(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월26일
(11) 등록번호 10-1882538
(24) 등록일자 2018년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 309/04 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7018499
(22) 출원일자(국제) 2011년12월16일
심사청구일자 2016년11월23일
(85) 번역문제출일자 2013년07월15일
(65) 공개번호 10-2014-0019778
(43) 공개일자 2014년02월17일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2011/052503
(87) 국제공개번호 WO 2012/080750
국제공개일자 2012년06월21일
(30) 우선권주장
1021382.5 2010년12월16일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020020028227 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캠브리지 엔터프라이즈 리미티드
영국 씨비2 1티엔 캠브리지 트리니티 레인 더 올드 스쿨스
(72) 발명자
팡 준펑
중국 제지앙 315201 닝보 씨티 젠하이 디스트릭트 주앙시 로드 519
가오 펑
영국 캠브리지셔 씨비3 9이유 캠브리지 실버 스트리트 다윈 컬리지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 김민수

(54) 발명의 명칭 **유기 반도체**

(57) 요 약

하나 이상의 양성이온(zwitterion)을 포함하는 제 1 반도체성 중합체를 함유하는 전하 수송 층을 포함하는 광전자 소자.

[대표도]

도 2

(72) 발명자

발리케비츠 보도

독일 50321 브륄 슐타이스스트라쎄 48

파체 귀세피나

이탈리아 아이-00030 로마 로이아테 비아 델라 카스타뇰라 3

프렌드 리차드 에이치

영국 캠브리지셔 씨비21 5이알 캠브리지 풀보른 스테이션 로드 9

후크 빌헬무스 티 에스

네덜란드 엔엘-6573 디지 비크 위베르헨 리크스트라트베흐 186

명 세 서

청구범위

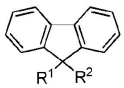
청구항 1

하나 이상의 양성이온(zwitterion)을 포함하는 제 1 반도체성 중합체를 함유하는 전하 수송 층을 포함하는 광전자 소자로서,

상기 제 1 반도체성 중합체는 하나 이상의 양성이온성 치환체를 갖는 하기 구조를 포함하는 제 1 플루오렌 반복 단위 및 제 2 플루오렌 반복 단위로 구성되는 것으로서, 제 1 플루오렌 반복 단위 및 제 2 플루오렌 반복 단위가 교대로 존재하는 공중합체이고,

상기 양성이온성 치환체가 하나 이상의 4급 아민 기 및 하나 이상의 술폰산염 기를 포함하고, 1개 이상의 탄소 원자의 중심에 의해 분리된 양이온성 중심 및 음이온성 중심을 포함하는,

광전자 소자:



(이때, R^1은 상기 양성이온성 치환체를 포함하고,

R^2는 상기 양성이온성 치환체, H, C_1 내지 C_{10}의 선형 또는 분지형 알킬, C_1 내지 C_{10}의 알케닐 또는 C_1 내지 C_{10}의 알키닐 쇄를 포함한다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

R^1 및 R^2가 동일한 양성이온성 치환체를 포함하는, 광전자 소자.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제 1 항 또는 제 9 항에 있어서,

전하 수송 층이 발광 층 및 음극 사이에 배치되어 있는, 광전자 소자.

청구항 14

제 1 항 또는 제 9 항에 있어서,

전하 수송 층이 광 전지 층 및 음극 사이에 배치되어 있는, 광전자 소자.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

음극이 알루미늄, 칼슘, 인듐 주석 산화물(ITO), 금 및 은으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는, 광전자 소자.

청구항 16

제 1 항 또는 제 9 항에 있어서,

전하 수송 층이 1nm 이상 두께인, 광전자 소자.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

전하 수송 층이 1nm 내지 20nm 두께인, 광전자 소자.

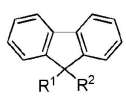
청구항 18

하나 이상의 양성이온성 치환체를 갖는 하기 구조를 포함하는 제 1 플루오렌 반복 단위 및 제 2 플루오렌 반복 단위로 구성되는 반도체성 중합체로서,

상기 반도체성 중합체는 제 1 플루오렌 반복 단위 및 제 2 플루오렌 반복 단위가 교대로 존재하는 공중합체이고,

상기 양성이온성 치환체가 2개 초과의 탄소 원자 중심에 의해 제 1 음이온성 전하 중심에서부터 분리된 제 1 양이온성 전하 중심을 포함하고, 하나 이상의 4급 아민 기 및 하나 이상의 술폰산염 기를 포함하는,

반도체성 중합체:



(이때, R^1은 상기 양성이온성 치환체를 포함하고,

R^2는 상기 양성이온성 치환체, H, C_1 내지 C_{10}의 선형 또는 분지형 알킬, C_1 내지 C_{10}의 알케닐 또는 C_1 내지 C_{10}

의알키닐 쇄를 포함한다.)

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

제 18 항에 있어서,

R^1 및 R^2가 동일한 양성이온성 치환체를 포함하는, 반도체성 중합체.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

제 18 항 또는 제 24 항에 따르는 반도체성 중합체를 포함하는 전자 주입 물질.

