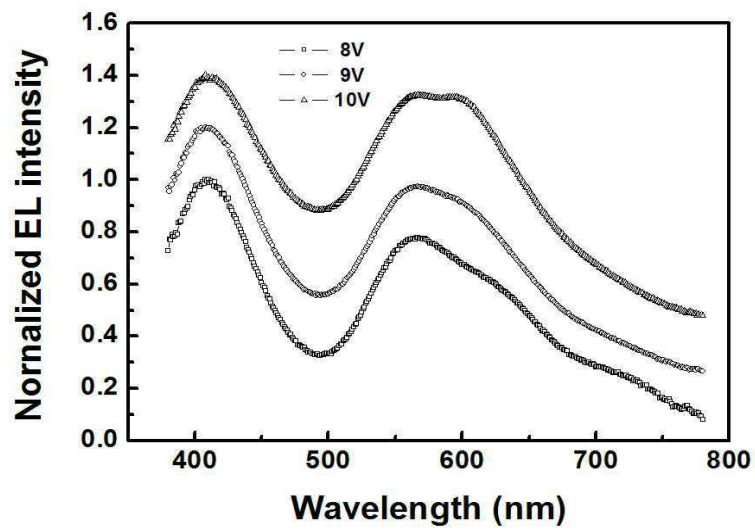
도면2



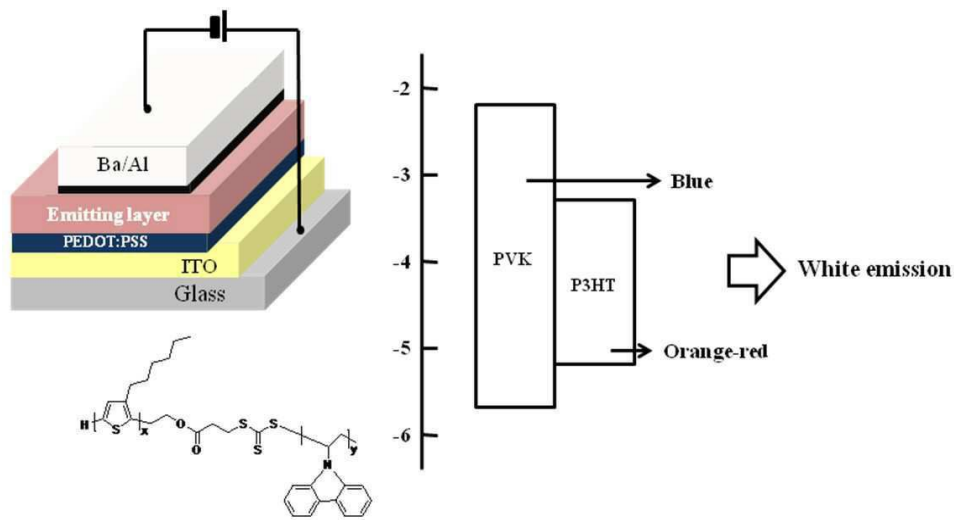
도면3



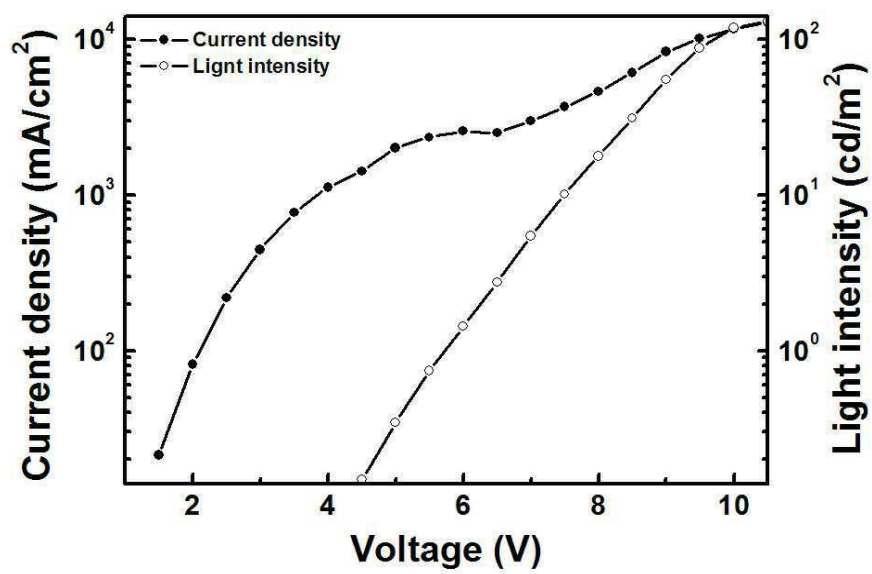
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	通过RAFT反应和白色发光二极管合成的嵌段共聚物		
公开(公告)号	KR1020110123080A	公开(公告)日	2011-11-14
申请号	KR1020100042522	申请日	2010-05-06
[标]申请(专利权)人(译)	蔚山科学技术大学校 产学协力团		
申请(专利权)人(译)	울산과학기술원산학협력단		
当前申请(专利权)人(译)	울산과학기술원산학협력단		
[标]发明人	KIM JIN YOUNG 김진영 YANG CHANG DUK 양창덕 HEO MI HEE 허미희 KIM JONG GI 김종기		
发明人	김진영 양창덕 허미희 김종기		
IPC分类号	C09K11/06 C08F2/38 C08G61/00 H01L33/00		
其他公开文献	KR101218412B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及使用嵌段共聚物的白色发光二极管，并且与常规聚合物发光二极管中使用的共轭聚合物不同，合成发射整个可见光区域的嵌段共聚物和白色发光二极管。具体而言，有机化合物如聚（N-乙烯基咔唑）和有机化合物如聚（3-己基噻吩）使用其的白色发光二极管发明背景1.发明领域本发明涉及通过可逆加成 - 断裂链转移（RAFT）合成的嵌段共聚物。本发明中合成的嵌段共聚物和白色聚合物发光二极管的自组装性能，分别通过发射蓝色和黄色，使用聚乙烯咔唑和聚己基噻吩分子可以容易且稳定地制造生产有。

