



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0090263
(43) 공개일자 2011년08월10일

(51) Int. Cl.

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

(21) 출원번호 10-2010-0009950

(22) 출원일자 2010년02월03일

심사청구일자 2010년02월03일

(71) 출원인

경북대학교 산학협력단

대구광역시 북구 산격동 1370 경북대학교내

(72) 발명자

박이순

대구광역시 수성구 범어1동 614-100 청구푸른마을
103동 1501호

김진우

대구광역시 북구 칠성동2가 대우침산 푸르지오 1
차 오피스텔동 703호

(74) 대리인

특허법인천문

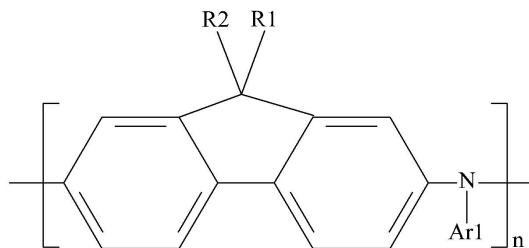
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 공액 고분자 및 이를 이용한 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 알킬기의 도입에 따라 용해도가 높고 열안정성이 우수하며 필름 형성이 용이하고, 양극과 유사한 에너지 레벨을 가짐에 따라 정공 수송 능력이 우수한 청색 영역의 발광특성을 나타내는 공액 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 공액 고분자는, 다음 화학식 1로 표시되는 공액 고분자:

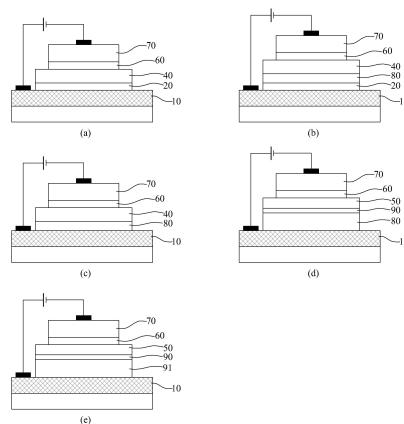
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R1 및 R2는 서로 같거나 다를 수 있고 4 내지 12의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; Ar1은 1 내지 20의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 6 내지 30의 탄소수를 갖는 아릴기; 및 n은 1 내지 100,000의 정수이다.

대표도 - 도2

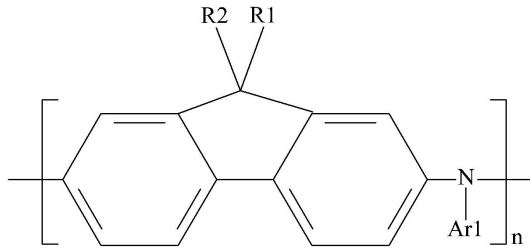


특허청구의 범위

청구항 1

다음 화학식 1로 표시되는 공액 고분자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R1 및 R2는 서로 같거나 다를 수 있고 4 내지 12의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기;

Ar1은 1 내지 20의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 6 내지 30의 탄소수를 갖는 아릴기; 및

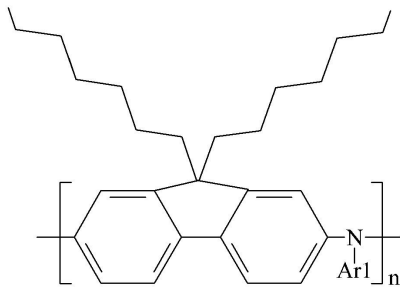
n은 1 내지 100,000의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공액 고분자는 화학식 2로 표시되는 고분자인 것을 특징으로 하는 공액 고분자:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 Ar1 및 n은 제1항의 Ar1 및 n과 동일하다.

청구항 3

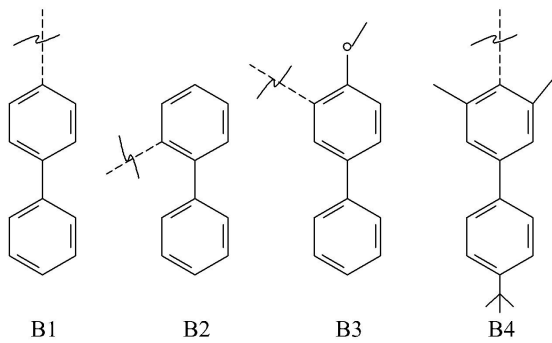
제1항에 있어서,

상기 Ar1은 바이페닐(biphenyl)계 아릴(aryl)기를 포함하는 것을 특징으로 하는 공액 고분자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 바이페닐계 아릴기는 다음의 화학물들 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 공액 고분자.



청구항 5

양극;

음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있고 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 공액 고분자를 포함하는 고분자층을 포함하는 전기발광소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 고분자층은 정공 주입층과 발광층 사이에 개재되어 있는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 고분자층은 양극과 발광층 사이에 개재되어 있는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 고분자층은 양극과 정공 차단층 사이에 개재되어 있는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 고분자층은 양극과 정공 차단층 사이에 개재되어 있고, 인광 및 형광 도판트(dopant)가 포함된 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 공액 고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 정공 주입층, 정공 수송층, 또는 발광층 등에 이용 가능한 플루오렌계 공액 고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 수년 동안 첨단 디스플레이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 그중 가장 주목받고 있는 분야 중 하나는 유기전계발광소자 (organic light emitting diode, OLED)이다. 유기전계발광소자는, 현재 디스플레이 장치의 주류인 액정표시 장치(LCD)과 달리, 자체 발광형이므로 백라이트가 필요하지 않으며 광시야각이 우수하고 초경량 및 초박형이며 소비전력이 낮고 대조비가 큰 이점이 있다. 또한 유기전계발광소자는 응답 속도가 빠르고 해상도가 높아 동영상 재생이 용이한 이점이 있다. 더불어, 유기전계발광소자는 플라스틱 기판 위에 코팅이 가

능하기 때문에 얇고 유연한 디스플레이를 제작할 수 있다는 이점도 있다.