청구항 29

제 18 항 또는 제 24 항에 따르는 반도체성 중합체를 포함하는 전자 수송 물질.

청구항 30

하나 이상의 3급 아민 치환기를 포함하는 제 1 공액 단량체 및 제 2 공액 단량체를 중합 반응시켜 전도성 중합체를 형성하는 단계; 및

상기 중합체와 하나 이상의 양성이온 형성 반응물을 반응시켜 전도 양성이온성 중합체를 형성하는 단계

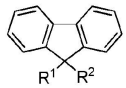
를 포함하는, 전기적으로 반도체성인 양성이온성 중합체의 제조 방법으로서,

상기 양성이온 형성 반응물은 술폰을 포함하는 음전하 함유 종 또는 이의 전구체를 포함하고,

상기 전기적으로 반도체성인 양성이온성 중합체는 하나 이상의 양성이온성 치환체를 갖는 하기 구조를 포함하는 제 1 플루오렌 반복 단위 및 제 2 플루오렌 반복 단위로 구성되는 것으로서, 제 1 플루오렌 반복 단위 및 제 2 플루오렌 반복 단위가 교대로 존재하는 공중합체이고,

상기 양성이온성 치환체가 하나 이상의 4급 아민 기 및 하나 이상의 술폰산염 기를 포함하고, 1개 이상의 탄소

원자의 중심에 의해 분리된 양이온성 중심 및 음이온성 중심을 포함하는, 제조 방법:



(이때, R^1은 상기 양성이온성 치환체를 포함하고,

R^2는 상기 양성이온성 치환체, H, C_1 내지 C_{10}의 선형 또는 분지형 알킬, C_1 내지 C_{10}의 알케닐 또는 C_1 내지 C_{10}의 알키닐 쇄를 포함한다.)

청구항 31

제 30 항에 있어서,

제 1 공액 단량체가 3급 아민 치환된 중합체를 포함하는, 전기적으로 반도체성인 양성이온성 중합체의 제조 방법.

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

제 30 항 또는 제 31 항에 있어서,

중합반응이 스즈키(Suzuki) 중합반응을 포함하는, 전기적으로 반도체성인 양성이온성 중합체의 제조 방법.

청구항 36

제 30 항 또는 제 31 항에 있어서,

중합반응이 야마모토(Yamamoto) 또는 슈틸레(Stille) 중합반응을 포함하는, 전기적으로 반도체성인 양성이온성 중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기 반도체, 특히, 독점적인 것은 아니지만, 광전자소자, 예를 들어 광-반응성 소자에서 사용될 수 있는 고분자 반도체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체성 유기 물질은, 발광 다이오드(LED), 광전지(PV) 다이오드, 전계 효과 트랜지스터(FET), 및 레이저를 비롯한 다양한 광전자 소자에 있어, 통상의 무기 반도체를 대신하는 현저하게 효과적인 대체물이다. 유기 반도체의 일반적인 종류 중에서, 공액 중합체는 유기 반도체가 무기 반도체에 비해 가질 수 있는 상당한 재료상의 장점들, 예컨대 인쇄된 전자제품에 적합한 화학적으로 가변성인 광전자 특성 및 저온, 용액-기반 공정을 나타낸다.

[0003] 공액 고분자 전해질(CPE)은, 주쇄(backbone)에 달려있는 전하 위치 및 이러한 전하 위치들과 결합된 반대이온을 갖는 반도체성 중합체를 포함하며, 예를 들어 전하 수송(예를 들어, 전자 수송 또는 전자 주입)물질로 사용되는 정도로, 광전자 소자에 존재하는 것으로 개시되어왔다. 특히, CPE의 전기적인 특성은, 극성 용매에서의 이의 용

해도와 함께, CPE를 예를 들어 LED 및 PV 내의 물질에 대한 매력적인 후보가 되게 한다.

[0004] 그러나, CPE를 포함한 광전자 소자는 느린 켜짐(turn-on) 시간을 갖는다. 임의의 특정 이론에 얽매이기를 바라는 것은 아니지만, 이것은, 내부 전계의 재분배를 초래할 수도 있는 상대 이온의 이동에 적어도 어느 정도는 근거한다고 가정된다. 게다가, 상기 이동성 상대 이온은 또한 소자 작동 메커니즘을 더욱 복잡하게 만드는 것으로 보여지는데, 왜냐하면 이들이 전극 중 하나 또는 둘 모두의 일함수를 변경할 수 있기 때문이다. 더욱이, 예를 들어 OLED에서, 상대 이온은 발광 층의 도핑 특성에 영향을 줄 수 있다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 목적은, 상기 기술된 바와 같은 단점이 최소화되면서도 CPE의 장점을 가진 전자 소자용 물질을 제공하는 것이다. 이러한 물질을 포함한 전자 소자를 제공하는 것이 본 발명의 추가적인 목적이다.

[0006] 제 1 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 양성이온을 포함하는 제 1 반도체 중합체를 함유하는 전하 수송 층을 포함하는 광전자 소자를 제공한다.

