



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월16일
(11) 등록번호 10-0796032
(24) 등록일자 2007년08월23일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0009222

(22) 출원일자 2006년01월26일

심사청구일자 2006년01월26일

(65) 공개번호 10-2007-0078351

(43) 공개일자 2007년07월31일

(56) 선행기술조사문헌

JP2004039317 A

KR1020040010686 A

KR20050115069 A

전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자

순천대학교 산학협력단

전라남도 순천시 매곡동 315 산학협력단

(72) 발명자

이지훈

충북 충주시 칠금동 세영체시빌아파트 103동 801호

임성환

서울시 종로구 청운동 81-3

(뒷면에 계속)

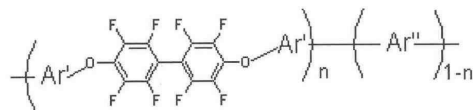
심사관 : 손창호

(54) 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

(57) 요약

본 발명은 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자에 관한 것이며, 본 발명의 불소화된 비페닐 유도체가 포함된 청색 전계발광 고분자를 발광층에 적용함으로써 고휘도 발현과 저전압에서의 소자구동이 가능한 유기 전계발광 소자를 제공할 수 있다:

[화학식 1]



상기 식에서, Ar'과 Ar''은 탄소수 6~14의 방향족기, 또는 이중원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4~14의 헤테로방향족기로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고; n은 0.1~0.9의 실수이다.

대표도

도1 과 도2

(72) 발명자

정민철

광주시 북구 문흥동 우성아파트 105동 507호

김양배

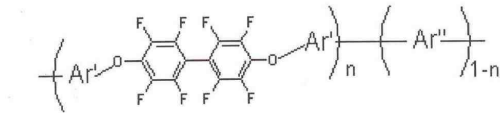
광주시 서구 치평동 1171-4, 쌍용금호아파트
205-1602

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자:

[화학식 1]



상기 식에서,

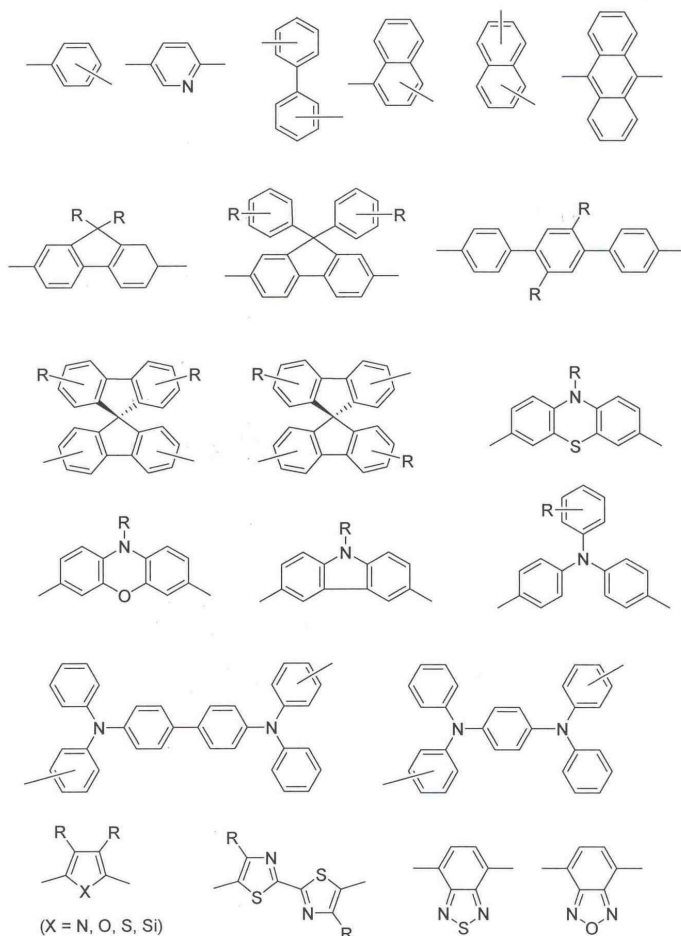
Ar'과 Ar''은 탄소수 6~14의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4~14의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고;

n은 0.1~0.9의 실수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar 단위가 하기 화학식 2의 구조로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자 :

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R은 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이다.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar 단위가 안트라센인 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 고분자의 질량평균 분자량(MW)이 2만 내지 20만이고, 분자량 분포(MWD)가 1.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자.

