

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(45) 공고일자 2003년12월01일
(11) 등록번호 10-0408233
(24) 등록일자 2003년11월21일

(21) 출원번호 10-2001-0058391
(22) 출원일자 2001년09월20일

(65) 공개번호 특2003-0034276
(43) 공개일자 2003년05월09일

(73) 특허권자 학교법인 서강대학교
서울 마포구 신수동 1번지

(72) 발명자 이후성
서울특별시서초구방배2동2525번지방배우성아파트102동201호
김주현
서울특별시서초구반포2동경남아파트1동1101호

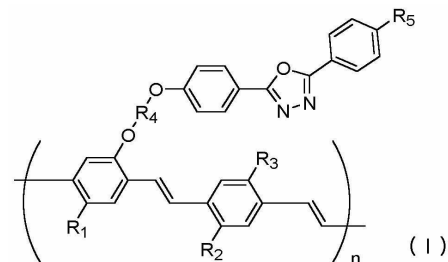
(74) 대리인 특허법인세신

심사관 : 최성근

(54) 신규한 유기 발광 중합체 및 그를 이용하여 제조되는 전기발광 다이오드

요약

본 발명은 발광 효율이 개선된 유기 발광 중합체 및 그를 이용하여 제조되는 전기 발광 다이오드에 관한 것으로서, 본 발명의 유기 발광 중합체는 다음과 같은 화학식을 갖는다.



상기 화학식에서, R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 지방족 직쇄 알콕시기, 지방족 가지쇄 알콕시기, 또는 수소이고, R₄는 탄소수 2 내지 14의 지방족 알킬기이며, R₅는 수소 또는 아릴기이다.

대표도

도 4

색인어

발광 중합체, 전기 발광 다이오드, 폴리 (p-페닐렌비닐렌), 1,3,4-옥사디아졸

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 전기발광 고분자를 이용한 단층 전기발광 다이오드의 구조를 나타내는 모식도;
 도 2는 본 발명의 일 실시예인 MPPOXA-PPV와 PPOXA-PPV의 UV-visible 스펙트럼;
 도 3은 본 발명의 일 실시예인 MPPOXA-PPV와 PPOXA-PPV의 PL 스펙트럼;
 도 4는 본 발명의 일 실시예인 MPPOXA-PPV와 PPOXA-PPV를 이용한 전기발광 다이오드의 전기발광 스펙트럼;
 도 5는 본 발명의 일 실시예인 MPPOXA-PPV를 이용한 전기발광 다이오드의 전압-전류, 전압-전기발광세기 특성 곡선 및 전류-전기발광 양자효율을 나타내는 그래프;
 도 6은 본 발명의 일 실시예인 PPOXA-PPV를 이용한 전기발광 다이오드의 전압-전류, 전압-전기발광세기 특성 곡선 및 전류-전기발광 양자효율을 나타내는 그래프;
 도 7은 MEH-PPV를 이용한 전기발광 다이오드의 전기발광 스펙트럼; 및
 도 8은 MEH-PPV를 이용한 전기발광 다이오드의 전압-전류, 전압-전기발광 세기 특성 곡선 및 전류-전기발광 양자효율을 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 발광 중합체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 발광 효율이 개선된 유기 발광 중합체 및 그를 이용하여 제조되는 전기 발광 다이오드에 관한 것이다.

지난 수 십년간 실리콘 반도체를 이용한 반도체 산업은 눈부신 발전을 거듭해 왔으며, 거기에 대응하여 유기 반도체 들 또한 눈부시게 발전하였다. 최근에는, 광통신 및 멀티미디어 분야의 발전으로 인해 광전자 소재는 정보통신 산업의 중심이 되고 있고, 정보통신의 발전에 의하여 디스플레이 기술도 날로 발전하고 있다. 현재, 대표적으로 이용되고 있는 액정 디스플레이는 기존의 CRT에 비해 경량화되었다는 장점이 있으나, 시야각 (viewing angle)이 제한되어 있고, 배면 광 (back light)이 필요하다는 단점을 갖고 있다. 이에 반해, 유기 발광 다이오드 (organic light emitting diode: OLED)를 이용한 디스플레이는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 경박, 단소해될 수 있으며, 빠른 응답 속도를 갖고 있다.

전기발광 다이오드는 무기 발광 다이오드 및 유기 발광 다이오드로 분류되는데, 이 중, GaN, ZnS 등으로 구성된 무기 발광다이오드는 현재 상업적으로 시판되고 있으나, 구동전압이 200 V (교류) 이상이고, 다이오드의 대형화가 어려울 뿐만 아니라 가격 또한 고가이다. 1987년 이스트만 코닥 (Eastman Kodak co.)사에서 Tang 등에 의하여 공액 이중 결합으로 이루어진 유기금속화합물인 알루미늄 착물 (Alq_3)을 발광 물질로 이용한 녹색 빛을 발광하는 다층 구조의 유기 발광 다이오드가 발표되었는데 (C. W. Tang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 51:913(1987)), 상기 유기 발광 다이오드는 10 V 이하에서 양자효율 (나오는 양자의 개수/주입된 전자의 개수 * 100, external quantum efficiency)이 1%, 휘도 (luminance)가 1000 cd/mm² 이었다. 이 후, 지속적인 연구결과로 칼라 튜닝이 용이하고, 높은 양자효율을 갖는 유기 발광 다이오드가 개발되었다. 그러나, 개발된 유기 발광다이오드는 종래에 개발된 발광다이오드에 비하여 기계적인 물성이 저하되고, 다이오드 작동시 발생하는 열에 의하여 다이오드 구성체인 유기 물질들이 재배열되어 발광 효율이 저하되며, 다이오드의 수명이 짧은 단점이 있어, 이를 극복하려는 노력이 계속되었다. 1990년 영국의 캠브리지 대학의 Friend 등은 전술한 유기 발광 다이오드의 단점을 어느정도 해결한 공액이중 결합을 갖는 폴리(*p*-페닐렌비닐렌) (poly(*p*-phenylenevinylene): PPV)을 이용한 전기발광 다이오드를 개발한 이래 (J. H. Burroughes et al., *Nature*, 347:539(1990)), 유기 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되어, 가시광 영역의 빛을 발광하는 적, 녹 및 청의 유기 발광 고분자가 개발되었으며, 개발된 유기 발광 고분자로 구성된 다층구조를 갖는 고분자 LED (light emitting diode)가 개발되었다.

유기 발광 고분자에서 발광하는 빛의 색깔은 호모 (HOMO)와 루모 (LUMO) 에너지 준위의 차이인 밴드갭 (band gap)에 의하여 결정되고, 발광 고분자 다이오드 (polymer light emitting diode: PLED)의 구동전압과 양자효율은 정공 (hole)을 주입하는 양극의 일함수 (work function)와 호모 준위의 차이 및 전자를 주입하는 음극의 일함수와 루모 에너지 준위의 차이에 의하여 결정된다. 대부분의 유기 발광 고분자의 호모 준위는 대표적으로 사용하는 양극 물질인 산화인듐주석 (indium tin oxide: ITO)의 일함수와 에너지 차이가 작기 때문에 음극으로부터 정공을 받아들이기 쉽지만, 양극으로부터 전자를 받아들이기 어려우므로, 정공 주입율 (또는 정공 주입량)과 전자 주입율 (또는 전자 주입량)의 균형이 맞지 않아 먼저 주입된 정공이 음극으로 터널링 (tunn) 전기발광) 되어 옴전류 (ohmic current)가 생겨 양자효율이 낮아지고, 열 발생으로 인하여 다이오드의 수명이 단축된다. 지금까지 발표된 연구결과에 의하면, 정공 및 전자 주입의 균형을 맞추기 위하여 고분자 주쇄 또는 측쇄에 전자 친화력이 강한 시아노 (CN), 옥사디아졸 등의 작용기를 도입할 경우, 루모 준위를 저하시켜서 전자의 주입을 용이하게 하고, 호모 준위를 저하시켜서 정공 주입과 전자 주입의 균형을 이루어, 결과적으로는 양자효율이 향상되지만, 작동 전압이 높아진다는 단점이 있었다 (N. C. Greeham et al., *Nature* 365:628(1993), Z. Peng et al., *Chem. Mater.*, 11:1138(1999)). 이러한 단점을 극복하기 위하여, 전자 친화력이 강한 물질을 발광층과 양극 사이에 박막으로 코팅하여 다층 구조의 전기발광 다이오드를 구성하

거나 (Q. Pei et al., *Chem. Mater.* 7:1568(1995), M. Struk전기발광j et. al., *Science*, 267:1969(1995), M. Struk전기발광j et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 117 : 11976(1995), K. Kim et. al., *Synth. Met.*, 114:49(2000) 또는 전자 친화력이 강한 물질을 발광 물질과 블렌딩하여 양자효율을 증대시키기도 하였으나 (Y. Ohmori et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35:4105(1996), C. Wu et. al., *IEEE Trans. 전기발광electron 소자*, 44:1269(1997)), 공간 전하가 발생하거나 또는 블렌딩된 물질의 재배열 또는 상분리 (phase separation) 현상이 발생하였으므로, 유기 발광다이오드의 효율을 향상시키려는 연구는 현재까지 큰 진전이 없는 실정이다.

한편, 미합중국 특허 제 5,408,109호는 통상적인 유기용매에서의 용해도를 증가시키기 위하여 폴리(*p*-페닐렌비닐렌) 중합체의 측쇄에 장쇄의 알킬 또는 알콕시가 도입된 폴리(*p*-페닐렌비닐렌)계 중합체를 개시하고 있으며, 미합중국 특허 제 6,127,693호는 청색 발광 폴리(*p*-페닐렌비닐렌) 공중합체 및 오렌지색 (또는 적색) 발광 폴리(*p*-페닐렌비닐렌) 알콕시-치환된 유도체를 포함하는 유기 발광층을 갖는 발광 다이오드를 개시하고 있다. 또한, 미합중국 특허 제 6,165,383 호는 유기 발광재에 대한 전구체로서의 안트라센 유도체 및 이로부터 제조되는 다이오드를 개시하고 있다.

본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용은 괄호 내에 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준과 본 발명의 내용이 보다 상세하게 설명된다.

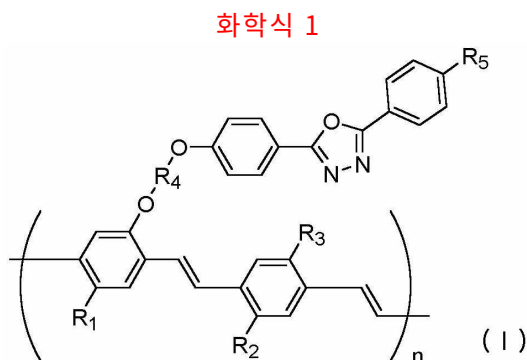
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 정공의 흐름을 효과적으로 차단할 수 있는 신규한 폴리(*p*-페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체를 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은 양자 효율이 매우 우수하고 작동 전압이 낮은 전기 발광 다이오드를 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 단량체를 반복 단위로 하는 폴리(*p*-페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체를 제공한다:



상기 화학식에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 지방족 직쇄 알콕시기, 지방족 가지쇄 알콕시기, 또는 수소이고, R_4 는 탄소수 2 내지 14의 지방족 알킬기이며, R_5 는 수소 또는 아릴기이다.

본 발명의 중합체는 방향족 1,3,4-옥사디아졸기를 측쇄에 도입하여 정공의 흐름을 막도록 하였고, 특히 알콕시기가 주쇄와 1,3,4-옥사디아졸기 사이에 삽입되어 있는 구조를 갖기 때문에, 알콕시기에 의해 달성되는 효과 및 1,3,4-옥사디아졸기에 의해 달성되는 효과가 적절하게 하나의 중합체 분자내에 의해서 이루어지게 된다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 R_1 , R_2 및 R_3 가 각각 독립적으로 지방족 직쇄 알콕시기인 경우에는 $O(CH_2)_xCH_3$ 이고, 지방족 가지쇄 알콕시기인 경우에는 $OCH_2(CH_2)_aCH(CH_2)_bCH_3$ 이며, 상기 x 는 0 내지 18의 정수이고, a 는 0 내지 4의 정수이며, b 는 0 내지 10의 정수이다.