[0007] 제 2 양태에서, 본 발명은 중합체에 공유결합된 하나 이상의 양성이온을 포함하는 제 1 반도체 중합체를 함유하는 전하 수송 층을 포함하는 광전자 소자를 제공한다.

[0008] 본 명세서에 있어서, 용어 "양성이온"은, 하나 이상의 형식적인 양 전하 중심 및 하나 이상의 음 전하 중심을 갖는 안정된 전하 중성 형태로 존재하는 부분(moiety)을 나타낸다.

[0009] 본 명세서에 있어서, 용어 "양성이온성 치환체"는 분자(예를 들어 중합체)에 결합된 양성이온성 특성을 갖는 별개의 부분을 나타낸다.

[0010] 바람직하게는, 하나 이상의 양성이온은 반도체성 중합체 주쇄에 공유결합되어 있다.

[0011] 바람직하게는, 제 1 반도체 중합체는 하나 이상의 양성이온성 치환체를 갖는 제 1 반복 단위를 포함한다.

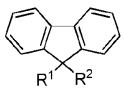
[0012] 바람직하게는 양성이온성 치환체는 하나 이상의 4급 아민 기를 포함한다.

[0013] 바람직하게는 양성이온성 치환체는 술폰산염 기를 포함한다.

[0014] 바람직하게는, 양성이온성 치환체는 1개 이상, 예를 들어 2개, 3개, 4개, 5개, 또는 더 많은(예를 들어 2 내지 20 사이의 정수, 예컨대 2 내지 10개) 원자(예를 들어 탄소)의 중심에 의해 분리된 양이온성 중심 및 음이온성 중심을 포함한다.

[0015] 바람직하게는, 제 1 반복 단위는 플루오렌 잔기(residue)를 포함한다.

[0016] 바람직하게는, 제 1 반복 단위는 하기 구조를 포함한다:

[0017] 

[0018] 이때 R^1는 양성이온성 치환체를 포함한다.

[0019] 바람직하게는, R^2는 양성이온 기(예를 들어, 상이한 양성이온 기), H, 또는 C_1 내지 C_{10}의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 알키닐 쇄를 포함한다.

[0020] 더 바람직하게는, R^1 및 R^2 모두 양성이온 치환체(예를 들어, 동일한 양성이온성 치환체)를 포함한다.

[0021] 바람직하게는, 양성이온성 치환체 중 하나 이상이, 2개 초과의 원자(예를 들어 탄소) 중심에 의해 제 1 음이온성 전하 중심에서부터 분리된 제 1 양이온성 전하 중심을 포함한다.

[0022] 바람직하게는, 제 1 반도체성 중합체는 제 2 반복 단위를 포함한다.

[0023] 바람직하게는 제 2 반복 단위는 플루오렌 잔기, 예를 들어 9,9-다이옥틸플루오렌을 포함한다.

[0024] 바람직하게는 제 1 반도체성 중합체는 제 1 반복 단위 및 제 2 반복 단위가 교대로 존재하는 공중합체를 포함한다.

[0025] 몇몇의 구현예에 있어, 전하 수송 층이 발광 층 및 음극 사이에 배치되어, 예를 들어 전하 수송 층은 발광 층

및/또는 음극에 직접적으로 인접하게 배치된다.

[0026] 다른 구현예에 있어, 전하 수송 층은 광 전지 층 및 음극 사이에 배치되어, 예를 들어 전하 수송 층은 광 전지 층 및/또는 음극에 직접적으로 인접하여 배치된다.

[0027] 바람직하게는, 음극은 알루미늄, 칼슘, 인듐 주석 산화물(ITO) 중에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함한다.

[0028] 바람직하게는, 전하 수송 층(예를 들어 전자 수송 층)은 1nm 이상의 두께(예를 들어, 2nm 이상, 5nm 이상, 7nm 이상 또는 9nm 이상)를 갖는다.

[0029] 바람직하게는 전하 수송 층(예를 들어 전자 수송 층)은 1nm 내지 20nm 두께이다. 더 바람직하게는, 전하 수송 층이 2nm 내지 10nm 두께이다.

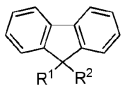
[0030] 추가의 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 양성이온성 치환체를 갖는 제 1 반복 단위를 포함하되, 이때 양성이온성 치환체가 2개 초과의 원자(예를 들어 탄소)중심에 의해 제 1 음이온성 전하 중심에서부터 분리된 제 1 양이온성 전하 중심을 포함하는, 반도체성 중합체를 제공한다.

[0031] 바람직하게는, 양성이온성 치환체가 하나 이상의 4급 아민 기를 포함한다.

[0032] 바람직하게는, 양성이온성 치환체가 술폰산염 기를 포함한다.

[0033] 바람직하게는, 제 1 반복 단위가 플루오렌 잔기를 포함한다.

[0034] 바람직하게는, 제 1 반복 단위가 하기 구조를 포함한다:

[0035] 

[0036] 이때 R^1은 상기 또는 양성이온성 치환체를 포함한다.