청구항 5

제 1항의 청색 전계발광 고분자가 발광층에 도입된 유기 전계발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 디페닐안트라센 단위가 고분자의 주쇄에 포함된 것을 특징으로 하는 청색 전계발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.
- <11> 유기물을 이용한 전계발광 소자는 Kodak의 C. W. Tang에 의해 기능 분리된 다층구조의 소자가 발표된 이후, 경량화, 박막화 및 다양한 색상의 구현이 용이하고, 빠른 스위칭 속도와 낮은 구동 전압에서 높은 휘도를 얻을 수 있는 장점이 있어 지난 10 여년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과, 다층 박막 구조의 도입을 통한 소자의 균형적인 전하 주입(charge injection), 도핑을 통한 색상 조절과 양자 효율(quantum efficiency) 향상, 합금 등을 이용한 새로운 전극 재료의 개발 등, 짧은 기간 동안 소자의 성능에 있어 괄목할 만한 성장이 이루어졌다.
- <12> 유기 전계발광 디스플레이는 재료의 특성과 제작 공정 면에서 크게 저분자 물질을 이용한 소자와 고분자 물질을 이용한 소자로 분류될 수 있다. 저분자 물질을 이용한 소자 제조시에는 진공 증착을 통하여 박막을 형성하며, 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 그리고 색 순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 여전히 남아있다. 저분자를 이용한 전계발광 디스플레이는 일본과 미국을 중심으로 많은 연구가 진행되어 오고 있으며, 일본의 Idemitsu-Kosan社는 1997년 색변환층(color changing medium)을 이용한 컬러 방식으로 10인치 풀 컬러 유기 전계발광 디스플레이를 처음으로 공개하였으며, 곧이어 일본의 Pioneer社에서도 수동 구동방식의 5인치 풀 컬러 유기 전계발광 디스플레이를 선보였다. 최근 Pioneer社와 Motorola社는 유기 전계발광 디스플레이를 단말기로 채용한 휴대전화기의 양산에 합의하여 가까운 장래에 저분자 전계발광 디스플레이의 상품화 가능성을 시사하고 있다.
- <13> 한편, 고분자를 이용한 전계발광 소자에 대한 연구는, 1990년 케임브리지 그룹에 의해 π -공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(PPV)에 전기를 가했을 때 빛이 발광한다는 사실이 보고된 이후, 활발한 연구가 진행되고 있다. π -공액 고분자는 단일결합(혹은 σ -결합)과 이중결합(혹은 π -결합)이 교대로 있는 화학 구조를 가지고 있어, 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π -전자를 가지고 있다. π -공액 고분자는 이러한 반도체적인 성질로 인하여 그들을 전계발광 소자의 발광층에 적용시 HOMO-LUMO 밴드갭(band-gap)에 해당하는 전 가시광 영역의 빛을 분자 설계를 통하여 용이하게 얻을 수 있으며, 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 간단히 박막을 형성할 수 있어 소자 제조공정이 간단하고 비용이 저렴하며, 높은 유리전이온도를 가지고 있기 때문에 우수한 기계적 성질의 박막을 제공할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서, 장기적으로는 저분자 전계발광 디스플레이보다 상업적인 면에서 더 큰 경쟁력을 가질 것으로 예상된다.
- <14> 그러나, 현재 고분자를 이용한 전계발광 소자에 있어 가장 큰 문제점으로 대두되고 있는 것은 저분자 전계발광 소자에 비해 발광 휘도가 낮고, 발광 고분자의 열화에 기인한 내구성에 문제가 있다는 점이다. 고분자 물질은

합성하는 방법에 따라 분자 사슬 내에 열화를 촉진하는 결함들이 존재할 수 있으며, 정제가 어려워 고순도화가 힘든 단점이 있다. 이러한 문제는 고분자 내의 결함을 최소화할 수 있는 중합 기술의 개발과 합성된 고분자 내부에 존재하는 불순물을 최대한 제거할 수 있는 정제기술의 개발로 극복할 수 있다. 이러한 방법으로 합성된 고분자 물질이 유기 전계발광 소자의 성능 개선에 계속적으로 피드백 된다면 더 높은 수준의 소자가 구현될 수 있을 것이다.

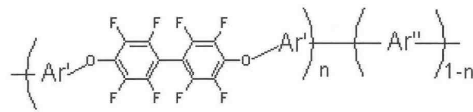
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<15> 이에 본 발명의 하나의 목적은 고분자의 용해도특성과 박막특성이 개선된 새로운 청색 전계발광 고분자를 제공하는 것이다.

<16> 본 발명의 다른 목적은 상기 청색 전계발광 고분자가 발광층에 도입된 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

<17> 즉, 본 발명의 한 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자에 관한 것이다:

<18> [화학식 1]



<19>

<20> 상기 식에서,

<21> Ar'과 Ar''은 탄소수 6~14의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4~14의 헤테로방향족기(heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고;

<22> n은 0.1~0.9의 실수이다.

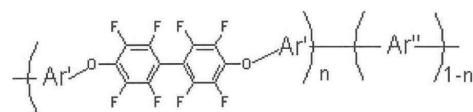
<23> 본 발명의 다른 측면은 상기 청색 전계발광 고분자가 발광층에 도입된 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

<24> 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<25> 본 발명에서는 청색 발광 특성을 가진 불소화된 디페닐 단위가 폴리머 주쇄에 도입된, 하기 화학식 1로 표시되는 청색 전계발광 고분자를 제공한다.

