



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월18일
(11) 등록번호 10-0948491
(24) 등록일자 2010년03월11일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0012382
(22) 출원일자 2008년02월11일
심사청구일자 2008년02월11일
(65) 공개번호 10-2009-0086871
(43) 공개일자 2009년08월14일
(56) 선행기술조사문헌
KR100773522 B1
KR100704655 B1*
KR1020050032691 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

부산대학교 산학협력단

부산 금정구 장전동 산30 부산대학교 내

(72) 발명자

서홍석

부산시 금정구 부곡2동 244-7 대우아파트 112동 502호

이광희

광주 북구 오룡동 1번지 광주과학기술원 교수 사택 A동 106호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성현

전체 청구항 수 : 총 5 항

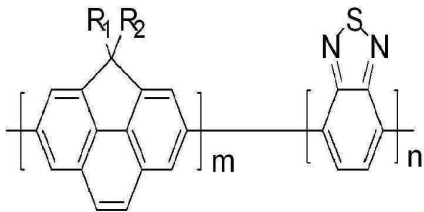
심사관 : 권도훈

(54) 신규한 분자 구조를 갖는 발광 고분자 및 이를 이용한 전기발광 소자

(57) 요약

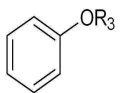
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자에 관한 것이다:

[화학식 1]



m은 1 내지 1,000의 정수이고, n은 1 내지 1,000의 정수이고,

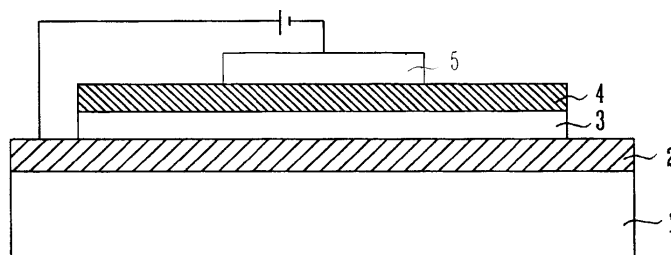
R₁ 과 R₂는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,



, R₄-HTL(정공수송층) 또는 R₅-ETL(전자수송층)이고,

여기서, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

진영읍

부산 중구 보수동3가 부수상가아파트 608호

송수희

경남 창원시 소답동 430-4

김윤나

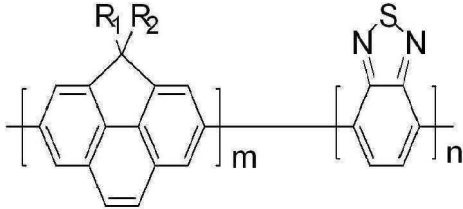
부산 금정구 부곡4동 뉴그린아파트 110동 103호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자:

[화학식 1]



여기서, m은 50 내지 99의 정수이고, n은 1 내지 50의 정수이고,

R₁ 과 R₂는 모두 에틸헥실이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고분자의 질량평균분자량이 22,000 내지 91,000인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 4

삭제

청구항 5

기관 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속 전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 제1항 또는 제3항에 의한 발광 고분자로 형성된 것인 것을 특징으로 한 전기 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 기관은 유리 또는 플라스틱인 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 의한 발광 고분자를 사용한 광 에너지 변환소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 분자 구조를 갖는 발광 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 신규한 분자 구조인 4H-사이클로펜타[def]페난트렌을 갖는 발광 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 전기 발광 소자는 발광층인 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 (electron) 및 정공 (hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 유기물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출됨으로써 화상을 표시하게 된다.

[0003] 유기 물질의 전기발광 현상(electroluminescence, EL)은 1963년 Pope 등에 의하여 발표되었으며, 1987년 이스

트만 코닥에서 Tang 및 Vanslyke 등에 의하여 알루미늄-퀴논(AlQ_3)이라는 π -공액 구조의 색소로 제작된 소자로써 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000cd/m^2 의 다층구조를 갖는 발광 소자가 발표된 이후 많은 연구가 진행되고 있다. 이들은 합성 경로가 간단하여 다양한 형태의 물질 합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능한 장점이 있다. 그러나, 가공성이나 열안정성이 낮고 또한 전압을 걸어주었을 때 발광층 내의 줄(Joule)열이 발생하여 분자가 재배열함에 따라 소자가 파괴되어 발광효율이나 소자의 수명에 문제를 야기하므로 이를 보완할 수 있는 고분자 구조의 유기 전기발광 소자로 대체가 진행되고 있다. 지난 수년간 안정성을 보완한 발광 고분자를 발광 소자(light-emitting diodes (LEDs))에 이용하기 위해 신규한 발광 고분자의 설계와 합성에 노력을 하여 왔다.

