



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0090570
(43) 공개일자 2011년08월10일

(51) Int. Cl.

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

(21) 출원번호 10-2010-0010429

(22) 출원일자 2010년02월04일

심사청구일자 2010년02월04일

(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 1차 오피스텔동 703호

(74) 대리인

특허법인천문

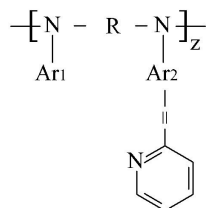
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 공액 고분자 및 이를 이용한 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은, 반복 단위가 트리페닐아민 구조이고 측쇄에 스티릴(styryl) 기를 가짐으로써 발광 성능이 우수하고 구동 전압이 낮으며, 측쇄에 포함된 이중결합을 반응시켜 경화시킴으로써 유기용매에 대한 내화학성이 우수하기 때문에 전기발광소자의 고분자층에 이용할 수 있는 공액 고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다. 본 발명의 공액 고분자는, 다음 화학식 1로 표시되는 공액 고분자이다.

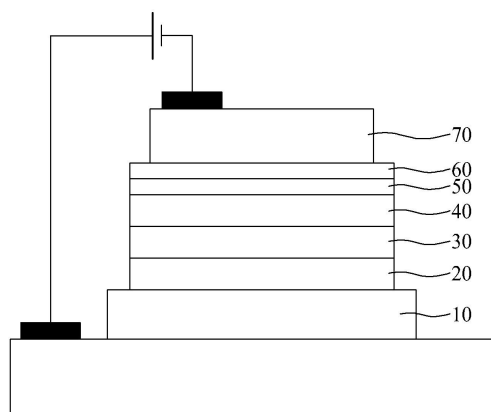
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, Ar₁ 및 Ar₂는 6 내지 30의 탄소수를 갖는 아릴 기이고;

R은 플루오렌(Fluorene) 또는 카바졸(Carbazole)이며; z는 1 내지 100,000의 정수이다.

대표도 - 도1

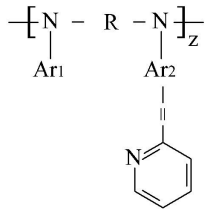


특허청구의 범위

청구항 1

다음 화학식 1로 표시되는 공액 고분자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ar₁ 및 Ar₂는 6 내지 30의 탄소수를 갖는 아릴 기이고;

R은 플루오렌(Fluorene) 또는 카바졸(Carbazole)이며;

z는 1 내지 100,000의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

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

청구항 3

제1항에 있어서,

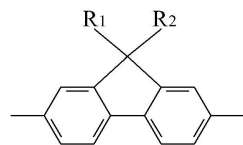
상기 Ar₂는 바이페닐(biphenyl)계 아릴(aryl) 기인 것을 특징으로 하는 공액 고분자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 플루오렌은 다음 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 공액 고분자.

[화학식 2]



청구항 5

제4항에 있어서,

상기 R₁ 또는 R₂는 4 내지 12의 탄소수를 갖는 알킬 기인 것을 특징으로 하는 공액 고분자.

청구항 6

제4항에 있어서,

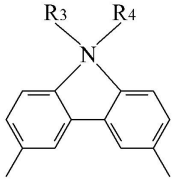
상기 R₁ 및 R₂는 모두 알킬 기인 것을 특징으로 하는 공액 고분자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 카바졸은 다음 화학식 3으로 표시되는 공액 고분자.

[화학식 3]



청구항 8

제7항에 있어서,

상기 R₃ 또는 R₄는 4 내지 12의 탄소수를 갖는 알킬 기인 것을 특징으로 하는 공액 고분자.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 R₃ 및 R₄ 중 어느 하나만 알킬 기인 것을 특징으로 하는 공액 고분자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 Ar₂는 다음 화학식 4로 표시되는 공액 고분자.

[화학식 4]



상기 a는 1 내지 20이다.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 a는 6인 것을 특징으로 하는 공액 고분자.

청구항 12

양극;

음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있고 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 공액 고분자를 포함하는 고분자층을 포함하는 전기발광소자.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 고분자층은 광 조사에 의해 이중결합이 반응하여 경화되는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 광은 자외선인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 이중결합의 반응은 $[2\pi+2\pi]$ 고리화 반응인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 고리화반응은 분자내(intramolecular) 반응보다 분자간(inter-molecular) 반응이 우세한 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 고분자층은 다음의 화학식 5로 표시되는 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

[화학식 5]



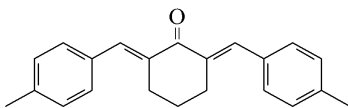
이때, 상기 R₅는 1 내지 30의 탄소수를 갖는다.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 R₅는 다음의 화학식 6으로 표시되는 구조인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

[화학식 6]



청구항 19

제12항에 있어서,

상기 고분자층은 다음의 화학식 7로 표시되는 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

[화학식 7]



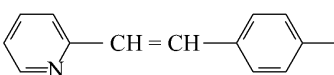
이때, 상기 R₇ 및 R₈는 이중결합을 포함하고, R₆는 1 내지 30의 탄소수를 갖는다.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 R₇ 및 R₈는 다음의 화학식 8로 표시되는 구조인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

[화학식 8]



청구항 21

제12항에 있어서,

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

청구항 22

제12항에 있어서,

상기 고분자층은 정공 주입층으로 사용되는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 23

제12항에 있어서,

상기 고분자층은 낮은 속도 및 높은 속도에서 각각 스핀 코팅하는 2 단계 공정을 통해 형성되는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 24

제12항에 있어서,

상기 고분자층은 5% 중량 감소할 때까지의 열분해 온도가 300℃ 이상인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 공액 고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 발광성능 및 구동 전압이 우수한 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 디스플레이장치의 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 가능하기 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 주입층 및 정공 수송층으로는 폴리스타일렌설포닉에시드(polystyrene sulfonic acid, 이하 'PSS'라 한다)가 도핑된 폴리 3,4-에틸렌다이옥시티오펜(poly 3,4-ethylenedioxythiophene, 이하 'PEDOT'라 한다)인

PEDOT/PSS 혼합물을 사용하고 있다.