<26> [화학식 1]



<27>

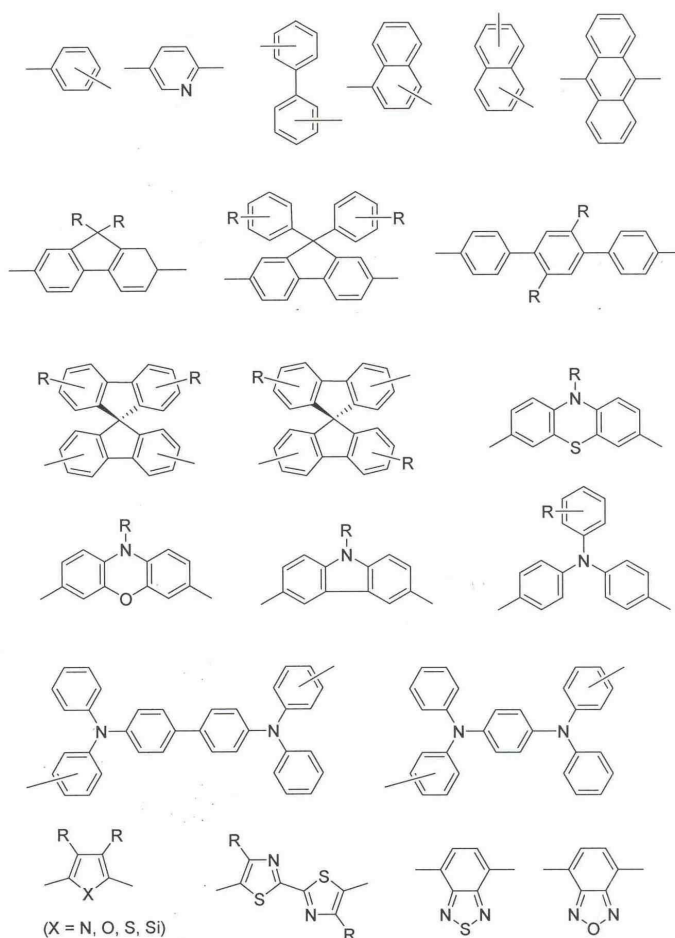
<28> 상기 식에서,

<29> Ar'과 Ar''은 탄소수 6~14의 방향족기(aromatic group), 또는 이종원자가 방향족 고리에 포함된 탄소수 4~14의 헤테로 방향족기 (heteroaromatic group)로서, 상기 방향족기 또는 헤테로 방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고;

<30> n은 0.1~0.9의 실수이다.

<31> 본 발명의 청색발광 고분자의 주쇄를 구성하는 아릴렌(Ar'과 Ar'')들의 단위는 각각 바람직하게는 하기 화학식 2에 예시된 구조들 중 하나를 가지고, 보다 바람직하게는 Ar'의 경우 페닐 또는 나프탈렌, 그리고 Ar''의 경우 페닐, 안트라센, 플루오렌 또는 스피로화합물 구조를 갖는다.

<32> [화학식 2]



<33>

<34> 상기 식에서, R은 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알록시기 또는 아민기이다.

<35> 본 발명의 청색 전계발광 고분자의 중량평균 분자량(MW)은 약 2만 내지 20만이고, 분자량 분포(MWD)는 약 1.5 내지 5인 것이 바람직하다. 발광 고분자의 분자량은 박막형성 특성 및 소자의 수명에 중요한 요인으로 작용하며, 특히 분자량이 지나치게 작을 경우에는 소자 제작 및 구동시에 결정화 등의 원인이 된다.

<36> 본 발명의 청색 전계발광 고분자는 불소화된 비페닐 단위가 폴리머 주쇄에 도입됨으로써 고분자의 용해도특성과 막막특성을 개선시켜 고휘도 발현과 저전압에서의 소자구동이 가능하게 되었다. 특히, 불소화된 비페닐 구조는 제조된 고분자의 파이공액구조의 범위를 줄여 넓은 밴드갭(band-gap)을 유도시킴으로 청색 발광을 구현하는데 있어서 유리한 이점이 있기 때문에, 현재 폭넓게 연구되어지고 있는 청색발광고분자의 색순도 문제를 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다. 아울러, 전체 고분자내의 불소화된 비페닐 구조의 함유량 조절을 통해 고분자의 친수성/소수성 성질을 제어하는 효과 또한 기대된다.

<37> 본 발명의 유기 전계발광 소자는 상기 청색 전계발광 고분자로서 발광층을 형성하여 제작된다. 이러한 유기 전계발광 소자는 통상적으로 알려진 양극/발광층/음극, 양극/버퍼층/발광층/음극, 양극/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/정공자단층/음극 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<38> 이때 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<39> 상기 정공전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리트리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<40> 상기 전자전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸

(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<41> 상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF 또는 MgF_2 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<42> 본 발명의 유기 전계발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 고분자를 이용한 유기 전계발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

<43> 이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

<44> **제조예 1: 전계발광 고분자의 합성**

<45> 도 1과 2에 제조예 1에 따른 청색 전계발광 고분자의 합성방법을 개략적으로 도시하였다. 하기에서 이를 보다 상세하게 설명한다.