[0037] 바람직하게는, R^2가 양성이온 기(예를들어, 상이한 양성이온 기)인 H, 또는 C_1 내지 C_{10}의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 알키닐 쇄)를 포함한다.

[0038] 더욱 바람직하게는 R^1 및 R^2 둘 다가 양성이온 치환체, 예를 들어 동일한 양성이온 치환체를 포함한다.

[0039] 바람직하게는, 반도체성 중합체가 제 2 반복 단위를 포함한다.

[0040] 바람직하게는 제 2 반복 단위가 플루오렌 잔기, 예를 들어 9,9-다이옥틸플루오렌을 포함한다.

[0041] 바람직하게는 반도체성 중합체는 제 1 반복 단위 및 제 2 반복 단위가 교대로 존재하는 공중합체를 포함한다.

[0042] 추가의 양태에서, 본 발명은 상기 명시한 반도체성 중합체를 포함하는 전자 주입 물질을 제공한다.

[0043] 추가의 양태에서, 본 발명은 상기 명시한 중합체를 포함하는 전자 수송 물질을 제공한다.

[0044] 추가의 양태에서, 본 발명은, 적어도 제 1 공액 단량체를 중합 반응시켜 전도성 중합체를 형성하는 단계, 및 상기 중합체와 하나 이상의 양성이온 형성 반응물을 반응시켜 전도 양성이온성 중합체를 형성하는 단계를 포함하는, 전기적으로 반도체성인 양성이온성 중합체의 제조방법을 포함한다.

[0045] 바람직하게는, 제 1 공액 단량체가 하나 이상의 3급 아민 치환기를 포함하여, 예를 들어 이로부터 형성된 전도성 중합체가 3급 아민 치환된 중합체를 포함하도록 한다.

[0046] 바람직하게는, 제 1 양성이온 형성 반응물이, 예를 들어 3급 아민 기와 반응시키기 위한, 음전하 함유 종 또는 이의 전구체를 포함한다.

[0047] 바람직하게는 음전하 함유 종 또는 이의 전구체가 술폰을 포함한다.

[0048] 바람직하게는 상기 방법은 제 1 단량체를 하나 이상의 추가 단량체, 예를 들어 아민 비함유(free) 단량체와 공중합시키는 것을 포함한다.

[0049] 바람직하게는 중합반응이 스즈키(Suzuki) 중합반응을 포함한다.

[0050] 몇몇의 구현예에서, 중합반응은 야마모토(Yamamoto) 또는 슈틸레(Stille) 중합반응을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0051] 본 발명이 잘 이해되게 하기 위해, 본 발명을 이제 오직 실시예를 통해 하기 도면을 참고로 하여 기술할 것이다:

도 1은 본 발명에 따른 전도성 중합체의 합성 과정을 보여준다.

도 2는 본 발명에 따른 광전자 소자의 도식도를 보여준다.

도 3은 본 발명 및 선행 기술에 따른 소자의 전압에 대한 휘도의 그래프를 보여준다.

도 4는 본 발명 및 선행 기술에 따른 소자의 전압에 대한 효율의 그래프를 보여준다.

도 5는 본 발명 및 선행 기술에 따른 물질의 파장에 대한 흡수 강도의 그래프를 보여준다.

도 6은 본 발명 및 선행 기술에 따른 물질의 파장에 대한 광발광 강도의 그래프를 보여준다.

도 7은 본 발명에 따른 소자의 시간에 대한 휘도 및 전류 밀도의 그래프를 보여준다.

도 8은 본 발명과 선행 기술에 따른 소자의 용량 전하 및 전류 밀도 대 전압의 그래프를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 전하-중성 공액 고분자전해질은 하기 방법에 따라서 합성되었다.

[0053] 본 기술에서 잘 알려진 바와 같은 조건 하에서 2,7-비스(1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)-9,9-다이옥틸일플루오렌(1)을 2,7-다이보로모-9,9-비스((N,N-다이메틸아미노)에타닐)플루오렌(2)와 팔라듐 촉매하의 스즈키(Pd-mediated Suzuki) 축합 중합반응시켜, 중성 3급 아민 중합체를 합성하였다. 이렇게 형성된 중성 3급 아민 중합체(3)은 유기 용매, 예를 들어 클로로포름, THF 및 톨루엔에는 가용성이나 메탄올, DMSO 및 물에는 불용성이다.

[0054] 상기 중합체를, 이후, 톨루엔/메탄올 중에서 70℃로 3일동안 환류시킴으로써 1,4-부탄 술톤으로 4급화시킨다. 생성된 양성이온성 공액 고분자전해질(4)는 메탄올 및 DMSO에 용해될 수 있었다. 고분자전해질의 원소 분석은 제 1 중합체의 3급 아민이 술포베타인 양성이온성 기로 거의 100% 전환되었음을 보여주었다.

[0055] 상기 기술된 일련의 반응의 합성 경로가 도 1에 도시된다.