- [0003] 그러나, 저분자 유기재료를 사용하여 제조되는 유기전계발광소자는 진공 증착을 통해 박막을 형성할 수 있기 때문에 다층 구조로 제작이 용이한 반면, 제작 공정이 까다롭고 제작 비용이 고가라는 단점이 있다.
- [0004] 이러한 저분자 유기재료를 사용하는 대신 고분자 유기재료를 사용하여 제조된 고분자 전기발광소자(polymer light emitting diode, PLED)는 스핀 코팅 또는 잉크젯 코팅과 같은 용액 공정(solution process)을 통해 박막을 형성하기 때문에 제작 공정이 간단하며 제조 비용이 저렴할 뿐 아니라 대형 패널 디스플레이를 용이하게 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [0005] 고분자 전기발광소자는 1990년 영국 캠브리지 대학 연구소에서 전도성 고분자인 폴리 (1,4-페닐렌비닐렌)에 전기를 흘려주면 빛을 발산한다는 것을 발견한 이후 많은 발전이 이루어지고 있다.
- [0006] 고분자 전기발광소자는 기본적으로 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 고분자층을 포함하여 이루어지고, 상기 양극(anode)은 주로 유리에 코팅된 인듐산화티탄늄(indium/tin oxide, 이하 ITO라 한다)으로 되어 있고, 음극(cathode)은 일함수가 낮은 Ca, Mg 또는 Al으로 이루어지며, 고분자층은 ITO 기판 위에 고분자 용액을 스핀코팅하여 제조하고 약 100nm의 두께를 가지며 상부에는 음극과 접하고 있다.
- [0007] 초기, 고분자 전기발광소자는 양극, 발광층 및 음극만으로 구성되었으나, 최근에는 효율, 수명 및 밝기를 증가시키기 위해 3층 이상의 다층구조를 통상 갖는다. 그 예로 고분자 전기발광소자는 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극으로 구성된 다층 형태일 수 있다.
- [0008] 이러한 정공 주입층으로는 산(acid)이 도핑된 폴리아닐린(polyaniline, 이하 PANI라고 한다)을 사용하였는데, 이러한 PANI를 포함하는 전기발광소자는 구동전압이 낮아지고 효율 및 수명이 향상되는 이점이 있다. 정공 수송층으로는 폴리스타일렌설풀닉엑시드(polystyrene sulfonic acid, 이하 PSS라고 한다)가 도핑된 폴리 3,4-에틸렌다이옥시시오펜(poly 3,4-ethylenedioxythiophene, 이하 PEDOT라고 한다)인 PEDOT/PSS 혼합물을 사용하는데, 이러한 PEDOT/PSS를 포함하는 전기발광소자는 수명 및 효율이 크게 향상되고 구동전압이 감소하는 이점이 있다.
- [0009] 그러나, PEDOT는 용해성이 떨어지기 때문에 균일한 박막을 형성하기가 곤란하고 제조 공정이 용이하지 못한 문제가 있다. 한편, PEDOT/PSS는 에너지 레벨이 낮기 때문에 발광층으로부터 전자가 넘어올 수 있고 이로 인해 PEDOT/PSS에서 산이 발생함에 따라 양극인 ITO와 PEDOT/PSS의 계면이 불안정해지고 ITO 표면이 부식될 수 있다. 또한 PEDOT/PSS는 상용성이 떨어짐에 따라 상분리가 일어날 수 있고, 발광층의 산화를 유발함에 따라 발광효율이 떨어지는 문제가 있다.
- [0010] 이러한 문제를 해결하기 위해, PEDOT/PSS를 대체할 수 있는 다양한 고분자들이 개발되고 있다. 이러한 고분자 중에 일본의 요시노 회사에서 개발한 폴리플루오렌이 있는데, 폴리플루오렌은 산이 발생하지 않고 ITO와 계면 접착성이 우수한 이점이 있다. 그러나, 이러한 종래 폴리플루오렌은 사슬 간의 상호작용으로 장파장 영역에서 발광이 형성되기 때문에 엑사이머(excimer)가 발생되고, 이러한 엑사이머는 발광 스펙트럼을 변화시킴에 따라 색순도를 떨어뜨리는 문제가 있다. 또한, 종래 폴리플루오렌은 용해성이 떨어지기 때문에 균일한 박막을 용이하게 제조할 수 없고 열안정성 및 정공 수송 능력이 떨어지는 문제가 있다.
- [0011] 이에 따라, 용해성 및 열안정성이 우수하고 엑사이머가 발생하지 않으며 정공 주입 및 수송 능력이 우수한 공액 고분자의 개발이 요구되고 있다. 또한, 발광 능력을 함께 겸비함으로써 구조를 단일화할 수 있는 공액 고분자 및 전기발광소자의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

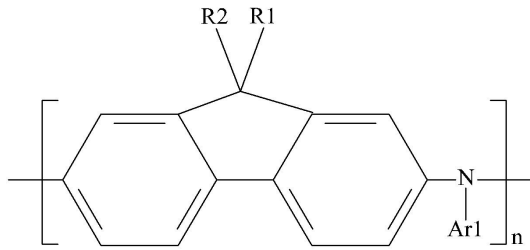
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기 종래의 문제점을 해결하기 위해 고안된 것으로서, 본 발명은 알킬기의 도입에 따라 열안정성이 우수하고 용해도가 향상됨에 따라 박막이 용이하게 형성하며, 양극과 유사한 에너지 레벨을 가짐에 따라 정공 수송 능력이 우수하고, 발광 특성을 가짐에 따라 구조를 단일화할 수 있는 공액 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 일 측면으로는, 다음 화학식 1로 표시되는 공액 고분자를 제공한다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 상기 화학식 1에서,

[0017] R1 및 R2는 서로 같거나 다를 수 있고 4 내지 12의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; Ar1은 1 내지 20의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 6 내지 30의 탄소수를 갖는 아릴기; 및 n은 1 내지 100,000의 정수이다.

[0018] 본 발명의 다른 측면으로는, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있고 상기 공액 고분자를 포함하는 고분자층을 포함하는 전기발광소자를 제공한다.

[0019] 위와 같은 일반적 서술 및 이하의 상세한 설명 모두는 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐으로서, 특허청구범위의 발명에 대한 더욱 자세한 설명을 제공하기 위한 것으로 이해되어야 한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 효과는 다음과 같다.

[0021] 첫째, 본 발명에 따른 공액 고분자는 알킬기 도입에 따라 열안정성이 우수하고 유기용매에 대한 용해도가 향상됨에 따라 박막이 용이하게 제조될 수 있는 효과가 있다.

[0022] 둘째, 본 발명에 따른 공액 고분자는 우수한 정공 주입 및 수송 능력이 우수한 효과가 있다.

[0023] 셋째, 본 발명에 따른 공액 고분자는 발광특성을 가짐에 따라 구조를 단일화할 수 있고 이에 따라 생산공정을 단순화할 수 있어 경제성이 향상되는 효과가 있다.

[0024] 이에 따라 상기 공액 고분자를 포함하는 전기발광소자는 우수한 발광능력을 가지는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 일반적인 전기발광소자의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자발광소자의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 고분자들의 삼염화메탄에서 자외선-가시광선 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 4는 일 실시예에 따른 본 발명 및 종래 발명의 전기발광소자에 대한 전압-전류 및 전압-휘도 특성을 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 각 공액 고분자들을 발광층으로 적용한 전기발광소자에 대한 전압-전류 및 전압-휘도 특성을 도시한 것이다.

도 6 및 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 각 공액 고분자들을 정공 매트릭스로 적용한 전기발광소자에 대한 전압-전류 및 전압-휘도 특성을 도시한 것이다.

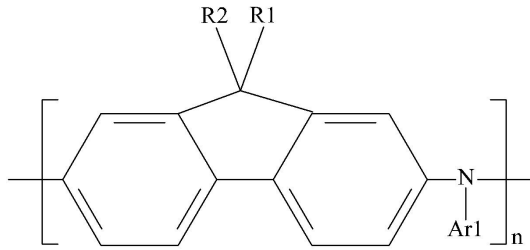
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물의 범위 내에 드는 변경 및 변형을 모두 포함한다.

[0027] 먼저, 본 발명의 공액 고분자에 대해 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 본 발명의 공액 고분자는 다음 화학식 1로 표시되는 주쇄에 플루오렌(fluorene) 및 아민을 포함하는 것을 특징으로 한다.

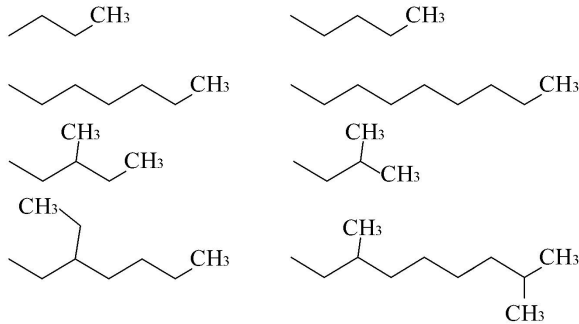
[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] 상기 화학식 1에서, R1 및 R2는 서로 같거나 다를 수 있고 4 내지 12의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, Ar1은 1 내지 20의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 6 내지 30의 탄소수를 갖는 아릴기이며, n은 1 내지 100,000의 정수이다.

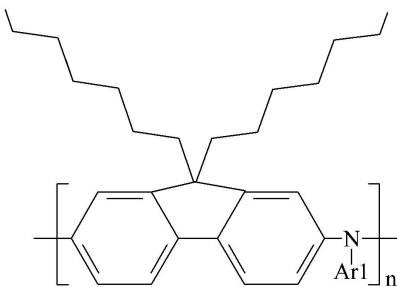
[0032] 상기 화학식 1에서 R1 및 R2는 동일하거나 다를 수 있고, 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.



[0033]

[0034] 본 발명의 공액 고분자는 다음 화학식 2로 표시될 수 있는데, 즉 주쇄의 플루오렌은 9,9 위치에 다이옥틸(dioctyl)기가 치환된 형태일 수 있다.

