

유기반도체 재료

-OLED 재료중 고분자 발광재료에 관한 정성분석-

하승규 심사관 · 권오식 변리사

1. 고분자 발광재료의 현황 분석 및 기술발전도

본 보고서에서는 고분자 발광재료에 대한 현황분석 및 기술발전에 관한 내용을 수록하였다. 정량분석시 이용했던 유효데이터 중에서 내용이 중복되는 건수를 제외시키고, 해당 기술분야에서 기술 우위를 점하고 있는 출원인 및 기술적 중요도 및 우선권 특허와 인용 관계 등을 고려하여 핵심특허를 선별하였다.

정성분석은 OLED 재료중 고분자 발광재료를 대상으로 하였으며 정성분석에 사용하기 위해 선정된 핵심특허 분류 건수는 다음과 같다.

핵심특허의 분류대상 건수

중분류	소분류	핵심특허
OLED 재료	고분자 발광재료	24

1.1 고분자 발광재료

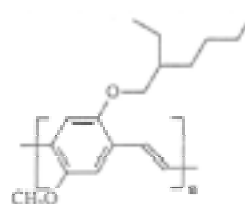
고분자 발광재료에 대한 원천특허는 CDT에서 1990년도에 PPV를 사용한 발광소자기술을 제시하였다. (US 5247190) 공역중합체로서 폴리(*p*-페닐렌) (**화학식 1**)을 사용하여 이루어진 치밀한 중합체의 얇은필름층 형태인 유기반도체층을 접착기판상에 얇은 중합체 필름으로서 전구 중합체의 얇은 층을 증착한 다음 공역 중합체를 형성하도록 고온으로 증착된 전구 중합체를 가열하는 단계로 기판상에 증착시키고, 제 1접촉 층의 얇은층이 유기반도체층의 제 1표면과 접촉되어 있고, 제 2접촉 층의 얇은 층이 유기반도체층의 제 2표면과 접촉되어 있으며, 여기서 중합체 필름은 충분히 낮은 농도의 비고유 전하캐리어를 보유하고 제 1접촉 층에 관련된 제 2접촉 층을 양(+)으로 제공하기 위하여 유기반도체층과의 접촉되어있는 제 1 및 제 2접촉 층 사이에 전계를 인가할 때 전하캐리어들은 유기반도체 층에 주입되고 방사는 유기반도체 층으로부터 방출되도록 구성됨을 특징으로 하는 전계발광 소자의 제조방법 기술이다.



[화학식 1]

화학식 1에서 페닐렌 고리가 알킬, 알콕시, 할로젠, 또는 니트

로로부터 각각 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되어있고, 이것으로 이루어진 필름의 두께는 10 nm~5 μ m 범위의 균일한 두께를 갖는다. 하지만 PPV 유도체는 insoluble한 성질 때문에 소자 제조의 한계가 있었으며, 또한 excimer에 의해 발광효율이 낮은 단점이 있었다. 용해성 문제점을 해결하여 1991년에 CDT는 alkoxy 기를 치환한 PPV 유도체를 제조하여 출원하였고, 1995년에 등록되었다. 이 유도체는 최초의 soluble PPV 유도체인 MEH-PPV (**화학식 2**)이며, alkoxy기에 의해 solubility가 증가하여 일반적인 유기용매에 용해 가능하여 소자로의 제작이 용이해졌다. 하지만, Glisch route로 중합할때 광량의 TBB가 생성되어 발광효율이 저하되는 특징을 보였다.

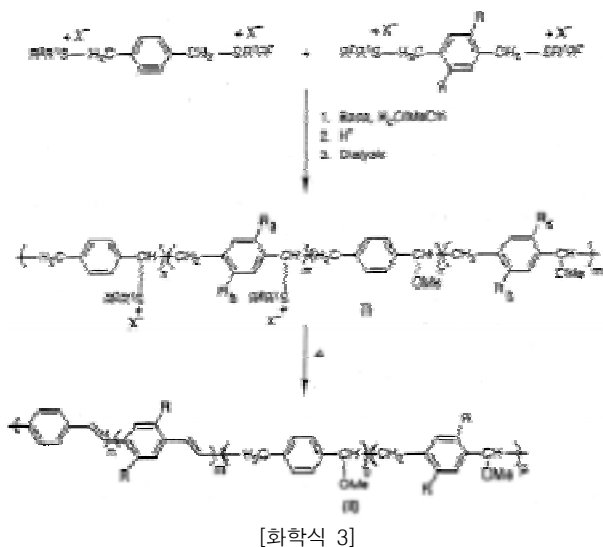


[화학식 2]

알파위치에 leaving group인 methoxy기를 포함하는 precursor polymer를 이용하여 PPV를 발광층으로 사용하여 CDT에서 1994년에 발표하였다. (US 5425125) methoxy기를 갖는 PPV를 사용함으로써 스핀코팅이나 침지코팅에 의한 용액처리로 넓은 면적의 소자제작이 가능하며, 얇은 막을 생성함으로써 열에 대한 내성, 재결정화 및 수축과 같은 구조에 대한 내성, 이온의 이동에 대한 내성이 얻어질 수 있다. PPV 형성방법은 실질적으로 산소가 없는 상태에서 poly(arylene-1,2 ethanediyl) 폴리머를 가열하는 것을 포함하고, 이때 에탄기는 변성기 치환기를 갖고 있으며, 가열조건은 변성기 치환기의 치환이 일어나 중합체를 형성하도록 하여 copolymer를 제조하는 과정을 (**화학식 3**)에 나타내었다.

