

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C09K 11/06	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년08월24일 10-0510094 2005년08월17일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-0055266	(65) 공개번호	10-2002-0075356
(22) 출원일자	2002년09월12일	(43) 공개일자	2002년10월04일

(73) 특허권자 부산대학교 산학협력단
 부산 금정구 장전2동 부산대학교내

(72) 발명자 진성호
 부산 금정구 장전2동 부산대학교 화학교육학과

(74) 대리인 최한수

심사관 : 이태영

(54) 1,3,4-옥사디아졸 및 알콕시페닐옥시 치환기를 갖는폴리(1,4-페닐렌비닐렌)계 고효율 전기 발광 고분자 및고분자 전기발광 다이오드

요약

국문: 발광고분자 상호작용을 감소시킬 수 있는 치환기가 도입됨으로 인해서 발광고분자의 용해도 향상과 1,3,4-옥사디아졸 치환기를 도입하여 전자수송층의 특성을 향상시킨 새로운 형태의 폴리(p-페닐렌비닐렌)계 발광고분자를 합성하였다. 발광고분자의 경우 일반적인 유기용매에 잘 녹았으며 고분자 박막 또한 defect가 없는 우수한 박막을 형성할 수 있었다. 단층형 소자를 제작한 결과 구동전압은 4 10 V 정도이며 전자수송 특성을 나타내는 단량체와 발광층의 역할을 하는 단량체의 공중합체를 형성함으로 인해서 발광고분자 단독보다 발광소자의 특성을 향상 및 발광색을 조절할 수 있었다. 최대 발광휘도와 발광효율은 약 19500 cd/m²와 21 cd/A로 매우 우수한 고분자 발광다이오드 특성을 나타내었다.

영문: In order to improve the solubility and electron transport properties of the polymers, a new series of light emitting poly(p-phenylenevinylene) containing the bulky alkyloxy phenyloxy substitutents and 1,3,4-oxadiazole substituent have been synthesized by Gilch polymerization method. The resulting polymers were soluble in common organic solvents and forming the thin film without defect. Homo- and co-polymers showed the maximum emission peak between 540 and 591 nm according to the various compositions of the comonomers with single layer devices and the turn-on voltage is about 4~10 V. In order to improve the device performances and tuning the emission colors, we copolymerized the monomer containing the 1,3,4-oxadiazole unit as a pendant group with 1,4-bis(bromomethyl)-2-{2[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenoxy} benzene. The maximum luminance and luminance efficiency of the present polymers were about 19500 cd/m² and 21 cd/A.

대표도

도 1e

색인어

고분자전기발광소자, 1,3,4-oxadiazole계 고분자, 발광효율, 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)계 고분자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a 내지 도 1e는 각각 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 1,3,4-옥사디아졸계 발광고분자 단량체 및 발광고분자 제조 공정도

제 2도는 본 발명의 발광고분자 다이오드 단면도

제 3도는 본 발명의 실시예 10, 11, 12의 발광고분자 필름의 UV-Visible Spectrum

제 4도는 본 발명의 실시예 10, 11, 12의 발광고분자 필름의 Photoluminescence (PL) Spectrum

제 5도는 본 발명의 실시예 10, 11, 12의 발광고분자 필름의 에너지 준위 도식도

제 6도는 본 발명의 실시예 10, 11, 12의 발광고분자를 채용한 ITO/PEDOT/ 발광고분자/Al 다이오드 구조의 Electroluminescence (EL) Spectrum

제 7도는 본 발명의 실시예 10, 11, 12의 발광고분자를 채용한 ITO/PEDOT/ 발광고분자/Al 다이오드 구조의 Voltage-Current Density 특성

제 8도는 본 발명의 실시예 10, 11, 12의 발광고분자를 채용한 ITO/PEDOT/ 발광고분자/Al 다이오드 구조의 Current에 대한 발광효율 특성

제 9도는 본 발명의 실시예 10, 11, 12의 발광고분자를 채용한 ITO/PEDOT/ 발광고분자/Al 다이오드 구조의 Voltage-Luminance Intensity 특성

제 10도는 비교예의 MEH-PPV 발광고분자를 이용한 ITO/PEDOT/발광고분자/ Al 다이오드 구조UV, PL EL Spectra

제 11도는 비교예의 MEH-PPV 발광고분자를 이용한 ITO/PEDOT/ 발광고분자/Al 다이오드 구조 Voltage-Current density 특성

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리(p-페닐렌비닐렌)계 전기발광고분자와 전자수송 특성이 향상된 전자수송성 전기발광 고분자와 이의 제조 방법 및 발광다이오드의 소자 특성 향상에 관한 것이다. 대표적인 고분자 발광다이오드의 발광재료인 폴리(p-페닐렌비닐렌) 유도체의 경우 다음과 같은 해결해야 될 문제점을 가지고 있다.

중합반응 과정에 중합용매에 완전히 용해된 발광고분자와 용해성의 저하로 인해서 침전물이 일부 생성되는 불균일한 상태의 발광고분자가 동시에 합성되기 때문에 고분자 발광다이오드의 특성이 저하되므로 용해도를 향상시키기 위해서 중합반응 조건 등을 조절하는데 어려운 점이 있으며 또한 대량 생산에 한계점을 가지고 있다.