본 발명의 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 1,3,4-옥사디아졸기에 결합되어 있는 두 페닐기는 알콕시기와 R_5 에 대하여 1,2-, 1,3- 또는 1,4- 위치에 결합되어 있는 것이다.

상기 화학식 1에서 R_4 의 탄소수가 2 미만인 경우에는 제조 공정이 어려운 문제점이 있고, 탄소수가 14를 초과하는 경우에는 상업적으로 구입이 어렵다는 문제점이 있다. 상기 R_4 는 탄소수 2 내지 14의 지방족 알킬기인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 12 이고, 가장 바람직하게는 탄소수 4 내지 10이다. 본 명세서에서 용어 "알킬"은 직쇄 또는 가지쇄 또는 환형의 탄화수소 화합물을 의미한다.

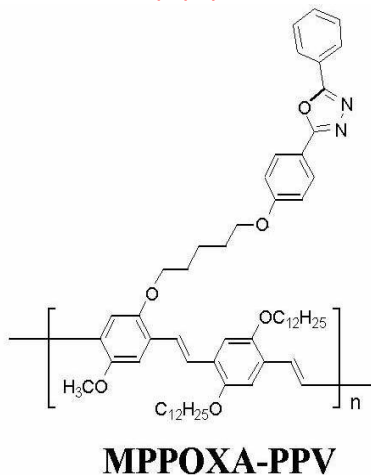
본 명세서에서 용어 "아릴"은 방향족 탄화수소 화합물을 의미하며, 예컨대, 페닐, 나프틸, 비페닐 및 안트라세닐 등이 있다. 아릴기의 탄소 중 하나 또는 그 이상은 치환될 수 있으며, 이때 치환체는 알킬, 아릴, 헤테로시클, 할로겐, 니트로, 시아노, 히드록실, 알콕시, 티오, 알킬, 아미노, 카르복실 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 폴리(*p*-페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체의 예는 폴리{2-메톡시-5-{6'-[2''-4'''-옥시페닐]-5''-페닐-1'',3'',4'''-옥사디아졸]-헥실옥시}-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌, 폴리{2-[10''-(2''

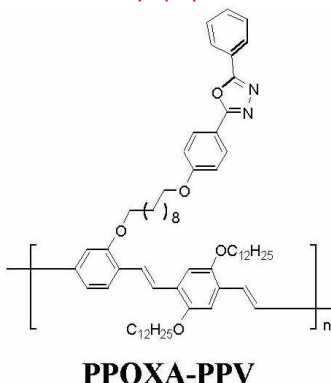
'-(4'''-옥시페닐)-5''-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸}-데실옥시]-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌, 폴리{2-메톡시-5-{6'-[2''-4'''-옥시페닐]-5''-바이페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸}-헥실옥시}-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌, 폴리{2-[10'-(2''-(4'''-옥시페닐)-5''-바이페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸)-데실옥시]-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 예시적인 중합체 중 폴리{2-메톡시-5-{6'-[2''-4'''-옥시페닐]-5''-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸}-헥실옥시}-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌 (약어로서, "MPPOXA-PPV") 및 폴리{2-[10'-(2''-(4'''-옥시페닐)-5''-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸)-데실옥시]-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌 (약어로서, "PPOXA-PPV")는 하기 화학식 2 및 화학식 3과 같다:

화학식 2



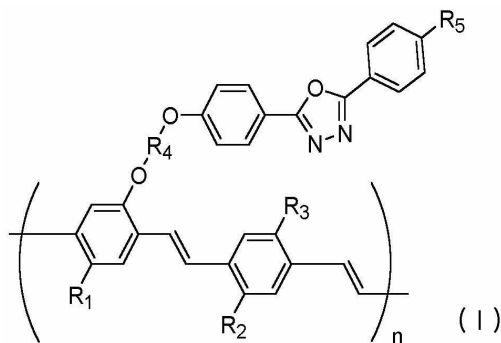
화학식 3



본 발명의 폴리 (*p*-페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체는 바람직하게는 그 중량분자량이 8,000 내지 20,000이고, 보다 바람직하게는 10,000 내지 13,000이며 이를 위하여 *n*은 10 내지 15의 정수가 바람직하다.

본 발명의 중합체는 1,3,4-옥사디아졸이 폴리 (*p*-페닐렌비닐렌) 주쇄에 긴 알콕시기를 통해 연결되어 있는 구조를 갖기 때문에, 정공의 흐름을 차단시켜 주는 효과를 갖게 되고, 다층구조의 정공이 양극 쪽으로 몰리는 공간전하 (space charge)의 발생 현상과 동시에 혼입에 의한 분자구조의 재배열 (결정화 등) 현상을 막아줌으로써 다이오드의 수명 단축 현상을 극복할 수 있으며, 주쇄에 다수의 알콕시기가 결합되어 있기 때문에, 통상적으로 이용되는 유기 용매에 대한 용해도가 매우 우수하고, 결함 없는 박막 형성 능력이 각별하다.

본 발명의 다른 구현예에 따르면, 본 발명은 (a) 발광층으로서 다음 화학식 1의 폴리 (*p*-페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체; (b) 상기 발광층의 한 측에 형성되어 있는 금속성 음극; 및 (c) 상기 발광층의 다른 측에 형성되어 있는 양극을 포함하는 전기 발광 다이오드를 제공한다.



상기 화학식에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 지방족 직쇄 알콕시기, 지방족 가지쇄 알콕시기, 또는 수소이고, R_4 는 탄소수 2 내지 14의 지방족 알킬기이며, R_5 는 수소 또는 아릴기이다.

상기 화학식 1에 대한 상세한 설명은 상술한 본 발명의 폴리 (p -페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체와 동일하므로 그 기재 생략한다.

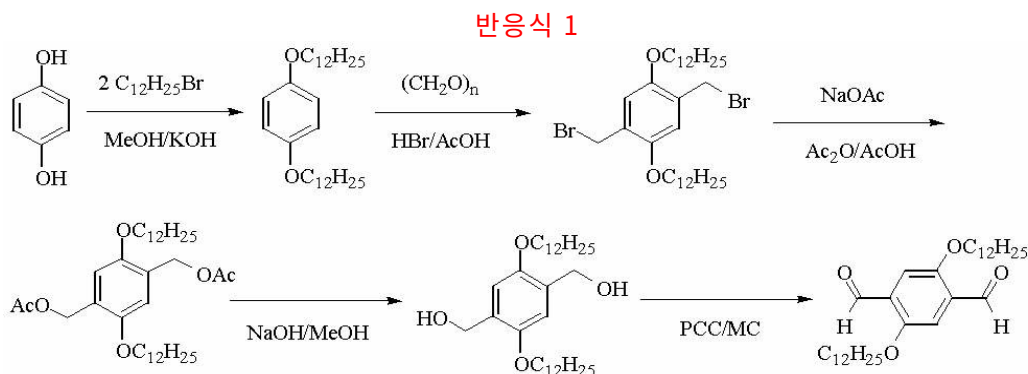
본 발명의 다이오드에서 상기 금속성 음극은 Al, In, Al:Li 합금, Mg/Ag, Mg:Ag 합금, Ca/Ag 또는 Ca/Al 등으로 형성될 수 있다. 또한, 본 발명의 다이오드의 양극은 유기 플라스틱 기재 또는 유리 상에 산화인듐주석이 진공증착되어 형성될 수 있다.

본 발명의 전기 발광 다이오드는 켜짐 전압 (turn-on voltage), 즉 작동 전압이 낮으며, 노란색에서부터 오렌지색을 발하며, 알콕시가 삽입된 일반적인 폴리 (p -페닐렌비닐렌)계 중합체 보다 양자 효율이 크게 증대되어 있다.

본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기한 화학식 1의 폴리 (p -페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

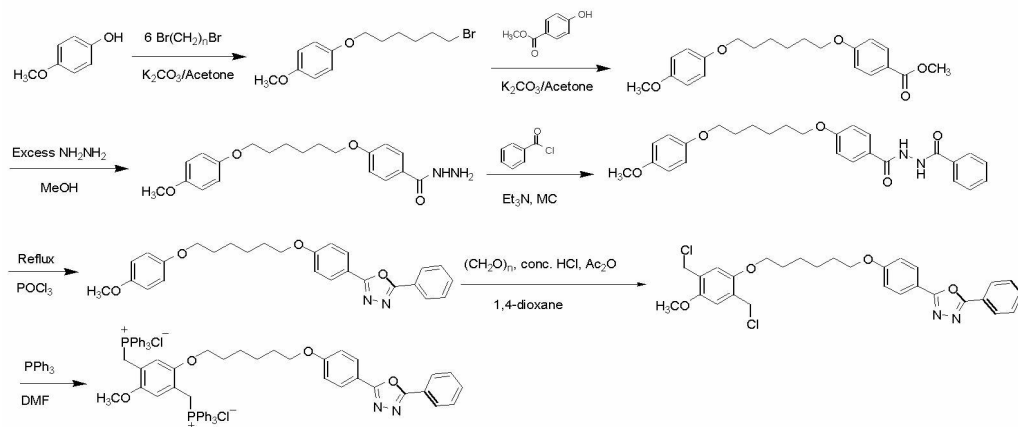
본 발명의 제조방법은 방향족 비스알데히드 및 방향족 비스트리페닐포스핀염 을 Wittig 축중합 방법으로 중합시켜서 제조된다.

이때, 이용되는 방향족 비스알데히드의 비제한적인 예는 다음의 반응식 1로 제조된 2,5-비스-도데실옥시-벤젠-1,4-디카바알데히드 (2,5-Bis-dodecyloxy-benzene-1,4-dicarbaldehyde)이다 (Chen, Z. et al., *Macromolecules*, 32 : 4351(1999)).

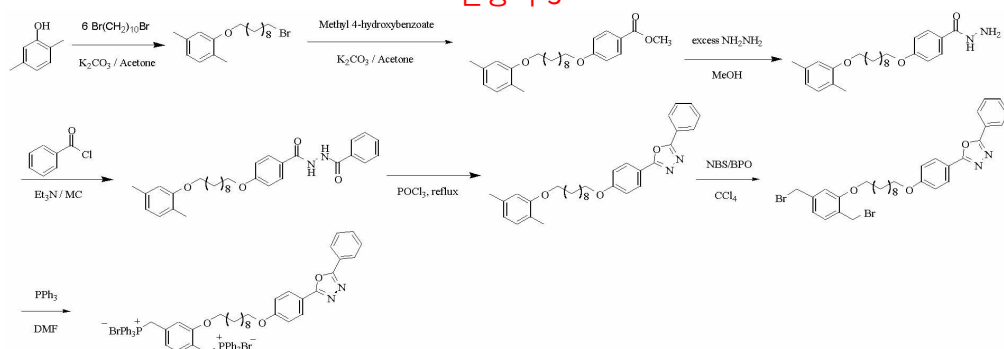


또한, 방향족 트리페닐포스핀염 역시 특별히 제한되는 것은 아니나, 히드록시 파라-크실렌(hydroxy p -xylene) 또는 히드록시 파라-메톡시벤젠(hydroxy p -methoxy benzene)을 출발 물질로 하고, 연속적인 반응을 통하여 순차적으로 방향족 1,3,4-옥사디아졸을 함유하는 방향족 트리페닐포스핀염 화합물을 제조하고, 트리페닐포스핀과 반응시켜 최종 화합물인 방향족 1,3,4-옥사디아졸을 포함하고 있는 트리페닐포스핀염을 제조함이 바람직한데, 이처럼 제조된 트리페닐포스핀염은 방향족 1,3,4-옥사디아졸과 방향족 트리페닐포스핀 염 사이에 알콕시기 존재하는 것을 특징으로 한다. 이처럼 제조된 방향족 트리페닐포스핀염 화합물이 특별히 제한되는 것은 아니나, 2-메톡시-5-{6'-[2''-4'''-옥시페닐]-5''-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸}-헥실옥시}- p -크실렌-비스-트리페닐포스포늄 클로라이드 (2-Methoxy-5-{6'-[2''-(4'''-oxyphenyl)-5''-phenyl-1'',3'',4''-oxadiazole]-hexyloxy}- p -xylene-bis-(triphenylphosphonium chloride) 또는 2-{4-[10-(2,5-크실렌-비스-(트리페닐포스포늄 브로마이드)-페녹시]-데실옥시}-페닐}-5-페닐-[1,3,4]옥사디아졸 (2-{4-[10-(2,5-xylene-Bis-(triphenylphosphonium bromide)-phenoxy)-decyloxy]-phenyl}-5-phenyl-[1,3,4]oxadiazole)을 사용함이 바람직하다. 이와 같은 반응은 다음 반응식 2 및 3에 도시되어 있다.