<46> 1) 화합물 (1)의 제조

<47> (4,4'-bis(4-bromophenoxy)-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorobiphenyl)

<48> 4-브로모페놀 22.8 g (131.7 mmol)과 데카플루오르디페닐 20 g (59.9 mmol)를 300mL의 DMAc(N,N-dimethylacetamide)에 용해시키고 K_2CO_3 41.4 g (300 mmol)을 첨가하였다. 상기 용액을 약 85도에서 20시간 동안 환류시켰다. 반응이 완료된 후, 물 : $CHCl_3$ = 3 : 1 용액으로 추출하여 K_2CO_3 을 제거하였다. 추출된 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조하여 농축시킨 후, n-헥산을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켰다. 통과된 용출액으로부터 화합물 1 24 g (수율: 62%)의 생성물을 수득하였다. 생성화합물의 구조는 1H -NMR을 통하여 확인하였다. (도 3과 4 참조)

<49> 2) 화합물 (2)의 제조

<50> 2-브로모페놀 50g(290 mmol)을 아세톤(500mL)에 용해시키고 K_2CO_3 48.4g(350 mmol)을 첨가하였다. 상기 용액에 1-브로모옥탄 73.3g(380 mmol)을 첨가하고 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 완료된 후, 물: $CHCl_3$ =2:1 용액으로 추출하여 K_2CO_3 을 제거하였다. 추출된 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조하여 농축시킨 후, n-헥산을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켰다. 통과된 용출액으로부터 반응하지 않고 남아있는 1-브로모옥탄을 감압증류 과정을 통해 제거하여 80g(수율: 96%)의 생성물을 수득하였다. 생성화합물의 구조는 1H -NMR을 통하여 확인하였다.

<51> 3) 화합물 (3)의 제조

<52> 화합물 (1) 38g(130 mmol)을 무수 THF(150mL)에 용해시켰다. 상기 용액을 -75℃로 냉각한 후, n-부틸리튬 100mL(1.2 eq)을 서서히 첨가하고, 1시간 동안 교반하였다. 여기에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 32.9g(1.3 eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 물:에틸아세테이트=2:1 용액으로 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조하여 농축한 후, 감압증류에 의해 미반응 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란을 제거하여 생성물을 수득하였다. 생성화합물의 구조는 1H -NMR을 통하여 확인하였다.

<53> 4) 화합물 (5)의 제조

<54> 500mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물(2) 33g(2.3 eq), 9,10-디브로모안트라센(9,10-dibromoanthracene) 17g(0.05 mol), 테트라키스트리페닐 포스핀팔라듐(0)($Pd(pPh_3)_4$) 0.87g(1.5 mol % vs. 9,10-디브로모안트라센), 및 2M 탄산나트륨(Na_2CO_3) 수용액 150mL을 넣고, 무수 톨루엔(anhydrous toluene) 100mL을 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 100℃에서 36시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 물:에틸아세테이트=2:1 용액으로 추출하고, 추출된 유기층을 황산마그네슘($MgSO_4$)으로 건조시켰다. 건조된 유기층에 활성탄(activated carbon)을 첨가하고 2시간 동안 교반하여 색깔을 제거한 후, 여과하고 농축하였다. 그 농축액을 아세톤:메탄올=1:1 용액에서 재결정시켜 생성물 24g(수율: 84%)을 수득하였다. 생성화합물의 구조는 1H -NMR을 통하여 확인하였다.