그리고 일반적인 폴리(p-페닐렌비닐렌)계 발광고분자의 합성법에서 폴리(p-페닐렌비닐렌)의 전구체인 술포늄 전구체의 경우 중합시간이 매우 장시간이 소요되며 수율이 매우 낮고 비용이 많이 소모된다. 그리고 완전한 폴리(p-페닐렌비닐렌) 유도체를 만들기 위해서 술포늄염을 제거해야 되는데 완전히 제거하기 힘들다. 저전압에서 구동이 가능하기 위해서 발광고분자층을 박막으로 (~100 nm)을 형성해야 되는데 이때 미반응의 술포늄염이 서서히 제거가 되면서 편광 등이 생기므로 막의 균일성이 좋지 않고 그 결과 leakage current가 발생하면서 발광효율을 저하시킨다. 또한 Wittig 반응, Heck 반응 등

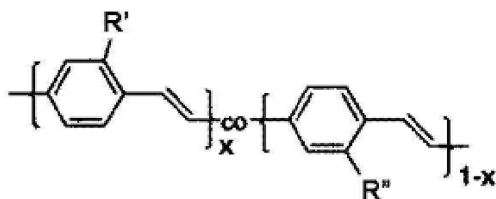
에 의한 폴리(p-페닐렌비닐렌)계 발광고분자의 합성은 분자량이 상대적으로 낮기 때문에 고분자의 박막 형성능력이 떨어질 뿐 아니라 중합반응에 많은 금속 촉매가 사용되며 이를 제거하기 위한 정제과정 역시 많은 단계를 거쳐야 하는 문제점이 있다.

마지막으로 기존의 폴리(p-페닐렌비닐렌)계 발광고분자의 경우 정공의 주입이 전자의 주입보다 용이하며 정공의 이동도가 전자의 이동도 보다 월등히 높기 때문에 주입된 정공과 전자의 불균일성으로 인해서 발광효율이 낮아져 고분자 발광다이오드의 소자 수명을 향상시키는데 어려운 점이 있다.

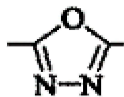
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

대부분의 폴리(p-페닐렌비닐렌)계 발광고분자의 경우 다양한 합성법에 의해서 발광고분자를 합성하지만 합성되어진 발광고분자가 합성뿐만 아니라 발광다이오드의 성능면에 있어서 재현성이 부족하고 대량생산과 발광고분자의 순도를 높이기 힘든 어려운 단점들이 있다. 또한 발광다이오드를 구동 시킬 때 joule 열을 극복하기 위해서 분자량을 매우 높여서 박막의 기계적 강도를 높여야 된다. 그리고 대부분의 발광고분자의 경우 정공의 이동도가 전자의 이동도보다 월등히 빠르기 때문에 정공과 전자의 불균일성으로 인해서 singlet exciton이 많이 형성되지 않기 때문에 발광효율이 상당히 낮다. 따라서 발광효율을 향상시키기 위해서 보다 전자의 주입이 용이하도록 분자구조를 설계하여야 한다. 따라서 본 발명에서는 폴리(p-페닐렌비닐렌)의 기본 골격을 유지하면서 기존의 발광고분자가 가지는 단점들을 해결할 수 있는 신규의 발광고분자로서 입체적 장애가 큰 alkoxyphenyloxy 치환기가 도입된 비대칭성 단량체를 개량된 Gilch 중합법을 통해서 신규의 발광고분자를 합성할 수 있었다. 그리고 전자수송성 발광고분자를 합성하기 위해서 전자친화력이 높은 1,3,4-옥사디아졸계 구조를 발광고분자의 결가지로 도입하여 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지 준위를 증가시킴으로 인해서 cathode에서 전자의 주입이 용이하도록 설계하였다. 그리고 공중합체를 합성함으로써 발광고분자의 유효 공액구조 길이를 조절하여 흡수 및 발광 스펙트럼에서 녹색에서 적색까지 파장을 조절할 수 있도록 단량체 및 발광고분자를 설계 및 합성하였다. 상기 목적을 달성하기 위해서 본 발명의 발광 고분자는 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1



(화학식 1에서 R'은 알콕시기로 치환된 벤젠고리 및 치환되지 않거나 치환된 벤젠고리와 각각 연결된 1,3,4-옥사디아졸기



를 포함하는 치환기이고, R''은 알콕시기로 치환된 페닐기이며, x는 0.1 ~ 1.0 사이의 임의의 수이다.)