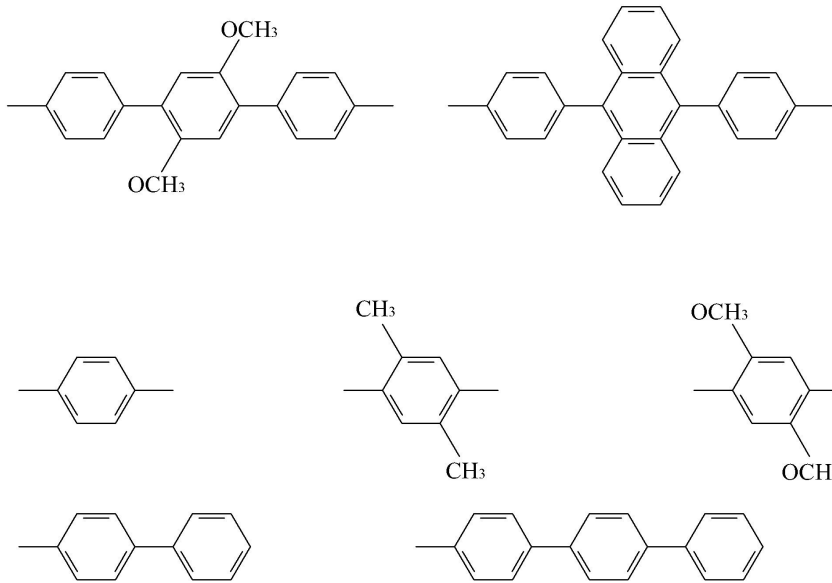
[0035] [화학식 2]



[0036]

[0037] 상기 Ar1 및 n은 화학식 1의 Ar1 및 n과 동일하다.

[0038] Ar1은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴기이며, 다음의 화합물들로부터 선택할 수 있다.



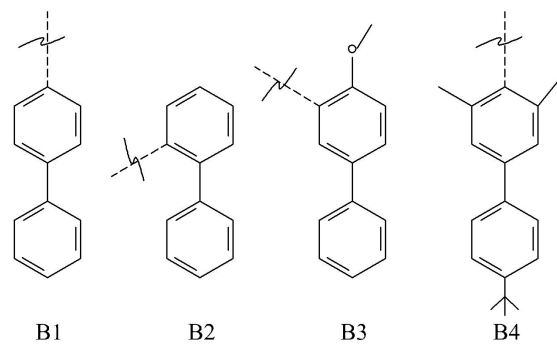
[0039]

[0040]

상기 Ar1은 바이페닐(biphenyl)계 아릴기일 수 있다.

[0041]

상기 바이페닐계 아릴기는 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.



[0042]

[0043]

본 발명의 공액 고분자는 플루오렌의 9번 위치에 4 내지 12의 탄소수를 갖는 알킬기가 1개 또는 2개가 치환될 수 있다. 이와 같이 알킬기가 치환된 플루오렌을 주쇄로 갖는 공액 고분자는 용해성이 향상되어 유기용매에 잘 녹고 열안정성이 우수하여 제조 공정성이 향상될 수 있다.

[0044]

본 발명의 공액 고분자는 주쇄에 6 내지 60의 탄소수를 갖는 아릴기로 치환된 아민을 포함할 수 있다. 이와 같이 아릴기로 치환된 아민을 주쇄로 갖는 공액 고분자는 청색 발광 특성을 나타내고 용해도가 향상되어 균일한 두께를 갖는 박막을 용이하게 형성할 수 있으며, 정공 수송 능력 및 열적 안정성이 향상될 수 있다.

[0045]

한편 상기 아릴기는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환될 수 있다. 이에 따라, 플루오렌의 엑사이머 형성을 방지할 수 있다. 만일, 상기 아릴기의 치환 위치가 파라가 아닌 다른 위치일 경우 구조상 입체적 장애가 발생함에 따라 발광층(40)에서 주로 나타나는 적층 현상 및 엑사이머(excimer) 형성을 방지할 수 있다.

[0046]

다음, 본 발명의 전기발광소자에 대해 상세히 설명하기로 한다.

[0047]

도 1은 일반적인 전기발광소자의 단면도이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 전기발광소자는 일반적으로 양극(10)과 음극(70), 그리고 상기 양극(10)과 음극(70) 사이에 정공 주입층(20), 정공 수송층(30), 발광층(40), 전자 수송층(50), 및 전자 주입층(60)을 포함하여 이루어진다. 상기 양극(10)은 기판 상부에 증착시켜 제조할 수 있고, 상기 기판은 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판일 수 있으며, 상기 양극(10)은 인듐산화티탄늄(ITO), 인듐산화아연, 산화주석, 산화아연 등으로 포함하여 이루어질 수 있다. 상기 음극(70)은 스퍼터링과 같은 통상의 증착 방법에 금속을 증착시켜 제조될 수 있다.

[0048]

상기 양극(10)이 인듐산화티탄늄으로 구성될 경우 산(acid)이 도핑된 폴리아닐린(polyaniline, PANI)을 정공 주입층(20)으로 도입할 수 있는데, 이러한 폴리아닐린을 포함하는 전기발광소자는 구동전압이 낮고, 효율과 수명

이 우수하게 된다. 또한 폴리스타일렌 설펜닉엑시드(polystyrene sulfonic acid, PSS)가 도핑된 폴리 3,4-에틸렌다이옥시시오펜(poly 3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT)을 정공 수송층(30)으로 도입할 경우, 이러한 PEDOT/PSS를 포함하는 전기발광소자는 수명 및 효율이 월등히 향상되고 구동전압이 낮아지는 이점이 있다.

[0049] 그러나, PEDOT는 용해성이 떨어지며 PSS와 상분리가 생성되는 문제가 있다. 또한, PEDOT/PSS는 에너지 레벨이 낮기 때문에 발광층(40)으로부터 전자가 넘어올 수 있고 이로 인해 산이 발생함에 따라 ITO와 PEDOT/PSS의 계면이 불안정하게 되고 ITO 표면이 부식될 수 있다. 또한 PEDOT/PSS는 발광층(40)의 산화를 유발하여 전기발광소자의 발광효율을 떨어뜨리는 문제가 있다.

[0050] 이에 따라, 본 발명은 에너지 레벨이 높고 열안정성이 우수한 공액 고분자층(80)을 PEDOT/PSS와 발광층(40) 사이의 중간층(interlayer)으로 도입함으로써 전자가 PEDOT/PSS층으로 넘어오는 것을 방지하고 발광층(40)의 산화를 방지하여 발광효율을 유지시키고, 또한 정공 수송 능력을 향상시켜 발광효율이 더욱 증대된다.

[0051] 또한, 본 발명의 공액 고분자는 상술한 바와 같이 주쇄에 플루오렌계 및 아민계 화합물로 이루어져 있기 때문에 정공 수송 능력이 우수하고 이에 따라 상기 PEDOT/PSS 대체하여 정공 주입층(20) 및 정공 수송층(30)으로 도입할 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 공액 고분자는 발광 능력을 가지고 있기 때문에 발광층(40)에 도입될 수 있는데, 이에 따라 정공 주입층(20) 및 정공 수송층(30)을 생략함으로써 전자발광소자를 단일화할 수 있다. 이와 같이 단일화된 발광층(40)을 갖는 전자발광소자는 제조 공정이 단순화할 수 있기 때문에 경제성이 크게 향상될 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명의 공액 고분자는 발광 능력을 가지고 있기 때문에 정공 매트릭스(host matrix)로 이용하여 인광 및 형광 도판트(dopant)와 첨가하여 발광층(40)의 재료로 사용할 수 있다.

[0054] 이하에서는 실시예 및 실험예 들을 통하여 본 발명의 효과를 보다 구체적으로 살펴보도록 한다. 이들 실시예 및 실험예 들은 단지 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로서 본 발명의 권리범위를 제한하지는 않는다.