반응식 2

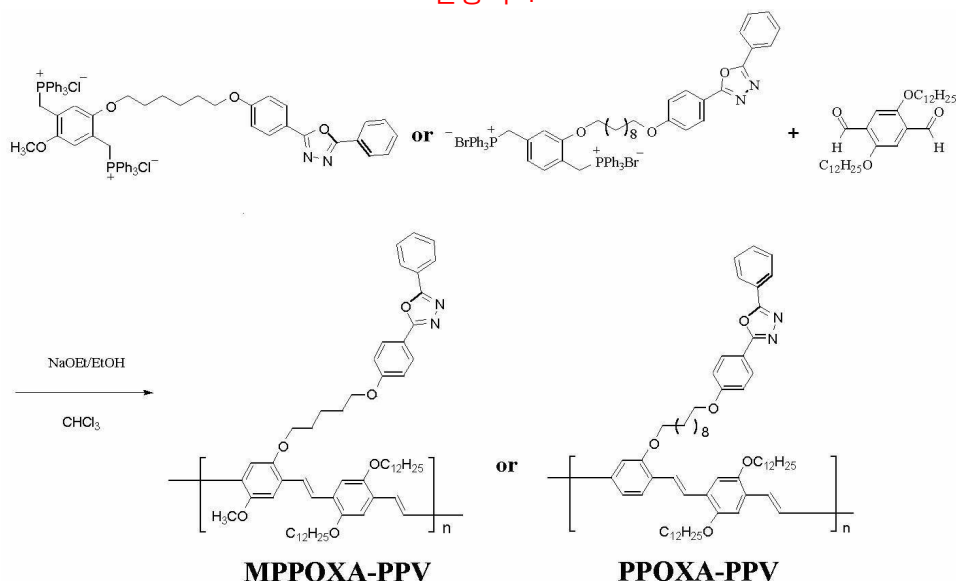


반응식 3



아울러, 상기 제조방법을 이용하여 제조되는 유기 발광 중합체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 폴리{2-메톡시-5-[6'-[2"-4'''-옥시페닐]-5"-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸]-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌 (poly[2-Methoxy-5-{6'-[2''-(4'''-oxyphenyl)-5''-phenyl-1'',3'',4''-oxadiazole]-hexyloxy}-1,4-phenylenevinylene- *alt* -2,5-didodecyloxy-1,4-phenylenevinylene}, MPPOXA-PPV) 또는 폴리{2-[10'-(2''-(4'''-옥시페닐)-5"-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸)-데실옥시]-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌 (poly{2-[10'-(2''-(4'''-oxyphenyl)-5''-phenyl-1'',3'',4''-oxadiazole)-decyloxy]-1,4-phenylenevinylene- *alt* -2,5-didodecyloxy-1,4-phenylenevinylene}, PPOXA-PPV)이 있으며, 이들의 제조방법의 일 구현 예가 다음 반응식 4에 도시되어 있다.

반응식 4



이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1: 비스 알데히드 (단량체) 유도체의 제 조

실시예 1-1: 1,4-비스-도데실옥시-벤젠 (1,4-Bis-dodecyloxy-benzene)의 제조

200 mL의 메탄올에 16.82 g (0.30 mol)의 수산화칼륨을 용해시키고, 16.52 g (0.15 mol)의 히드로퀴논을 용해시킨 다음, 74.77 g (0.30 mol)의 1-브로모도데칸 을 첨가하고, 질소 분위기 하에서 24시간 동안 가열환류시켰다. 이어, 상온으로 냉각시키고, 여과하여 수득한 고형분을 메탄올과 증류수로 세척한 다음, 건조시키고, 메탄올로 재결정시켜서, 흰색 고체의 표제 화합물을 78.3%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 72-73°C; MS[M⁺]: m/z 447; ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 6.83(s, 4H), 3.92-3.90(t, J = 6.6, 4H), 1.79-1.74(m, 4H), 1.48-1.42(m, 4H), 1.35-1.28(m, 32H), 0.91-0.89(t, J = 6.6, 6H); ¹³C-NMR(CDCl₃, ppm): 153.18, 115.34, 68.62, 31.92, 29.66, 29.64, 29.60, 29.59, 29.42, 29.40, 29.35, 26.06, 22.69, 14.12; 계산치 C₃₀H₅₄O₂: C, 80.65; H, 12.18. 실측치: C, 80.68; H, 12.15.

실시예 1-2: 1,4-비스-브로모메틸-2,5-비스-도데실옥시-벤젠 (1,4-Bis-bromomethyl-2,5-bis-dodecyloxy-benzene)의 제조

실시예 1-1에서 수득한 화합물 44.67 g (0.10 mol)과 30.00 g (1.0 mol) 혼합물에 HBr (30%) 초산 용액을 질소 분위기 하에서 서서히 첨가하고, 90°C에서 12시간 동안 교반한 다음, 상온으로 냉각시키고, 100 mL의 물과 250 mL의 클로로포름을 순차적으로 서서히 첨가하여 혼합시킨 후, 유기층을 수득하였다. 이어, 유기층을 물과 탄산수소나트륨 수용액으로 세척하고, 무수 MgSO₄ 로 건조, 여과 및 증발시킨 후, 클로로포름/메탄올로 재결정하여, 흰색 고체의 표제 화합물을 63.3%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 95-96°C; MS[M⁺]: m/z 633; ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 6.86(s, 4H), 4.54(s, 4H), 4.00-3.98(t, J = 6.5, 4H), 1.85-1.79(m, 4H), 1.53-1.47(m, 4H), 1.37-1.28(m, 32H), 0.91-0.87(t, J = 6.9, 6H); ¹³C-NMR(CDCl₃, ppm): 150.64, 127.49, 114.61, 68.98, 31.92, 29.67, 29.64, 29.59, 29.56, 29.35, 29.32, 28.75, 26.07, 22.69, 14.12; 계산치 C₃₂H₅₆Br₂O₂: C, 60.76; H, 8.92. 실측치: C, 60.78; H, 8.91.

실시예 1-3: 아세트산 4-아세톡시메틸-2,5-비스-도데실옥시-벤질 에스테르 (Acetic acid 4-acetoxymethyl-2,5-bis-dodecyloxy-benzyl ester)의 제조

실시예 1-2에서 수득한 화합물 27.20 g (0.043 mol), 초산나트륨 21.32 g (0.260 mol) 및 무수초산 13.26 g (0.130 mol)을 250 mL의 초산에 용해시키고, 질소분위기 하에서 24시간 동안 가열환류시켰다. 이어, 상온으로 냉각시키고, 200 mL의 클로로포름을 첨가한 다음, 유기층을 분리시키고, 물, 탄산수소나트륨 수용액 및 소금물로 세척하며, 무수 MgSO₄ 로 건조, 여과 및 증발시킨 후, 클로로포름/메탄올로 재결정하여, 흰색 고체의 표제 화합물을 98.5%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 83-84°C; MS[M⁺]: m/z 591; ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 6.88(s, 2H), 5.14(s, 4H), 3.96-3.93(t, J = 6.5, 4H), 2.10(s, 6H), 1.79-1.74(m, 4H), 1.49-1.41(m, 4H), 1.31-1.27(m, 32H), 0.90-0.87(t, J = 6.8, 6H); ¹³C-NMR(CDCl₃, ppm): 150.77, 125.07, 113.77, 69.01, 61.67, 31.89, 29.65, 29.61, 29.59, 29.37, 29.33, 26.04, 22.67, 21.06, 14.11; 계산치 C₃₆H₆₂O₆: C, 73.18; H, 10.58. 실측치: C, 73.13; H, 10.66.

실시예 1-4: (2,5-비스-도데실옥시-4-히드록시메틸-페닐)-메탄올 ((2,5-Bis-dodecyloxy-4-hydroxymethyl-phenyl)-methanol)의 수득

9.30 g (0.23 mol)의 수산화나트륨을 250 mL의 메탄올에 용해시키고, 실시예 1-3에서 수득한 화합물 23.04 g (0.039 mol)을 첨가한 다음, 질소 분위기 하에서 12시간 동안 가열환류시켰다. 이어, 상온으로 냉각시키고, 침전물을 여과한 다음, 메탄올과 물로 세척하고, 메탄올로 재결정하여, 흰색 고체의 표제 화합물을 90.6%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 109-110°C; MS[M⁺]: m/z 507; ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 6.85(s, 2H), 4.68-4.67(d, J = 6.5, 4H), 4.00-3.97(t, J = 6.5, 4H), 2.37-2.35(t, J = 6.5, 2H), 1.81-1.76(m, 4H), 1.49-1.40(m, 4H), 1.35-1.27(m, 32H), 0.90-0.87(t, J = 6.7, 6H); ¹³C-NMR(CDCl₃, ppm): 150.64, 129.04, 112.32, 68.74, 62.20, 31.92, 29.65, 29.62, 29.59, 29.57, 29.41, 29.37, 29.34, 26.15, 22.69, 14.11; 계산치 C₃₂H₅₈O₄: C, 75.84; H, 11.54. 실측치: C, 75.88; H, 11.63.

실시예 1-5: 2,5-비스-도데실옥시-벤젠-1,4-디카바알데히드 (2,5-Bis-dodecyloxy-benzene-1,4-dicarbaldehyde)의 수득

실시예 1-4에서 수득한 화합물 16.72 g (0.033 mol) 및 셀라이트 (c전기발광ite) 28.00 g을 250 mL의 디클로로메탄에 첨가하고, 0°C에서 피리디늄클로로크로메이트 (pyridinium chlorochromate; PCC) 28.07 g (0.13 mol)을 첨가하여 반응시키고, 반응의 완결 정도는 박막크로마토그래피 (이동상: 아세트산에틸/n-헥산 = 3/7)로 확인하였다. 반응물이 확인되지 않는 경우, 반응물에 200 mL의 디에틸에테르를 가하여 반응시키고, 반응물을 확인하며, 반응물을 확인한 후, 여과하여 짙은 갈색 침전물을 제거하고, 건조시켜서 수득한 고체화합물을 컬럼크로마토그래피로 (이동상: 아세트산에틸/n-헥산 = 3/7) 정제하여, 녹황색 고체인 표제 화합물을 75.8%의 수율로 제조하였다: 녹는점: 90-91°C; MS[M⁺]: m/z 503; ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 10.5(s, 2H), 7.43(s, 2H), 4.09-4.07(t, J = 6.3, 4H), 1.86-1.80(m, 4H), 1.50-1.44(m, 4H), 1.35-1.26(m, 32H), 0.89-0.86(t, J = 6.8, 6H); ¹³C-NMR(CDCl₃, ppm): 189.49, 155.19, 129.21, 115.53, 69.18, 31.89, 29.62, 29.60, 29.55, 29.52, 29.32, 29.29, 29.02, 25.98, 22.66, 14.11; 계산치 C₃₂H₅₄O₄: C, 76.45; H, 10.83. 실측치: C, 76.37; H, 11.01