[0056] 도 2는 본 발명에 따른 간단한 광전자 소자(10)을 도시한다. 소자(10)은 알루미늄 음극 층(12), 양성이온성 고분자전해질을 포함하는 2nm 두께의 전자 수송 층(14), 폴리(9,9-다이옥틸플루오렌)-코-베노티아다졸(F8BT)을 포함하는 100nm 두께의 발광층(16), 및 ITO/PEDOT:PSS 양극(18)을 차례로 포함한다.

[0057] 소자(10)은 유리 기판 위에 양극(18), 발광층(16) 및 전자 수송 층(14)를 연속적으로 스핀 코팅한 후, 전자 수송 층(14) 위에 알루미늄 음극(12)을 침착시킴으로써 제조하였다.

[0058] **실시예 1**

[0059] 상기 소자 (10)의 전압에 대한 휘도를 시험했다. 시험 결과는 도 3에 도시되어 있다. 켜짐 전압(휘도가 1cd/m^2에 도달할 때의 전압으로 정의됨)은 2.3V이였고 밝기는 3V에서 1900cd/m^2까지 증가했고, 5.8V에서 최대 80000cd/m^2였다.

[0060] **실시예 2**

[0061] 동일한 소자(10)의 전압에 대한 전류 효율을 시험했다. 도 4에 시험 결과가 도시되어 있다. 5.8V에서의 효율은 8.8cd/A로 나타났고(상응하는 전류 밀도는 910.5cd/m^2임), 최대 효율은 10.4cd/A(26000cd/m^2의 밝기에서)였다. 소자 효율이 5.8V까지 유의적인 감소가 관찰됨이 없이 구동 전압에서 안정하다는 것이 주목할 만하다.

[0062] **비교 실시예 1**

[0063] 제 1 비교 소자는 알루미늄/칼슘 음극, F8BT 발광 층 및 PEDOT:PSS 양극을 차례로 포함하도록 제조되었다.

[0064] 제 2 비교 소자는 알루미늄 음극, F8BT 발광 층 및 PEDOT:PSS 양극을 차례로 포함하도록 제조되었다.

[0065] **비교 실시예 1**

[0066] 제 1 비교 소자로 전압에 대한 휘도 및 전압에 대한 효율을 측정했다. 결과는 도 3 및 도 4에 각각 도시되어 있다.

[0067] 예상대로, 제 1 비교 소자는 불량한 전자 주입때문에 두 시험 모두에서 매우 불량하게 작동되었다. 특히, 켜짐 전압이 실시예 1에서 명시된 2.3V보다 매우 높은 대략 7.5V 임이 주목된다.

[0068] **비교 실시예 2**

[0069] 제 2 비교 소자로 또한 전압에 대한 휘도 및 전압에 대한 효율을 측정했다. 결과는 도 3 및 도 4에 각각 도시되어 있다.

[0070] 제 2 비교 소자의 켜짐 전압은 실시예 1과 상당하게 동일한 것으로 나타났고, 이는 F8BT의 LUMO(2.94eV) 및 Ca의 일함수(2.87eV) 사이의 작은 차에 의해 설명될 수 있다. 하지만, 제 2 비교 소자의 최대 밝기는 단지 30,000cd/m^2인 것으로 나타났고, 이는 실시예 1의 소자의 절반에도 못 미친다. 게다가, 제 2 비교 소자의 에너지 전환 효율은 실시예 2에서 도시된 것의 대략 절반으로 나타났다.

[0071] **실시예 3**

[0072] 양성이온성 고분자전해질의 필름의 흡광(실시예 3a) 및 광발광(실시예 3b)특성을 시험했다. 결과는 도 5 및 도 6에 각각 도시되어 있다.

[0073] **비교 실시예 3**

[0074] 중성 3급 아민 중합체(3)의 필름의 흡광(비교 실시예 3a) 및 광발광(비교 실시예 3b) 특성을 시험했다. 결과는 도 5 및 도 6에 각각 도시되어 있다.

[0075] **실시예 4**

[0076] 메탄올 중의 양성이온성 고분자중합체의 용액의 용액 흡광(실시예 4a) 및 용액 광발광 특성(실시예 4b)을 시험했다. 결과는 도 5 및 도 6에 각각 도시되어 있다.

[0077] **비교 실시예 4**

[0078] 클로로포름 중의 중성 3급 아민 중합체(3)의 용액의 흡광(비교 실시예 4a) 및 광발광(비교 실시예 4b)특성을 시험했다. 결과는 도 5 및 도 6에 각각 도시되어 있다.

[0079] 도 5 및 6에서 볼 수 있듯이, 양성이온성 고분자전해질 및 중성 고분자 F8BT에 대한 필름 흡광 및 광발광 스펙트라는 매우 유사하고, 이는 양성이온성 고분자전해질의 전자 특성은 양성이온의 측 쇄의 강한 쌍극자로부터 영향을 받지 않는 것을 의미한다.