[0004] 그 중 청색 발광 고분자의 개발은 가장 주요한 과제로서 폴리-파라-페닐렌 (PPP)s, 폴리사이오펜 (PT)s, 폴리플러렌 (PF)s, 폴리인덴노플러렌 (PIF)s, 레더-폴리-파라-페닐렌 (LPPP)s 등이 청색 발광 고분자로 사용되었고, 발광 고분자들의 가공성의 개발과 다른 전자적 특성을 향상시키기 위하여 다양한 작용기가 고분자의 옆사슬로 적용되었다.

[0005] 폴리플러렌과 그의 유도체는 상대적으로 높은 청색 발광 효율로 가장 널리 개발되었다. 이들 고분자를 이용한 청색 발광 소자와 관계된 문제 중의 하나는 낮은 발광 효율을 보이고 있는 것이며 이 문제를 해결하기 위한 노력이 경주되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

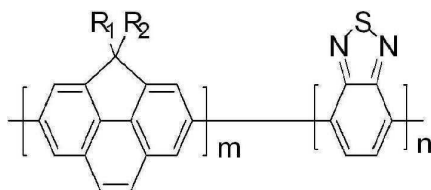
[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율도 좋은 사이클로 치환된 펜타페난트렌을 단량체로 사용한 발광 고분자를 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 발광 고분자를 이용하는 전기 발광 소자 및 광에너지 변환소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

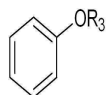
[0008] 상기 목적을 달성시키기 위하여 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 제공한다:

화학식 1



[0009] 여기서, m은 1 내지 1,000의 정수이고, n은 1 내지 1,000의 정수이고,

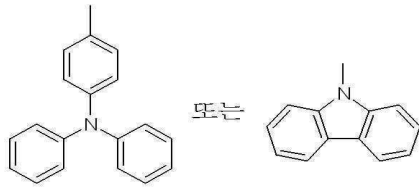
[0011] R_1 과 R_2 는 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,



[0012] , R_4 -HTL(정공수송층) 또는 R_5 -ETL(전자수송층)이고,

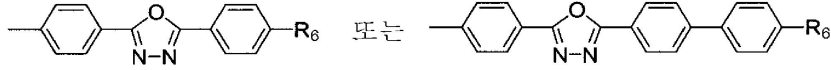
[0013] 여기서, R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이고,

[0014] 또한 상기 HTL(정공수송층)은



트리페닐 아민 또는 카바졸 이고,

상기 ETL(전자 수송층)은



옥사다리아졸

이고,

여기서, R₆는 OR₇, 또는 R₈이며, R₇ 및 R₈은 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

효 과

본 발명에 의한 사이클로 펜타페난트렌과 벤조싸이아다리아졸을 공단량체로 이용한 PCPP-co-BT는 발광 효율이 좋고, 최종 합성된 고분자가 일반적인 유기 용매에 잘 녹았다. 본 발명에서 합성된 고분자는 용해 가능한 형태로 소자에 이용할 수 있어, 고온 열처리 과정을 필요치 않으므로 가공성이 우수하고, 구부림이 가능한 플라스틱 기판 위에 전기 발광 소자를 제작할 수 있는 훌륭한 장점을 가지고 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

본 발명의 발명자들은 폴리플러렌과 같이 청색의 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율이 우수한 재료에 대하여 연구하였다. 그 결과, 치환된 사이클로 펜타페난트렌을 단량체와 벤조싸이아다리아졸을 단량체로 사용한 PCPP-co-BT 및 그 유도체가 우수한 특성을 나타냄을 발견하였다.