- <55> 5) 화합물 (6)의 제조
- <56> 250mL 둥근바닥 플라스크 내에서 클로로포름 100 mL에 화합물(3) 5g(8.5 mmol)을 가한 후, 0℃를 유지하면서 브롬 2.8g(2.1 eq)을 천천히 첨가하면서 교반하였다. 상기 화합물 (3)이 사라지는 시점에서 브롬 첨가를 중지하고, 30분간 교반한 후 소량의 아세톤을 첨가하여 브롬을 키펀칭(quenching)하였다. 상기 반응혼합물을 물로 세정한 후, 황산마그네슘(MgSO₄)으로 건조하여 농축시켰다. 상기 농축액을 메탄올에 가하여 4.8g(75%)의 침전물을 수득하였다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.
- <57> 6) 전계발광 고분자의 제조
- <58> 6-1) 폴리(다이페옥시-2,2',3,3',5,5',6,6'-옥타플루오르디페닐-co-안트라센) (50:50)
- <59> (Polymer 1)의 제조
- <60> 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소 환류 시켜수분을 완전히 제거한 다음,
- <61> 상기 플라스크에 Ni(COD)₂ 1.842g 과 2,2'-디피리딜(2,2'-bipyridyl) 1.035 g을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소 환류시켰다. 이어서, 질소기류하에서 무수 DMF 10.9ml 와 COD (cyclooctadiene) 0.813ml, 및 무수 톨루엔 10.9ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 화합물 (1) 0.7 g과 화합물(4) 0.371 g을 톨루엔 10.9 ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10.9 ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 온도를 60℃로 낮춘 다음 상기 반응혼합물을 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전물을 생성시키고 12시간 이상 교반하였다, 상기 침전물을 중력필터를 실시하여 회수한 후, 소량의 클로로포름에 용해시켰다. 상기 용액을 메탄올에서 재침전시킨 후, 그 침전물을 중력필터를 통하여 다시 회수한 다음, 메탄올과 클로로포름을 상용하여 차례로 속슬렛(soxhlet)을 실시하였다. 이로부터 수득한 클로로포름 용액을 적당히 농축한 후, 메탄올에서 재침전을 실시하여 최종생성물인 Polymer 1를 510 mg을 수득하였다. 얻어진 고분자는 일반적인 유기용매 (클로로포름, 톨루엔, 클로로벤젠 테트라하이드로퓨란 등)에 쉽게 용해되었고 스핀코팅시 균일한 박막을 쉽게 생성하였다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다. 6-2)
- <62> 폴리(다이페옥시-2,2',3,3',5,5',6,6'-옥타플루오르디페닐-co-디옥틸옥시페닐안트라센) (10:90)
- <63> (Polymer 2)의 제조
- <64> 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소 환류 시켜수분을 완전히 제거한 다음, 상기 플라스크에 Ni(COD)₂ 0.526g과 2,2'-디피리딜(2,2'-bipyridyl) 0.232g을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소 환류시켰다. 이어서, 질소기류 하에서 무수 DMF 15.6ml와 COD (cyclooctadiene) 0.232ml, 및 무수 톨루엔 15.6 ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 화합물 (1) 0.04 g과 화합물(6) 0.419 g를 톨루엔 15.6 ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 15.6ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 온도를 60℃로 낮춘 다음 상기 반응혼합물을 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전물을 생성시키고 12시간 이상 교반하였다, 상기 침전물을 중력필터를 실시하여 회수한 후, 소량의 클로로포름에 용해시켰다. 상기 용액을 메탄올에서 재침전시킨 후, 그 침전물을 중력필터를 통하여 다시 회수한 다음, 메탄올과 클로로포름을 상용하여 차례로 속슬렛(soxhlet)을 실시하였다. 이로부터 수득한 클로로포름 용액을 적당히 농축한 후, 메탄올에서 재침전을 실시하여 최종생성물인 Polymer 2를 240 mg을 수득하였다. 얻어진 고분자는 일반적인 유기용매 (클로로포름, 톨루엔, 클로로벤젠 테트라하이드로퓨란 등)에 쉽게 용해되었고 스핀코팅시 균일한 박막을 쉽게 생성하였다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.
- <65> **실시예 1: 광학적 특성 평가**
- <66> 상기 제조예 1에서 합성된 Polymer 1과 2를 각각 개별적으로 톨루엔에 용해시키고, 그 용액을 석영 기판 위에 스핀 코팅 방법으로 도포하여 고분자 박막을 형성한 후, UV-가시광선 흡수 스펙트럼(UV-vis spectrum)과 PL(photoluminescence) 스펙트럼 (참조: 도 7과 8)을 측정하였다. 그 결과, Polymer 1과 2의 최대 UV 흡수 피크의 위치는 270 nm와 265 nm 정도로 거의 동일하였고, 최대 흡수 파장대를 여기 파장으로 하여 측정된 각각의 최대 PL 피크는 대략 364 (톨루엔 용액에서는 418 nm) 내지 433 nm (톨루엔 용액에서는 429 nm)의 파장대에서 측정되어, 이들의 광학특성의 차이가 크게남이 확인되었다.

<67> 실시예 2 : 전계발광 소자의 제작

<68> 상기 제조예 1에서 합성된 Polymer 1과 2를 이용하여 다음과 같이 전계발광 소자를 제작하였다. 먼저 ITO(indium-tin oxide)를 유리기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 에천트(etchant)를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 전도성 버퍼층으로 Bayer사의 Batron P 4083을 약 500~1100Å의 두께로 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하였다. 다음으로 클로로벤젠이나 톨루엔에 용해시켜 제조된 유기 전계발광 고분자 용액을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅(spin coating)하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 이때, 상기 고분자 용액은 0.2 mm 필터로 여과한 후 스핀 코팅에 사용되었으며, 고분자 박막 두께는 상기 고분자 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 조절되었다. 상기에서 형성된 발광 고분자 박막의 두께는 약 50~100 nm 정도이었다. 이어서, 상기 발광 고분자 박막위에 Ca-Al 금속전극을 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 증착하여 형성시켰다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였고, 발광면적은 4 mm^2 이었으며, 구동전압은 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였다. 제작된 전계발광 소자의 구조는 도 5와 같다.

<69> 상기에서 제작된 ITO/PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxy thiophene))/고분자/Ca/Al 구조의 단층형 전계발광 소자들은 모두 전형적인 정류 다이오드(rectifying diode) 특성을 시현하였다. 각 소자의 구동전압(turn-on voltage)은 약 5.3 ~ 7.0 V에서 시작되었고 발광색은 청색, 최대 휘도는 $400 \sim 1100 \text{ cd/m}^2$ 정도이었으며, 최대 양자효율은 0.05 ~ 0.30 cd/A이었다. 또한, 상기 전계발광 소자들은 모두 수차례 반복 구동 후에도 초기의 전압-전류밀도 특성을 그대로 유지하는 안정성을 보였다.