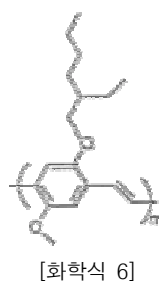
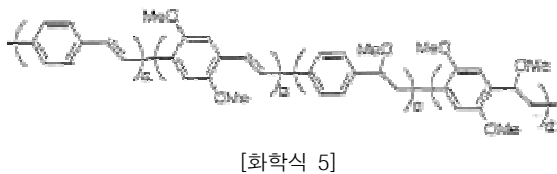
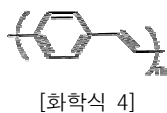
또 CDT는 band gap이 다른 monomer를 사용하여 energy transfer 효과를 의도한 PPV 유도체도 발표하였다. (US 5512654)

고분자 발광재료의 형광 양자수율을 높이고, 용해성이 우수한 공역계 고분자 형광체 및 이것을 이용한 도포법에 의한 OLED 소자 제조 방법을 SUMITOMO가 1994년도에 제공하였다. (US 5589320) 공역계 고분자 형광체를 발광층으로서



이용한 OLED소자의 발광 효율을 향상시키기 위해 공역계 고분자가 측쇄기를 갖고, 고분자의 얇은 막에 있어 흡수 스펙트럼의 피크 파장과 형광스펙트럼의 피크 파장의 차이가 특정 값 이상인 다양한 파장대의 PPV 유도체 blend를 제시하였다.

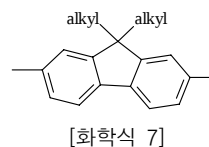
공역계 고분자를 이용한 OLED 소자는 용액-처리기술(solution-processing techniques)을 사용하여 대 영역을 통해 제조될 수 있기 때문에 대-영역 플랫-패널 디스플레이로서 전위를 제공한다. 이러한 전계 발광(EL) 소자의 기본 구조는 두 개의 전극, 즉, 두 전극 중 하나는 전자를 주입하고 나머지 하나는 holes을 주입한 두 전극 사이에 끼워진 고분자 필름으로 이루어지는데 CDT는 insoluble semiconductor conjugate polymer로서 PPV(화학식 4), PDMeOPV(화학식 5), MEHPPV(화학식 6)를 이용하여 multi-layer 소자를 제조하였다(US 574718247).



이러한 고분자에서의 여기자(exciton)에 대한 주요 비-방사 붕괴 채널(non-radiative decay channel)은 쿼칭(quenching) 측

으로 작용하는 전하 결점에 대한 여기자 확산에 의한 것임이 확인되었다. 금속 주입 전극은 많은 결점 상태를 제공할 수 있고, 효율은 방출(고분자)층 및 칼슘(전극)층 사이에 부가적인 층을 도입함으로써 실질적으로 상승하게 된다. 이에 대해, 폴리(메틸메타크릴레이트) (PMMA) 매트릭스 중의 2-(4-비페닐릴)-5-(4-3급-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(부틸 PBD)이 사용되었다. 이러한 층은 메탈 접촉에 대한 여기자 이동을 방지하고, 전자 주입을 향상시키도록 제공된다. 이와 관련된 참조자료로는 1991년 12월 보스턴의 MRS Fall Meeting, Symposium, *MRS Symposium Proceeding*, 247, 647(1992)에서 P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, A. R. Brown, D. D. C. Bradley 및 R. H. Friend에 의해 발표된 “공액화된 폴리머를 기초한 발광 다이오드: 칼라 및 효율 제어”가 있다.

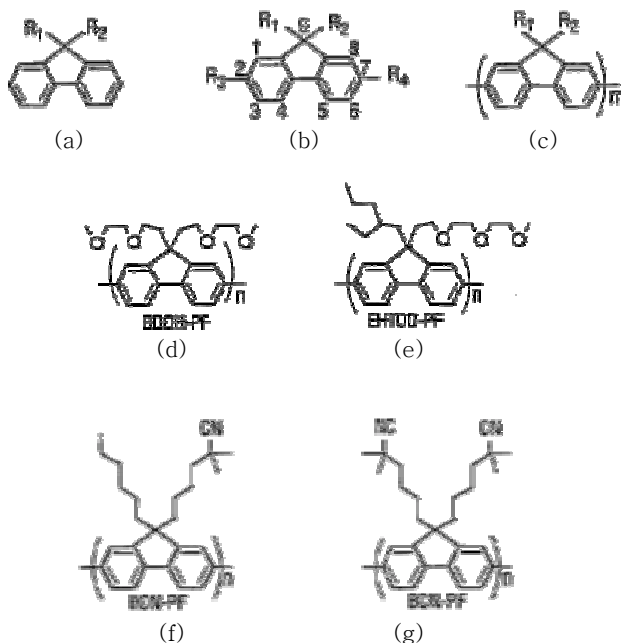
1995년 Dow는 alkyl group으로 치환된 fluorene(화학식 7)의 oligomer 또는 polymer에 대하여 발표하였다. (US 5708130) 9-arylidénylfluorene, 9-alkylidénylfluorene, 9,9-dialkylfluorene으로 된 copolymer와 9-arylidénylfluorene, 9-alkylidénylfluorene 9-alkylfluorene으로 된 copolymer와 BCB, cyanatophenyl, hydroxyphenyl 등으로 end capping된 oligomer 등에 관한 내용이며, 치환된 fluorene oligomer와 polymer는 poly(*p*-phenylene) (PPP)에 비해 고효율의 청색발광 고분자 재료이지만, 정공 및 전자, 그중에서도 특히 정공의 전달 성질이 부족하며, planar structure에 의한 excimer의 생성으로 효율 및 색순도가 감소하는 단점이 있다.