본 발명에서 합성한 상기 화학식 1의 발광 고분자 화합물의 예로는, 공단량체의 비율을 조절한 폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌)-co-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))(Poly(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[def]phenanthrene-co-(2,1,3-benzothiadiazole))), 이하 "PCPP-co-BT"라 한다)을 들 수 있으며, 이들 고분자는 일반적인 유기 용매에 잘 녹으며, 발광 효율이 높아 전기 발광 소자의 재료로서 유용하게 이용될 수 있으며, 산소와 빛, 전기적인 자극에 매우 안정함을 알 수 있다.

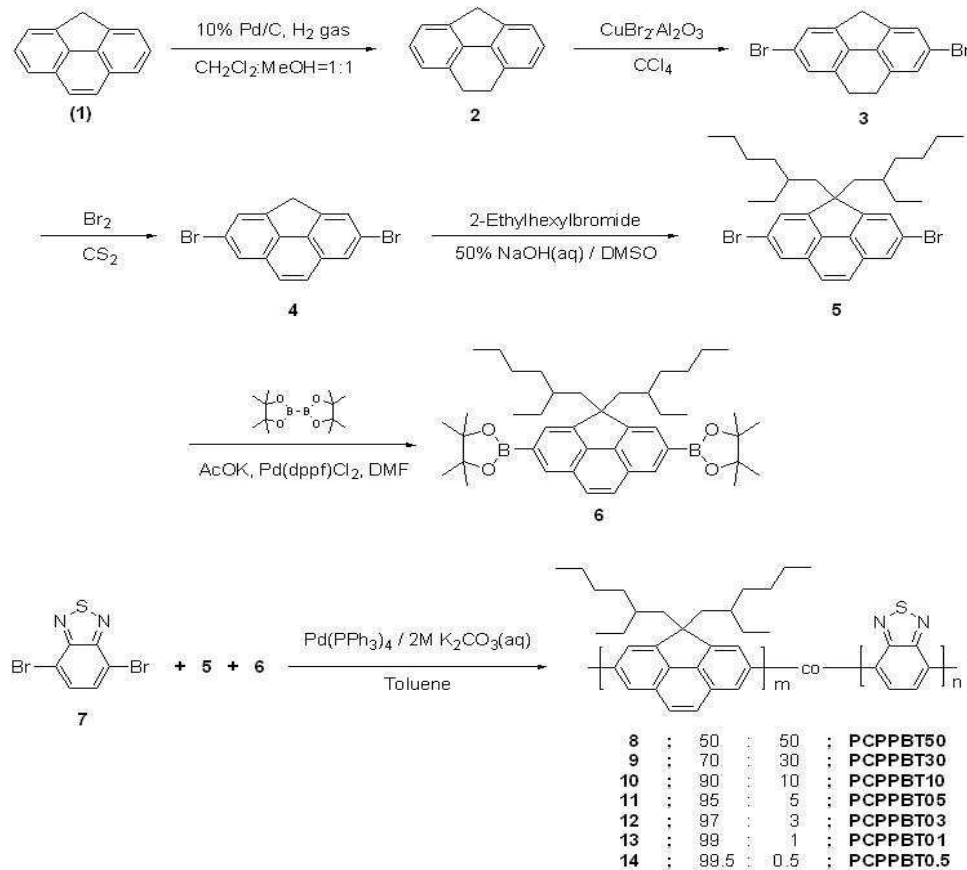
상기 화합물의 합성 방법은, 사이클로 펜타 페난트렌에 팔라듐을 이용하여 수소화반응을 보내고, 이브로화구리(CuBr₂)를 사용하여 브로모기를 도입하고, 다시 이황화탄소(CS₂)와 브로민(Br₂)로 산화반응한 후, 치환기를 도입하여 사이클로 펜타 페난트렌 단량체를 수득하고, 벤조싸이아다리아졸과 스즈키 커플링 반응을 통하여 다양한 치환체가 치환된 사이클로 펜타 페난트렌과 벤조싸이아다리아졸 공중합 고분자를 수득하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 일구현예에 따른 전기 발광 소자는 첨부된 도 1에서 보는 바와 같이, 기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 PCPP-co-BT를 형성하는 것을 특징으로 한다.

먼저, 본 발명의 발광 재료로 이용되는 사이클로 펜타 페난트렌과 벤조싸이아다리아졸을 공단량체로 사용한 1:1 비율을 가진 PCPPBT50과 다양한 비율을 가진 PCPPBT30, PCPPBT10, PCPPBT05, PCPPBT05, PCPPBT01과 PCPPBT0.5의 합성법을 설명하면 다음과 같다.