[0009] 그러나, 이러한 PEDOT/PSS 혼합물은 상용성이 떨어짐에 따라 상분리가 일어날 수 있고, 발광층의 산화를 유발함에 따라 발광성능이 떨어지고 구동 전압이 높은 문제가 있다.

[0010] 또한, 전기발광소자의 주입층, 수송층 및 발광층에 사용되는 고분자는 통상의 유기용매에 용이하게 용해됨에 따라 유기박막층 형성과정에서 침식이 발생하는 문제가 있다.

발명의 내용

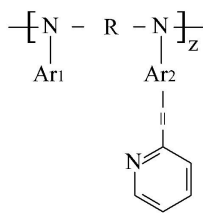
해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 도출된 것으로서, 본 발명은, 반복 단위가 트리페닐아민 구조이고 측쇄에 스티릴(styryl) 기를 가짐으로써 발광 성능이 우수하고 구동 전압이 낮으며, 측쇄에 포함된 이중결합을 반응시켜 경화시킴으로써 유기용매에 대한 내화학성이 우수하기 때문에 전기발광소자의 고분자층에 이용할 수 있는 공액 고분자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 일 측면으로는, 다음 화학식 1로 표시되는 공액 고분자를 제공한다.

[0013] [화학식 1]



[0014] 상기 화학식 1에서, Ar₁ 및 Ar₂는 6 내지 30의 탄소수를 갖는 아릴 기이고;

[0016] R은 플루오렌(Fluorene) 또는 카바졸(Carbazole)이며; z는 1 내지 100,000의 정수이다.

[0017] 본 발명의 다른 측면으로는, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있고 상기 공액 고분자를 포함하는 고분자층을 포함하는 전기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 다음과 같은 효과가 있다.

[0019] 첫째, 본 발명에 따른 공액 고분자는 반복 단위가 트리페닐아민 구조이고 측쇄에 스티릴(styryl) 기를 가짐에 따라, 발광 성능이 우수하고 구동 전압이 낮은 효과가 있다.

[0020] 둘째, 본 발명에 따른 공액 고분자는 측쇄에 입체 장애가 큰 이중결합을 가짐에 따라 광반응에 의한 고리화반응에 의해 경화됨에 따라 유기용매에 대한 내화학성이 우수한 효과가 있다.

[0021] 이와 같이 우수한 특성을 갖는 본 발명의 공액 고분자는 전기발광소자의 전공주입층과 같은 고분자층에 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 일반적인 전기발광소자의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 공액 고분자의 열중량분석한 결과를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 조사 후의 공액 고분자에 대한 IR 분석결과를 도시한 것이다.

도 4 및 도 5는 본 발명의 일 실시예인 공액 고분자인 B7-3F-1의 자외선 흡수 및 광발광 스펙트럼을 도시한 것이다.

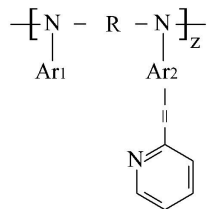
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 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.

[0024] 먼저, 본 발명의 공액 고분자에 대해 상세히 설명하기로 한다.

[0025] 본 발명의 공액 고분자는 다음 화학식 1로 표시된다.

[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] 상기 화학식 1에서, Ar₁ 및 Ar₂는 6 내지 30의 탄소수를 갖는 아릴 기이고, R은 플루오렌(Fluorene) 또는 카바졸(Carbazole)이며, z는 1 내지 100,000의 정수이다.

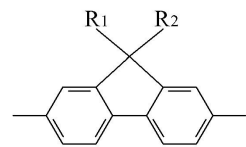
[0029] 상기 Ar₁은 바이페닐(biphenyl)계 아릴(aryl) 기일 수 있다.

[0030] 상기 Ar₂는 바이페닐(biphenyl)계 아릴(aryl) 기일 수 있다.

[0031] 이와 같이 아릴 기로 치환된 아민을 주쇄로 갖는 공액 고분자는 정공 수송 능력 및 열적 안정성이 우수한 이점을 가지게 된다.

[0032] 상기 플루오렌은 다음 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0033] [화학식 2]



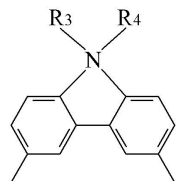
[0034]

[0035] 상기 R₁ 또는 R₂는 4 내지 12의 탄소수를 갖는 알킬 기일 수 있고, 바람직하게는, 상기 R₁ 또는 R₂는 6 내지 10의 탄소수를 갖는 알킬 기일 수 있다. 또한, 상기 R₁ 및 R₂는 모두 알킬 기일 수 있다.

[0036] 이와 같이 알킬 기가 치환된 플루오렌을 주쇄로 갖는 공액 고분자는 용해성이 향상되어 유기용매에 잘 녹기 때문에 균일한 두께를 갖는 고분자층을 용이하게 형성시킬 수 있다. 즉, 상기 공액 고분자를 유기용매에 녹여 코팅용액을 만든 후, 이를 전자발광소자의 고분자층을 형성시키기 위해 양극과 같은 층에 스펀코팅을 수행할 경우 코팅이 원활하게 수행될 수 있다.