[0080] 양성이온성 고분자전해질 및 F8BT의 HOMO는 순환 전압 전류 측정 법에 의해 각각 5.6eV로 나타났다. 상응하는 LUMO는 흡광 시작점을 통해 각각 2.67eV 및 2.64eV로 나타났다. 상기 도면들은, 알루미늄 전극(일함수 4.28eV) 및 F8BT 방출 층 사이에 있는 추가적인 양성이온성 고분자전해질 층을 포함하는 것이 실제로 전자 주입 장벽을 높임을 당업계 기술자에게 제시하는 것이다.

[0081] **실시예 5**

[0082] 실시예 1에서 측정된 것과 유사하되, 양성이온성 고분자전해질을 포함하는 7nm두께의 전자 수송 층을 갖는 소자로, 4.9V의 사각형 1Hz 전압 펄스 동안에 이의 휘도(실시예 5a) 및 전류 밀도 역학(실시예 5b)을 측정했다. 결과는 도 7에 도시되어 있다.

[0083] 4.9V에서 반응시간은 금속 전극의 사용에 따라서 대략 10㎲ 임이 관찰되었다. 상기 반응시간은 전자 주입 층으로서 공액 고분자전해질을 사용한 다른 소자에서의 반응시간보다 더 빠른 것으로 이해된다.

[0084] **실시예 6 및 7**

[0085] 소자 내에 축적된 전하를 보여주기 위해, 실시예 5에서 측정되고 및 도 7에 도시된 것과 같은 전류의 시간-의존성, 및 10nm 두께의 양성이온성 고분자를 포함하는 전자 수송 층을 갖는 유사한 소자에서의 상응 데이타를 적분하였다(각각 실시예 6 및 7). 용량 전하 축적 및 전하 밀도는 도 8에 전압에 대한 그래프로 도시되어 있다.

[0086] **비교 실시예 5**

[0087] 표준 비교 소자에서 유사한 전류 시간-의존성 데이타를 적분하여 소자 내에 축적된 전하를 나타내었다. 용량 전하 축적 및 전하 밀도는 도 8에 전압에 대한 그래프로 도시되어 있다.

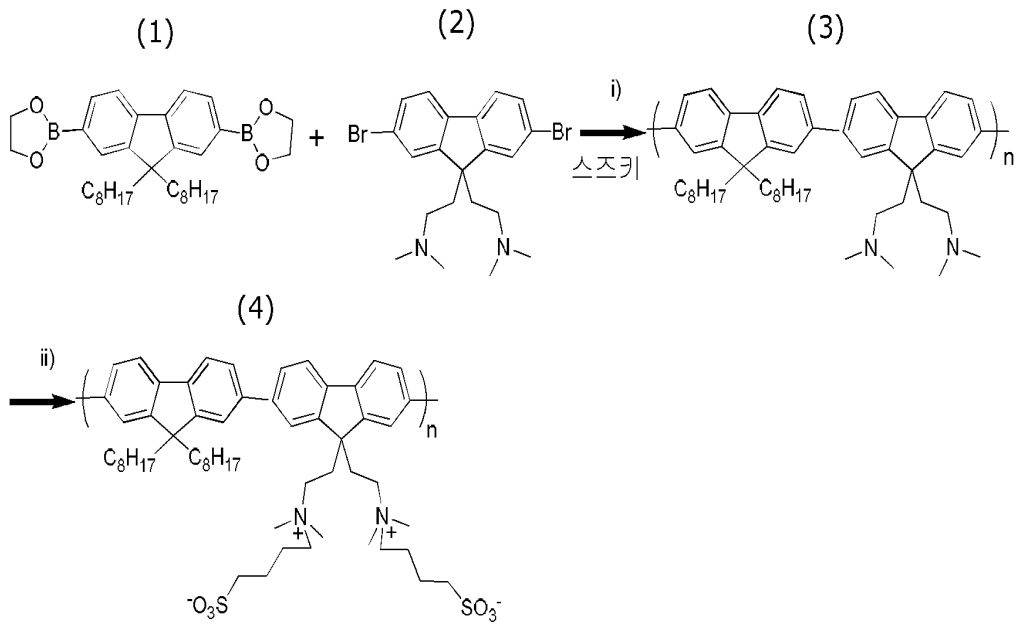
[0088] 상기 데이타는, 전압에 따라 선형적으로 상승되는 표준 소자의 용량 충전 이외에, 양성이온-함유 소자가 3V에 가까운 역치를 넘는 추가적인 충전을 나타냄을 보여준다. 특정 이론에 얽매이지 않길 바라지만, 상기 추가적인 충전은 0 내지 10㎲ 시간 동안 양성이온의 재배향으로부터 발생되는 것으로 가정된다.

[0089] 그러므로 본 발명의 양성이온성 고분자전해질은, 빠른 전환 시간(switching time) 및 고 효율을 유지하고 발광 빈도를 희생시키지 않으면서도 전하 수송 물질로서 뛰어난 성능을 제공한다.

[0090] 대체적인 또는 추가적인 이온성 종들이 중합체성 구조에 혼입될 수 있다는 것은 당분야의 기술자들에게 쉽게 이해될 것이다. 추가로 다른 양성이온성 CPE 및 분자 반도체(예를 들어 풀러렌)이 본원에 개요된 발명에 사용될 수 있다는 것도 이해할 수 있을 것이다.