고분자 발광재료로서 공역계나 비공역계를 분자내에 함유하는 고분자 형광체나 비닐렌기에 시아노기를 도입한 poly(*p*-phenylene vinylene) 유도체가 있고, 공역계와 비공역계를 분자내에 갖는 고분자형광체로서 2,5-dimethoxy-*p*-phenylene ethylene 구조와 *p*-phenylene vinylene의 랜덤 공중합체나 phenylene vinylene 구조와 지방족 탄화수소를 에테르 결합으로 연결한 고분자가 있다. 그렇지만 대부분의 유기고분자 형광체는 탄소-탄소 이중결합을 생성하는 반응을 이용하고, monomer를 중축합하여 PPV 유도체를 제조하여 사용하고 있다. 이러한 고분자 중합체를 살펴보면 중축합으로 얻어지는 고분자의 중합 끝에는 중합 활성기가 잔존하는 경우가 있고, 이 잔존하는 활성기에 의해 발광특성이 변하는 우려가 있다. SUMITOMO는 1996년에 이러한 고분자형광체에 관해서 중합체의 끝을 안정적인 구조변환을 통해 용매에 쉽게 용해되며, 형광의 양자 수율 및 안정성이 우수한 고분자형광체의 제조법을 제시하였다(US 5821002).

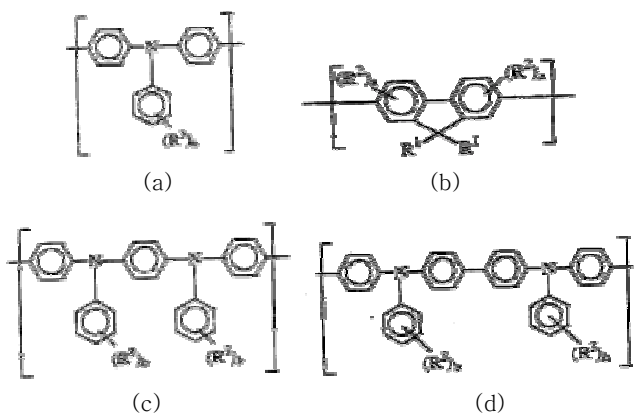
DUPONT는 고분자 발광체로서 polyfluorene을 사용하여 특허를 출원(US 5900327)하였으며, 필름 성질 및 계면 접착력을 높이기 위한 cyanoalkyl기, oligoether기 등이 fluorene의 9-위치에 치환된 polyfluorene을 제시 하였다. fluorene은(화학식 8) (a)로 표시되며, polyfluorene (b)는 fluorene (a) 단위를 중합하는

것에 의해 제조된다. Sumitomo는 fluorene이 적어도 3개 이상이 반복되는 구조인 (c)의 구조를 갖는 polyfluorene을 사용하였다. (d)~(g)는 Sumitomo에서 사용한 특정의 polyfluorene이다.



[화학식 8]

1995년에 alkyl group으로 치환된 oligomer 또는 polymer 기술을 응용하여 carboxylic acid기, ethylester기, alkoxy 및 alkyl기가 치환된 다양한 arylamine계와 fluorene과의 alternating copolymer를 제공하여 arylamine unit의 도입으로 정공주입 및 전달 성질의 효율이 향상된 fluorene을 제시하였다. (US 6309763) 단, 9-위치의 alkyl group은 excimer의 생성을 억제하지 못하여 excimer에 의한 효율 및 색순도가 감소하는 단점을 안고 있다.



[화학식 9]

중합체는 임의의 적합한 방법으로 제조될 수 있지만, 바람직하게는 하기 기술된 방법중 하나에 의해 제조된다. 통상적으로 “스즈키 반응(Suzuki reaction)”으로서 일컬어지는 방향족 보로네이트와 브로마이드의 축합 반응은 문헌[참조 : N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 457 (1995)]에 기술되어 있다. 이 반응

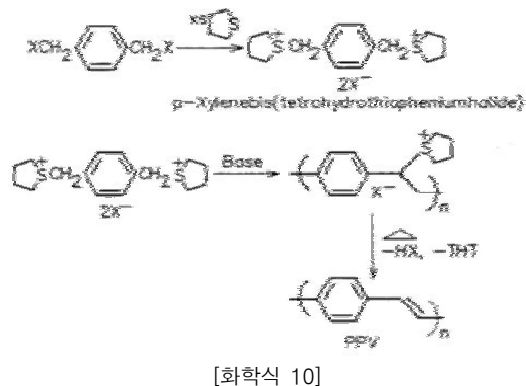
은 고분자량 중합체 및 공중합체를 제조하는데 적용할 수 있다. 중합체를 제조하기 위해, (화학식 9) (a)~(d)에서 선택된 내부 그룹 또는 이의 혼합물을 포함하는 디브로마이드를 (화학식 9) (a)~(d) 중에서 선택된 내부 그룹 또는 이의 혼합물을 포함하는 등몰량의 디보론산 또는 디보로네이트와 Pd 및 트리페닐포스핀의 촉매 작용하에 반응시킨다. 반응은 전형적으로 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소 용매중에서 70 내지 120 °C로 수행한다. 다른 용매, 예를 들어 디메틸포름아미드 및 테트라하이드로퓨란을 단독 또는 방향족 탄화수소와의 혼합물로서 사용할 수 있다. 수성 염기, 바람직하게는 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨을 HBr 스캐빈저로서 사용한다. 반응제의 반응성에 따라, 중합 반응은 2 내지 100 시간이 소요될 수 있다. 반응 조건의 기타 변수는 문헌[참조: T. I. Wallow and B. M. Novak, *J. Org. Chem.*, **59**, 5034 (1994); M. Remmers, M. Schulze, and G. Wegner, *Macromol. Rapid. Comm.*, **17**, 239 (1996); U. S. Patent 5,777,070]에 기술되어 있다. (화학식 9) (a)~(d) 중에서 선택된 한가지 유형의 내부 그룹을 포함하는 디브로마이드를 (화학식 9) (a)~(d) 중에서 선택된 상이한 내부 그룹을 포함하는 보론-함유 단량체와 반응시키는 경우에는 또다른 공중합체가 생성된다. 필요한 경우, 일작용성 아릴 할라이드 또는 아릴 보로네이트를 이러한 반응의쇄-종결자로서 사용할 수 있으며, 이로써 말단 아릴 그룹이 형성될 수 있다. 고분자량 중합체를 제조하기 위해, 디보론산/디보로네이트의 총 몰량이 실질적으로 디브로마이드의 총량과 동일한 경우, 하나 이상의 디보론산/디보로네이트 및 하나 이상의 디브로마이드를 스즈키(Suzuki) 중합 반응에 사용할 수 있다.