[0055] 공액 고분자의 합성

[0056] 실시예 1 : 공액 고분자[Poly(PFO-*alt*-4ABP)] (B1)의 합성

[0057] 먼저, 9,9-다이옥틸다이브로모플루오렌(9,9-dioctyldibromofluorene, 96%, 3.46 mmol, 1.98 g)과 4-아미노바이페닐(4-aminobiphenyl, 3.46 mmol, 0.58 g)을 40 ml의 톨루엔에 충분히 용해한다. 이후, NaO-*t*-Bu (10.4 mmol, 0.99 g), Pd₂(dba)₃ (0.09 mmol, 0.079 g) 및 P(*t*-Bu)₃ (0.53 mmol, 0.108 g) 촉매를 상온에서 첨가한 후 100~110℃에서 48시간 동안 반응을 진행하였다. 반응을 완료한 후 상온으로 냉각하고 암모니아수(80 ml)를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응물은 삼염화메탄(CHCl₃)으로 추출한 후 증류수로 약 7회 세척한 후 유기층을 농축하고 삼염화메탄 및 메탄올로 재침전하였다. 또한 미반응된 단량체를 완전히 제거하기 위해 메탄올을 용매로 이용하여 석실렛(Sохhlet) 추출을 하였다. 정제를 완료한 후 진공 분위기에서 건조하여 1g의 공액 고분자(B1)를 얻었으며, 분석 데이터는 다음과 같았다.

[0058] (수율 : 68%) ;

[0059] ¹H NMR (400 MHz in CDCl₃): δ 7.4~7.8 (4H, Ar-H), 7.1~7.3 (7H, Ar-H), 6.8~6.99 (4H, Ar-H), 1.81 (4H, -CH₂), 1.36 (4H, -CH₂), 1.25 (20H, -CH₂), 0.83 (6H, -CH₃)

[0060] IR(KBr), cm⁻¹ : 3030(Ar,C-H), 2923(aliphatic CH), 1600, 1461(Ar,-C=C-), 817, 755(Ar-CH), 1268(Ar-N)

[0061] 실시예 2 : 공액 고분자[poly(PFO-*alt*-2ABP)](B2)의 합성

[0062] 전술한 실시예 1과 유사한 공정을 통해 중합을 진행하였다.

[0063] 먼저, 질소 기류 하에서 9,9-다이옥틸다이브로모플루오렌(9,9-dioctyldibromofluorene, 96%, 3.46 mmol, 1.98 g)과 2-아미노바이페닐(2-amino biphenyl, 3.46 mmol, 0.58 g)을 40 ml의 톨루엔에 충분히 용해하였다. 이후, NaO-*t*-Bu (10.4 mmol, 0.99 g), Pd₂(dba)₃ (0.09 mmol, 0.079 g) 및 P(*t*-Bu)₃ (0.53 mmol, 0.108 g) 촉매를 상온에서 첨가한 후 구조적 입체 장애를 감안하여 110℃에서 약 72 시간 동안 반응을 진행하였다. 이어서, 반응

완료액을 상온으로 냉각시킨 후 암모니아수 (80 ml)를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 이러한 반응물을 삼염화메탄으로 추출한 후 증류수로 약 7회 세척한 후 유기층을 농축하고 삼염화메탄 및 메탄올로 재침전하였다. 또한 미반응된 단량체가 거의 제거될 때까지 메탄올 용매를 이용하여 석실렛 추출을 하였다. 정제 완료 후 진공 건조하여 0.7 g의 공액 고분자(B2)를 얻었으며, 분석 데이터는 다음과 같았다.

[0064] (수율 : 54%) ;

[0065] ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3): δ 7.4~7.76 (4H, Ar-H), 7.1~7.3 (6H, Ar-H), 6.5~6.99 (5H, Ar-H), 1.71 (4H, $-\text{CH}_2$), 1.34 (4H, $-\text{CH}_2$), 1.25 (20H, $-\text{CH}_2$), 0.85 (6H, $-\text{CH}_3$)

[0066] IR(KBr), cm^{-1} : 3058 (Ar, C-H), 2923 (aliphatic CH), 1604, 1461 (Ar, $-\text{C}=\text{C}-$), 813, 745 (Ar-CH), 1272 (Ar-N)

[0067] 실시예 3 : 공액 고분자[Poly(PFO-*alt*-MOABP)](B3)의 합성

[0068] 전술한 실시예 1과 유사한 공정을 통해 중합을 진행하였다. 먼저, 4-메톡시-3-바이페닐아민(4-methoxy-3-biphenyl, 3.46mmol, 0.69g) 과 9,9-다이옥틸다이브로모플루오렌(9,9-dioctyldibromofluorene, 96%, 3.46 mmol, 1.98 g)을 질소 기류 하에서 40ml의 톨루엔에 넣어 충분히 용해시킨다. 이 반응 용액에 NaO-*t*-Bu (10.4 mmol, 0.99 g), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.09 mmol, 0.079 g) 및 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.53 mmol, 0.108 g) 촉매를 상온에서 첨가한 후 110°C에서 약 72 시간 동안 반응을 진행하였다. 전술한 실시예 1과 동일한 정제 공정을 거쳐 1.4g의 공액 고분자(B3)를 얻었으며, 분석 데이터는 다음과 같았다.

[0069] (수율 : 52%) ;

[0070] ^1H NMR (400 MHz in CDCl_3): δ 7.4~7.7 (4H, Ar-H), 7.1~7.3 (5H, Ar-H), 6.8~6.99 (5H, Ar-H), 3.67 (3H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 1.72 (4H, $-\text{CH}_2$), 1.35 (4H, $-\text{CH}_2$), 1.2 (20H, $-\text{CH}_2$), 0.83 (6H, $-\text{CH}_3$)

[0071] IR(KBr), cm^{-1} : 3058(Ar, C-H), 2923(aliphatic CH), 1604, 1461 (Ar, $-\text{C}=\text{C}-$), 813, 759 (Ar-CH), 1268(Ar-N)

[0072] 실시예 4 : 공액 고분자[Poly(PFO-*alt*-MOABP)](B3)의 합성

[0073] (1) 단량체의 합성

[0074] 단량체의 합성은 스즈키 커플링(Suzuki Coupling) 반응을 이용하였고, 합성 과정은 다음과 같다. 질소 기류 하 및 250 ml 둥근 플라스크에 상온에서 4-브로모-2,6-디메틸아닐린(4-bromo-2,6-dimethylaniline, 98%, 10.2 mmol, 2.04 g)과 4-터셔리-부틸페닐보론닉 엑시드(4-tert-buthyl phenylboronic acid, 11.2 mmol, 2.0 g)를 40 ml의 톨루엔에 용해시켰다. 이 반응물에 3 mol%의 테트라키스(트리페닐포스피노)파라듐(tetrakis(triphenylphosphino)palladium(PPh_3) $_4$) 촉매와 1.2 mol의 base로 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 넣어 준 후 약 48 시간 동안 환류 반응을 시켰다. 반응이 완료된 후 상온에서 냉각한 후 여과 및 감압 하에 용매를 제거하였다. 이어서, 반응물을 에틸이서(ethylether) 40 ml에 녹인 후 증류수 약 20 ml를 넣고 추출 후 유기층을 분리하여 증류수로 몇 차례 세척한 후 MgSO_4 를 이용하여 건조하였다. 여과 후 용매 제거하고 건조를 한 다음 컬럼 크로마토그래피(column chromatography, eluent : chloroform)를 이용하여 얻은 갈색의 단량체인 2,6-디메틸-터셔리부틸바이페닐아민(2,6-dimethyl-tertbutylbiphenyl, 이하 dmtbABP라 한다)을 0.7g 얻었으며 분석 결과는 다음과 같았다.