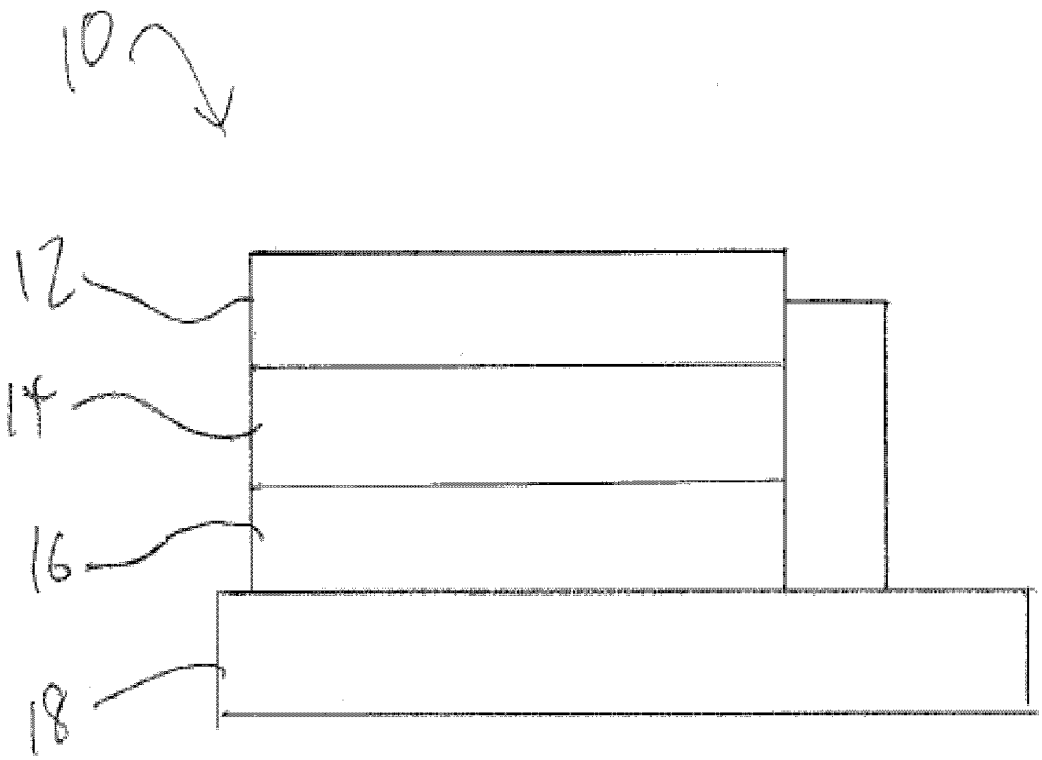
도면

도면1

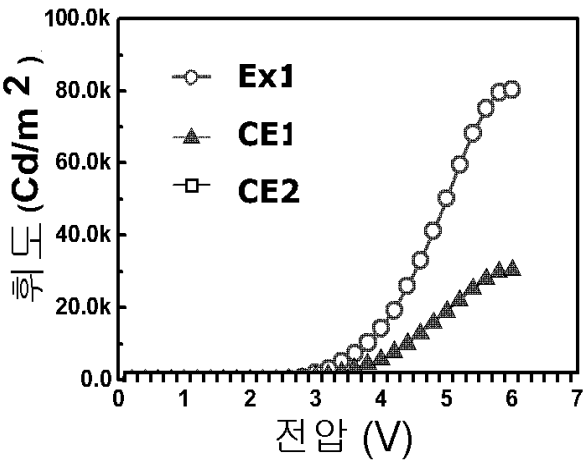


조건들: i) $Pd(PPh_3)_4$, 2M K_2CO_3, 톨루엔, 환류, 3일;
ii) THF/메탄올, 1,4-부탄 술톤, 70℃, 3일

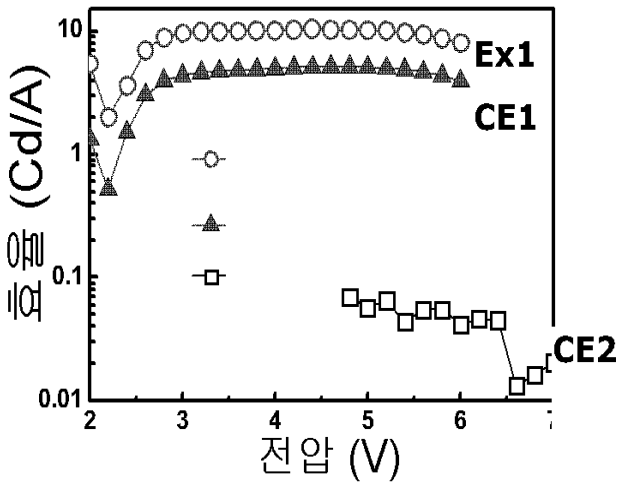
도면2


10
12
14
16
18

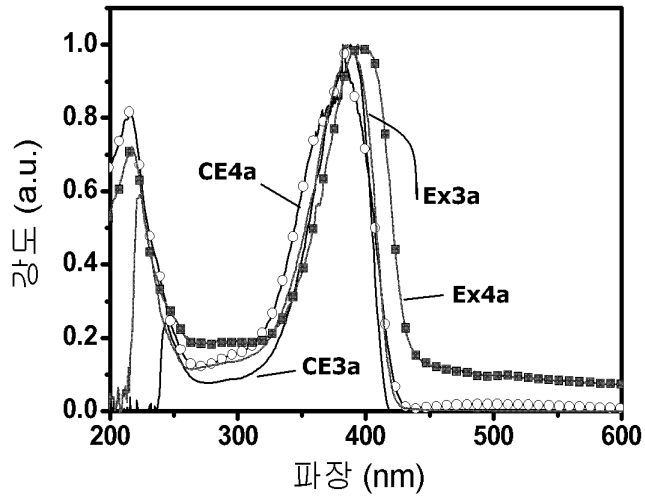
도면3


100.0k
80.0k
60.0k
40.0k
20.0k
0.0
휘도 (Cd/m 2)
0
1
2
3
4
5
6
7
전압 (V)
Ex1
CE1
CE2

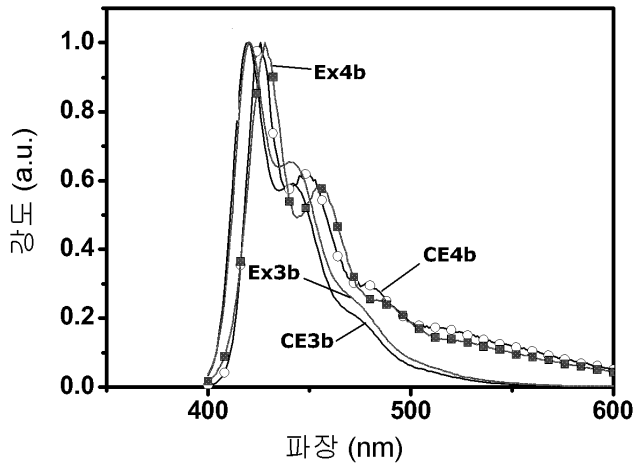
도면4


10
1
0.1
0.01
2
3
4
5