실시예 2: 발광 중합체 폴리[2-메톡시-5-{6'-[2"-4"-옥시페닐]-5"-페닐-1",3",4"-옥사디아졸}-헥실옥시]-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌의 제조

실시예 2-1: 1-(6-브로모-헥실옥시)-4-메톡시-벤젠 (1-(6-Bromo-hexyloxy)-4-methoxy-benzene)의 제조

4-히드록시 메톡시 페놀 12.41 g (0.10 mol), 탄산칼륨 13.8 g (0.10 mol) 및 1,6-디브로모헥산 146.38 g (0.60 mol)을 100 mL의 아세톤에 용해시키고, 질소분위기 하에서 24시간 동안 가열환류 시켰다. 이어, 상온으로 냉각시키고, 여과하여, 고형분을 제거한 다음, 50 mL 아세톤과 100 mL 클로로포름으로 세척하고, 감압하여 용매를 제거하였다. 그런 다음, 남은 잔여물에 100 mL 클로로포름을 첨가하고, 수산화나트륨 수용액 및 염화나트륨 수용액으로 세척하며, 무수 MgSO_4 로 건조, 여과 및 감압 증발시키고, 남은 잔여물을 진공에서 감압 증류하여 1,6-디브로헥산을 제거하여, 무색의 반고체 표제 화합물을 91.9%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 161-163°C/2.5 mmHg; MS[M⁺]: 287; ¹H-NMR(CDCl_3 , ppm): 6.85(s, 4H), 3.93-3.91(t, J = 6.4, 2H), 3.78(s, 3H), 3.45-3.42(t, J = 6.8, 2H), 1.92-1.88(m, 2H), 1.80-1.77(m, 2H), 1.52-1.51(m, 4H); ¹³C-NMR(CDCl_3 , ppm): 153.64, 153.12, 115.32, 114.53, 68.26, 55.62, 33.72, 32.62, 29.12, 27.85, 25.22; 계산치 $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$: C, 54.37; H, 6.67. 실측치: C, 63.33; H, 8.69.

실시예 2-2: 4-[6-(4-메톡시-페녹시)-헥실옥시]-벤조산 메틸 에스테르 (4-[6-(4-Methoxy-phenoxy)-hexyloxy]-benzoic acid methyl ester)의 제조

실시예 2-1에서 수득한 화합물 25.84 g (0.090 mol), 탄산칼륨 13.8 g (0.10 mol) 및 4-히드록시 메틸 벤조산 에스테르 13.69 g (0.090 mol)를 100 mL 아세톤에 용해시키고, 질소분위기 하에서 24시간 동안 가열환류 시켰다. 이어, 상온으로 냉각시키고, 여과하여 고형분을 제거한 다음, 50 mL 아세톤과 100 mL 클로로포름으로 세척하고, 감압증류하여 용매를 제거하였다. 그런 다음, 수득한 고체를 100 mL 클로로포름에 용해시키고, 수산화나트륨 수용액과 염화나트륨 수용액으로 세척한 다음, 무수 MgSO_4 로 건조, 여과 및 증발시켜서 수득한 고체를 클로로포름/메탄올로 정제하여, 흰색 고체의 표제 화합물을 92.5%의 수율로 수득하였다: MS[M⁺]: 358; ¹H-NMR(CDCl_3 , ppm): 8.00-7.99(d, J = 8.9, 2H), 6.92-6.90(d, J = 8.9, 2H), 6.84(s, 4H), 4.03-4.01(t, J = 6.5, 2H), 3.94-3.92(t, J = 6.4, 2H), 3.89(s, 3H), 3.77(s, 3H), 1.86-1.79(m, 4H), 1.56-1.55(m, 4H); ¹³C-NMR(CDCl_3 , ppm): 166.79, 162.83, 153.66, 153.16, 131.49, 122.30, 115.34, 114.55, 113.98, 68.33, 67.93, 55.63, 51.72, 29.24, 29.14, 25.79, 25.75; 계산치 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5$: C, 70.37; H, 7.31. 실측치: C, 75.60; H, 8.86.

실시예 2-3: 4-[6-(4-메톡시-페녹시)-헥실옥시]-벤조산 히드라지드 (4-[6-(4-Methoxy-phenoxy)-hexyloxy]-benzoic acid hydrazide)의 제조

실시예 2-2에서 수득한 화합물 28.67 g (0.080 mol) 및 과량의 수화 히드라진을 100 mL 메탄올에 용해시키고, 질소 분위기 하에서 24시간 동안 가열환류 시켰다. 이어, 상온으로 냉각하고, 여과하여 수득한 고체 화합물을 50°C의 증류수 1 L로 세척한 다음, 진공에서 하룻동안 건조시켜서, 흰색 고체의 표제 화합물을 95.6%의 수율로 수득하였다: MS[M⁺]: 358; ¹H-NMR(CDCl_3 , ppm): 7.71-7.69(d, J = 8.9, 2H), 7.22(br, 1H), 6.93-6.92(d, J = 8.9, 2H), 6.83(s, 4H), 4.08(br, 2H), 4.03-4.00(t, J = 6.5, 2H), 3.94-3.92(t, J = 6.5, 2H), 3.78(s, 3H), 1.85-1.79(m, 4H), 1.56-1.53(m, 4H); ¹³C-NMR(CDCl_3 , ppm): 168.37, 162.07, 153.74, 153.23, 128.58, 124.68, 115.44, 114.65, 114.45, 68.44, 68.04, 55.75, 29.30, 29.06, 25.85, 25.81; 계산치 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 67.02; H, 7.31; N, 7.82. 실측치: C, 72.72; H, 8.85; N, 6.81.

실시예 2-4: 벤조산 N'-(4-[6-(4-메톡시-페녹시)-헥실옥시]-벤조일)-히드라지드 (Benzoic acid N'-(4-[6-(4-methoxy-phenoxy)-hexyloxy]-benzoyl)-hydrazide)의 제조

염화 벤조산 10.54 g (0.075 mol)을 20 mL의 디메틸아세트아미드 (DMAc)에 용해시킨 용액을 실시예 2-3에서 수득한 화합물 26.90 g (0.075 mol) 및 트리에틸 아민이 첨가된 40 mL의 DMAc에 질소분위기 하에서 서서히 적가하고, 4시간 동안 교반한 다음, 메탄올에 첨가하여 침전을 형성시키고, 여과하여 수득한 고형분을 메탄올과 물로 세척한 후, 메탄올로 정제하여 흰색 고체의 표제 화합물을 89.7%의 수율로 수득하였다: ¹H-NMR(CDCl_3 , ppm): 9.30-9.29(d, J = 5.9, 1H), 9.20-9.18(d, J = 5.7, 1H), 7.88-7.87(d, J = 7.4, 2H), 7.84-7.82(d, J = 8.7, 2H), 7.58-7.55(t, J = 7.4, 1H), 7.49-7.46(t, J = 7.8, 2H), 6.95-6.93(d, J = 8.8, 2H), 6.84(s, 4H), 4.04-4.02(t, J = 6.4, 2H), 3.95-3.92(t, J = 6.4, 2H), 3.77(s, 3H), 1.86-1.80(m, 4H), 1.57-1.54(m, 4H); ¹³C-NMR(CDCl_3 , ppm): 163.80, 162.57, 153.74, 153.23, 150.82, 132.41, 131.44, 129.08, 128.81, 127.54, 127.17, 123.55, 115.44, 114.65, 68.44, 68.11, 55.75, 29.31, 29.05, 25.85, 25.80; 계산치 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 70.11; H, 6.54; N, 6.06. 실측치: C, 74.35; H, 7.83; N, 5.47.

실시예 2-5: 2-메톡시-5-{6'-(2''-(4'''-옥시페닐)-5''-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸)-헥실옥시}-p-크실렌 (2-Methoxy-5-{6'-(2''-(4'''-oxyphenyl)-5''-phenyl-1'',3'',4''-oxadiazole)-hexyloxy}-p-xylene)의 제조

실시예 2-4에서 수득한 화합물 30.99 g (0.0670 mol)을 150 mL의 POCl_3 에 용해시키고, 6시간 동안 가열환류 시켜서, 과량의 POCl_3 를 제거한 후, 얼음물에 반응 물을 천천히 첨가하여 침전물을 형성시키고, 여과하여 침전물을 수득한 다음, 1 L의 증류수로 세척하였다. 이어, 200 mL의 클로로포름에 용해시킨 1 N 수산화나트륨 수용액과 염화나트륨 수용액으로 세척하여 남은 산을 모두 제거하고, 유기층을 무수 MgSO_4 로 건조, 여과 및 증발시켜서 수득한 고형분을 메탄올로 정제하여, 흰색 고체의 표제 화합물을 88.3%의 수율로 수득하였다: MS[M⁺]: m/z 444; ¹H-NMR(CDCl_3 , ppm): 8.14-8.12(m, 2H), 8.07-8.05(d, J = 8.7, 2H), 7.55-7.52(m, 3H), 7.03-7.01(d, J = 8.8, 2H), 6.84(s, 4H), 4.06-4.03(t, J = 6.5, 2H), 3.95-3.92(t, J = 6.4, 2H), 3.77(s, 3H), 1.87-1.80(m, 4H), 1.58-1.55(m, 4H); ¹³C-NMR(CDCl_3 , ppm): 164.53, 164.04, 161.86, 153.69, 153.18, 131.43, 128.97, 128.62, 126.75, 124.09, 116.19, 115.38, 114.93, 114.59, 68.37, 68.05, 55.67, 29.26, 29.02, 25.83, 25.78; 계산치 $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 72.95; H, 6.35; N, 6.30. 실측치: C, 77.08; H, 7.71; N, 5.62.

실시예 2-6: 1,4-비스-클로로메틸-(2-메톡시)-5-{6'-(2''-(4'''-옥시페닐)-5''-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸)-헥실옥시}-벤젠 (1,4-Bis-chloromethyl-(2-methoxy)-5-{6'-(2''-(4'''-oxyphenyl)-5''-phenyl-1'',3'',4''-oxadiazole)-hexyloxy}-benzene)의 제조

실시에 2-5에서 수득한 화합물 5.29 g (11.90 mmol) 및 파라포름알데히드 1.903 g (47.58 mmol)을 용해시킨 50 ml의 1,4-디옥산에 37 % 염산 100 ml를 서서히 적가하고, 0°C에서 무수초산 200 ml를 천천히 적가한 후, 10시간 동안 65°C에서 교반하고, 상온으로 냉각시킨 다음, 200 ml의 물을 첨가하여 침전물을 형성하였다. 이어, 여과하여 수득한 침전물을 증류수로 세척하고, 100 ml의 클로로포름에 용해시킨 후, 탄산수소나트륨 수용액과 소금물로 세척하고, 유기층을 수득한 다음, 무수 MgSO_4 로 건조, 여과, 증발시켜서 용매를 제거하였다. 그런 다음, 남겨진 고체 화합물을 클로로포름/메탄올로 정제하여, 흰색 고체의 표제 화합물을 62.5%의 수율로 수득하였다: $[\text{M}-\text{Cl}]^+ : m/z$ 505. MS; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 8.14-8.12(m, 2H), 8.07-8.05(d, $J=8.9$, 2H), 7.54-7.53(m, 3H), 7.03-7.01(d, $J=8.8$, 2H), 6.93(s, 1H), 6.92(s, 1H), 4.64(s, 1H), 4.63(s, 1H), 4.07-4.05(t, $J=6.4$, 2H), 4.03-4.01(t, $J=6.3$, 2H), 3.85(s, 3H), 1.89-1.85(m, 4H), 1.60-1.59(m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 164.54, 164.04, 161.86, 151.02, 150.58, 131.45, 128.98, 128.63, 127.03, 126.82, 126.76, 124.06, 116.16, 114.93, 114.36, 113.29, 66.80, 68.01, 56.20, 41.32, 41.24, 29.18, 29.01, 25.78, 25.69. 계산치 $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$: C, 64.33; H, 5.58; N, 5.17. 실측치: C, 58.53; H, 5.56; N, 4.19.