[0075] (수율 : 27%)

[0076] ^1H -NMR(CDCl_3), δ : 7.45 (2H, Ar-H), 7.35(2H, Ar-H), 7.0 (2H, Ar-H), 3.9(2H, $-\text{NH}_2$), 2.28(6H, Ar- CH_3), 1.37 (9H, $-\text{CH}_3$)

[0077] IR(KBr), cm^{-1} : 3035(Ar CH), 2950(aliphatic CH), 1616, 1477(Ar C=C) 1261(Ar-N), 825(Ar-CH), 570(Ar- NH_2)

[0078] Molecular weight Calcd. for $C_{18}H_{23}N$: 253 found : 253

[0079] (2) [Poly(PFO-*a/t*-dmtbABP)] B4의 합성의 합성

[0080] 전술한 실시예 1과 유사한 공정을 통해 중합을 진행하였다. 먼저, 질소 기류 하에서 9,9-다이옥틸다이브로모플루오렌(9,9- dioctyldibromofluorene, 96%, 1.28 mmol, 0.73 g)과 2,6-디메틸-*tert*-부틸비페닐(2,6-dimethyl -*tert*-butylbiphenyl, 1.28 mmol, 0.33g)을 30 ml의 톨루엔에 용해하였다. NaO-*t*-Bu (3.8 mmol, 0.37g), $Pd_2(dba)_3$ (0.03 mmol, 0.029 g) 및 P(*t*-Bu)₃ (0.2 mmol, 0.04g) 촉매를 상온에서 첨가한 후 110℃에서 72시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 상온으로 냉각시킨 후 암모니아수(70 ml)를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 이후, 반응물을 삼염화메탄으로 추출한 후 수 회 증류수로 세척한 후 유기층을 농축하고 삼염화메탄 및 메탄올로 재침전하였다. 또한 메탄올 용매를 이용하여 석실렛 추출을 하고 진공 건조하여 0.28g의 공액 고분자(B4)를 얻었으며 분석 데이터는 다음과 같았다.

[0081] (수율 : 32%) ;

[0082] 1H NMR (400 MHz in $CDCl_3$): δ 7.5~7.7 (2H, Ar-H), 7.2~7.41 (6H, Ar-H), 6.8 (4H, Ar-H), 2.3 (6H, Ar-CH₃), 1.34 (9H, -CH₃), 1.32 (4H, -CH₂), 1.21 (20H, -CH₂), 0.82 (6H, -CH₃)

[0083] IR(KBr), cm^{-1} : 3040 (Ar,C-H), 2923 (aliphatic CH), 1608, 1465 (Ar, -C=C-), 825 (Ar-CH), 1268 (Ar-N)

[0084] 전자발광소자의 제조

[0085] 실시예 5 : 정공 주입층 및 정공 수송층에 공액 고분자를 적용

[0086] 상기 공액 고분자들(B1 내지 B4)을 세정된 ITO 위에 스핀 코팅하여 정공 주입층(20)의 역할을 하는 공액 고분자층(80)이 형성되었다. 상기 정공 주입층(20) 상에 상용품인 Alq3 [tris(8-quinolinolate)aluminum]로 구성된 발광층(40)이 형성되었고, 상기 발광층(40) 상에 리튬플로라이드(LiF)로 이루어진 전자 주입층(60)이 형성하였으며, 상기 전자 주입층(60) 상에 고순도 알루미늄으로 구성된 음극(70)이 형성되었다. 이때, 발광층(40) 내지 음극(70) 들은 OLED fabrication system (Sunic Plus 200) 장비를 사용하여 진공도 5.0×10^{-7} torr 이하에서 1Å/sec의 증착 속도로 열 증착시켜 균일한 두께를 갖도록 형성시켰다. 이러한 전기발광소자의 구조는 도 2에 나타내었다.

[0087] 실시예 6 : 발광층에 공액 고분자를 적용

[0088] 세정된 ITO 상에 1,1,2,2-사염화에탄(1,1,2,2-tetrachloroethane, TCE)에 녹인 공액 고분자용액을 0.5 cc 떨어뜨리고, 500/700 rpm으로 각 단계마다 10초씩 스핀 코팅한 후 열판을 이용하여 155℃에서 10 분 동안 건조하여 용매를 제거한 후 170℃에서 1시간 동안 열처리하여, 발광층인 공액 고분자층(80)을 형성하였다. 형성된 공액 고분자층(80) 위에 OLED fabrication system 장치를 이용하여 진공도 5.0×10^{-7} torr 이하에서 1Å/sec의 증착 속도로 정공 차단층(90), 전자 수송층(50), 및 전자 주입층(60)을 차례로 형성시켰다. 이때, 상기 정공 차단층(90)은 배소큐프로인(Bathocuproine, 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)로 이루어지고 10 nm의 두께를 갖고, 상기 전자 수송층(50)은 Alq3로 이루어지고 상기 전자 주입층(60)은 리튬 플로라이드(lithium fluoride)로 이루어져 있고, 상기 음극(70)은 고순도 알루미늄으로 이루어져 있다. 이러한 전기발광소자의 구조는 도 2에 나타내었다.

[0089] 실시예 7 : 매트릭스/도판트 중 매트릭스에 공액 고분자를 적용

[0090] 세정된 ITO 유리 상에 공액 고분자 매트릭스/도판트 용액을 도포하고 500/700 rpm으로 각 단계마다 10초씩 스핀 코팅하였다. 이후, 155℃에서 10분 동안 건조하고 170℃에서 약 1시간 동안 열처리하여, 공액 고분자층(80)을 형성시켰다. 전자 수송층(50), 전자 주입층(60) 및 음극(70) 들은 OLED fabrication system 장치를 이용하여

상술한 방법과 동일하게 진공 증착하여 형성하였다. 이러한 전기발광소자의 구조는 도 2에 나타내었다.

[0091] 비교예 : 정공 주입층에 PEDOT/PSS를 적용

[0092] 본 발명의 정공 주입층(20)인 공액 고분자층(80)과 특성을 비교하기 위하여, PEDOT/PSS를 아이소프로필알콜에 녹여 10 중량%의 비율로 희석한 후 이 용액을 세정된 ITO 유리 상에 도포하여 1000rpm에서 10초, 1200rpm에서 10초 동안 스핀 코팅하여 정공 주입층(20)을 형성하였다. 발광층(40), 전자 수송층(50), 음극(70) 등 다른 층들은 전술한 실시예 5와 동일한 방법에 의해 형성시켰다. 이러한 전기발광소자의 구조는 도 2에 나타내었다.

[0093] 실험예 1 : 공액 고분자의 특성

[0094] 1) 공액 고분자의 열적 특성 평가

[0095] 상기 공액 고분자의 전이온도는 시차 주사 열량계 (Differential Scanning Calorimetry (DSC), TA Instruments/TA 4000)를 사용하여 질소 기류 하에서 30~300 ℃온도 범위에서 10 ℃/min 속도로 승온하면서 측정하였고, 이를 표 1에 나타내었다. 또한, 상기 공액 고분자의 열적 안정성은 열 질량 분석기 (Thermal Gravimetric Analysis, Seiko, TG/DTA 320)를 사용하였으며, 질소 기류 하에서 20 ℃/min 속도로 승온하면서 온도에 대한 중량 감소로 측정하였고, 이를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0096]

구분	Tg(℃)	Td(℃)
B1	112	404
B2	108	426
B3	103	416
B4	109	414

[0097] 이때, Td(℃)는 초기 시료 무게 대비 5% 무게 감소시의 온도를 나타낸 것이다. 표 1에 나타낸 바와 같이 공액 고분자들은 모두 400℃ 근처에서 열분해가 시작되고 이에 따라 열안정성이 매우 우수함을 알 수 있다. 따라서, 전기발광소자 제작 공정시 공정온도가 200℃를 이하인 것을 감안할 경우 상기 공액 고분자들은 공정 안정성이 매우 우수함을 알 수 있다.

[0098] 2) 공액 고분자들의 전기 및 광학적 특성 평가

[0099] 상기 공액 고분자의 최대 흡수 피크 (λ_{max}) 및 HOMO-LUMO의 밴드 갭 (band gap) 에너지($\lambda_{cut-off}$)는 자외선-가시광선 스펙트로미터(UV-visible spectrometer, JASCO V-650 spectrometer)를 사용하여 측정하였다. 상기 공액 고분자의 발광(photoluminescence) 특성은 형광 스펙트로미터(fluorescence spectrometer, JASCO FP-6500)를 사용하여 확인하였다.