6
효율 (Cd/A)
전압 (V)
Ex1
CE1
CE2

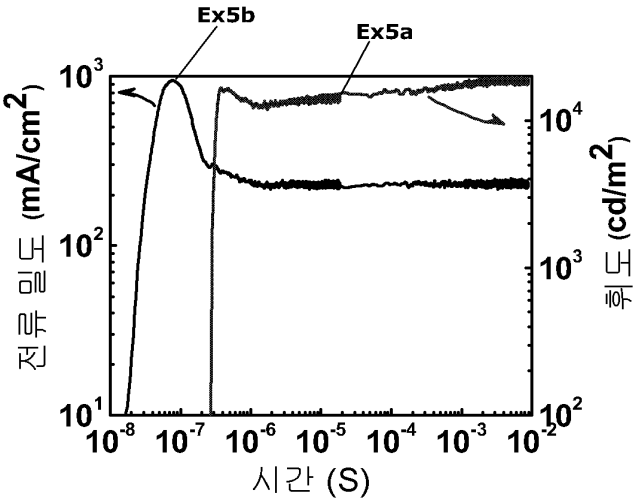
도면5


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
200
300
400
500
600
강도 (a.u.)
파장 (nm)
CE4a
Ex3a
Ex4a
CE3a

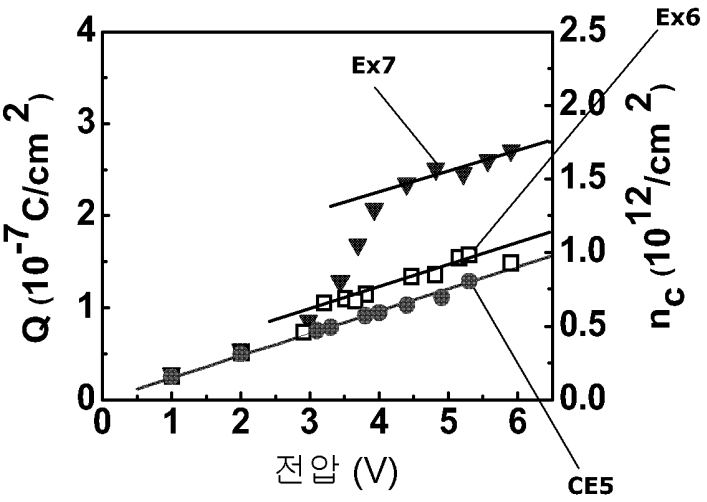
도면6


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
강도 (a.u.)
파장 (nm)
Ex4b
CE4b
Ex3b
CE3b

도면7


Ex5b
Ex5a
전류 밀도 (mA/cm2)
휘도 (cd/m2)
시간 (S)

도면8


Ex7
Ex6
CE5
Q (10-7C/cm 2)
nC (1012/cm 2)
전압 (V)