반응식 1

폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌)-co-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))(PCPP-co-BT)의 합성



상기 반응식 1에서 보는 바와 같이, 화합물 사이클로펜타-펜탄트렌(화학식 1)과 팔라듐과 수소화 반응시켜 8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌(화학식 2)을 수득하고, 상기 8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌(화학식 2)을 이브롬화구리산화알루미늄착물과 반응시켜 2,6-다이브로모-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌(화학식 3)을 수득하고, 상기 2,6-다이브로모-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌(화학식 3)을 산화 반응을 통하여 2,6-다이브로모-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌(화학식 4)을 수득하고, 상기 2,6-다이브로모-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌(화학식 4)와 에틸헥실브로마이드를 수산화나트륨과 반응시켜 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌(화학식 5)을 수득하고, 상기 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌(화학식 5)을 비스(피나콜라토)다이보란 과 팔라듐 촉매와 반응하여 2-[4,4-비스(2-에틸헥실)-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-닐)-4H- 사이클로펜타[def]펜탄트렌-2-닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 6) 을 수득하고, 상기 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌(화학식 5), 2-[4,4-비스(2-에틸헥실)-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-닐)-4H- 사이클로펜타[def]펜탄트렌-2-닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 6)과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸의 비율을 조절하여 폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌)-co-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))(PCPP-co-BT)(화학식 8~14) 을 스즈키 커플링 반응을 통하여 수득한다.

본 발명에 따른 전기 발광 소자에 이용되는 고분자 화합물의 질량평균분자량은 10,000 내지 200,000인 것이 바람직하다. 질량평균분자량이 10,000 미만이거나 200,000을 초과하는 경우에는 전기 발광 소자에 적합한 물성의 구현이 어렵기 때문에 바람직하지 못하다.

또한, 본 발명은 상기 발광 고분자를 이용하여 제조한 전기 발광 소자 및 광에너지 변환소자에 관한 것이다.

이하, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하려는 것이며, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되지는 않는다.

실시예

실시예 1

폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]펜탄트렌)-co-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))(PCPP-co-BT)의

제조

- [0034] 1) 8,9-다이하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 2)의 합성
- [0035] 4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌 (1.45 g, 7.62 mmol)과 10% 팔라듐 촉매 300 mg을 메탄올 20 ml과 메틸렌클로라이드 20 ml에 녹인 후 수소 기체 하에서 상온에서 20시간 교반하였다. 촉매를 거른 후 진공 증류하여 남은 잔류물은 칼럼크로마토그래피를 이용하여 생성물을 분리하여 1.46 g (100%)의 백색 고체를 얻었다.
- [0036] mp 134 °C.
- [0037] R_f 0.44 (SiO₂, hexane 100%).
- [0038] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.37 (d, 2H J = 7.4 Hz), 7.24 (t, 2H J = 7.4 Hz), 7.17 (d, 2H J = 7.4 Hz), 3.92 (s, 2H), 3.18 (s, 4H).
- [0039] ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 140.67, 139.65, 130.76, 127.51, 124.92, 122.95, 37.69, 26.51.
- [0040] HRMS(m/z , EI⁺) calcd for C₁₅H₁₂: 192.0939, found 192.0943.
- [0041] Anal. Calcd for C₁₅H₁₂: C, 93.71; H, 6.29. Found: C, 94.41; H, 4.79.
- [0042] 2) 2,6-다이브로모-8,9-다이하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3)의 합성
- [0043] 상기 1)의 화학식2의 화합물 (1.87 g, 3.59 mmol)과 이브롬화구리산화알루미늄착물 31.63 g을 사용하여, 사염화탄소 70 ml에 녹인 후 60 °C에서 5시간 반응하였다. 반응 후 부산물을 여과지를 이용하여 제거하고, 남은 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 칼럼크로마토그래피를 이용하여 생성물을 분리하여 3.36 g (99%)의 백색 고체를 얻었다.
- [0044] mp 184 °C.
- [0045] R_f 0.50 (SiO₂, hexane 100%).
- [0046] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.47 (s, 2H), 7.46 (s, 2H), 3.83 (s, 2H), 3.08 (s, 4H).
- [0047] ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 141.81, 137.56, 131.91, 128.43, 126.43, 121.33, 37.35, 25.95.
- [0048] HRMS(m/z , EI⁺) calcd for C₁₅H₁₀Br₂: 347.9149, found 347.9153.
- [0049] Anal. Calcd for C₁₅H₁₀Br₂: C, 51.47; H, 2.88. Found: C, 51.40; H, 1.65.
- [0050] 3) 2,6-다이브로모-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌 (화학식 4)의 합성
- [0051] 상기 2)의 화학식 3의 화합물 (3.15 g, 9.05 mmol)을 70 ml의 카본다이설파이드(CS₂)에 녹인 후 브로민(Br₂) (0.56 g, 10.85 mmol)을 3시간 동안 천천히 첨가하였다. 1시간 더 교반 후 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 칼럼크로마토그래피를 이용하여 생성물을 분리하여 3.15 g (100%)의 백색 고체를 얻었다.
- [0052] mp 210 °C.
- [0053] R_f 0.53 (SiO₂, hexane 100%).
- [0054] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.99 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 4.32 (s, 2H).
- [0055] ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 143.03, 132.91, 128.97, 127.97, 126.41, 125.62, 125.31, 37.16.
- [0056] HRMS(m/z , EI⁺) calcd for C₁₅H₈Br₂: 345.8993, found 345.8993.
- [0057] Anal. Calcd for C₁₅H₈Br₂: C, 51.77; H, 2.32. Found: C, 52.60; H, 1.85.