[0100] 도 3에 나타낸 바와 같이, 공액 고분자들 중 B1은 최대 p-p*전이가 396 nm에서 나타나고, B2 및 B3는 최대 p-p*전이가 각각 416과 410 nm에서 뚜렷하게 나타났으며, B4는 393 nm와 413 nm에서 최대 흡수 피크를 나타냈는데, 이는 고분자 주쇄에 위치한 플루오렌 및 바이페닐아민의 영향에 따라 최대 피크의 위치가 조금씩 달라지는 것으로 판단된다. 상기 공액 고분자들을 최대 파장으로 여기시킨 후 발광 스펙트럼을 조사한 결과, 상기 공액 고분자들 모두 청색 발광 영역인 427~435 nm 영역에서 최대 발광 피크가 나타남을 알 수 있다.

[0101] 실험예 2 : 전기발광소자의 특성

[0102] 1) 공액 고분자들이 정공 주입층 및 정공 수송층에 적용된 경우

[0103] 비교예로 양극(10)(ITO)/정공 주입층(20)(PEDOT:PSS)/발광층(40)(Alq3)/전자 주입층(60)(LiF)/음극(70)(Al)의 구조를 갖는 전자발광소자가 제조되고, 실시예로 공액 고분자(B1)를 정공 수송층(30)으로 적용한 양극(10)(ITO)/정공 주입층(20)(PEDOT:PSS)/정공 수송층(30)(B1)/발광층(40)(Alq3)/전자 주입층(60)(LiF)/음극

(70)(A1)의 구조를 갖는 전자발광소자 및 공액 고분자(B1)를 정공 주입층(20) 및 정공 수송층(30)으로 적용한 양극(10)(ITO)/정공 주입층(20) 및 정공 수송층(30)(B1)/발광층(40)(Alq3)/전자 주입층(60)(LiF)/음극(70)(A1)의 구조를 갖는 전자발광소자를 제조한 후, 이들의 발광 스펙트럼 및 전기적 특성을 평가하였다.

[0104] 도 4는 일 실시예에 따른 본 발명 및 종래 발명의 전기발광소자에 대한 전압-전류 및 전압-휘도 특성을 도시한 것으로, 도 4(a)는 종래 정공 주입층(20)으로 PEDOT/PSS만 사용한 경우이고, 도 4(b)는 공액 고분자층(80)(B1)을 PEDOT/PSS 위에 형성시켜 정공 수송층(30)의 역할을 하는 경우 및 양극(10) 상에 공액 고분자층(80)(B1)을 형성시켜 정공 주입층(20) 및 정공 수송층(30)의 역할을 하는 경우를 나타낸 것이다. 도 4에 나타난 바와 같이, PEDOT/PSS를 단독으로 사용한 경우보다 공액 고분자(B1)를 사용할 경우 휘도 특성이 향상되는 것을 알 수 있다. 이는 PEDOT/PSS 대비 공액 고분자(B1)층이 ITO의 일함수와 비슷한 HOMO level)를 가짐에 따라 정공 주입 성능이 향상되고 아민이 주쇄에 위치함에 따라 정공의 이동 속도가 증대되었기 때문이다. 이에 따라, 공액 고분자층(80)을 PEDOT/PSS와 함께 형성하거나, 또는 PEDOT/PSS 배제하고 공액 고분자층(80)을 정공 주입층(20)으로 사용할 수 있는데, 이에 따라 전기발광소자의 구조를 단순화시킬 수 있다.

[0105] 2) 공액 고분자들이 발광층에 적용된 경우

[0106] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 각 공액 고분자들을 발광층(40)으로 적용한 전기발광소자에 대한 전압-전류 및 전압-휘도 특성을 도시한 것이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 공액 고분자층(80) 중 B1, B2, B3는 약 25cd/m²의 휘도를 갖고 B4는 약 7.5cd/m²의 휘도를 갖는다.

[0107] 3) 공액 고분자들이 정공 매트릭스에 적용된 경우

[0108] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 각 공액 고분자들을 정공 매트릭스로 적용한 전기발광소자에 대한 전압-전류 및 전압-휘도 특성을 도시한 것이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 공액 고분자(B1)에 도판트인 이리듐 착체(Ir(ppy)₃)를 첨가한 발광층(40)은 공액 고분자(B1)만으로 구성된 발광층(40)보다 더 큰 발광을 생성됨을 수 있는데, 512 nm 부근에서 뚜렷한 발광이 관찰되고 전자발광 스펙트럼의 폭이 좁아짐에 따라 색순도가 증가함을 알 수 있다. 한편, 상기 도판트를 5 및 10 %로 첨가한 발광층(40)은 1, 3 % 첨가한 발광층(40)보다 발광 강도가 상당히 증가함을 확인할 수 있고 508 nm 부근에서 발광 강도가 가장 높게 나타나며 발광 스펙트럼 역시 좁아짐을 확인할 수 있다. 결과적으로 도판트를 첨가한 공액 고분자층(80)의 발광층(40)은 공액 고분자(B1)만으로 구성된 발광층(40)보다 색순도 및 효율이 크게 향상됨을 알 수 있다.

[0109] 형광 도판트인 루브렌(Rubrene)을 첨가한 발광층(40)은, 상기 형광 도판트를 1 % 첨가하면 에너지 전이 현상이 관찰되며, 상기 형광 도판트를 3 % 첨가하면 색순도와 효율이 약간 증가하는 것으로 보아 상기 도판트가 공액 고분자의 분자 간 스택킹(stackings)을 방지한 것으로 판단된다. 또한 5 %의 도판트를 첨가한 발광층(40)은 발광이 관찰되지 않았다. 이는 도판트가 너무 많이 첨가될 경우 발광이 억제되는 것으로 판단된다.

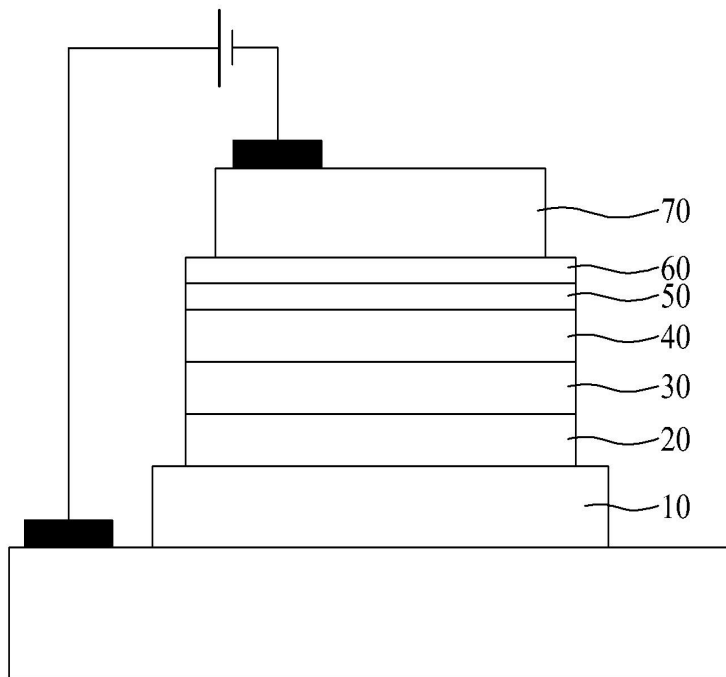
부호의 설명

[0110]