스즈키 반응에서 단량체 공급물의 순서 및 조성을 조절함으로써 생성된 공중합체내에서 단량체 단위의 순서를 조절할 수 있다. 예를 들면, 교호 플루오렌-공단량체 올리고머의 짧은 블록에 연결된 플루오렌 단독중합체의 긴 블록을 주로 포함하는 고분자량 공중합체는 먼저 적절한 비율로 반응 시약에 도입하여 교호 플루오렌-공단량체 올리고머를 제조한 다음 나머지 플루오렌 단량체에 의해 보론산과 브로모 그룹을 전체적으로 균형이 되게 함으로써 제조할 수 있다.

교호 중합 방법은 디할로-작용성 시약만을 포함하며, 니켈 커플링 반응을 사용하여 수행할 수 있다. 이러한 커플링 반응은 문헌[참조 : Colon *et al.*, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **28**, 367 (1990), Colon *et al.*, *J. Org. Chem.*, **51**, 2627 (1986)]에 기술되어 있다. 반응은 전형적으로 촉매량의 니켈 염, 실제량의 트리페닐포스핀 및 과량의 아연 분진을 사용하여 극성의 비양성자성 용매(예: 디메틸아세트아미드)중에서 수행된다. 이러한 방법은 문헌[참조: Ioyda *et al.*, *B. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 80(1990)]에 기술되어 있으며, 여기서는 유기-가용성 요오다이드가 촉진제로서 사용된다. 또 다른 니켈-커플링 반응은 문헌[참조: Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 1153(1992)]에 기술되어 있으며, 여기서는 디할로방향족 화합물의 혼합물을 불활성 용매중에서 과량의 니켈(1,5-사이클로옥타디엔) 복합체로 처리한다. 2개 이상의 방향족 디할라이드의 반응 혼합물에 적용하는 경우 모든 니켈-커플링 반응은 실질적으로 랜덤 공중합체를 생산한다. 이러한 중합 반응은 말단 할로겐 그룹을 수소 그룹으로 대체시킬 수 있는 중합 반응 혼합물에 소량의 물을 첨가하여 종결할 수 있다. 한편, 일작용성 아릴 할라이드

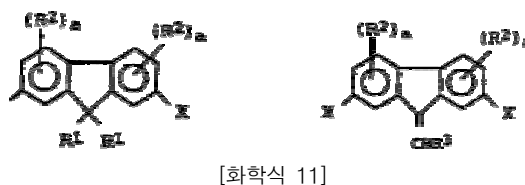
를 이러한 반응에서 세-중결제로서 사용할 수 있으며, 이로써 말단 아릴 그룹이 형성될 수 있다.

1999년 CDT는 제조의 용이성, 다중구조의 적합성, 변환되는 중합체 막과의 상호작용성, 고유의 발광특성을 갖는 anylene vinyl-ene 공중합체를 제공하였다. (US 6423428) PPV 제조 방법을 (화학식 10)에 나타내었다.