삭제

그리고 상기식의 발광고분자를 발광층으로 사용하여 고분자 발광다이오드를 제작하였으며 구조식은 하기의 도면2에 표시하였다. 본 발명에 따른 고분자 발광다이오드의 전극과 발광층 사이에는 정공주입층 또는 전자주입층이 포함될 수 있고, 특히 바람직하게는 도식된 것과 같이, 전극과 발광층 사이에 폴리티오펜 (polythiophene) 또는 폴리아닐린 (PANI) 유도체, 바람직하게는 폴리티오펜 유도체인 PEDOT를 포함하는 정공주입층을 포함하고 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 구성은 첨부된 도면을 참조하여 구체적으로 살펴보면 다음과 같다. 앞에서 언급한 바와 같이 발광효율 향상을 위한 전자수송성 발광고분자의 합성은 다음과 같다. 즉 폴리(p-페닐렌비닐렌) 골격에 전자수송성을 향상시키기 위해서 1,3,4-옥사디아졸 치환기가 도입된 모노머를 설계 합성하고 전자수송성 발광고분자를 제조하는 것이다. 그리고 발광고분자로서의 역할을 할 수 있고 발광색을 조절할 수 있는 알킬옥시페녹시 치환기가 도입된 폴리(p-페닐렌비닐렌)계 발광고분자와의 공중합체를 제조하는 것이다. 우선 2,5-dimethylphenol과 4-fluoroethylbenzoate를 반응시켜서 4-(2,5-

dimethylphenoxy)benzoate를 합성하고 hydrazine과 반응하여 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzohydrazide를 높은 수율로 합성하였다. 그리고 4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzoyl chloride과 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzohydrazide를 반응시켜서 2-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-5-{4-(2,5-dimethylphenoxy)phenyl}-1,3,4-oxadiazole를 합성한 후 SOCl₂와 반응시켜서 1,3,4-옥사디아졸 고리가 도입된 중간체를 합성하였다. 최종적으로 전자수송성 발광고분자 단량체를 합성하기 위해서 NBS와 BPO를 사용하여 Bromination시켜서 최종적인 단량체인 1,4-bis(bromomethyl)-2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenoxy)benzene를 깨끗하게 합성하였다. 합성되어진 단량체는 Gilch 중합법으로 전자수송성 발광고분자를 합성하였으며 또한 발광 특성을 조절하기 위해서 공중합체를 합성하였다. 이렇게 합성된 대표적인 발광고분자는 Poly[2-{2-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenoxy}-1,4-phenylenevinylene], [DMOP-PPV], Poly[2-{4-[5-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]phenoxy}-1,4-phenylenevinylene], [C10PhOxa-PPV] 및 Poly[2-{4-[5-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]phenoxy}-1,4-phenylenevinylene]-co-[2-{2-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenoxy}-1,4-phenylenevinylene], [C10PhOxa-PPV-co-DMOP-PPV]이다. Oxa-PPV 및 DMOP-PPV의 치환기 중에는 alkyloxyphenoxy를 포함하고, 그 중 알콕시기로는 aliphatic alkoxy (R1) 또는 branched alkoxy (R2)가 도입되어 있으며 탄소수 1 ~ 20의 알콕시기를 포함하는 것이 바람직하다. 그리고 1,3,4- 옥사디아졸 치환기는 phenyl과 phenyl 사이에 도입된 분자 구조이다. 발광고분자의 무게 평균분자량 분포(Mw)은 약 1만에서 60만 정도이다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보지만 하기의 실시예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

실시예 1. 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzoate (1)의 제조 (도 1a)

Magnetic stirrer bar가 있는 250 mL 플라스크에 냉각탑을 설치하고 2,5-dimethylphenol (16.7 g, 0.137 mol)과 ethyl 4-fluorobenzoate (23 g, 0.137 mol)을 100 mL의 N,N-Dimethylformamide (DMF)에 녹인다. 그리고 potassium tert-butoxide (18.4 g, 0.164 mol)을 상온에서 첨가한 후 150°C에서 10시간 동안 반응을 진행시킨다. 반응종료 후 상온으로 냉각시키고 과량의 증류수에 반응 혼합물을 넣은 후 diethyl ether로 여러 번 추출한다. 유기용매를 MgSO₄로 건조시키고 여과 후 회전증발기로 용매를 제거하고 hexane과 dichloromethane (1:1)을 전개용매로 사용하여 column chromatography로 분리하면 약 68%의 수율로 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzoate (1)을 합성할 수 있다.

¹H NMR (CDCl₃, δppm) : 1.34 - 1.41 (t, 3H, CH₃), 2.12, 2.30 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 4.29 - 4.40 (q, 2H, -OCH₂-), 6.79, 6.84 - 6.89, 6.92 - 6.96, 7.13 - 7.17, 7.96 - 8.00 (m, 7H, aromatic protons)

실시예 2. 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzohydrazide (2)의 제조 (도 1a)

Magnetic stirrer bar가 있는 250 mL 플라스크에 냉각탑을 설치하고 hydrazine monohydrate (26 g, 0.518 mol)을 30 mL 에탄올에 녹인 후 실시예 1에서 합성된 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzoate (20 g, 0.074 mol)을 첨가 한 후 90°C에서 약 17시간 반응시킨다. TLC로 반응혼합물에서 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzoate가 완전히 없어진 것을 확인 후 반응혼합물을 상온으로 냉각 시킨 후 methanol에 재결정한다. 재결정된 화합물은 n-hexane으로 여러 번 세척 후 진공건조를 하면 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzohydrazide를 약 75%의 수율로 얻을 수 있다.