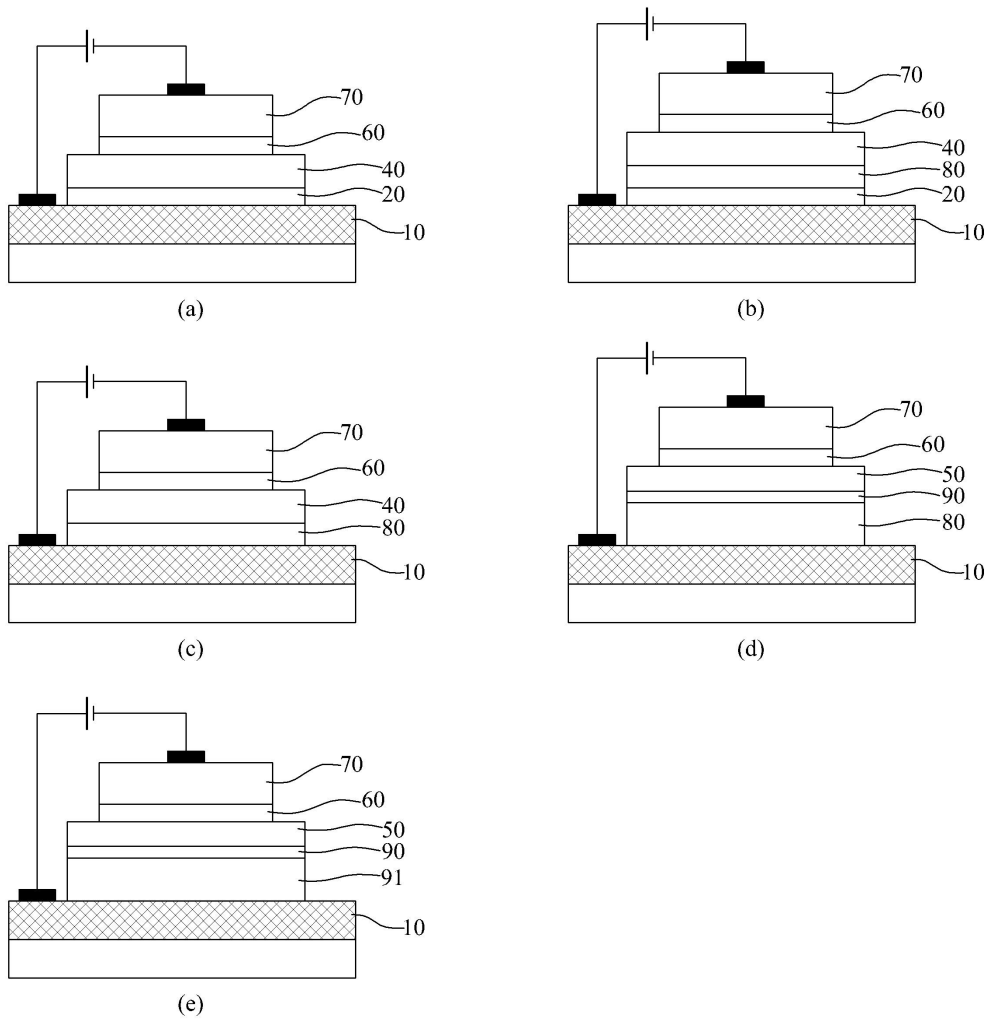
10 : 양극	20 : 정공 주입층
30 : 정공 수송층	40 : 발광층
50 : 전자 수송층	60 : 전자 주입층
70 : 음극	80 : 공액 고분자층

도면

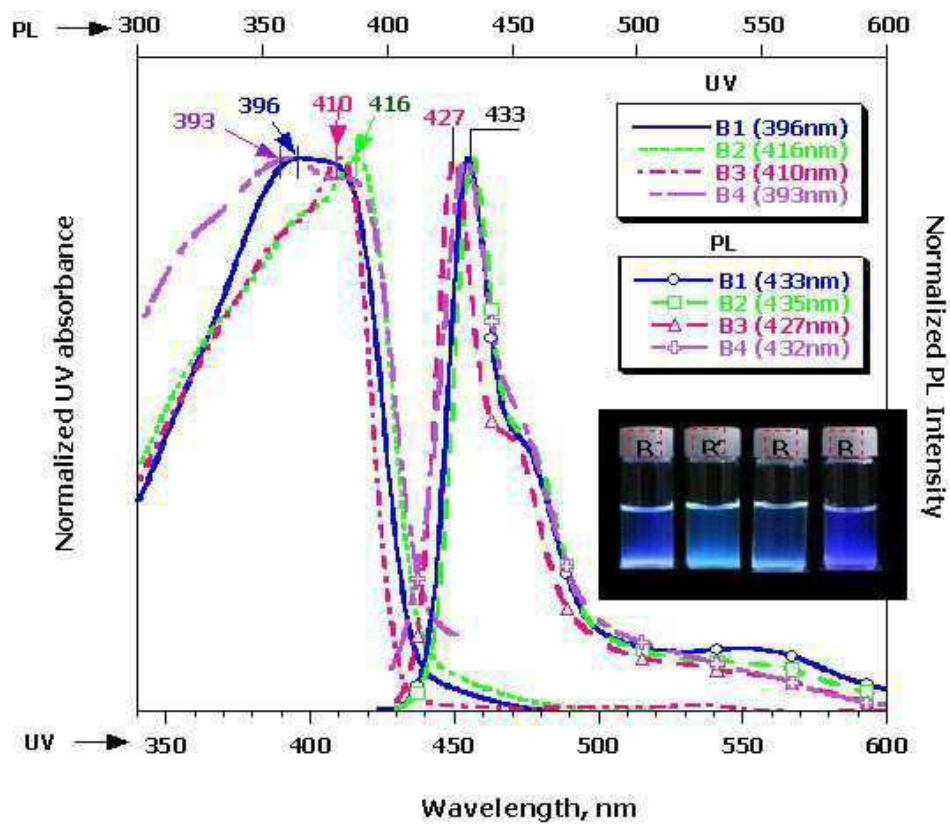
도면1



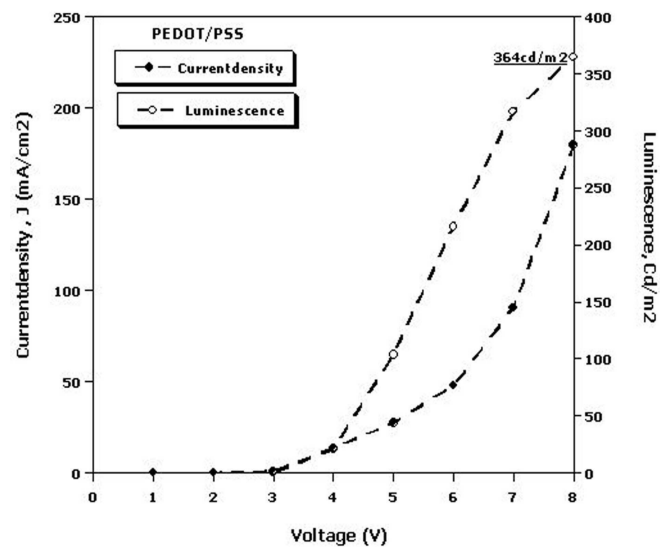
도면2



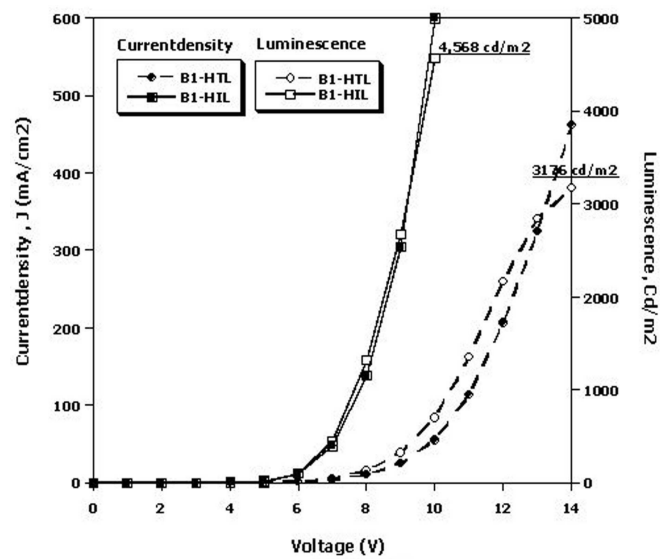
도면3



도면4

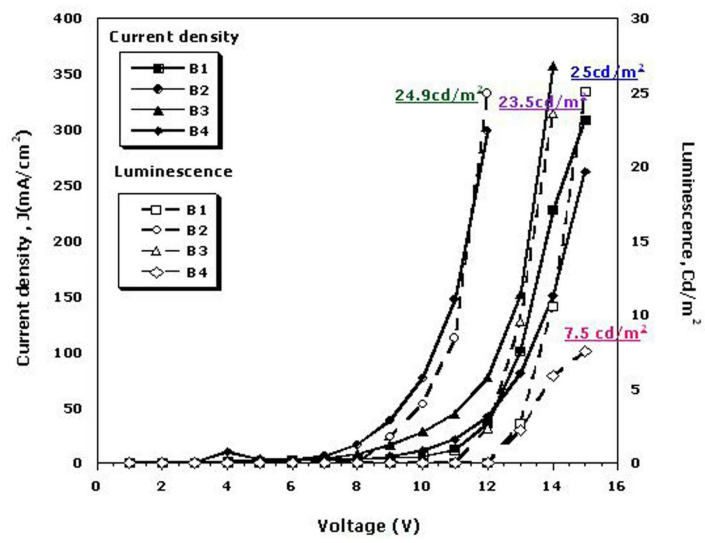


(a)