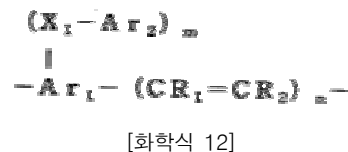


9 탄소위치가 알킬 그룹으로 치환된 플루오렌의 중합체는 적합한 플루오렌 단량체를 매우 과량의 산화 금속 염[예: 염화철(II)]으로 수일 동안 처리하는 코베식(Kovacic) 방법으로 제조된다. 문헌[참조: Brown *et al.*, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **24**, 255 (1989)]에는 코베식 방법의 반응 조건하에서 상당한 화학적 결합이 존재하며, 특히 상당수의 다핵 구조가 발생한다고 기재되어 있다. 또한, 산화 중합은 부분 특이적이지 않고 3,5' 또는 3,6' 위치와 같은 다른 위치를 통한 플루오렌의 커플링(coupling)이 빈번하게 발생한다. 또한, 제공된 플루오렌 분자에 둘 이상의 다른 플루오렌 분자가 결합하여 측쇄가 발생할 수 있으며, 이로써 제조 공정 동안에 가교결합할 수 있는 삼관능성 물질이 생성된다. 이러한 부산물의 존재는 중합도가 낮은 저분자량 올리고머 및 중합체를 생성시킬 수 있다. 또한, 이러한 물질은 높은 다분산도 및 낮은 유리 전이 온도를 나타낸다. 이러한 문제는 불량한 필름 형성 특성 및 제조된 필름의 불량한 특성을 초래하여 당해 필름은 허용되지 않는 기계적 특성 및 낮은 내열성을 나타낼 수 있다. 또한, 산화 커플링 공정은 매우 느리다. 이런 문제점 개선을 위해 Dow는 1999년 치환된 신규한 2,7-디할로플루오렌 및 이러한 9-치환된 2,7-디할로플루오렌의 제조방법을 발표하였다. (US 6255447) Dow는 US 5708130 특허를 기본으로 하여 JP 1999-510535, KR 431015, 6255447 등 많은 family 특허를 통해 기술의 폭을 넓혀 갔으며, 다국에 출원함으로써 원천기술로 발전시키려는 움직임 또한 보였다. 제조방법은 하나 이상의 2,7-디할로-9-치환된 플루오렌을 할로방향족 화합물 또는 할로방향족 화합물들과 접촉 시킴을 포함하며, 여기서 방향족 그룹은 극성 용매 속에서 촉매량의 2가 니켈 염, 적어도 화학량론적 양의 아연분말 및 트리알리드로카빌포스핀의 존재하에, 2,7-아릴-9-치환된 플루오렌 또는 9-치환된 플루오렌 올리고머 또는 중합체가 제조되는 조건하에서, 가교결합 또는 연쇄 연장 가능한 반응성 그룹 또는 트리알킬실록시 잔기에 의해 추가로 치환된다. 말단 2, 7위치가 수소 또는 할로겐으로 중결된 9치환 된 플루오렌 올리고머 및 중합체는

할로방향족 화합물의 부재하에 위에서 기재한 방법으로 제조한다. 2,7-아릴-9-치환된 플루오렌 또는 9-치환된 플루오렌 올리고머 또는 중합체는 형광성, 높은 유리 전이 온도 또는 액정 특성을 나타내고, 내열성 및 내용매성이 높은 필름의 제조를 용이하게 한다. 9-치환된 플루오렌 올리고머 및 중합체는 낮은 다분산도를 나타낸다. 경우에 따라, 고분자량의 2,7-아릴-9-치환된 플루오렌 및 9-치환된 플루오렌 올리고머 및 중합체를 기재로 한 중합체를 제조할 수 있다. 2,7-아릴-9-치환된 플루오렌 또는 9-치환된 플루오렌 올리고머 또는 중합체는 중합체성 발광 다이오드에서, 바람직하게는 방출 층으로서 사용될 수 있는 필름 또는 도막을 제조하는데 사용될 수 있다. 또한, 이러한 필름 또는 도막은 전자 장치의 보호 층으로서 또는 광범위한 용도의 형광 도막으로서 사용할 수 있는 장점이 있으며, 2,7-디할로-9-치환된 플루오렌, 2,7-디할로-9-하이드로카빌리데닐플루오렌은, (화학식 11)에 나타내었다.



중합체 LED에 사용되는 광 방출 물질로서, 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 외에, 폴리플루오렌[참조: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1941 (1991)], 폴리 p-페닐렌 유도체[참조: *Adv. Mater.*, **4**, 36(1992)] 등이 보고되어 있고, 선형 또는 측쇄 알킬 그룹 이외에, 측쇄로서 알콕시 그룹 또는 아릴 그룹을 갖는 광 방출 물질로서, 측쇄로서 사이클로알킬 그룹을 갖는 폴리티오펜 유도체[참조: *Nature*, **372**, 444 (1994)] 및 폴레스테릭 화합물의 알콕시 그룹을 갖는 폴리(p-페닐렌비닐렌)(국제공개공보 제94/20589호) 및 측쇄로서 페닐에테닐 그룹을 갖는 PPV가 문헌[참조: *Macromolecules*, **19**, 5239 (1994)]에 보고되어 있지만, 이러한 중합체는 용매에 항상 가용성이 아니기 때문에, PPV 유도체 박막은 중합체의 박막을 형성시킨 다음 열처리하여 수득하지만, 이러한 중합체의 광 방출 특성은 공지되어 있지 않다. 광방출 효율 개선을 위해 Sumitomo는 2000년도에 특정 치환체를 갖는 반복 단위를 함유하는 중합체성 형광 물질을 사용함으로써 저전압에서 고효율로 구동시킬 수 있는 OLED 소자를 발명하였다. (US 6521359) 형광물질은 고체 상태에서 형광을 방출하며, 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량이 103 내지 108이고, 한개 이상의 (화학식 12)의 반복 단위를 포함하며, 기재한 반복 단위의 총량이, 모든 반복 단위의 총량을 기준으로 하여, 20몰% 이상인 중합체성 물질이다.



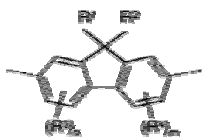
또 Sumitomo는 탁월한 발광효과를 갖고, 가용성과 필름-

형성 능력을 유지하는 고분자 형광체, 및 형광체를 생산하는 방법에 대한 기술을 제시하였다(US 6696180). 기술에 대한 상세 내용으로는 주쇄 부분에 특이적 비율로 특정 반복 단위를 포함하며 분지된 중합체 쇄를 갖는 중합체 형광체가 또한 탁월한 필름-형성 능력을 만족시키는 동시에 용매 속에서 가용성을 소실하지 않으며 발광 효과를 높이 나타내는 것이다. Sumitomo에서 제시한 고분자형광체는 고체 상태에서 형광을 방출하고 폴리스티렌으로 환산한 수평균분자량이 103 내지 108 이며 주쇄 부분에(화학식 13)으로 표시되는 반복 단위를 1개 이상 포함한다.