¹H NMR (CDCl₃, δppm) : 2.12, 2.30 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 4.0 - 4.2 (b, 2H, NH₂), 7.2 - 7.4 (b, 1H, NH), 6.78, 6.84 - 6.96, 7.13 - 7.17, 7.65 - 7.72 (m, 7H, aromatic protons)

실시예 3. N-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]benzoyl}-4-(2,3-dimethylphenoxy) benzohydrazide (3)의 제조 (도 1a)

Magnetic stirrer bar가 있는 250 mL 플라스크에 냉각탑을 설치하고 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzohydrazide (4.4 g, 0.017 mol)과 triethylamine (1.74 g, 0.017 mol)을 약 50 mL의 dichloromethane에 녹인 후 4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzoyl chloride (5.1 g, 0.017 mol)을 천천히 적하한다. 반응혼합물을 상온에서 4시간 동안 교반 후 증류수와 dichloromethane으로 추출한 후 유기용매는 MgSO₄로 건조하고 여과 후 회전증발기로 용매를 제거한다. 그리고 methanol로 재결정을 하고 결정을 n-hexane으로 여러 번 세척하게 되면 순수한 N-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]benzoyl}-4-(2,3-dimethylphenoxy)benzohydrazide의 흰색 결정을 약 97%의 수율로 얻을 수 있다.

^1H NMR (CDCl_3 , δppm) : 0.84 - 0.88(d, 6H, 2CH₃) 0.92 - 0.95(d, 3H, CH₃) 1.16 - 1.85 (m, 10H, 4CH₂, 2CH) 2.11, 2.30 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 3.98 - 4.05 (t, 2H, OCH₂), 6.78 - 6.96, 7.12 - 7.16, 7.78 - 7.83 (m, 11H, aromatic protons), 9.35 - 9.48 (d, d, 2H, NH)

실시예 4. 2-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-5-{4-(2,5-dimethylphenoxy) phenyl}-1,3,4-oxadiazole (4)의 제조 (도 1a)

Magnetic stirrer bar가 있는 250 mL 플라스크에 냉각탑을 설치하고 N-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]benzoyl}-4-(2,3-dimethylphenoxy)benzohydrazide (4 g, 7.74 mmol)을 50 mL의 benzene에 녹인다. 그리고 SOCl₂ (3.7 g, 30.98 mmol)을 넣고 120°C에서 4시간 반응시킨다. TLC로 N-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]benzoyl}-4-(2,3-dimethylphenoxy)benzohydrazide이 모두 반응한 것을 확인 후 상온으로 냉각시키고 회전증발기로 과량의 용매와 SOCl₂를 제거하고 반응혼합물을 증류수에 넣고 다시 chloroform으로 추출한다. 얻어진 유기용매는 MgSO₄로 건조와 여과를 하면 순수한 2-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-5-{4-(2,5-dimethylphenoxy) phenyl}-1,3,4-oxadiazole을 약 95%의 수율로 얻을 수 있다.

^1H NMR (CDCl_3 , δppm) : 0.85 - 0.89(d, 6H, 2CH₃) 0.94 - 0.97(d, 3H, CH₃) 1.18 - 1.88 (m, 10H, 4CH₂, 2CH) 2.15, 2.31 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 4.03 - 4.10 (t, 2H, OCH₂), 6.82, 6.93 - 7.03, 7.14-7.19, 8.01 - 8.08 (m, 11H, aromatic protons)

실시예 5. 2-{4-[2,5-bis(bromomethyl)phenoxy]phenyl}-5-{4-[(3,7-dimethyloctyl) oxy]phenyl}-1,3,4-oxadiazole (5)의 제조 (도 1a)

250 mL 플라스크에 2-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-5-{4-(2,5-dimethylphenoxy) phenyl}-1,3,4-oxadiazole (5.8 g, 11.6 mmol), N-bromosuccinimide (4.56 g, 25.6 mmol)과 소량의 benzoyl peroxide를 100 mL의 benzene 용매하에서 반응을 시킨다. 반응 혼합물을 서서히 환류시키게 되면 흰색의 고체인 succinimide가 생성되며 TLC로 출발물질인 2-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-5-{4-(2,5-dimethylphenoxy)phenyl}-1,3,4-oxadiazole이 완전히 반응한 것을 확인하고 냉각시킨 후 succinimide를 여과한다. 그리고 반응물을 증류수에 넣고 dichloromethane으로 추출 후 MgSO₄로 건조와 여과 후 column chromatography로 n-hexane으로 분리하게 되면 순수한 2-{4-[2,5-bis(bromomethyl)phenoxy]phenyl}-5-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-1,3,4-oxadiazole을 약 41% 수율로 얻을 수 있다.