실시에 2-7: 2-메톡시-5-{6'-[2''-(4'''-옥시페닐)-5''-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸]-헥실옥시}-p-크실렌-비스-트리페닐포스포늄 클로라이드 (2-Methoxy-5-{6'-[2''-(4'''-oxyphenyl)-5''-phenyl-1'',3'',4''-oxadiazole]-hexyloxy}-p-xylene-bis-(triphenylphosphonium chloride)의 수득

실시에 2-6에서 수득한 화합물 1.12 g (2.08 mmol)과 트리페닐포스핀 1.20 g (4.58 mmol)이 용해된 10 ml의 디메틸포름아미드를 24시간 동안 질소 분위기 하에서 가열환류 시키고, 상온으로 냉각시킨 다음, 디에틸에테르에 천천히 적가하여 침전물을 형성시키며, 여과하여 침전물을 수득하였다. 이어, 수득한 침전물을 500 ml의 디에틸에테르로 세척하고, 메탄올과 디에틸에테르 혼합 용매로 정제하여, 표제화합물을 85.4%의 수율로 수득하였다: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 8.11-8.09(m, 2H), 8.06-8.04(d, $J=8.9$, 2H), 7.71-7.61(m, 30H), 7.54-7.49(m, 3H), 7.04-7.02(d, $J=9.0$, 2H), 6.90(s, 1H), 6.80(s, 1H), 5.35-5.30(m, 4H), 4.04-4.02(t, $J=6.3$, 2H), 3.12-3.10(t, $J=5.5$, 2H), 2.88(s, 3H), 1.78-1.75(m, 4H), 1.37-1.35(m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 164.48, 164.07, 161.81, 150.83, 150.54, 134.75, 134.74, 134.66, 134.64, 134.31, 134.29, 134.24, 134.22, 131.47, 129.99, 129.93, 129.90, 129.84, 128.97, 128.68, 126.75, 124.00, 134.76, 134.74, 134.66, 134.64, 134.31, 134.29, 134.24, 134.22, 118.47, 118.41, 117.78, 117.72, 16.55, 116.47, 116.45, 116.26, 115.45, 114.93, 68.01, 67.89, 65.76, 55.09, 29.01, 28.60, 25.72, 25.55; 계산치 $\text{C}_{65}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$: C, 73.23; H, 5.67; N, 2.63. 실측치: C, 69.21; H, 5.69; N, 2.31

실시에 2-8: 폴리[2-메톡시-5-{6'-[2''-(4'''-옥시페닐)-5''-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸]-헥실옥시}-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌 ([2-Methoxy-5-{6'-[2''-(4'''-oxyphenyl)-5''-phenyl-1'',3'',4''-oxadiazole]-hexyloxy}]-1,4-phenylenevinylene-alt-2,5-didodecyloxy-1,4-phenylenevinylene)] (MP POXA-PPV)의 제조

질소 분위기 하에서 나트륨 금속 0.12 g (5.0 mmol)에 5 ml의 무수 에탄올을 0°C에서 천천히 가하고, 30분 동안 상온에서 교반하여, 에톡시드나트륨 용액을 준비하고, 실시에 1-5에서 수득한 표제 화합물과 실시에 2-7에서 수득한 표제 화합물을 각각 15 ml의 무수 클로로포름에 1 mmol의 농도로 용해시켜서 단량체 용액을 준비하였다.

준비된 각 단량체 용액을 혼합하고, 상기 에톡시나트륨 용액을 적가한 후, 상온에서 이들 동안 교반하고, 반응물에 과량의 메탄올에 부어, 침전물을 형성시킨 다음, 여과하여 침전물을 수득하였다. 상기 수득한 침전물을 물과 메탄올로 세척하고, 소량의 클로로포름에 다시 용해시키고, 과량의 메탄올에 재침전시켜서, 정제한 후, 저분자량 생성물을 제거하기 위하여 속솔렛 추출기 (soxhlet extractor)를 이용하여 3일 동안 정제하여, 45%의 수율로 표제 화합물을 제조하였다: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 8.19-8.02(m, 9H, 방향족 1,3,4-옥사디아졸의 H), 7.68-7.32 (m, 2H, 주쇄의 방향족 H), 7.08-6.82(m, 6H, 비닐 H), 4.18-4.08 (m, 11H), 1.98-1.05 (m, 48H), 0.98-0.90 (m, 6H); 계산치 $\text{C}_{61}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_6$: C, 78.00; H, 8.80; N, 2.98; 실측치: C, 77.33; H, 8.71; N, 2.20.

실시에 3. 발광 중합체 폴리[2-[10'-(2''-(4'''-옥시페닐)-5''-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸)-데실옥시]-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌]의 제조

실시에 3-1: 2-(10-브로모-데실옥시)-1,4-디메틸벤젠 (2-(10-Bromo-decyloxy)-1,4-dimethyl-benzene)의 제조

1,10-디브로모데칸 120.03 g (0.40 mol), 무수 탄산칼륨 13.82 g (0.10 mol) 및 2,5-디메틸페놀 12.22 g (0.10 mol)을 100 ml의 무수 아세톤에 용해시키고, 질소 분위기 하에서 24시간 동안 가열환류시킨 다음, 상온으로 냉각시키고, 여과하여 침전물을 제거한 후, 100 ml의 아세톤으로 세척하고 감압증류하여 건조시켰다. 이어, 남은 잔여물을 150 ml의 클로로포름에 용해시키고, 200 ml의 1 N 수산화나트륨 수용액과 300 ml의 포화된 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 그런 다음, 유기층을 분리하고, 무수 MgSO_4 로 건조, 여과 및 감압증발시킨 후, 남은 잔여물을 진공에서 감압증류하여 1,10-디브로모데칸을 완전히 제거하여, 무색 액상의 표제 화합물을 75.4%의 수율로 수득하였다: 끓는점: 160-162°C/0.5 mmHg; $[\text{M}^+]$: m/z 342; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 7.02-7.00(d, $J=7.4$, 1H), 6.67-6.65(d, $J=7.5$, 1H), 6.64(s, 1H), 3.95-3.93(t, $J=6.4$, 2H), 3.43-3.40(t, $J=6.8$, 2H), 2.32(s, 3H), 2.18(s, 3H), 1.89-1.83(m, 2H), 1.82-1.76(m, 2H), 1.51-1.42(m, 4H), 1.37-1.32(m, 12H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 157.09, 136.40, 130.23, 123.60, 120.53, 111.98, 67.81, 34.01, 32.81, 29.44, 29.37, 29.34, 29.30, 28.73, 28.15, 26.11, 21.39, 15.77; 계산치 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{BrO}$: C, 63.34; H, 8.56. 실측치: C, 63.33; H, 8.69.

실시에 3-2: 4-[10-(2,5-디메틸-페녹시)-데실옥시]-벤조산 메틸 에스테르 (4-[10-(2,5-Dimethyl-phenoxy)-decyloxy]-benzoic acid methyl ester)의 제조

실시에 3-1에서 수득한 화합물 12.63 g (0.037 mol), 4-히드록시 메틸벤조에스테르 5.63 g (0.037 mol) 및 탄산칼륨 5.11g (0.037 mol)을 150 ml의 무수 아세톤에 용해시키고, 질소분위기 하에서 24시간 동안 가열환류시킨 다음, 상온으로 냉각시키고, 여과하여 침전물을 제거한 후, 100 ml의 아세톤으로 세척하고, 감압증류하여 용매를 제거하였다. 이어, 잔여물을 150 ml 클로로포름에 용해시키고, 200 ml 1 N 수산화나트륨 수용액 및 300 ml 포화된 염화나트륨 수용액으로 세척한 후, 유기층을 분리하여 무수 MgSO_4 로 건조, 여과 및 감압증류 하여 용매를 제거하였다. 그런 다음, 남겨진 잔여물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (이동상 : 디에틸에테르/n-헥산 = 2/8)에 적용하여 정제함으로써, 흰색 고체의 표제 화합물을 93.7%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 47-48°C; $[\text{M}^+]$: m/z 412; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 7.99-7.97(d, J = 6.8, 2H), 7.01-7.00(d, J = 7.3, 1H), 6.91-6.89(d, J = 6.8, 2H), 6.66-6.65(d, J = 7.3, 1H), 6.63(s, 1H), 4.02-3.99(t, J = 6.3, 2H), 3.95-3.92(t, J = 6.3, 2H), 3.88(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.18(s, 3H), 1.81-1.77(m, 4H), 1.49-1.45(m, 4H), 1.38-1.34(m, 8H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 166.90, 162.95, 157.11, 136.41, 131.54, 130.24, 123.61, 122.32, 120.54, 114.05, 111.99, 68.18, 67.82, 51.79, 29.49, 29.46, 29.39, 29.33, 29.10, 26.13, 25.96, 21.39, 15.77; 계산치 $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_4$: C, 75.69; H, 8.80. 실측치: C, 75.60; H, 8.86.

실시에 3-3: 4-[10-(2,5-디메틸-페녹시)-데실옥시]-벤조산 히드라지드 (4-[10-(2,5-Dimethyl-phenoxy)-decyloxy]-benzoic acid hydrazide).

실시에 3-2에서 수득한 화합물 11.14 g (0.027 mol)과 과량의 수화 히드라진을 100 ml 메탄올에 용해시키고, 질소 분위기 하에서 24시간 동안 가열환류시킨 다음, 상온으로 냉각하고, 여과하여 생성된 침전물을 수득하였다. 이어, 50°C의 증류수 1 l로 세척하고, 진공에서 하룻동안 건조시켜서, 흰색 고체의 표제 화합물을 94.2%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 92-93°C. $[\text{M}^+]$: m/z 413; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 7.70-7.68(d, J = 6.8, 2H), 7.28(b, 1H), 7.01-6.99(d, J = 7.4, 1H), 6.93-6.91(d, J = 6.8, 2H), 6.66-6.65(d, J = 7.4, 1H), 6.63(s, 1H), 4.07(b, 2H), 4.00-3.98(t, J = 6.5, 2H), 3.95-3.92(t, J = 6.4, 2H), 2.31(s, 3H), 2.17(s, 3H), 1.81-1.76(m, 4H), 1.49-1.44(m, 4H), 1.38-1.34(m, 8H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 168.38, 162.11, 157.10, 136.42, 130.24, 128.57, 124.58, 123.60, 120.54, 114.43, 111.99, 68.19, 67.82, 29.48, 29.45, 29.38, 29.32, 29.08, 26.12, 25.96, 21.39, 15.77; 계산치 $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 72.78; H, 8.80; N, 6.79. 실측치: C, 72.72; H, 8.85; N, 6.81.

실시에 3-4: 벤조산 N-{4-[10-(2,5-디메틸-페녹시)-데실옥시]-벤조일}-히드라지드 (Benzoic acid N-{4-[10-(2,5-dimethyl-phenoxy)-decyloxy]-benzoyl}-hydrazide)의 제조

염화 벤조산 1.83 g (0.013 mol)을 20 ml의 이염화메탄에 용해시킨 용액을 실시에 3-3에서 수득한 화합물 5.36 g (0.013 mol)과 트리에틸아민 1.32 g (0.013 mol)을 50 ml의 이염화메탄에 용해시킨 용액에 질소분위기 하에서 서서히 적가하고, 4시간 동안 교반하였다. 그런 다음, 증류수와 염화나트륨 수용액으로 세척하고, 유기층을 분리하여 무수 MgSO_4 로 건조, 여과 및 증발시킨 다음, 메탄올로 정제하여, 흰색 고체의 표제 화합물을 82.5%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 138-139°C. $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z 517; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 9.24-9.22(d, J = 6.8, 1H), 9.13-9.12(d, J = 6.3, 1H), 7.88-7.86(d, J = 7.3, 2H), 7.83-7.82(d, J = 8.8, 2H), 7.58-7.55(t, J = 7.3, 1H), 7.50-7.47(t, J = 7.8, 2H), 7.01-6.99(d, J = 7.8, 1H), 6.96-6.94(d, J = 8.8, 1H), 6.66-6.64(d, J = 7.3, 1H), 6.64(s, 1H), 4.03-4.00(t, J = 6.3, 2H), 3.95-3.93(t, J = 6.3, 2H), 2.31(s, 3H), 2.18(s, 3H), 1.83-1.76(m, 4H), 1.48-1.44(m, 4H), 1.38-1.35(m, 8H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 163.91, 163.76, 162.61, 157.12, 136.43, 132.39, 131.45, 130.25, 129.10, 128.79, 127.19, 123.63, 123.20, 120.549, 114.53, 112.01, 68.27, 67.84, 29.5, 29.47, 29.39, 29.35, 29.34, 29.09, 26.14, 25.97, 21.40, 15.78; 계산치 $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 74.39; H, 7.80; N, 5.42. 실측치: C, 74.35; H, 7.83; N, 5.47.