발명의 효과

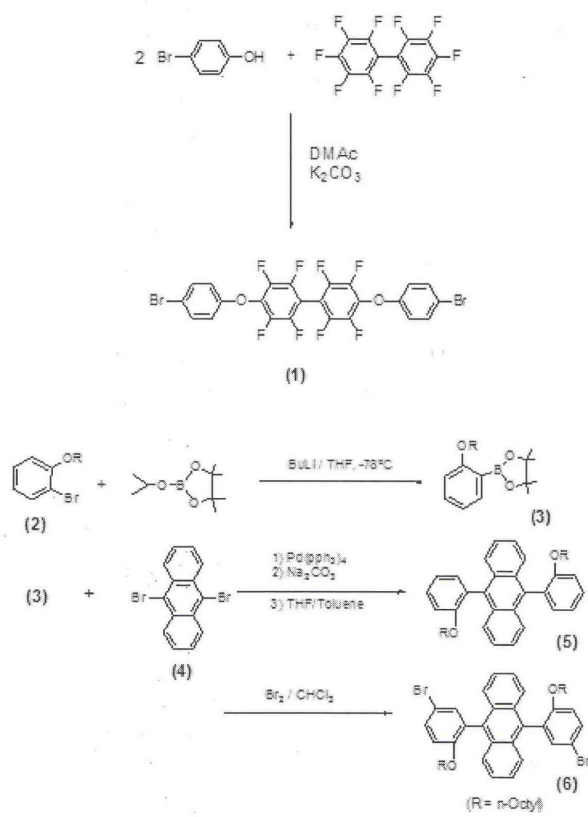
<70> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 불소화된 디페닐을 도입하여 용해도특성과 박막특성을 개선시킨 청색 전계발광 고분자를 발광층에 적용함으로써 고휘도 발현과 저전압에서의 소자구동이 가능한 유기 전계발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

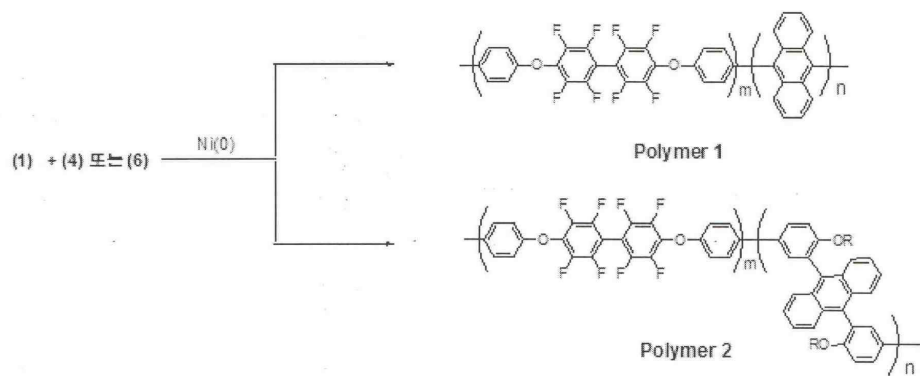
- <1> 도 1은 제조예 1에 의한 단량체 합성방법을 도시한 개략도,
- <2> 도 2는 제조예 1에 의한 청색 전계발광 고분자의 합성방법을 도시한 개략도,
- <3> 도 3은 제조예 1에서 합성된 화합물 1의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼,
- <4> 도 4는 제조예 1에서 합성된 화합물 1의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼,
- <5> 도 5는 제조예 1에서 합성된 Polymer 1의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼,
- <6> 도 6은 제조예 1에서 합성된 Polymer 2의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼,
- <7> 도 7은 제조예 1에서 합성된 Polymer 1과 2의 UV-Vis 흡수스펙트럼,
- <8> 도 8은 제조예 1에서 합성된 Polymer 1과 2의 형광스펙트럼,
- <9> 도 9는 실시예 2에서 제작된 전계발광 소자들의 구조를 개략적으로 도시한 단면도,