^1H NMR (CDCl_3 , δppm) : 0.84 - 0.88(d, 6H, 2CH₃) 0.93 - 0.96(d, 3H, CH₃) 1.17 - 1.88 (m, 10H, 4CH₂, 2CH) 4.06 - 4.12 (t, 2H, OCH₂), 4.40, 4.54 (s, 4H, 2CH₂Br on aromatic ring), 6.97 - 7.03, 7.11 - 7.21, 7.43 - 7.48, 8.01 - 8.14 (m, 11H, aromatic protons)

실시예 6. 2-(2-Methoxyphenoxy)-1,4-dimethylbenzene (6)의 제조 (도 1b)

250mL 플라스크에 잘게 부순 KOH (8.98 g, 0.16 mol)을 넣고 magnetic bar로 교반하면서 여기에 Guaiacol (20 g, 0.16 mol)을 천천히 떨어뜨린다. 이 반응은 발열 반응이므로 실온에서 행한다. Guaiacol이 들어가면 반응물이 고체 상태가 되고 색이 밝은 회색으로 변한다. Guaiacol을 다 넣고 나면 반응 혼합물을 oil bath에서 150°C로 가열하면서 3~4 시간 교반 시킨다. 반응 후 부생성물로 얻어지는 물을 제거하기 위해 150°C에서 감압하에 overnight한다. 그 후에 potassium o-methoxyphenoxide는 어두운 회색을 띤다. 여기에 2-bromo-p-xylene (20 ml, 0.15mol)과 Guaiacol 몇 방울에 촉매로 Cu를 소량 넣어 200°C에서 교반하면서 reflux시킨다. 190°C 정도에서 반응이 일어나고 그 상태는 액화되고 검은색으로 변한다. 약 5시간 반응 후 혼합물을 냉각하고 물과 과량의 ether로 추출한다. 추출로 얻은 유기 용액을 무수 MgSO₄로 건조, 여과하고 용매를 제거한다. 이렇게 얻은 용액을 vacuum distillation 하거나 column chromatography (silicagel, eluent: hexana/ ethyl acetate(10:1))로 정제한다. 수율은 70% 이고 구조는 ^1H -NMR을 통해 확인했다.

^1H -NMR (CDCl_3) : 2.25 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 3.9 (s, 3H, -OCH₃), 6.6-7.2 (m, 7H, aromatic protons).

실시예 7. 2-(2-Hydroxyphenoxy)-1,4-dimethylbenzene (7)의 제조 (도 1b)

500mL 플라스크에 용매로 methylene chloride (250ml) 넣고 실시예 6에서 합성된 용액 (23 g, 0.1mol)을 첨가한다. Ice bath에서 0C로 냉각시키고 냉각탑을 설치 한 후 교반시킨다. 여기에 AlCl₃ (66 g, 0.5mol) 을 넣고 S(CH₃)₂ (38.6 g, 0.62mol) 을 천천히 첨가 후 0C에서 2시간 정도 반응시킨다. 반응이 종결되면 적당량의 NH₄Cl 수용액과 얼음을 담은 1L 비이커에 반응물을 넣는다. 이것을 물과 ether로 추출하여 유기층을 받아서 무수 MgSO₄을 넣어 건조, 여과 후, 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 반응 혼합물을 TLC(eluent: hexane/ethyl acetate (9:1))로 확인하여 column chromatography (silicagel, eluent: hexane/ethyl acetate (9:1))로 생성물 (2)를 정제한다. 수율은 95 % 이상이며 구조는 ¹H-NMR을 통해 확인했다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 2.20, 2.25 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 5.7 (s, H, -OH), 6.6-7.2 (m, 7H, aromatic protons).

실시예 8. 2-(2-(3,7-Dimethyloctyl)oxy)phenyloxy-1,4-dimethylbenzene (8)의 제조 (도 1b)

500mL 플라스크에 용매로 methylene chloride 250ml를 넣고 여기에 실시 7에서 합성한 화합물 (19.5 g, 0.09mol)과 KOH (5.62 g, 0.1mol), 3,7-dimethyloctyl bromide (24.21 g, 0.11mol), 촉매로 소량의 KI를 첨가하여 reflux 하면서 24시간 교반시킨다. 이 반응물을 물과 ether로 추출해서 유기층을 받아 무수 MgSO₄을 넣고 건조, 여과 후 용매를 진공 제거한다. 이 반응 혼합물은 진공 증류와 column chromatography (silica gel, eluent: hexane/ethyl acetate (10:1))를 통해 2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyloxy)-1,4-dimethylbenzene을 정제한다. 수율은 70 % 이상이며 구조는 ¹H-NMR을 통해 확인했다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 2.2, 2.25 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 0.8-1.6 (m, 19H, CH₂CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂), 4.0 (t, 2H, -OCH₂-), 6.5-7.2 (m, 7H, aromatic protons).