[0037] 상기 카바졸은 다음 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0038] [화학식 3]



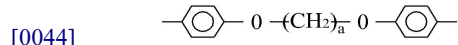
[0039]

[0040] 상기 R₃ 또는 R₄는 4 내지 12의 탄소수를 갖는 알킬 기일 수 있고, 바람직하게는 6 내지 10의 탄소수를 갖는 알킬 기일 수 있다. 또한, 상기 R₃ 및 R₄ 중 어느 하나만 알킬 기일 수 있다.

[0041] 이와 같이 알킬 기가 치환된 카바졸을 주쇄로 갖는 공액 고분자는 유기용매에 용이하게 용해될 수 있다.

[0042] 상기 Ar₂는 다음 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0043] [화학식 4]



[0045] 상기 a는 1 내지 20이고, 바람직하게는 6일 수 있다.

[0046] 이와 같이 알킬 기 및 페닐 기를 갖는 에테르 화합물이 측쇄에 형성된 상기 공액 고분자는 유기용매에 대한 용해성이 증가하고 입체 장애가 더욱 커지게 된다.

[0047] 상술한 바와 같은 구조로 이루어진 공액 고분자는 유기용매에 대한 용해성이 우수하여 코팅 공정성이 우수하고, 즉 균일한 박막이 용이하게 형성될 수 있다. 또한, 상기 공액 고분자는 열에 대한 저항성인 내열성이 우수함에 따라 공정이 용이하게 수행될 수 있다. 즉 전기발광소자의 제조 공정 중에 열을 받더라도 수축이 일어나지 않기 때문에 공정안정성이 향상된다.

[0048] 다음, 본 발명의 전기발광소자에 대해 상세히 설명하기로 한다.

[0049] 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.

[0050] 상기 정공 주입층(20) 및 정공 수송층(30)의 재료는 통상 폴리스타일렌설포닉엑시드(polystyrene sulfonic acid, PSS)가 도핑된 폴리 3,4-에틸렌다이옥시티오펜(poly 3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT)(이하, 'PEDOT/PSS'라 한다)을 사용한다.

[0051] 그러나, 이러한 PEDOT/PSS를 포함하는 전기발광소자는 발광층(40)의 산화를 유발함에 따라 전기발광소자의 발광 성능이 떨어지고 구동 전압이 높은 문제가 있다. 또한, 상기 PEDOT/PSS는 유기용매에 용이하게 잘 용해됨에 따라, 즉 유기용매에 대한 내화학성이 떨어짐에 따라 유기박막층 형성과정에서 침식이 발생하는 문제가 있다.

[0052] 이에 따라, 상술한 바와 같은 문제점이 있는 PEDOT/PSS를 사용하는 대신 상술한 공액 고분자를 이용하여 정공 주입층(20) 및 정공 수송층(30)을 형성함에 따라 상술한 문제를 해결하고자 한다.

[0053] 즉, 본 발명의 공액 고분자는 트리페닐아민 및 플루오렌(또는 카바졸)의 반복단위를 갖는 주쇄와, 스티릴 기를 갖는 측쇄를 포함함에 따라, 이를 전기발광소자에 이용할 경우 발광 성능이 높고 구동 전압이 낮은 이점이 있다.

[0054] 한편, 상기 공액 고분자는 측쇄에 입체장애가 큰 이중결합을 가짐에 따라, 광조사에 의해 고리화반응과 같은 가교결합을 형성시켜 경화시킴에 따라 유기용매에 대한 내화학성을 크게 향상시킬 수 있다. 상기 고리화반응은 분자내(intramolecular) 반응보다 분자간(intermolecular) 반응이 우세할 수 있다.

[0055] 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.

[0056] 단량체의 합성

[0057] 실시예 1 : 2-(4-bromostyryl)pyridine (2-BSP) 합성

[0058] 본 발명의 공액 고분자를 제조하기 위한 일 단량체인 2-APSP를 합성하기 위해 그 중간체인 2-(4-브로모스티릴)피리딘(이하 '2-BSP'라 한다)을 합성하였다.

[0059] 먼저, 4-브로모벤즈알데하이드(4-Bromobenzaldehyde (0.02 mol)), 2-피콜린(2-picoline (0.06 mol)) 및 무수초산(acetic anhydride (0.12 mol))를 반응기에 넣고 120℃에서 24시간 동안 환류시켰다. 이어서, 상온까지 냉각시키고 반응물을 수세하고 디클로로메탄으로 추출한다. 얻어진 유기층은 황산마그네슘(MgSO₄)으로 건조하고, 회전증류기에서 농축한다. 이어서 얻어진 잔여물을 고체 화합물을 제거하기 위해 노르말 헥산(n-hexane) 하에서

재결정시킨다. 이어서, 생성물을 컬럼 크로마토그래피를 이용하고, 혼합용매(n-hexane/ethylacetate, v/v=70/30) 및 실리카겔(silica gel, 40 ~ 60 μ m) 통해 정제하여 노란 고체상의 2-BSP을 얻었다.

[0060]

수율 : 71%

[0061]

분석 결과 :

[0062]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 7.13-7.19 (2H, *trans* CH=CH), 7.26-7.70 (7H, ArCH), 8.61 (1H, N=CH).

[0063]

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 979 (*trans* CH=CH), 1429, 1473, 1574 (Ar CN, Ar CC).

[0064]

GC-mass m/z: 258.