- [0058] 4) 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 5)의 합성
- [0059] 다이메틸 설펝사이드(DMSO) 175 ml에 상기3)의 화학식 4의 화합물 (3.12 g, 8.98 mmol)과 촉매량의 트라이에틸 벤질암모늄 클로라이드를 넣고 60 °C에서 1시간 동안 완전히 녹인 다음 실온 상태에서 2-에틸헥실브로마이드 (4.79 ml, 27.00 mmol)을 넣고 50% 수산화 소듐 수용액 10 ml를 첨가하여 5시간 동안 실온에서 반응하였다. 반응이 종결된 후에는 에틸 아세테이트와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 칼럼크로마토그래피를 이용하여 생성물을 분리하였다. 3.6 g (70%)의 흰색결정을 얻었다.
- [0060] mp 44 °C.
- [0061] R_f 0.65 (SiO₂, hexane 100%).
- [0062] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.97 (d, 2H J = 1.1 Hz), 7.76 (s, 2H), 7.66 (t, 2H J = 1.1Hz), 2.12 (m, 4H), 0.49-0.85 (m, 30H).
- [0063] ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 150.96, 135.44, 128.64, 125.90, 125.63, 124.69, 121.86, 59.72, 44.04, 35.46, 34.08, 28.30, 27.55, 22.86, 14.20, 10.54.
- [0064] HRMS(m/z , EI⁺) calcd for C₃₁H₄₀Br₂ 570.1497, found 570.1532.
- [0065] Anal. Calcd for C₃₁H₄₀Br₂: C, 65.04; H, 7.04. Found: C, 64.67; H, 7.41.
- [0066] 5) 2-[4,4-비스(2-에틸헥실)-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보란-2-닐)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2-닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 6)의 합성
- [0067] 상기 4)의 화학식 5의 화합물 (2.19 g 3.83 mmol)을 *N,N*-다이메틸포름아마이드 40 ml에 완전히 녹인 다음 비스(피나콜라토)다이보란(4.86 g, 19.15 mmol)과 포타슘 아세테이트 (2.26 g, 22.98 mmol)을 넣고 1,1'-비스(다이페닐포스포노)페로센 팔라듐(II)다이클로로메탄을 촉매량 만큼 넣어서 60 °C에서 20시간 동안 반응하였다. 반응 종결 후 에틸 에테르와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 칼럼크로마토그래피를 통하여 생성물을 분리하였다. 2.0 g(78%)의 흰색결정을 얻었다.
- [0068] mp 97 °C.
- [0069] R_f 0.42 (SiO₂, ethyl acetate:hexane = 1:14).
- [0070] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 8.31 (s, 2H), 7.98 (s, 0.5H by chirality of 2H), 7.96 (s, 1H by chirality of 2H), 7.94 (s, 0.5H by chirality of 2H), 2.16 (d, 4H J = 4.67 Hz), 1.41 (s, 24H), 0.44-0.82 (m, 30H).
- [0071] ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 149.19, 139.71, 130.79, 128.23, 127.91, 126.04, 125.71, 83.91, 59.04, 44.03, 35.41, 33.98, 28.18, 27.73, 25.14, 22.90, 14.27, 10.61.
- [0072] HRMS(m/z , EI⁺) calcd for C₄₃H₆₄B₂O₄ 666.5005, found 666.4996.
- [0073] 7) 폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌)-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))50(PCPPBT50)(화학식 8)의 합성
- [0074] 2-[4,4-비스(2-에틸헥실)-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보란-2-닐)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2-닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 6) (0.42 g, 0.64 mmol)과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 7) (0.19 g, 0.64 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가하였다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 250 mg을 얻었다.
- [0075] 8) 폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌)-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))30(PCPPBT30)(화