실시에 3-5: 2-{4-[10-(2,5-디메틸-페녹시)-데실옥시]-페닐}-5-페닐-[1,3,4]옥사디아졸 (2-{4-[10-(2,5-Dimethyl-phenoxy)-decyloxy]-phenyl}-5-phenyl-[1,3,4]oxadiazole)의 제조

실시에 3-4에서 수득한 화합물 3.60 g (6.97 mmol)를 50 mL의 POCl_3 에 용해시키고, 6시간 동안 가열환류 시켜서, 과량의 POCl_3 를 제거한 후, 얼음물에 반응물을 천천히 적가하여 침전물을 형성시키고, 여과하여 침전물을 수득하였다. 전기 침전물을 500 ml의 증류수로 세척하고, 100 ml 클로로포름에 용해시킨 다음, 1 N 수산화나트륨 수용액과 염화나트륨 수용액으로 세척하여, 남은 산을 모두 제거하였다. 이어, 유기층을 분리하고, 무수 MgSO_4 로 건조, 여과 및 증발시켜서 용매를 제거한 다음, 남은 고체 화합물을 메탄올로 정제하여, 흰색 고체의 표제 화합물을 94.0%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 95-96°C. $[\text{M}^+]$: m/z 498; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 8.14-8.13(m, 2H), 8.08-8.06(d, J = 8.8, 2H), 7.54-7.52(m, 3H), 7.03-7.00(m, 3H), 6.66-6.65(d, J = 7.8, 1H), 6.64(s, 1H), 4.05-4.03(t, J = 6.8, 2H), 3.95-3.93(t, J = 6.8, 2H), 2.31(s, 2H), 2.18(s, 3H), 1.85-1.78(m, 4H), 1.48-1.44(m, 4H), 1.38-1.35(m, 8H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 164.60, 164.08, 161.97, 157.11, 136.41, 131.47, 130.24, 129.01, 128.66, 126.81, 124.15, 123.61, 120.55, 116.18, 114.98, 112.00, 68.26, 67.83, 29.49, 29.46, 29.39, 29.34, 29.12, 26.13, 25.98, 21.39, 15.77; 계산치 $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 77.08; H, 7.68; N, 5.62. 실측치: C, 77.08; H, 7.71; N, 5.62.

실시에 3-6: 2-{4-[10-(2,5-비스-브로모메틸-페녹시)-데실옥시]-페닐}-5-페닐-[1,3,4]옥사디아졸 (2-{4-[10-(2,5-Bis-bromomethyl-phenoxy)-decyloxy]-phenyl}-5-phenyl-[1,3,4]oxadiazole)의 수득

실시에 3-5에서 수득한 화합물 3.00 g (6.02 mmol), N-브로모 숙신산이미드 2.31 g (0.013 mol) 및 촉매량의 벤조일 퍼옥사이드가 첨가된 200 mL의 사염화탄소를 질소분위기 하에서 8시간 동안 환류시키고, 상온으로 냉각시킨 다음, 소금물로 세척하고, 유기층을 분리하였다. 전기 분리된 유기층을 MgSO_4 로 건조, 여과 및 증발시켜서 용매를 제거하고, 남은 고형분을 클로로포름에 용해시킨 후, 디에틸에테르에 적가하여 침전물을 형성시켜서, 흰색 고체의 표제 화합물을 55.5%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 108-109°C; $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z 657; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 8.14-8.13(m, 2H), 8.09-8.06(d, J = 8.5, 2H), 7.55-7.52(m, 3H), 7.30-7.28(d, J = 7.7, 1H), 7.05-7.02(d, J = 8.8

, 2H), 6.94-6.91(d, $J = 7.7$, 1H), 6.89(s, 1H), 4.54(s, 2H), 4.46(s, 2H), 4.07-4.03(m, 4H), 1.90-1.79(m, 4H), 1.54-1.46(m, 4H), 1.42-1.37(m, 8H); ^{13}C -NMR(CDCl_3 , ppm): 164.61, 164.10, 161.97, 157.12, 139.77, 131.49, 131.04, 129.02, 128.68, 126.83, 126.51, 124.14, 120.96, 116.19, 114.99, 112.29, 68.30, 68.27, 33.32, 29.45, 29.33, 29.28, 29.15, 29.12, 29.06, 28.48, 26.05, 25.98; 계산치 $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 58.55; H, 5.53; N, 4.27. 실측치: C, 58.53; H, 5.56; N, 4.19.

실시예 3-7: 2-{4-[10-(2,5-크실렌-비스-(트리페닐포스포늄 브로미드)-페녹시]-페닐]-5-페닐-[1,3,4]옥사디아졸 (2-{4-[10-(2,5-xylene-Bis-(triphenylphosphonium bromide)-phenoxy)-decyloxy]-phenyl}-5-phenyl-[1,3,4]oxadiazole)의 제조

실시예 3-6에서 수득한 화합물 1.31 g (2.00 mmol) 및 트리페닐포스핀 1.15 g (4.40 mmol)이 용해된 10 mL의 디메틸포름아미드를 24시간 동안 질소 분위기 하에서 가열환류 시키고, 상온으로 냉각시킨 다음, 디에틸에테르에 천천히 적가하여 침전물을 형성시키고, 여과하여 침전물을 수득하였다. 이어, 전기 침전물을 500 mL의 디에틸에테르로 세척하고, 메탄올과 디에틸에테르 혼합 용매를 이용하여 정제함으로써, 표제 화합물을 50.4%의 수율로 수득하였다: 녹는점: 193-194°C; ^1H -NMR(CDCl_3 , ppm): 8.11-8.09(m, 2H), 8.05-8.04(d, $J = 8.8$, 2H), 7.74-7.58(m, 30H), 7.54-7.49(m, 3H), 7.12-7.11(d, $J = 5.4$, 1H), 7.02-7.00(d, $J = 8.8$, 2H), 6.77(s, 1H), 6.27-6.25(d, $J = 6.0$, 1H), 5.32-5.26(m, 4H), 4.05-4.03(t, $J = 6.5$, 2H), 3.04-3.02(t, $J = 5.7$, 2H), 1.84-1.79(m, 2H), 1.50-1.45(m, 2H), 1.40-1.07(m, 12H); ^{13}C -NMR(CDCl_3 , ppm): 164.09, 163.60, 161.47, 134.63, 134.45, 134.43, 133.95, 133.87, 133.65, 133.57, 133.24, 133.16, 131.04, 130.03, 129.93, 129.82, 129.72, 129.66, 129.55, 128.55, 128.18, 126.30, 123.57, 117.84, 117.26, 117.16, 116.58, 115.66, 114.51, 67.77, 67.49, 29.04, 29.02, 28.90, 28.82, 28.70, 28.65, 28.09, 25.53, 25.37; 계산치 $\text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2$: C, 69.15; H, 5.63; N, 2.37. 실측치: C, 69.21; H, 5.69; N, 2.31

실시예 3-8: 폴리{2-[10'-(2''-(4'''-옥시페닐)-5''-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸)-데실옥시]-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌 ({2-[10'-(2''-(4'''-oxyphenyl)-5''-phenyl-1'',3'',4''-oxadiazole)-decyloxy]-1,4-phenylenevinylene- alt -2,5-didodecyloxy-1,4-phenylenevinylene}) (PPOXA-PPV)의 제조
실시예 2-7에서 수득한 화합물 대신에, 실시예 3-7에서 수득한 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 2-8과 동일한 방법을 사용하여 45%의 수율로 표제화합물을 제조하였다: ^1H -NMR(CDCl_3 , ppm): 8.19-8.02(m, 9H, 방향족 1,3,4-옥사디아졸의 H), 7.68-7.32 (m, 2H, 주쇄의 방향족 H), 7.08-6.82(m, 6H, 비닐 H), 4.18-4.08 (m, 8H), 1.98-1.05 (m, 56H), 0.98-0.90 (m, 6H); 계산치 $\text{C}_{57}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 78.76; H, 8.58; N, 3.22; 실측치: C, 76.14; H, 9.15; N, 3.14.

실시예 4: 발광 다이오드의 제조 및 이의 특성 검사

실시예 4-1: MPPOXA-PPV를 이용한 발광 다이오드의 제조

실시예 2-8에서 제조한 발광 중합체 MPPOXA-PPV를 이용하여 단층구조를 가지는 발광 다이오드를 다음과 같은 방법으로 제조하였다:

우선, 실시예 2-8에서 제조한 발광 중합체인 MPPOXA-PPV를 1,1,2,2-테트라클로로에탄 (1,1,2,2-tetrachloroethane, TCE)에 25 mg/mL의 농도로 용해시키고, 0.45 μm 크기의 공극을 가지는 멤브레인 필터와 주사기를 이용하여, 발광 고분자 용액 내에 존재하는 미세한 먼지와 이물질을 제거하였다. 한편, ITO가 코팅되어 있는 유리판을 세척하고, 상기 발광 중합체 용액을 1500 rpm으로 스프인코팅한 다음, 진공에서 두 시간 동안 건조하고, 그 위에 알루미늄 전극을 10^{-5} torr 이하의 압력 조건에서 진공증착시켜서 발광 다이오드를 제조하였는데, 시그마(Sigma)사의 크리스탈센서를 이용하여 알루미늄막의 두께를 1,000 내지 1,500 Å으로 유지시키고, 마스크(mask)를 이용하여 알루미늄막의 면적을 4 mm²으로 고정시켰다. 이처럼 제조된 발광 다이오드의 개략적인 구조를 도 1에 도시하였다.

실시예 4-2: PPOXA-PPV를 이용한 발광 다이오드의 제조

실시예 2-8에서 제조한 발광 중합체 MPPOXA-PPV 대신에, 실시예 3-8에서 제조한 발광 중합체 PPOXA-PPV를 이용하는 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 동일한 방법을 사용하여 발광 다이오드를 제조하였다.

실시예 4-3: 발광 다이오드의 광학적 특성

상기 실시예 4-1 및 4-2에서 제조한 발광 다이오드의 광학적 특성을 알아보기 위하여, 실시예 4-1 및 4-2에서 제조한 각각의 발광 중합체 용액을 수정 기판(quartz plate) 위에 스프인코팅하여 각각의 박막을 제조한 다음, 흡수스펙트럼 측정기(8453, Hewlett-Pakard, U.S.A.)를 이용하여, 각 박막의 흡수(UV-visible) 스펙트럼을 측정하고, 형광기(PTI, U.S.A.)를 사용하여 각 박막의 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과는 도 2 및 도 3에 표시되어 있다.

도 2는 각 박막의 파장에 따른 흡수정도를 도시한 그래프로서, MPPOXA-PPV와 PPOXA-PPV는 모두 302 nm에서 흡수 피크를 나타냄을 알 수 있는데, 이는 방향족 1,3,4-옥사디아졸의 흡수 피크에 해당되고, MPPOXA-PPV의 444 nm와 PPOXA-PPV의 454 nm의 흡수 피크는 각각 주쇄의 π - π^* 전이에 해당한다. 또한, MPPOXA-PPV와 PPOXA-PPV의 흡수문턱(absorption edge) 파장은 각각 595 nm와 567 nm로 나타났다.