[0065]

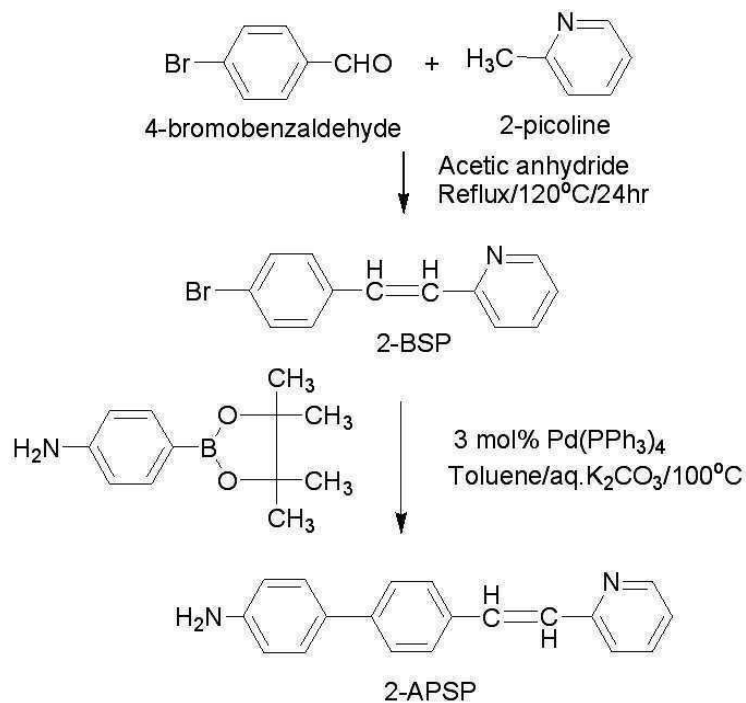
실시예 2 : 2-(4-(4-aminophenyl)styryl)pyridine (2-APSP) 합성

[0066]

이러한 2-(4-(4-아미노페닐)스티릴)피리딘(이하 '2-APSP'라 한다)의 합성은 아래 반응식 1에 의해 수행될 수 있다.

[0067]

[반응식 1]



[0068]

2-BSP (6 mmol), 4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)아닐린(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) aniline (6 mmol)) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis (triphenylphosphine) palladium(0) (0.18 mmol))을 반응기에 넣고 2시간 동안 질소분위기에서 톨루엔(20 ml)에 녹였다. 이어서, 탄산 칼륨(K_2CO_3 (2M, 2ml))을 첨가한 후, 48시간 동안 100°C까지 가열하고, 상온까지 냉각하고 물을 첨가하고 디클로로메탄으로부터 추출하여 유기층을 얻었다. 이어서 얻어진 유기층은 황산마그네슘으로 건조하고, 회전증류기에 서 농축한다. 이어서 얻어진 잔여물을 노르말 헥산 하에서 침전시켜 2-APSP을 얻었다.

[0070]

수율 : 75%

[0071]

분석결과 :

[0072]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 3.75 (2H, NH_2), 7.20 and 7.66 (2H, *trans* CH=CH), 7.13-7.69 (11H, ArCH), 8.61 (1H, N=CH).

[0073]

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 973 (*trans* CH=CH), 1420, 1491, 1593 (Ar CN, Ar CC).

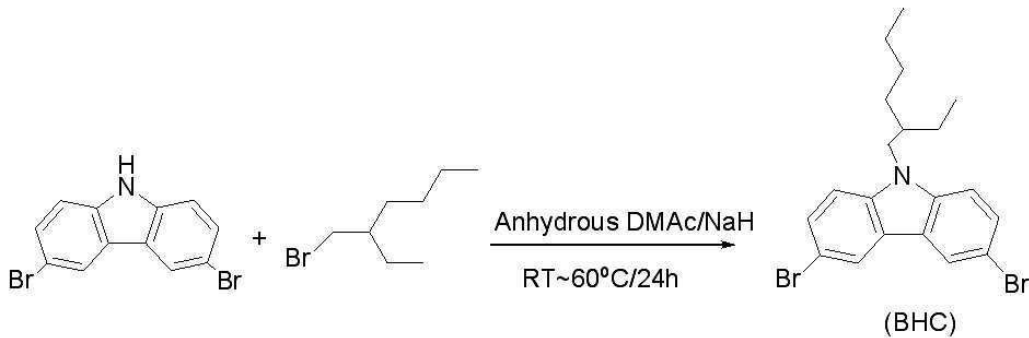
[0074]

GC-mass m/z: 271.

[0075] 실시예 3 : 3, 6-dibromo-9-(2-ethylhexyl)-9H-carbazole (BHC) 합성

[0076] 공액 고분자의 다른 단량체인 6-다이브로모-9-(2-에틸헥실)-9H-카바졸(이하 'BHC'라 한다)을 제조한다. 상기 BHC의 합성은 다음 반응식 2에 의해 수행될 수 있다.

[0077] [반응식 2]



[0078]

[0079] 3,6-다이브로모카바졸(3,6-dibromocarbazole (2.0 mmol)) 및 미네랄 오일(4.0 mmol)에 60%로 분산된 수소화나트륨(sodium hydride)을 질소분위기 하에서 무수 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide, 10 ml) 용매에 녹여 반응 혼합물을 얻는다. 이어서 상기 반응 혼합물을 3시간 동안 60°C까지 가열하고 이어서, 2시간 동안 상온까지 냉각시킨 후, 주사기를 통해 에틸헥실브로마이드(ethylhexylbromide (2.6 mmol))를 첨가하고 상온에서 24시간 동안 반응시켰다. 이어서 얻어진 생성물은 수세하고 디클로로메탄으로 추출한 후, 황산마그네슘으로 건조하고, 회전증류기에서 농축한다. 마지막으로 농축된 생성물을 노르말 헥산 하에서 유기분류하여 재결정시킴에 의해 BHC를 얻었다.

[0080] 수율 : 90%

[0081] 분석결과 :

[0082] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 0.82-0.92 (6H, CH_3), 1.19-1.53 (8H, CH_2), 1.95 (1H, aliphatic CH), 4.0.2 (2H, NCH_2), 7.198.08 (6H, Ar-CH).

[0083] IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1469 and 1594 (Ar C-C), 2864 and 2927 (Aliphatic C-C).