실시예 9. 1,4-Bis(bromomethyl)-2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy) phenyloxy)benzene (9)의 제조 (도 1b)

500mL 플라스크에 용매 CCl₄ 200ml와 함께 실시 8에서 합성한 용액 (22 g, 0.06mol)과 라디칼 개시제로서 소량의 BPO (benzoyl peroxide) 그리고 NBS (N-Bromosuccinimide) (25 g, 0.14mol)을 넣고 reflux 하면서 약 6시간 정도 교반시킨다. 이 때 흰색의 고체가 생성되며 이것은 NBS가 반응하고 생기는 succinimide이다. 반응 후 용액을 여과하여 이를 제거하고 물과 chloroform 으로 추출한다. 추출로 얻은 유기 용액을 무수 MgSO₄로 건조, 여과 후 진공으로 용매를 제거한다. 이로부터 농축된 혼합물을 column chromatography (silica gel, eluent: hexane/methylene chloride (4:1))을 이용하여 1,4-Bis(bromomethyl)-2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyloxy)benzene을 정제한다. 수율은 25 % 정도이며 구조는 ¹H-NMR을 통해 확인했다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 0.8-1.6 (m, 19H, -CH₂CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂), 4.0 (t, 2H, -OCH₂-), 4.35, 4.7 (s, 4H, 2CH₂Br on aromatic ring), 6.6-7.4 (m, 7H, aromatic protons).

실시예 10. poly[2-{4-[5-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl] phenyloxy}-1,4-phenylenevinylene] (10)의 제법, Oxa-PPV의 제조 (도 1c)

100mL 중합용 플라스크를 magnetic bar로 교반하면서 감압과 질소로 환류하는 것을 3번 정도 반복하여 플라스크에 있을 수분을 제거한다. 수분이 제거된 후에 실시예 5에서 합성된 monomer (0.3 g, 0.46mmol)를 넣고 다시 감압과 질소로 환류를 2번 정도 실시한 다음 여기에 용매로 무수 toluene을 30mL 정도 넣는다. 0C에서 potassium tert-butoxide (1.0M/THF)를 2.73 ml를 교반하면서 syringe pump를 이용해서 30분 동안 천천히 첨가하고 실온에서 4 시간 정도 교반 후 중합반응을 종결시키고 고분자 말단을 중화시키기 위해서 2-{4-[5-(bromomethyl)-2-methylphenoxy]phenyl}-5-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-1,3,4-oxadiazole을 약 0.5ml 정도 넣고 약 1시간 정도 다시 교반시킨다. 중합반응물을 다량의 methanol에 침전시켜서 thimble에 여과하고 methanol로 Soxhlet하여 저분자량의 올리고머와 불순물을 제거한다. 이것을 또 다시 chloroform으로 Soxhlet해서 얻은 고분자 용액을 농축시킨 후 다시 한번 methanol에 재침전시키고 여과 후 진공으로 건조하여 최종의 고분자를 얻는다. 수율은 60% 이상이며 구조는 ¹H-NMR을 통해 확인했다.

¹H NMR (CDCl₃, δ): 0.72-1.80 (m, 19H, -CH₂CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂), 3.90-4.12 (br, 2H, -OCH₂), 6.55-7.40, 7.80-8.15 (br, 13H, aromatic protons and vinylic protons).

실시예 11. Poly[2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenoxy)-1,4-phenylenevinylene] (11)의 제법, (DMOP-PPV)의 제조 (도 1d)

100mL 중합용 플라스크를 magnetic bar로 교반하면서 감압과 질소로 환류하는 것을 3번 정도 반복하여 flask에 있을 수분을 제거한다. 수분이 제거된 후에 실시예 9에 의해서 합성된 monomer (0.2 g, 0.39mmol)를 넣고 다시 감압과 질소로 환류를 2번 정도 실시한 다음 여기에 용매로 무수 THF 30mL 정도 넣는다. 0°C에서 potassium *tert*-butoxide (1.0M/THF) 2.34ml를 교반하면서 syringe pump를 이용해서 30분 동안 천천히 첨가하고 실온에서 3시간 정도 교반 후 중합반응을 종결시키고 고분자 말단을 중화시키기 위해서 4-(*tert*-butyl)benzyl bromide 0.5ml 정도 넣고 약 1시간 정도 다시 교반시킨다. 이 반응물을 다량의 methanol에 침전시켜서 thimble에 여과하고 methanol로 Soxhlet하여 저분자량의 올리고머와 불순물을 제거한다. 이것을 또 다시 chloroform으로 Soxhlet해서 얻은 고분자 용액을 농축시킨 후 다시 한번 methanol에 재침전시키고 여과 후 진공으로 건조하여 최종의 고분자를 얻는다. 수율은 60% 이상이며 구조는 ¹H-NMR을 통해 확인했다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 0.8-1.8 (m, 19H, -CH₂CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂), 3.95 (br, 2H, -OCH₂-), 6.6-7.7 (m, 9H, aromatic protons와 vinylic protons).