도 3은 각 박막의 여기 정도를 파장에 따라 도시한 그래프로서, MPPOXA-PPV는 460 nm에서 여기시켰을 때 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼의 최대 피크는 585 nm에서 나타나고, PPOXA-PPV는 450 nm에서 여기시켰을 때 PL 스펙트럼의 최대 피크는 557 nm에서 나타나며, MPPOXA-PPV와 PPOXA-PPV 박막은 302 nm에서 여기시켰을 때 측쇄에 해당되는 방향족 1,3,4-옥사디아졸의 PL 피크(360 nm)는 나타나지 않음을 알 수 있었다.

상기 도 2 및 도 3의 결과로부터, 방향족 1,3,4-옥사디아졸로부터 발광 중합체의 주쇄로 모든 에너지가 전이된다는 것을 알 수 있다. 즉, MPPOXA-PPV 흡수 피크는 PPOXA-PPV에 비하여 약 10 nm 짧은 파장 쪽으로 이동하는(blue-shift) 반면, 최대 PL 피크는 MPPOXA-PPV가 28 nm 긴 파장 쪽으로 이동(red-shift)한 스펙트럼을 관측할 수

있었는데, MPPOXA-PPV의 경우, 고분자의 주쇄와 방향족 1,3,4-옥사디아졸 사이의 알콕시기의 길이가 PPOXA-PPV보다 짧기 때문에 입체적인 장애 (steric hindrance)에 의하여 흡수 피크가 짧은 파장으로 이동하고, MPPOXA-PPV의 경우, PPOXA-PPV보다 메톡시 그룹을 더 갖고 있으며, 이 메톡시 그룹의 전자주개 (전기발광electron-donation) 효과 때문에 PL의 최대 피크가 긴 파장 쪽으로 이동하는 것으로 분석되었다.

실시예 4-4: 발광 다이오드의 전기 발광 스펙트럼

실시예 4-1 및 4-2에서 제조된 발광 다이오드의 전기 발광 (전기발광) 스펙트럼을 형광기(PTI, U.S.A.)를 이용하여 측정하고, 그 결과를 도 4에 도시하였다.

도 4에서 알 수 있듯이, MPPOXA-PPV의 최대 발광 피크는 586 nm로 오렌지색 영역의 빛을 방출하고, PPOXA-PPV의 최대 발광 피크는 559 nm로 노란색 영역의 빛을 방출하였는데, MPPOXA-PPV가 28 nm만큼 적색 영역으로 이동한 것은 PL 스펙트럼에서와 동일한 이유에 의한 것으로 분석된다.

실시예 4-5: 전기발광 다이오드의 전압-전류, 전압-전기발광 세기 특성 곡선 및 전류-전기발광 양자 효율

실시예 4-1 및 4-2에서 제조된 발광 다이오드의 전압-전류, 전압-전기발광 세기 특성 곡선 및 전류-전기발광 양자 효율의 관계를 측정하고, 그 결과를 도 5 및 도 6에 도시하였다. 즉, 전기발광 소자에 순방향으로(forward bias) 전압을 걸어주고 흐르는 전류를 측정함과 동시에, 전기발광 소자에서 방출 되는 빛의 세기를 보정된 Newport사의 모델 818UV/CM 광 다이오드와 Newport 사의 1830 powermeter를 이용하여 측정하였다. 이때, 전기발광 소자와 광다이오드와의 간격은 5 mm이다. 측정한 전기발광 소자에 흐르는 전류값과 보정된 광 다이오드로 측정한 전기발광 세기를 하기 공식에 대입하여 양자효율을 계산하였다.

$$\text{양자효율}(\%) = \frac{\text{방출된광자의수}}{\text{주입된전자의수}} \times 100$$

$$\text{방출된광자의수} = \frac{\text{광다이오드에서측정된전력값(watt)}}{\text{광자의에너지값}(hc/\lambda)} \times \text{시간}(s)$$

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$ (플랑크 상수)

λ = 전기발광 스펙트럼에서 최대파장

시간 (s) : 측정 시간

$$\text{주입된전자의수} = \frac{\text{전기발광소자에흐르는전류값}(A)}{\text{전자한개의전하량}} \times \text{시간}(s)$$

시간 (s) : 측정 시간

도 5는 MPPOXA-PPV의 전압-전류, 전압-전기발광 세기 특성 곡선 및 전류-전기발광 양자효율을 나타내는 그래프이고, 도 6은 PPOXA-PPV의 전압-전류, 전압-전기발광 세기 특성 곡선 및 전류-전기발광 양자효율을 나타내는 그래프로서, 도 5 및 도 6에서 (○)는 전압에 대한 전류를 나타내고, (▲)는 전압에 대한 전기 발광 세기를 나타낸다. 도 5 및 도 6에서 볼 수 있듯이, MPPOXA-PPV 및 PPOXA-PPV를 이용한 전기 발광 다이오드는 모두 전형적인 정류 다이오드 (rectifying diode)의 특성을 나타내고, 켜짐 전압 (turn-on voltage)은 각각 4.5 V이며, MPPOXA-PPV를 이용한 전기 발광 다이오드의 최대 양자 효율은 0.016%, PPOXA-PPV의 최대 양자 효율은 0.021%임을 알 수 있었다.

따라서, 방향족 1,3,4-옥사디아졸이 측쇄에 주쇄와 멀리 떨어져 있는 형태로 연결되어 있을 때 방향족 1,3,4-옥사디아졸은 정공이 음극으로 치우치는 공간 전하발생 현상을 막아줌과 동시에 음극에서 주입된 전자가 발광 층에서 효과적으로 만날 수 있기 때문에 (hole-전기발광electron recombination), 발광 효율이 증가하고, 전기발광 다이오드에 흐르는 전류가 작기 때문에 전류 소모를 극소화 시킬 수 있으며, 전류 흐름에 의한 열발생 또한 극소화 하여 다이오드의 수명을 연장시켰음을 알 수 있었다.

비교 실시예 1: MEH-PPV를 이용한 전기발광 다이오드의 광학적 특성

본 발명의 전기 발광 중합체의 우수성을 입증하기 위하여, 실시예 2-8에서 제조한 발광 중합체 MPPOXA-PPV 대신에, 종래에 사용되었던 고분자인 MEH (Poly(1-methoxy-4-ethyloxy-1,5-phenylenevinylene))-PPV를 이용하는 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 동일한 방법을 사용하여 전기 발광 다이오드를 제조하고, 이의 전기 발광 스펙트럼을 측정하여, 그 결과를 도 7에 도시하고, 전압-전류, 전압-전기발광 세기 특성 곡선 및 전류-전기발광 양자 효율의 관계를 측정하여 그 결과를 도 8에 도시하였다.

도 7은 MEH-PPV를 이용한 단층 구조의 전기발광 다이오드의 전기 발광 스펙트럼으로, 최대 발광 파장이 590 nm로 나타났다. 또한, 도 8은 MEH-PPV를 이용한 전기 발광 다이오드의 전압-전류, 전압-전기발광 세기 특성 곡선 및 전류-전기발광 양자효율의 관계를 나타낸 그래프로서, 도 8에서 (○)는 전압에 대한 전류를 나타내고, (▲)는 전압에 대한 전기 발광 세기를 나타내는데, 최대 발광 효율은 0.0002 %이며 켜짐 전압은 8 V임을 알 수 있었다. 따라서, 본 발명의 유기 발광 고분자를 이용한 전기발광 다이오드가 모든 면에서 우수함을 알 수 있었다.

상기 실시예에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 전기 발광 다이오드는 켜짐 전압 (turn-on voltage)이 4 내지 5 V로 나타났고, 노란색에서부터 오렌지색으로 발광하며, 양자효율은 0.01 내지 0.02% 이었다. 한편, 종래의 방법으로 제조된 알콕시-변형 폴리 (p-페닐렌비닐렌)을 발광층으로 하여 제조한 발광 다이오드의 켜짐 전압 및 양자효율과 비교하여, 본 발명의 다이오드의 효율은 50 내지 100배 증가함을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

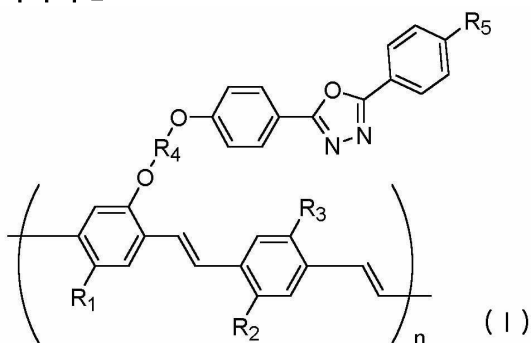
본 발명은 정공의 흐름을 효과적으로 차단할 수 있는 신규한 폴리 (*p* -페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체를 제공한다. 또한, 본 발명은 양자 효율이 매우 우수하고 작동 전압이 낮은 전기 발광 다이오드를 제공한다. 본 발명의 중합체는 1, 3,4-옥사디아졸이 폴리 (*p* -페닐렌비닐렌) 주쇄에 긴 알콕시기를 통해 연결되어 있는 구조를 갖기 때문에, 정공의 흐름을 차단시켜 주는 효과를 갖게 되고, 다층구조의 정공이 양극 쪽으로 몰리는 공간전하 (space charge)의 발생 현상과 동시에 혼입에 의한 분자구조의 재배열 (결정화 등) 현상을 막아줌으로써 다이오드의 수명 단축 현상을 극복할 수 있으며, 주쇄에 다수의 알콕시기가 결합되어 있기 때문에, 통상적으로 이용되는 유기 용매에 대한 용해도가 매우 우수하고, 결합 없는 박막 형성 능력이 각별하다. 또한, 본 발명의 전기 발광 다이오드는 커짐 전압 즉 작동 전압이 낮으며, 노란색에서부터 오렌지색을 발하며, 알콕시가 삽입된 일반적인 폴리 (*p* -페닐렌비닐렌)계 중합체 보다 양자 효율이 크게 증대되어 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음 화학식 1로 표시되는 단량체를 반복 단위로 하는 폴리 (*p* -페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체:

화학식 1



상기 화학식에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 지방족 직쇄 알콕시기, 지방족 가지쇄 알콕시기, 또는 수소이고, R_4 는 탄소수 2 내지 14의 지방족 알킬기, 및 R_5 는 수소 또는 아릴기이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1에서 R_1 , R_2 및 R_3 가 각각 독립적으로 지방족 직쇄 알콕시기인 경우에는 $O(CH_2)_x CH_3$ 이고, 지방족 가지쇄 알콕시기인 경우에는 $OCH_2(CH_2)_a CH(CH_2)_b CH_3 CH(CH_3)_2$ 이며, 상기 x 는 0 내지 18의 정수이고, a 는 0 내지 4의 정수이며, b 는 0 내지 10의 정수인 것을 특징으로 하는 폴리 (*p* -페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1에서 1,3,4-옥사디아졸기에 결합되어 있는 두 페닐기는 알콕시기와 R_5 에 대하여 1,2-, 1,3- 또는 1,4- 위치에 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 폴리 (*p* -페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 R_4 는 탄소수 4 내지 10의 지방족 알킬기인 것을 특징으로 하는 폴리 (*p* -페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리 (*p* -페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체는 폴리{2-메톡시-5-{6'-[2''-(4'''-옥시페닐)-5'-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸]-헥실옥시}-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌, 폴리{2-[10'-(2''-(4'''-옥시페닐)-5'-페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸)-데실옥시]-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌, 폴리{2-메톡시-5-{6'-[2''-(4'''-옥시페닐)-5'-바이페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸]-헥실옥시}-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌 또는 폴리{2-[10'-(2''-(4'''-옥시페닐)-5'-바이페닐-1'',3'',4''-옥사디아졸)-데실옥시]-1,4-페닐렌비닐렌-알트-2,5-디도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌인 것을 특징으로 하는 폴리 (*p* -페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체.

청구항 6.