화학식 9)의 합성

- [0076] 2-[4,4-비스(2-에틸헥실)-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보란-2-닐)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2-닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 6) (0.41 g, 0.61 mmol), 2,6-다이브로모-4,4-비스(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 5) (0.14 g, 0.24 mmol)과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 7) (0.11 g, 0.37 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가하였다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 270 mg을 얻었다.
- [0077] 9) 폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌)-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))10(PCPPBT10)(화학식 10)의 합성
- [0078] 2-[4,4-비스(2-에틸헥실)-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보란-2-닐)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2-닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 6) (0.67 g, 1.30 mmol), 2,6-다이브로모-4,4-비스(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 5) (0.59 g, 1.04 mmol)과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 7) (0.08 g, 0.26 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가하였다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 560 mg을 얻었다.
- [0079] 10) 폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌)-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))05(PCPPBT05)(화학식 11)의 합성
- [0080] 2-[4,4-비스(2-에틸헥실)-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보란-2-닐)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2-닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 6) (0.49 g, 0.74 mmol), 2,6-다이브로모-4,4-비스(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 5) (0.38 g, 0.67 mmol)과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 7) (0.02 g, 0.07 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가하였다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 490 mg을 얻었다.
- [0081] 11) 폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌)-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))03(PCPPBT03)(화학식 12)의 합성
- [0082] 2-[4,4-비스(2-에틸헥실)-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보란-2-닐)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2-닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 6) (0.45 g, 0.67 mmol), 2,6-다이브로모-4,4-비스(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 5) (0.36 g, 0.63 mmol)과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 7) (0.01 g, 0.04 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가하였다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 324 mg을 얻었다.
- [0083] 12) 폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌)-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))01(PCPPBT01)(화학식 13)의 합성
- [0084] 2-[4,4-비스(2-에틸헥실)-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보란-2-닐)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2-닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 6) (0.45 g, 0.68 mmol), 2,6-다이브로모-4,4-비스(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 5) (0.38 g, 0.66 mmol)과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 7) (0.003 g, 0.01 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가하였다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 230 mg을 얻었다.
- [0085] 13) 폴리((4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌)-(2,1,3-벤조싸이아다리아졸))01(PCPPBT01)(화학식 13)의 합성

학식 14)의 합성

2-[4,4-비스(2-에틸헥실)-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-닐)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2-닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란 (화합식 6) (0.45 g, 0.68 mmol), 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌 (화합식 5) (0.39 g, 0.67 mmol)과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화합식 7) (0.002 g, 0.01 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가하였다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 190 mg을 얻었다.

실시에 1에서 합성하여 제조한 PCPP-co-BT는 유기 용매에 대한 좋은 용해도를 가져 일반적인 유기 용매에 완전히 용해되었다. GPC를 이용하여 분자량을 측정하며, 측정된 분자량은 수평균 분자량이 13,000 ~ 31,000이고, 질량평균 분자량이 22,000 ~ 91,000이며, 분산도가 1.45 ~ 2.87이었다.

이들은 361과 439 nm에서 최대 흡수를 나타내고 벤조싸이아다리아졸의 비율이 줄어들수록 439 nm의 흡수가 감소하며, PL은 약 409와 525nm에서 최대 발광을 나타내고 역시 벤조싸이아다리아졸의 비율이 감소할수록 409의 발광의 세기가 상대적으로 증가하였다.