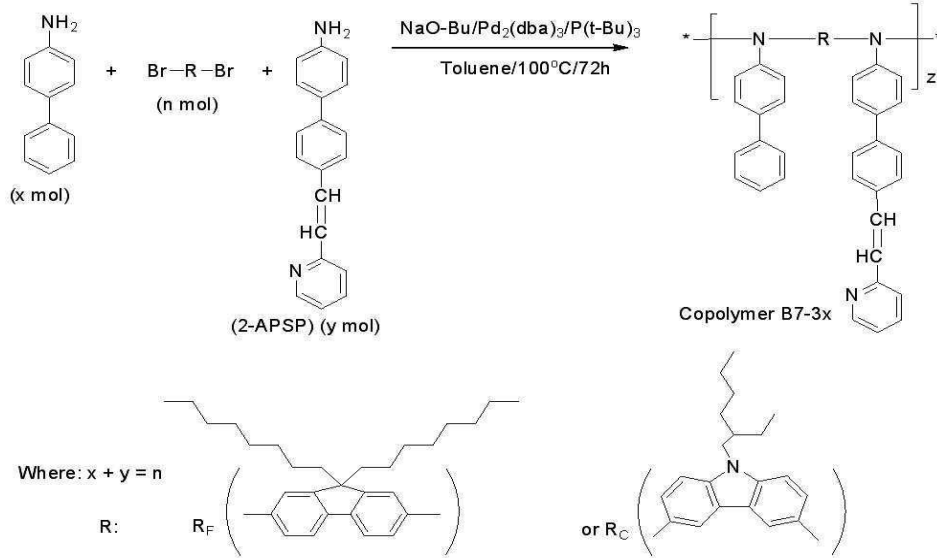
[0084] GC-mass m/z: 437.

[0085] 실시예 4 : 공액 고분자 합성

[0086] 이러한 공액 고분자는 Buchwald-Hartwig 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0087] 본 발명의 일 실시예인 B7-3F-1의 제조 공정을 설명할 것이다. 다른 공액 고분자의 제조도 상기 B7-3F-1의 공정과 동일한 방법에 의해 수행될 수 있고, 다음 반응식 3과 같은 공정에 의해 수행될 수 있다.

[0088] [반응식 3]



[0089]

[0090]

먼저, 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene (1.91 mmol)), 4-아미노바이페닐(4-aminobiphenyl (1.72 mmol)), 2-(4-아미노페닐스티릴)피리딘(2-(4-aminophenylstyryl)pyridine (2-APSP) (0.19 mmol)), 소듐-tert-부톡사이드(sodium-tert-butoxide (NaO-Bu) (5.74 mmol)), 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(tris(dibenzylideneacetone) dipalladium ($Pd_2(dba)_3$) (0.05 mmol))을 무수 톨루엔(50 ml)에 상온에서 녹여 혼합용액을 만든다. 이어서, 상기 혼합용액에 주사기를 이용하여 촉매인 트리스-tert-부틸포스핀(tris-tert-butylphosphine ($P(t-Bu)_3$) (0.29 mmol))을 첨가한 후, 100°C에서 72시간 동안 반응을 수행하여 노란색 용액을 얻는다. 이어서, 노란색 용액을 상온까지 냉각시켜 암모니아수 및 디클로로메탄으로 추출하고 수세 및 황산마그네슘으로 건조한다. 이어서 생성물을 회전증류기에서 농축하여 유기분류를 얻은 후, 이러한 유기분류를 메탄올로 침전시켜 92%의 수율로 공액 고분자인 B7-3F-1을 얻었다.

[0091]

공액 고분자의 특성

표 1

Polymer	R	x	y	Mw	DPI	Yield (%)
B7-3F-1	R_F	90	10	29,000	2.38	92
B7-3F-3	R_F	70	30	27,000	1.71	94
B7-3F-7	R_F	30	70	20,000	1.92	87
B7-3F-9	R_F	10	90	19,000	2.07	84
B7-3C-3	R_C	70	30	11,000	1.30	92
B7-3C-7	R_C	30	70	10,600	1.36	87
B7-3C-9	R_C	10	90	10,550	1.42	90

[0092]

[0093]

위 표 1은 제조된 공액 고분자들의 분자량을 나타낸 것이다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene)으로부터 얻어진 공액 고분자는 29,000 ~ 19,000 g/mol의 분자량을 갖는데, 이는 3,6-디브로모-9-(2-에틸헥실)-9H-카바졸(3,6-dibromo-9-(2-ethylhexyl)-9H-carbazole (BHC))로부터 제조된 공액 고분자보다 높은 분자량을 갖는다. 이러한 결과는, 플루오렌 및 카바졸 유도체들의 브롬의

위치에 따라 입체 효과가 달라지기 때문이다.

[0094] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 공액 고분자의 열중량분석한 결과를 도시한 것이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 공액 고분자인 B7-3F-1은 325℃에서 2%의 무게 감소율, 359℃에서 5%의 무게 감소율을 보임에 따라 열 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0095] 상기 공액 고분자는 측쇄에 이중결합을 포함하기 때문에 상호 반응시켜 가교결합됨으로써 경화시킬 수 있다. 특히, 공액 고분자는 $[2\pi+2\pi]$ 고리화 반응에 의해 경화될 수 있다. 이러한 고리화 반응은 광 조사에 의해 라디칼 반응에 의해 수행될 수 있다. 상기 광으로는 자외선을 이용할 수 있다.

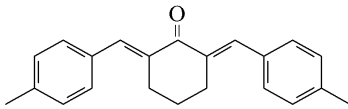
[0096] 한편, 상기 고리화 반응이 보다 용이하게 진행시키기 위해 하기 화학식 5 또는 화학식 7로 표시되는 화합물을 상기 공액 고분자에 첨가시켜 사용할 수 있다.