[화학식 13]

폴리플루오렌은 액정형 거동 또는 관련 거동을 나타내어 얇은 필름으로 도메인을 형성할 수 있는데, 이는 균일하게 발광하는 영역을 만드는데 부적합하다. 이러한 중합체들은 또한 응집체를 형성하여, 바람직하지 않은 방식으로 전기발광을 장파장 영역으로 이동시킴으로써 유기발광소자의 수명을 감소시키는 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해 Covion은 2001년 특수한 플루오렌 구조 단위를 함유하는 공액 중합체 기술을 발표하였다(US 6653438). Covion은 fluorene unit의 9,9-위치에 aryl, hetroaryl 등 넓은 범위의 aryl에 대한 권리를 주장하고 있으며, 또한 이들 단량체 제조방법과 이를 이용한 고분자들을 제시하고 있다. 중합체는 (화학식 14)의 구조단위로 이루어진 공중합체이며, 제조방법으로는 스즈키(Suzuki) 축합 반응 및 스틸(Stille) 축합 반응을 사용한다.



[화학식 14]

2002년도에 Covion은 공중합체로서 polyfluorene이 아닌 alkoxyphenyl 및 dialkoxy-phenyl기가 치환된 PPV 유도체를 제조하였다(US 6638646). 주사슬에 비대칭 그룹을 도입하여 발광효율 저하의 원인이 되는 TBB의 생성을 최소화 시켰고, 결사슬에는 bulky한 alkoxy phenyl기 등에 의해 높은 용해도를 획득하였다. 또 excimer를 억제 하여 높은 발광효율을 얻었으며, 최초의 상용화 고분자인 “super yellow”를 포함하였다. 단 청색 발광 시 색순도 감소와 낮은 효율이란 단점을 안고 있다.

그동안 PPV에 대한 원천 특허 및 PPV의 유도체에 대한 세부 기술을 제시해온 CDT는 2002년 정공 수송 대역, 전자 수송 대역 및 방출 대역을 포함하고, (화학식 15)로 치환된 반복단위를 포함하는 치환된 fluorene 중합체를 제공했다(PCT/GB02/02167).

표 1. 주요출원인별 고분자 발광재료 특허분석

회사명	특성
CDT	· 원천특허소유 (US 5,247,190) · Solubility 혹은 cross-linking 등의 방법으로 Multilayer device 제조 · Interlayer에 대한 기술보유 · Energy transfer를 이용한 copolymer 혹은 blend로 소자제작 · OLED 재료에서 device까지 다양한 특허보유
Covion	· PPV 유도체에 대한 특허보유(super yellow etc.) · Host material로 사용되는 poly(spirobifluorene) 특허 · Host material로 사용되는 poly(9,9-diaryfluorene) 특허 · spirobifluorene, 9,9-diaryfluorene HTM, ETM 및 dopant unit의 조합에 의한 RGB 구현
Dow	· 9-benzylidenylfluorene, 9-alkylfluorene으로 된 copolymer에 관한 특허 · Poly(arylamines)에 대한 특허 · Fluorene과 arylamine과의 copolymer system으로 재료개발 · Fluorene, arylamine, arylene vinylene(dopant) 등을 사용한 재료 개발
Sumitomo	· Poly(arylene vinylene) 유도체에 관한 재료 특허 · Arylenevinylene unit와 fluorene unit을 이용한 copolymer에 관한 특허 · HTM에 관한 특허

표 2. PPV 유도체의 개발 동향

구조	출원인	특허번호	등록년도
	특성		
	CDT	US 5,247,190	1993
	· PPV 원천특허 · insoluble 하여 소자 제조가 어려움 · excimer에 의해 발광 효율이 낮음		
	CDT	US 5,401,827	1995
	· alkoxy기에 의해 solubility가 증가하여 일반적인 유기용매에 용해 가능하여 소자로의 제작이 용이함(최초의 soluble PPV 유도체 (MEH-PPV)) · Glisch route로 중합할 때 과량의 TBB가 생성되어 발광효율이 저하		
	Covion	US 6,638,646	2003
	· 주사슬에 unsymmetric 그룹을 도입, 발광효율 저하의 원인이 되는 TBB의 생성 최소화 · 결사슬에는 bulky한 alkoxy phenyl기 등에 의해 높은 용해도 획득 · excimer 억제, 높은 발광효율 · 최초의 상용화 고분자인 “super yellow”에 포함 · 청색발광에 낮은 효율		