- (a) 발광층으로서 상기 제 1 항 또는 제 5 항 중 어느 한 항의 폴리 (*p* -페닐렌비닐렌)계 유기발광 중합체;
- (b) 상기 발광층의 한 측에 형성되어 있는 금속성 음극; 및
- (c) 상기 발광층의 다른 측에 형성되어 있는 양극을 포함하는 전기 발광 다이오드.

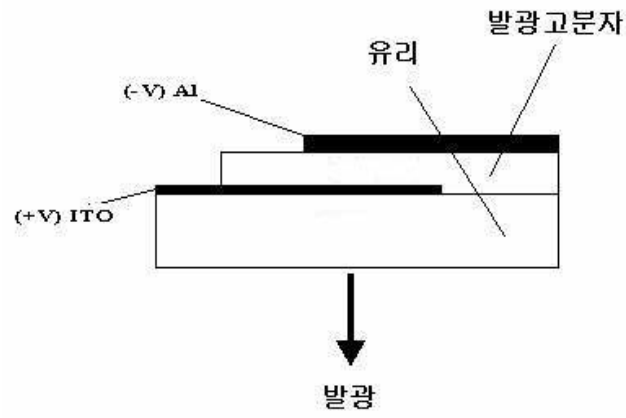
청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 금속성 음극은 Al, In, Al:Li 합금, Mg/Ag, Mg:Ag 합금, Ca/Ag 및 Ca/Al로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 발광 다이오드.

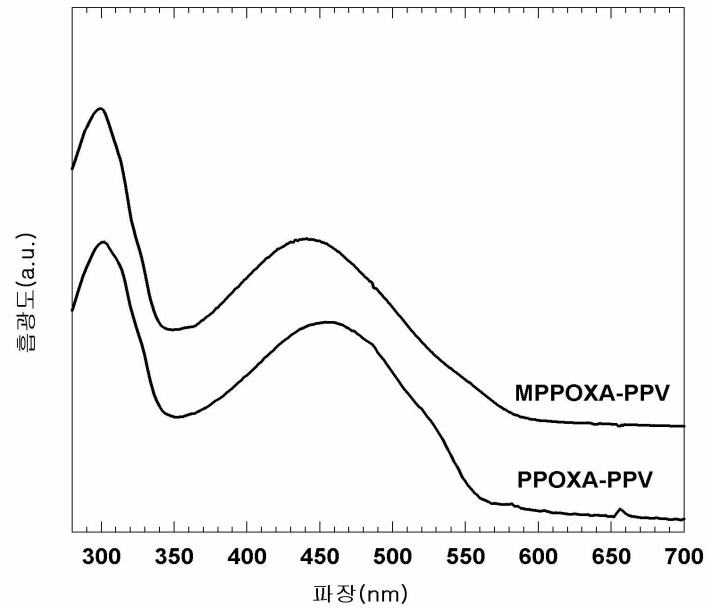
청구항 8.

제 6 항에 있어서, 상기 양극은 유기 플라스틱 기재 또는 유리 상에 산화인듐주석이 진공증착되어 형성된 것임을 특징으로 하는 전기 발광 다이오드.

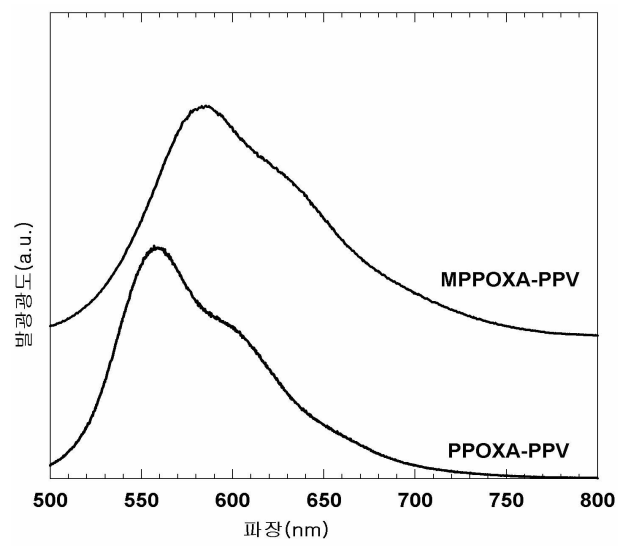
도면1



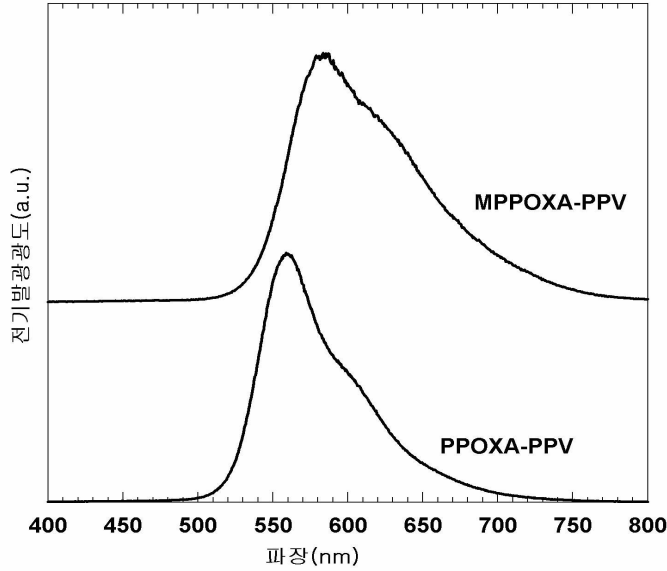
도면2



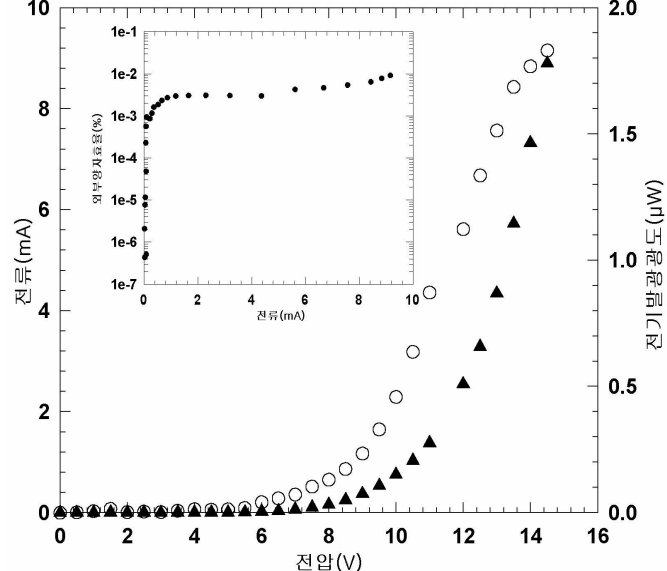
도면3



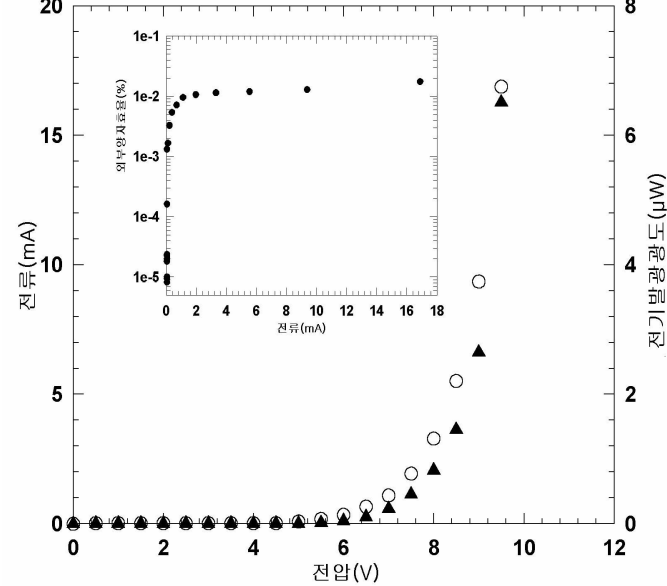
도면4



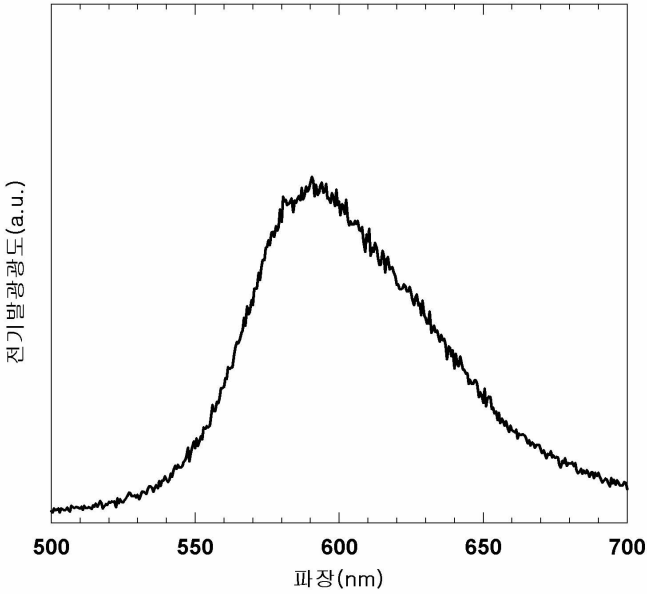
도면5



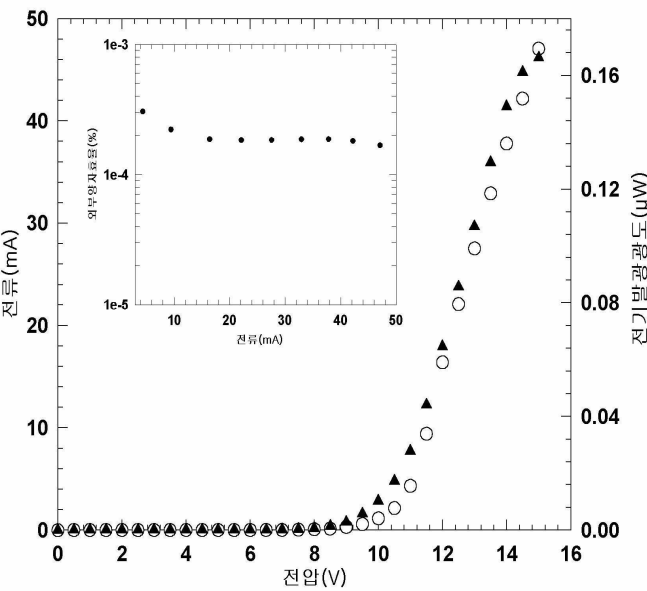
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	一种新型机电致发光聚合物和使用其制造的电致发光二极管		
公开(公告)号	KR100408233B1	公开(公告)日	2003-12-01
申请号	KR1020010058391	申请日	2001-09-20
申请(专利权)人(译)	学校法人西江		
当前申请(专利权)人(译)	学校法人西江		
[标]发明人	LEE HOOSUNG 이후성 KIM JOOHYUN 김주현		
发明人	이후성 김주현		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/5012 H05B33/14 C09K2211/1475 H01L2251/308 Y10S428/917		
其他公开文献	KR1020030034276A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种新型聚（对亚苯基亚乙烯基）基有机发光聚合物和使用该聚合物制备的电致发光二极管，通过提高量子效率和降低工作电压来提高发光效率。组成：聚（p-基于亚苯基亚乙烯基的有机发光聚合物由下式表示：其中R₁，R₂和R₃彼此独立且为H或脂肪族直链或支链烷氧基；R₄是C₂-C₁₄的脂肪族烷基。R₅为H或芳基。电致发光二极管包括发光层，该发光层包含下式的聚（对亚苯基亚乙烯基）基有机发光聚合物；金属负电极形成在发光层的一侧；和形成在发光层另一侧的正电极。优选地，负极选自Al，In，Al-Li合金，Mg / Ag，Mg-Ag合金，Ca / Ag和Ca / Al；正极是通过在有机塑料或玻璃基板上真空蒸发沉积氧化铟锡而形成的。©KIPO 2003