[0097] [화학식 5]

[0098] $N_3-R_5-N_3$

[0099] 이때, 상기 R_5 는 1 내지 30의 탄소수를 갖는데, 다음의 화학식 6으로 표시되는 구조일 수 있다.

[0100] [화학식 6]



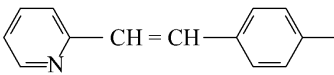
[0101]

[0102] [화학식 7]

[0103] $R_7-R_6-R_8$

[0104] 이때, 상기 R_7 및 R_8 은 이중결합을 포함하고 있고 동일한 구조이거나 다른 구조일 수 있고, 다음의 화학식 8로 표시되는 구조일 수 있다. 또한, R_6 는 1 내지 30의 탄소수를 가질 수 있다.

[0105] [화학식 8]



[0106]

[0107] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자외선 조사 후의 공액 고분자에 대한 적외선분광기를 이용하여 분석한 결과를 도시한 것이다. 도 3에 도시한 바와 같이 측쇄의 발색단인 이중결합 피크인 972 cm^{-1} 이 광 조사에 의해 사라지는 것을 알 수 있다.

[0108] 도 3 및 도 4는 본 발명의 일 실시예인 공액 고분자인 B7-3F-1의 자외선 흡수 및 광발광 스펙트럼을 도시한 것이다. 도 3 및 도 4에 도시된 바와 같이, 자외선 양이 증가함에 따라 용액 및 필름 상태의 공액 고분자의 자외선 흡수 및 광발광 강도가 감소함을 알 수 있다.

[0109] 이러한 스펙트럼 결과를 토대로 공액 고분자에 광을 조사했을 경우 $[2\pi+2\pi]$ 고리화 반응이 일어나는 것을 알 수 있다.

[0110] 다른 공액 고분자들의 자외선 및 광발광 스펙트럼 결과는 표 2에 나타내었다.

표 2

Sample	UV λ_{max} (nm)		PL λ_{max} (nm)	
	Solution	Film	Solution	Film
2-APSP	355		469	
B7-3F-1	408	428	431, 526	472
B7-3F-3	408	435	430, 528	484
B7-3F-7	410		532	
B7-3F-9	411		533	
B7-3C-3	322	324	453, 544	522
B7-3C-7			545	
B7-3C-9			546	

[0111]

[0112]

위 표 2에 나타내 바와 같이 공액 고분자는 스티릴 기를 측쇄에 가짐에 따라 자외선 및 광발광 피크가 적색으로 이동하는 것을 알 수 있다.

[0113]

전자발광소자의 제조

[0114]

실시예 5 : 정공 주입층에 공액 고분자를 적용

[0115]

도 2에 도시한 바와 같은 전자발광소자를 제조한다. 공액 고분자들을 세정된 ITO 위에 스핀 코팅하여 정공 주입층(20)의 역할을 하는 공액 고분자층(80)을 형성시켰다. 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.

[0116]

이러한 공정조건 및 성능 평가는 표 3에 나타내었다.

[0117]

비교예 : 정공 주입층에 PEDOT/PSS를 적용

[0118]

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 스핀 코팅하여 정공 주입층(20)을 형성하였다. 발광층(40), 전자 수송층(50), 음극(70) 등 다른 층들은 전술한 실시예 5와 동일한 방법에 의해 형성시켰다.

[0119]

이러한 공정조건 및 성능 평가는 표 3에 나타내었다.

표 3

Property		HIL/HTL material				
		PEDOT:PSS	B7-3F-3	B7-3F-7	B7-3C-3	B7-3C-7
		No. 0	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Spin coating speed (rpm)	1 st step (30s)	3000	3000	3000	3300	3000
	2 nd step (10s)	4000	4000	4000	4500	4500
Thickness (nm)		66.0	37.7			
Luminance (cd/m ²)		1581	1852	757	209	227
Drive voltage (V)		5.0	5.0	3.0	4.0	4.0
Power efficiency (cd/A)		0.17	0.18	0.10	0.016	0.034
Color coordinate	x	0.29	0.29	0.29	0.33	0.33
	y	0.52	0.52	0.51	0.51	0.52

[0120]

[0121]

본 발명의 공액 고분자를 이용하여 전기발광소자의 고분자층에 형성시킬 경우 상기 고분자층은 2 단계 스핀코팅을 통해 형성될 수 있는데, 이로 인해 보다 우수한 발광성능이 발현될 수 있다.

[0122]

위 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 공액 고분자인 B7-3F-3로 구성된 전기발광소자는 PEDOT:PSS로 구성된 전기발광소자보다 발광성능이 더 우수함을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 공액 고분자로 구성된 전기발광소자는 PEDOT:PSS로 구성된 전기발광소자보다 구동 전압이 더 낮은 것을 알 수 있다.