표 3. Poly(fluorene) 유도체의 개발 동향

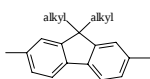
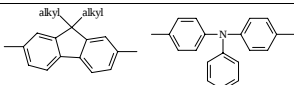
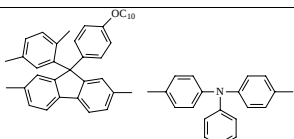
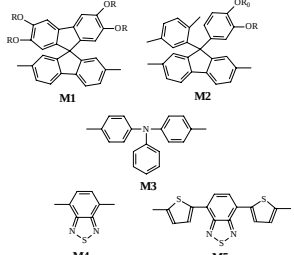
구조	출원인	특허번호	년도
	특성		
	Dow	US 5,708,130	1995
	- poly(<i>p</i>-phenylene) (PPP)에 비해 고효율의 청색발광 고분자재료임 - 정공 및 전자의 전달 성질부족 - planar structure에 의한 excimer의 생성으로 효율 및 색순도 감소		
	Dow	US 6,309,763	1998
	- arylamine unit의 도입으로 정공 주입 및 전달 성질이 개선(효율향상). - excimer에 의한 효율 및 색순도가 감소(9-위치의 alkyl기는 excimer의 생성을 억제하지 못함).		
	CDT	WO02092723	2001
	- fluorene의 9-위치에 aryl기를 도입하여 excimer의 생성을 억제시켜 효율 및 색순도가 증가함 - arylamine unit의 도입으로 정공 주입 및 전달 성질이 개선됨 9-위치의 bulky 하고 rigid한 아릴기에 의해 T_g 증가(수명개선 효과).		
	Covion	WO03020790	2001
	- M1+M2 : fluorene의 9-위치에 수직으로 또 다른 fluorene이 위치한 spirobifluorene unit(M1)와 fluorene의 9-위치 bulky한 aryl기를 갖는 M2로 이루어진 excimer가 극도로 억제된 고효율의 host용 고분자를 개발함 - M1+M2+M3 : M1+M2로 이루어진 back bone 고분자에 전공 전달성질이 우수한 arylamine의 도입으로 고효율 고순도의 청색발광 고분자를 개발함 - M1+M2+M3+M4 : 고분자의 주사슬에 donor(M3)-acceptor(M4) 구조를 동시에 갖는 고효율의 녹색발광 고분자를 개발함 - M1+M2+M3+M4+M5 : 고효율의 녹색 발광 단위에 M5를 dopant로 사용하여 고효율의 적색발광 고분자를 개발함		

표 4. Host용 고분자 전기발광 재료 특허 현황

회사명	특허번호	출원년도	주요 내용
CDT	WO03095586	03	9,9-diarylfuorene과 arylamine과의 copolymer에 대한 특허
CDT	WO02092723	02	9,9-diarylfuorene에 대한 특허
CDT	WO9912989	99	dithienothiophene derivatives에 관한 특허
Covion	US 6,605,693	03	Triptycene homopolymer와 spirobifluorene, heteroarylene, vinylene 및 ethynylene unit과의 조합으로된 copolymers에 관한 특허
Covion	US 6,653,438	03	9,9-diarylfuorene unit를 갖는 고분자 및 단량체 제조방법 등에 대한 재료 특허
Dow	US6,593,450	03	9-benzylidenylfluorene, 9-alkylfluorene으로 된 copolymer에 관한 특허
Dow	US 6,255,447	01	9-benzylidenylfluorene, 9-alkylfluorene으로 된 copolymer에 관한 특허
Dow	US 5,962,631	99	9-benzylidenylfluorene, 9-alkylfluorene으로 된 copolymer에 관한 특허
Dow	WO 9954385	99	fluorene과 arylamine을 Suzuki coupling반응으로 중합한 재료 특허
Dow	US 5,708,130	98	9-benzylidenylfluorene, 9-alkylfluorene 등으로 된 copolymer에 관한 특허
Sumitomo	US 6,444,334	02	arylenevinylene unit와 fluorene unit를 이용한 copolymer에 관한 특허
Sumitomo	US 6,444,334	02	arylenevinylene unit와 fluorene unit를 이용한 copolymer에 관한 특허
Dupont	US 5,900,327	99	Cyanoalkyl기, ether기 등이 9-위치에 치환된 polyfluorenes



[화학식 15]

fluorene의 9-위치에 aryl기를 도입하여 excimer의 생성을 억제시켜 효율 및 색순도가 증가하였고, arylamine unit의 도입으로 정공주입 및 전달성질이 개선되었다. 9-위치의 bulky하고 rigid한 aryl기에 의해 T_g가 증가하여 수명을 늘린 효과를 나타내었다.

고분자 발광재료 기술에 대하여 주요출원인별로 살펴보면 개발의 선도그룹으로는 영국의 CDT, 독일의 Covion, 미국의 Dow, 일본의 Sumitomo가 있으며, CDT는 고분자 발광재료에 대한 원천특허(US 5,247,190)를 확보하고 있으며, Covion은 최소 상용화 고분자인 super yellow라는 PPV계 고분자와 host 고분자