실시예 12. Poly[2-{4-[5-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl] phenoxy}-1,4-phenylenevinylene]-co-[2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenoxy)-1,4-phenylenevinylene] (12)의 제법, Oxa-PPV-co-DMOP-PPV의 제조 (도 1e)

실시예 5와 9에서 제조된 단량체 (5)와 (10)을 여러 가지 몰조성비 (90:10, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90 mol %)를 조절하면서 수분이 제거된 THF에 용해시켜 (단량체 농도: 1 wt%) 중합온도를 실온으로 하여 그 용액을 교반시키면서 potassium *tert*-butoxide (1.0 M THF solution, monomer에 대해 약 6 당량)을 syringe pump를 이용하여 30분 동안 천천히 적하시킨다. potassium *tert*-butoxide의 양이 1.5 - 2.0 당량을 넘어가기 시작하면 용액의 점도가 증가하며 강한 형광색을 나타내기 시작한다. 상기 중합온도에서 3시간 동안 교반 후 중합 반응기에 2-{4-[5-(bromomethyl)-2-methylphenoxy]phenyl}-5-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-1,3,4-oxadiazole을 소량 첨가하여 1시간 동안 교반 시켜서 발광고분자 말단의 반응성을 없앤다. 중합혼합물을 다량의 methanol 또는 isopropylalcohol에 재침전시킨다. 얻어진 고분자를 Soxhlet 장치를 이용하여 저분자량의 올리고머와 촉매를 제거한 후 methanol에 재침전시키고 건조를 통해 최종 발광 공중합 고분자를 얻는다. (수율: 70%). 얻어진 고분자의 무게평균 분자량은 대략적으로 3.8~5.9x10⁵ 정도이며 다분산도는 4.8~8.6 정도이다. 구조와 조성비는 ¹H-NMR을 통해 확인하였다.

¹H NMR (CDCl₃, δ): 0.82-1.80 (m, 38H, -CH₂CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂), 3.90-4.12 (br, 2H, -OCH₂), 3.80-4.05 (br, 2H, -OCH₂-) 6.55-7.75, 7.82-8.15 (m, 22H, aromatic protons and vinylic protons)

실시예 13. Membrane Filter를 이용한 분자량 절단법 및 고순도 정제과정

실시예 10, 11, 12에서 합성되어진 발광고분자인 Oxa-PPV와 DMOP-PPV 그리고 공중합체인 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV를 소량의 chloroform에 녹인 후 Spectrum사의 polyvinylidene fluoride (PVDF) 재질의 membrane tube에 넣는다. 그리고 800 mL의 chloroform이 있는 1L 용량의 비이커에 membrane tube를 넣은 후 magnetic bar로 교반하면서 약 7 일 동안 삼투압 방법에 의해서 저분자량의 고분자를 제거한다. 그리고 membrane tube에 있는 발광고분자는 다시 methanol에 침전시킨 후 여과와 건조를 하여 고순도화된 발광고분자를 얻을 수 있다.

실시예 14. 발광고분자 필름의 UV-visible, Photoluminescence (PL) 스펙트럼 특성

실시예 10, 11, 12에서 합성된 발광 고분자 용액들을 유리기관 위에 스핀 코팅하여 고분자 박막을 형성한 후, UV 흡수 피크와 Photoluminescence(PL) 스펙트럼을 측정하였다. Oxa-PPV, DMOP-PPV와 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV의 UV 최대 흡수 피크는 각각 441, 303 nm, 454 nm와 조성비에 따라 조금의 차이는 있지만 일반적으로 570 nm에서 나타났다. 전자친화력이 높은 1,3,4-oxadiazole 치환기가 도입된 경우 약 303 nm에서 1,3,4-oxadiazole의 특징적인 피크가 나타나지만 공중합체에서 oxadiazole의 함량이 감소함에 따라 303 nm의 피크 역시 감소함을 알 수 있다. 발광고분자 각각의 UV 최대 흡수 파장을 여기 파장으로 하여 PL 스펙트럼을 측정한 결과 Oxa-PPV의 경우 573 nm에서 최대 PL 피크와 542 nm에서 shoulder가 관측되었고 DMOP-PPV는 539nm에서 최대 PL 피크와 520nm에서 shoulder가 측정되었다.

Oxa-PPV-co-DMOP-PPV 공중합체는 Oxa-PPV의 함량이 증가함에 따라 DMOP-PPV의 단독의 최대 발광 피크보다도 장파장으로 이동함을 알 수 있었다. 그리고 PL 스펙트럼에서 1,3,4-oxadiazole 치환기에서 발생된 발광 현상은 관측되지 않는 것으로부터 1,3,4-oxadiazole 치환기에서 PPV 발광고분자 골격으로 효과적인 에너지 전이가 발생함을 알 수 있다.