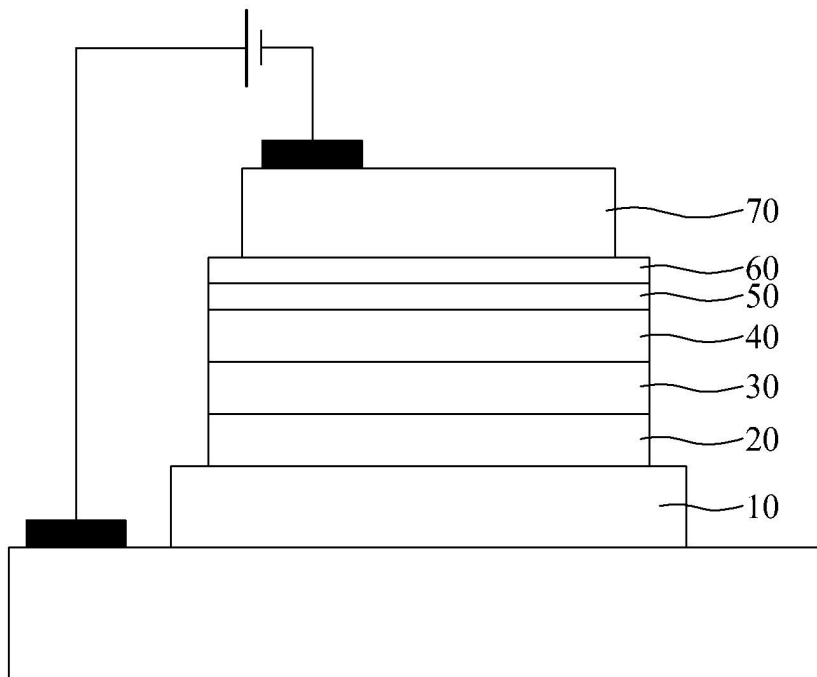
부호의 설명

[0123]

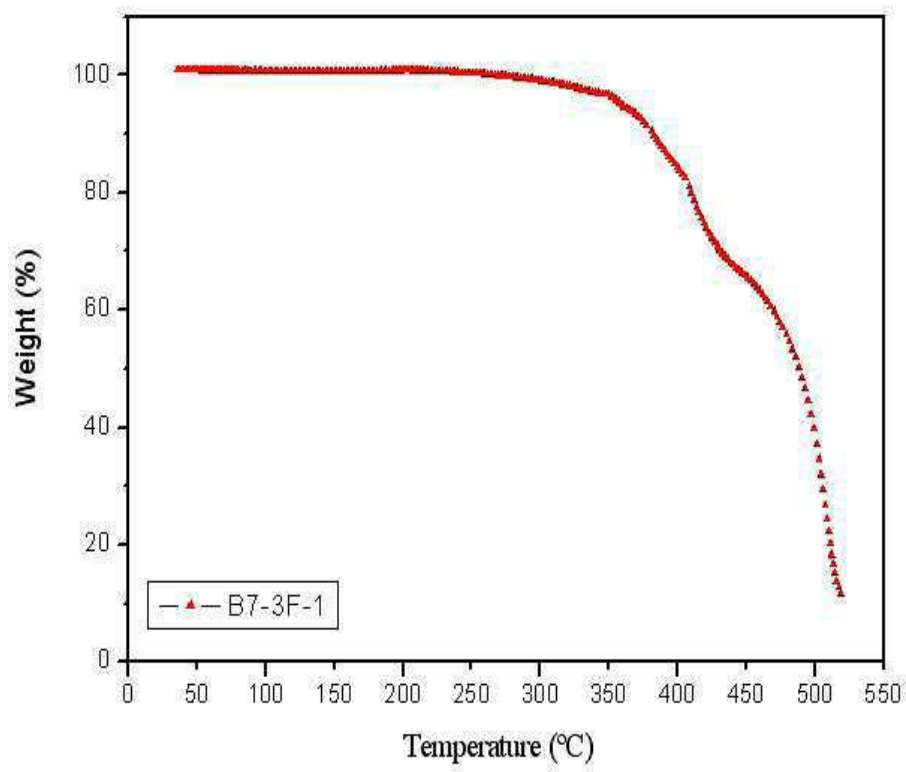
- 10 : 양극
- 20 : 정공 주입층
- 30 : 정공 수송층
- 40 : 발광층
- 50 : 전자 수송층
- 60 : 전자 주입층
- 70 : 음극
- 80 : 공액 고분자층