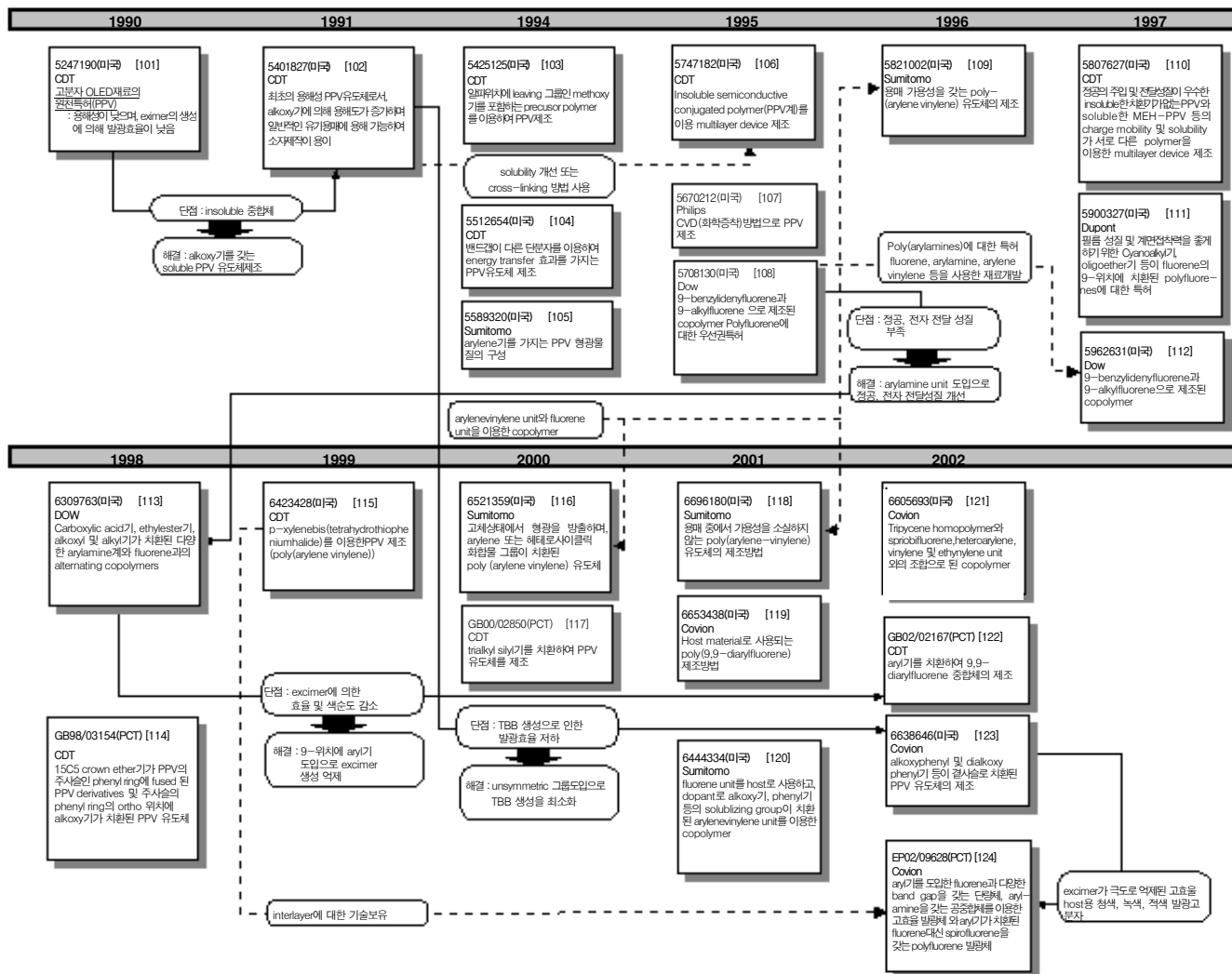
인 polyspirobifluorene에 대한 특허를 가지고 있으며, Dow는 fluorene과 arylamine 등의 조합에 의한 RGB를 개발하고 있고, Sumitomo는 poly(arylene vinylene) derivatives에 대한 특허를 확보하고 있다.

표 1에서는 고분자 발광재료에 대한 주요출원인들의 특허를 정리하였다.

고분자재료별로 PPV 및 PPV 유도체와 PF 및 PF 유도체에 대하여 중요특허들을 주요출원인별로 개발 동향을 아래 표에 나타내었다.

특허들을 살펴보면 PPV 유도체는 CDT에서 1989년에 원천특허를 출원하였고 1993년에 등록되었다. 하지만, 이 PPV 유도체는 insoluble한 성질 때문에 소자 제조에 한계가 가지고 있었으며, 또한 excimer에 의해 발광효율이 낮은 단점이 있었다(US 5,247,190).

표 5. 고분자 발광재료 기술발전도



CDT는 이와 같은 단점을 보완하고자 1990년에 alkoxy기를 치환한 PPV 유도체를 제조하여 특허를 출원하였고, 1995년에 등록되었다. 이 유도체는 최초의 soluble PPV 유도체인 MEH-PPV이며, alkoxy기에 의해 solubility가 증가하여 일반적인 유기용매에 용해 가능하여 소자로서의 제작이 용이해졌다. 하지만, Glich route로 중합할 때 과량의 TBB가 생성되어 발광효율이 저하되는 특징을 보였다(US 5,401,827).

작년 2003년에는 Covion에서 위에서 설명한 PPV 유도체가 가진 단점을 보완하는 새로운 유도체를 제조하는 방법에 관한 특허가 등록되었다. 주사슬에 unsymmetric 그룹을 도입하여 발광 효율 저하의 원인이 되는 TBB의 생성을 최소화 하였으며, 결사슬에는 bulky한 alkoxy phenyl기 등에 의해 높은 용해도를 가지게 되었고, excimer가 억제되어 높은 발광효율을 보였다. 이 유도체는 최초의 상용화 고분자인 “super yellow”에 포함되었다. 하지만 이 유도체는 청색발광에는 낮은 효율을 나타내는 한계를 가지고 있다(US 6,638,646).

표 2에는 PPV 유도체의 개발 동향에 대해 각 유도체의 화학식과 특징에 대해 설명하였다.

※ 보다 상세한 정보를 얻고자 하시는 분은 특허청 홈페이지나 발명진흥회 홈페이지 PM보고서 조회(<http://www.patentmap.or.kr/ptsearch/pmc.asp>)를 참조하시기 바랍니다.

참고문헌

※ 위 글은 2004년도 특허청 신기술동향조사보고서 OLED 재료중 고분자발광재료만 간추린 내용 입니다.

제목 : 유기반도체 재료
저자 :

특허청 유기화학과
한국전자통신연구원
경상대학교
한국과학기술연구원
한국화학연구원
(주)그라셀
(주)두산전자
DPI Solutions

하승규 심사관
도이미 박사
권순기 교수
조현남 박사
표승문 박사
김성민 연구소장
김경수 박사
김철환 연구소장