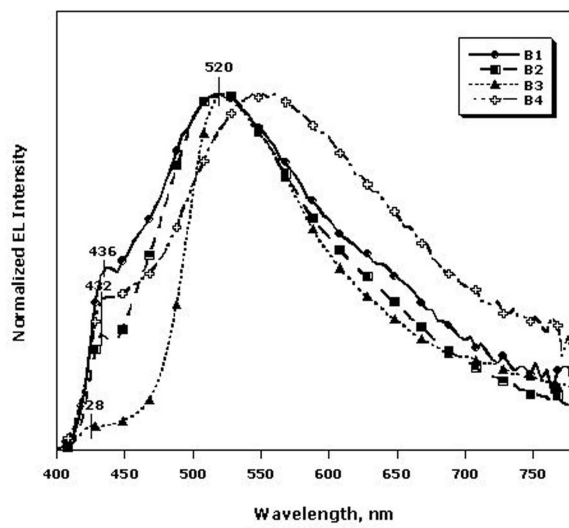


(b)

도면5

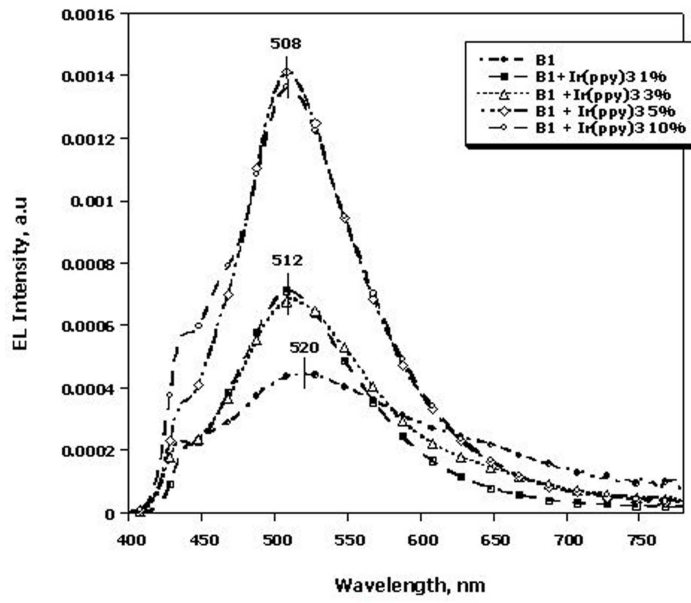


(a)

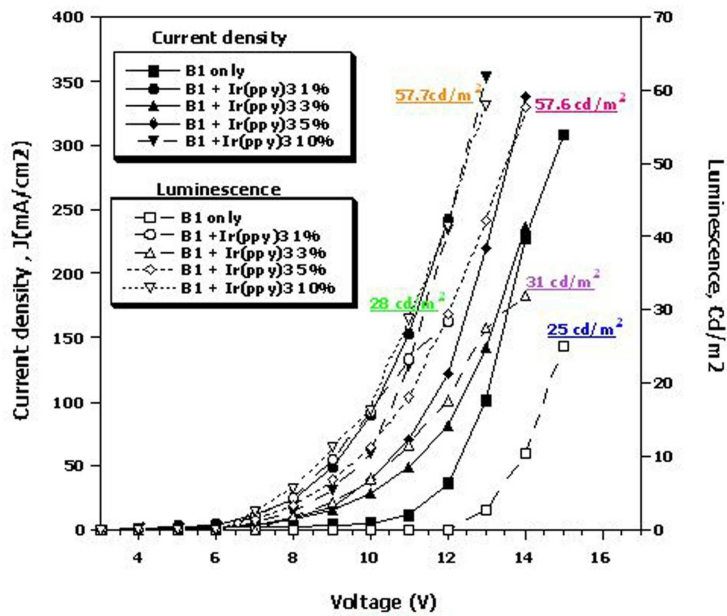


(b)

도면6

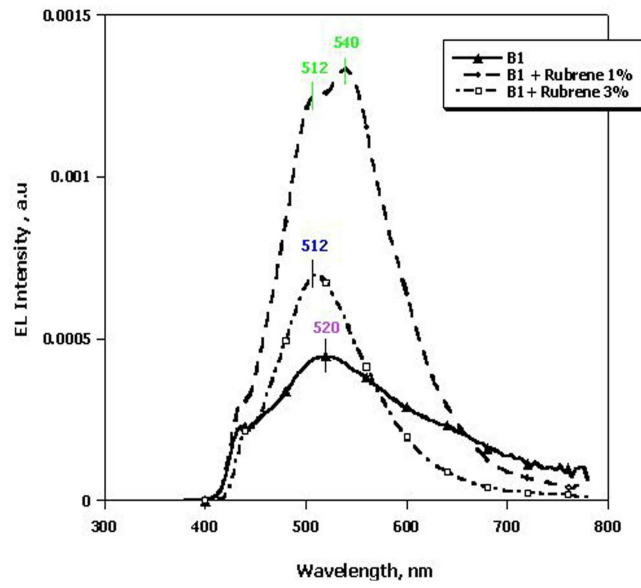


(a)

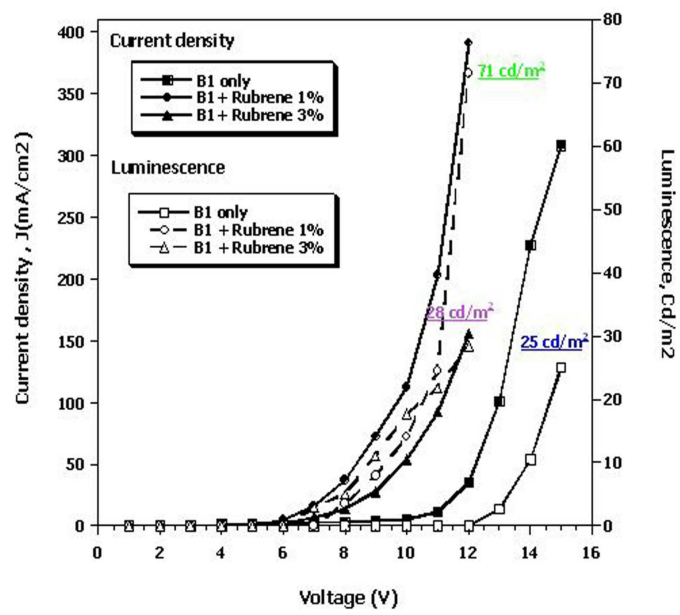


(b)

도면7



(a)



(b)

专利名称(译)	共轭聚合物和使用它的电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110090263A	公开(公告)日	2011-08-10
申请号	KR1020100009950	申请日	2010-02-03
申请(专利权)人(译)	庆北国立学术基金会		
当前申请(专利权)人(译)	庆北国立学术基金会		
[标]发明人	PARK LEE SOON 박이순 KIM JIN WOO 김진우		
发明人	박이순 김진우		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0039 C08G61/124 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5088		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及显示发光度的共轭聚合物和使用其具有优异空穴传输能力的蓝色区域的电致发光元件，其具有与阳极类似的能级，而根据烷基的引入，溶解度高。基团和热稳定性极好，促进了成膜。其中本发明的共轭聚合物表示为下一个化学式1的共轭聚合物：[化学式1]图像存在（专业参考）化学式1中的R₁和R₂可以由其中的烷基形成。碳数为4至12的直链可以相同或不同或具有烷基的直链：支链的Ar₁为碳数1至20或支链和烷氧基。