실시예 2

PCPP-co-BT를 이용한 발광 소자의 제조

유리 또는 플라스틱 기판(1) 상부에 인듐 틴 옥사이드 (ITO)의 반투명 전극(semitransparent electrode)(2)을 형성하고, 상기 반투명 전극(semitransparent electrode)(2) 상부에 고분자 또는 유기물로 이루어진 정공 수송층(hole transporting layer)(3)을 형성하였다.

상기 정공 수송층(3) 상부에 상기 실시예 1에서 제조한 PCPP-co-BT를 도포하여 PCPP-co-BT를 이용한 고분자 발광층(4)을 형성하고, 상기 고분자 발광층(4) 상부에 칼슘(Ca):알루미늄(Al) 금속 전극(5)을 형성하였다. 발광은 PCPP-co-BT에서 일어난다.

도 1은 PCPP-co-BT를 발광 층으로 이용한 전기 발광 소자의 단면도로서, 유리상에 코팅된 ITO와 칼슘(Ca):알루미늄(Al)을 각각 음극과 양극으로 하여 발광 소자를 제작한 것이다.

시험예 1

실시에 2에서 제조한 유기 발광 소자의 발광 스펙트럼을 측정하였으며, 도 2는 PCPP-co-BT를 이용한 발광 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다. 소자의 측정은 공기 중에서 행하였다. 도 2를 참조하면, EL(electroluminescence) 스펙트럼은 PL과 비슷한 영역에서 발광 스펙트럼을 보이며, 약 396과 522nm에서 형광 빛을 방출하였고, 벤조싸이아다리아졸의 비율이 감소할수록 396nm의 형광이 상대적으로 증가하였다.

도 3은 제작된 발광 소자의 전류-전압 특성을 나타내고, 전류-전압 곡선은 전압의 증가에 대해 전류가 비례하여 증가하는 전형적인 소자 특성을 나타낸다. 도 4는 제작된 발광 소자의 전압-밝기 특성을 보여주며, 도 5는 제작된 발광 소자의 발광 효율을 보여주고, 약 1.5 V부터 눈에 볼 수 있는 밝은 형광 빛을 방출하였다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 전기 발광 소자의 단면도이다.

도 2는 PCPP-co-BT를 이용한 단층 발광 소자의 EL(electroluminescence) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 3는 PCPP-co-BT를 이용한 단일층 소자의 전압-전류 특성을 도시한 그래프이다.

도 4는 PCPP-co-BT를 이용한 단일층 소자의 전압-발광 특성을 도시한 그래프이다.

도 5은 PCPP-co-BT를 이용한 단일층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 도시한 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호 설명>