도면

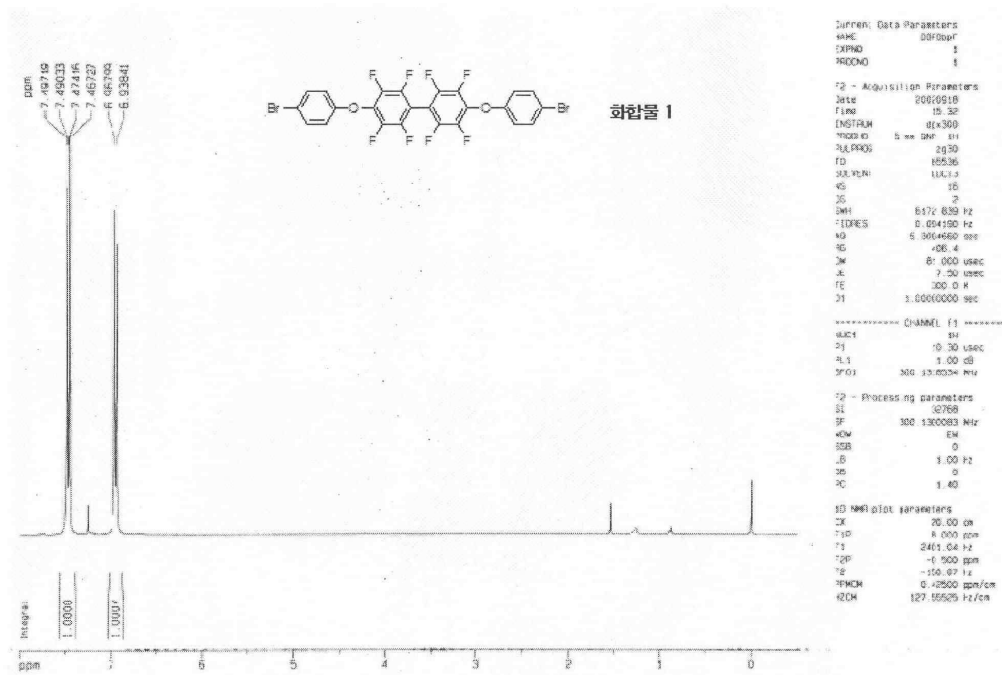
도면1



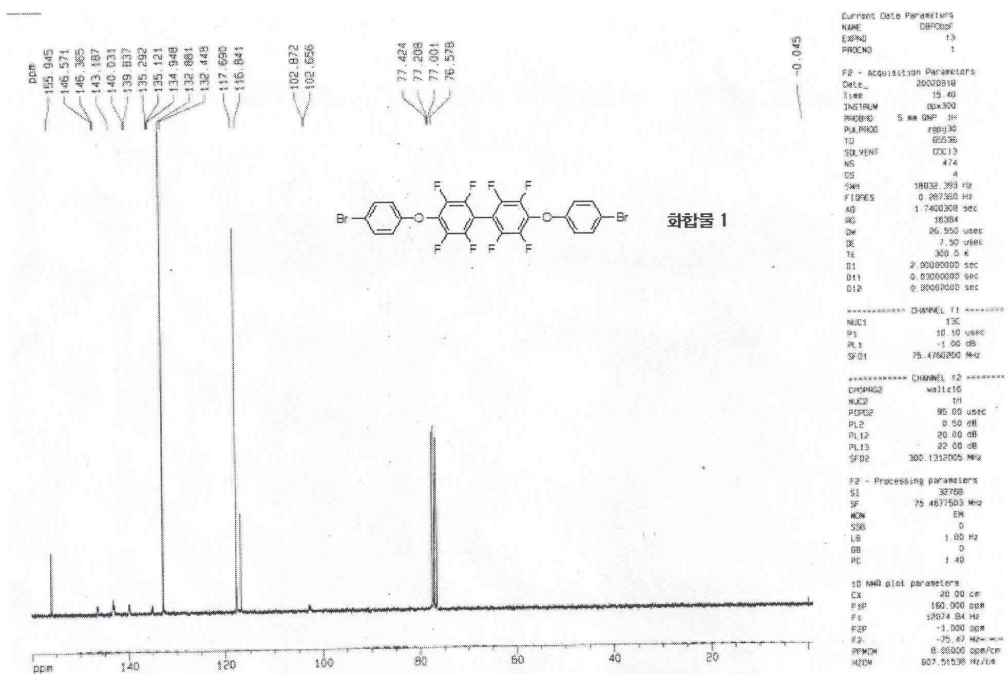
도면2



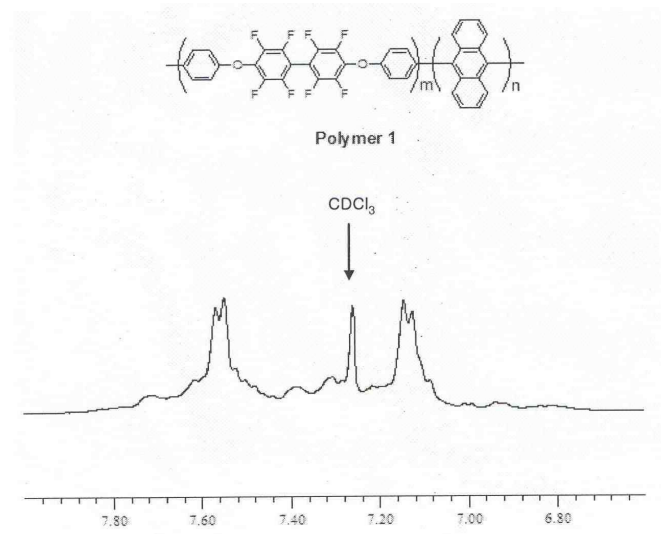
도면3



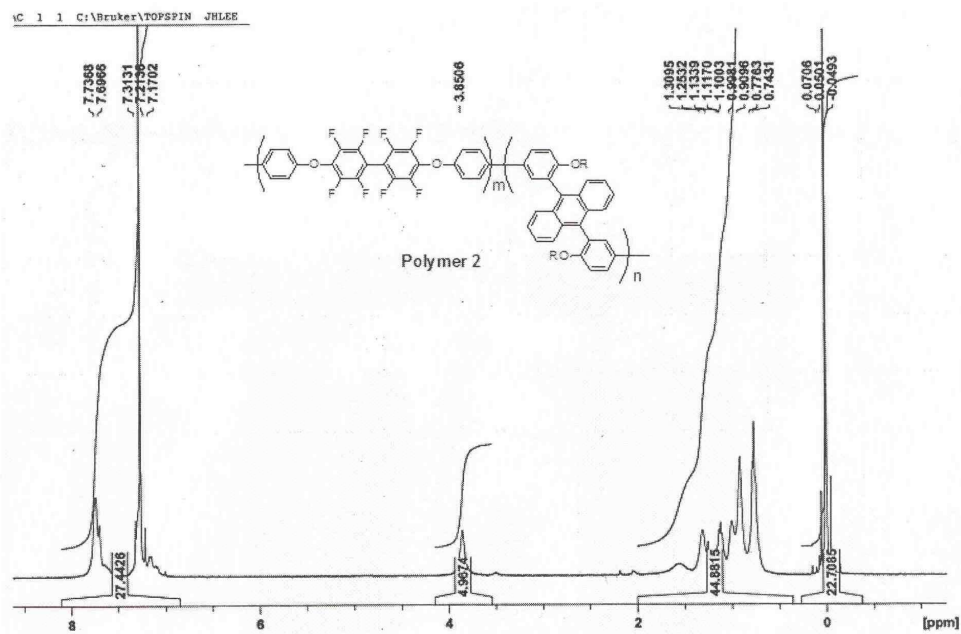
도면4



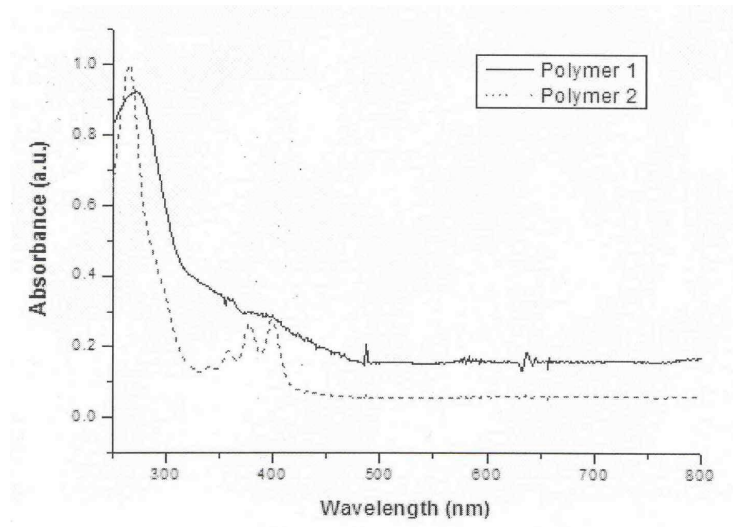
도면5



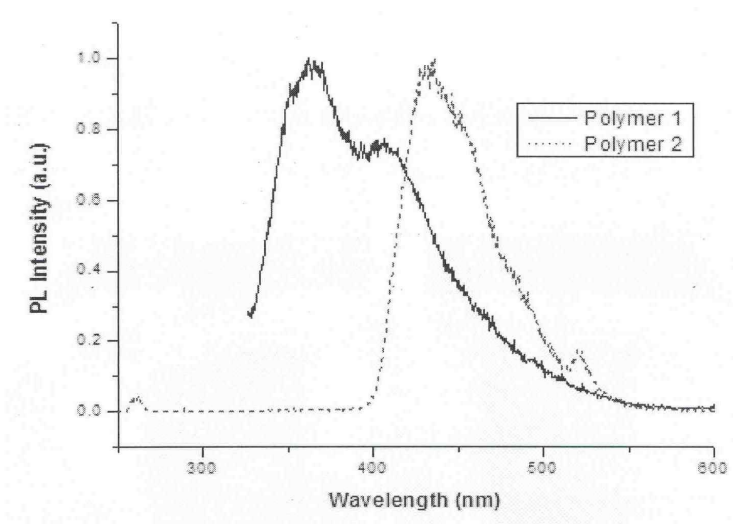
도면6



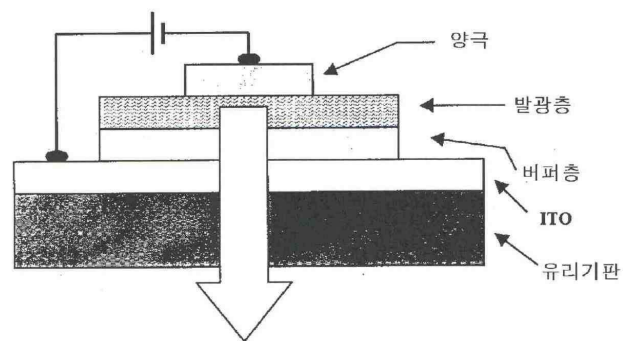
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	蓝色电致发光聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100796032B1	公开(公告)日	2008-01-16
申请号	KR1020060009222	申请日	2006-01-26
[标]申请(专利权)人(译)	IND学术合作FOUND顺天NAT UNIV的		
申请(专利权)人(译)	顺天国立大学产学合作基金会		
当前申请(专利权)人(译)	顺天国立大学产学合作基金会		
[标]发明人	LEE JI HOON 이지훈 LIM SUNG HWAN 임성환 CHUNG MIN CHUL 정민철 KIM YANG BAE 김양배		
发明人	이지훈 임성환 정민철 김양배		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	B05B3/18 E03D9/08		
其他公开文献	KR1020070078351A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

该 表达 光 至 蓝色电致发光聚合物和使用其的有机电致发光器件技术领域本发明涉及蓝色电致发光聚合物和使用其的有机电致发光器件，更具体地，涉及由以下化学式1表示的蓝色电致发光聚合物和含有氟化联苯衍生物的蓝色电致发光聚合物。可以应用于发光层，可以提供能够在低电压下进行高亮度显示和器件驱动的有机电致发光器件。 [化学式1] 其中 Ar₁和Ar₂是具有6-14个碳原子的芳族基团或具有4-14个碳原子的杂芳族基团，其中杂原子包括在芳环中并且其中芳族基团或杂芳族基团具有1至12个碳原子，烷氧基或胺基，n为0.1~0.9的实数。