도면

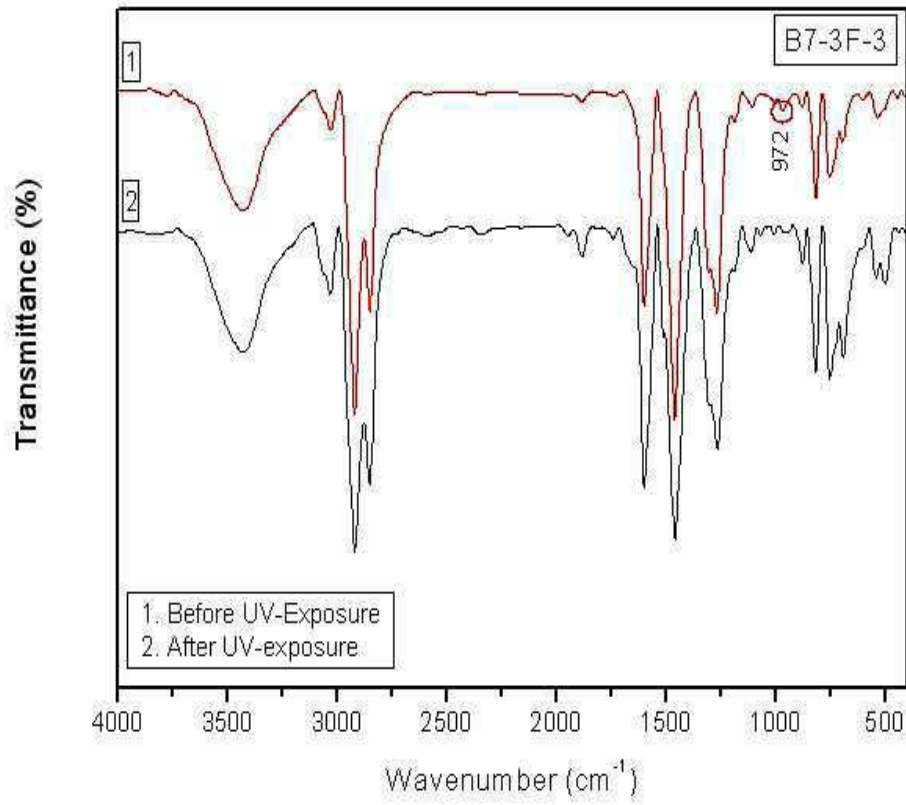
도면1



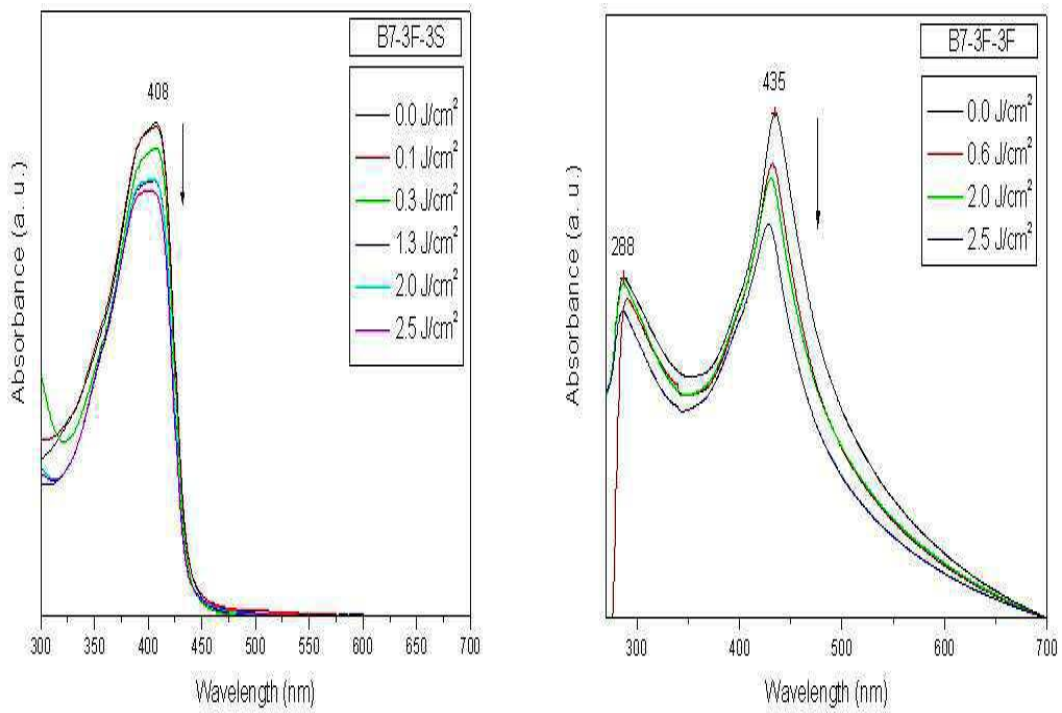
도면2



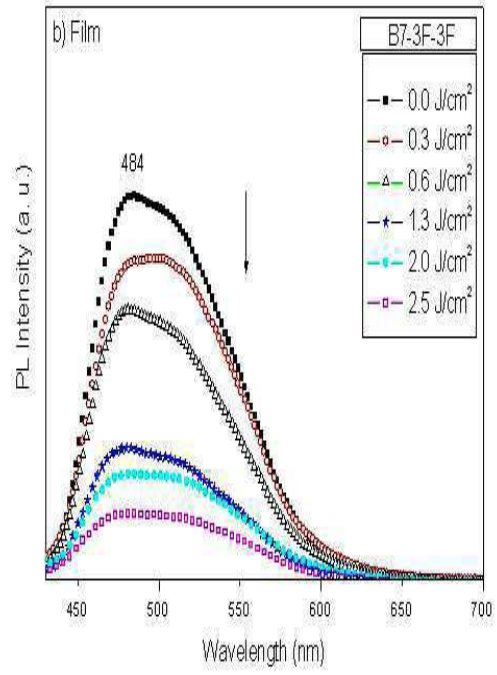
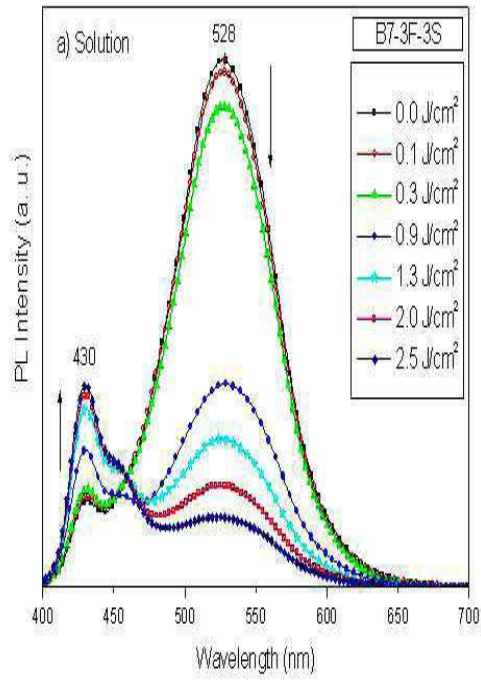
도면3



도면4



도면5



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	KR1020110090570A	公开(公告)日	2011-08-10
申请号	KR1020100010429	申请日	2010-02-04
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 H01L51/0021 H01L51/0035 H01L51/5218		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及可用于电致发光元件聚合物层的共轭聚合物，因为重复单元为三苯胺结构，在支链上具有苯乙烯基，辐射效率优异，驱动电压低，电致发光元素使用相同。本发明的共轭聚合物可以是下面的化学式1所示的共轭聚合物。[化学式1]在图像化学式1的存在下，Ar 1和Ar 2是6至30的碳数。可以参考：R苄或咔唑 (Carbazole) : z是1到100,000的固定数，它是热的陌生感。