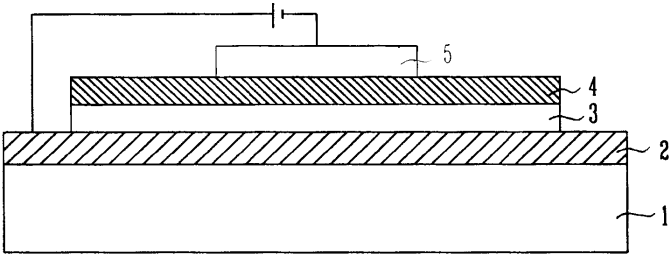
1 : 기판 2 : 반투명 전극

3 : 정공 수송층 4 : 고분자 발광층

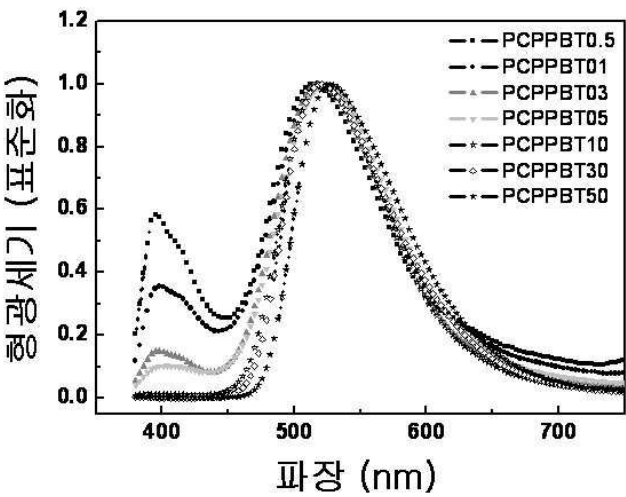
[0105] 5 : 금속 전극

도면

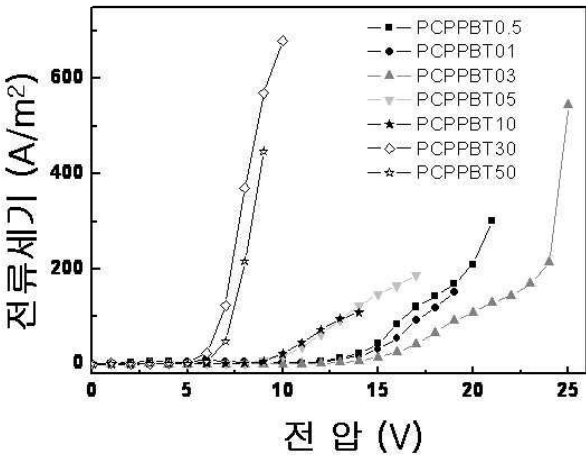
도면1



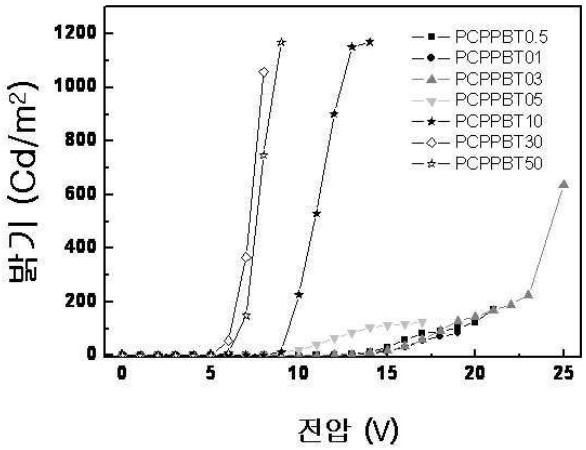
도면2



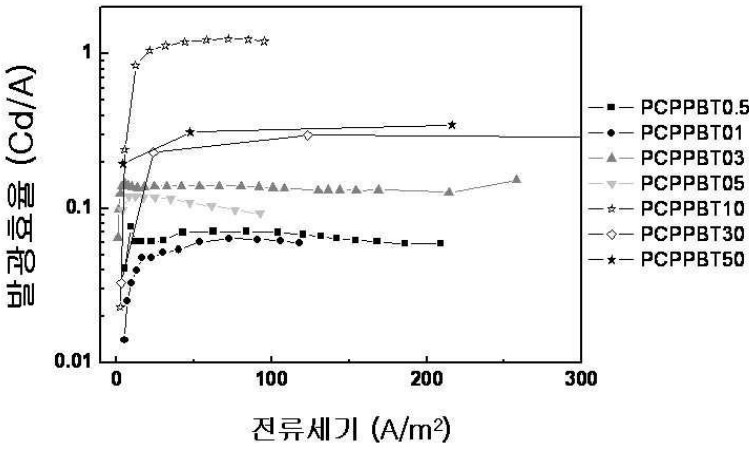
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	具有新型分子结构的发光聚合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR100948491B1	公开(公告)日	2010-03-18
申请号	KR1020080012382	申请日	2008-02-11
[标]申请(专利权)人(译)	釜山NAT UNIV UNIV IND合作FOUND		
申请(专利权)人(译)	부산대학교산학협력단		
当前申请(专利权)人(译)	부산대학교산학협력단		
[标]发明人	SUH HONG SUK 서홍석 LEE KWANG HEE 이광희 JIN YOUNG EUP 진영읍 SONG SU HEE 송수희 KIM YOON NA 김윤나		
发明人	서홍석 이광희 진영읍 송수희 김윤나		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	KIM SUNGHYUN		
其他公开文献	KR1020090086871A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下式 (1) 表示的发光聚合物 m为1至1,000的整数, n为1至1,000的整数, R1和R2各自为C1-20直链或支链烷基, R4-HTL (空穴传输层) 或R5-ETL (电子传输层) 其中R 3, R 4和R 5各自为具有1-20个碳原子的直链或支链烷基。 Kwon Dohoon