실시예 15. 전기발광소자의 제작

실시예 10, 11, 12에서 제조된 발광고분자 Oxa-PPV, DMOP-PPV와 공중합 발광고분자인 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV를 이용하여 전기발광 소자를 제작하였다. 제작된 전기발광소자의 구조를 제2도에 나타내었다. 전기발광소자의 제작과정은 ITO (indium-tin oxide)를 유리 기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO 유리를 감광성 수지(photoresist resin)와 에천트를 이용하여 미세가공 공정을 이용하여 전극을 형성한 후 다시 깨끗이 세정하였다. 구동전압과 발광효율은 ITO의 표면의 균일성과 전극과 발광고분자 계면에 접착 능력 그리고 운반자(정공, 전자)의 균형에 의해서 많은 영향을 받는다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 전도성 고분자인 폴리티오펜(polythiophene) 또는 폴리아닐린(PANI), 바람직하게는 polythiophene 유도체인 PEDOT를 정공주입층 역할로 약 100Å의 두께로 코팅한 후 110°C에서 약 10분 동안 baking하였다. chlorobenzene에 용해시켜 제조된 발광고분자 용액을 정공주입층 위에 스핀코팅하고 baking 처리 후에 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 고분자 용액은 0.2 μm 필터로 필터링하여 스핀코팅 하였으며, 고분자 박막 두께는 고분자 용액의 농도와 spin rate를 조절함으로써 자유롭게 조절할 수 있다. 발광고분자 두께는 약 80~200 nm 정도이다. 그리고 전자를 주입할 수 있는 cathode 전극인 Al을 진공증착기(thermoevaporator)를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 증착시켜 형성하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 crystal sensor를 이용하여 조절하였고 발광면적은 4 mm²이고 구동전압은 직류전압으로 forward bias voltage를 사용하였다.

실시예 16. Electroluminescence (EL) 스펙트럼 측정 및 전기광학 특성 평가

실시예 15에서 제작한 고분자 전기발광다이오드로부터 전기발광특성을 평가하였다. 제작된 ITO/PEDOT/Polymer/Al 구조의 단층형 전기발광소자들은 모두 전형적인 다이오드 특성을 보였다. Oxa-PPV, DMOP-PPV와 공중합 발광고분자인 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV에서 구동전압은 약 4 - 10 V (제7도)에서 시작되었으며 전압이 증가함에 따라 주입되는 운반자의 양이 증가하고 그 결과 current density도 기하급수적으로 증가함을 알 수 있었다. DMOP-PPV의 구동전압이 Oxa-PPV의 구동전압보다 낮은 것은 각각의 발광고분자의 HOMO 에너지 준위에서 DMOP-PPV가 상대적으로 Oxa-PPV의 HOMO 에너지 준위보다 작기 때문에 ITO 전극에서 정공의 주입이 상대적으로 용이하기 때문이다. 공중합체인 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV에서는 공중합체의 경우 HOMO 에너지 준위가 Oxa-PPV와 비슷하기 때문에 구동전압이 상당히 유사함을 알 수 있다. 그리고 Oxa-PPV에서는 전자친화력이 우수한 1,3,4-oxadiazole 치환기가 도입됨으로 인해서 LUMO 에너지 준위를 상당히 증가시켜주는 역할을 하게 된다. 따라서 제 5도의 발광고분자 에너지 준위 도식도에서 1,3,4-oxadiazole 함량이 증가함에 따라 공중합체인 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV와 Oxa-PPV의 경우 LUMO 에너지 준위가 상당히 증가하였고 그 결과 Al cathode에서 전자의 주입이 쉽게 일어나며 따라서 주입된 정공과 전자의 균형을 이루게 되어 발광효율이 급격히 증가함을 제 8도에서 알 수 있다. 제 9도에서는 인가된 전압에 대한 발광휘도의 세기를 나타내었다. 최대 발광효율 및 발광휘도는 약 21.1 cd/A와 19500 cd/m²이다.

실시예 17. MEH-PPV와의 비교예

다음의 비교예는 MEH-PPV를 사용한 경우의 전기광학 특성을 비교하였다. 제 10도는 전압을 10 V로 고정시키고 측정한 발광 스펙트럼 (EL)이며 적색 영역에서 발광함을 알 수 있다. 도면 11은 MEH-PPV를 발광층으로 사용한 경우의 전류와 전압과의 상관관계를 나타낸 그림이다. 구동전압은 약 3 V 정도에서 서서히 전류가 흐름을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 구성은 첨부된 도면을 참조하여 구체적으로 살펴보면 다음과 같다. 앞에서 언급한 바와 같이 발광효율 향상을 위한 전자수송성 발광고분자의 합성은 다음과 같다. 즉 폴리(p-페닐렌비닐렌) 골격에 전자수송성을 향상시키기 위해서 1,3,4-옥사디아졸 치환기가 도입된 모노머를 설계 합성하고 전자수송성 발광고분자를 제조하는 것이다. 그리고 발광고분자로서의 역할을 할 수 있고 발광색을 조절할 수 있는 알킬옥시페녹시 치환기가 도입된 폴리(p-페닐렌비닐렌)계 발광고분자와의 공중합체를 제조하는 것이다. 우선 2,5-dimethylphenol과 4-fluoroethylbenzoate를 반응시켜서 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzoate를 합성하고 hydrazine과 반응하여 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzohydrazide를 높은 수율로 합성하였다. 그리고 4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzoyl chloride과 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzohydrazide를 반응시켜서 2-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-5-{4-(2,5-dimethylphenoxy)phenyl}-1,3,4-oxadiazole를 합성한 후 SOCl₂와 반응시켜서 1,3,4-옥사디아졸 고리가 도입된 중간체를 합성하였다. 최종적으로 전자수송성 발광고분

자 단량체를 합성하기 위해서 NBS와 BPO를 사용하여 Bromination시켜서 최종적인 단량체인 1,4-bis(bromomethyl)-2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenoxy)benzene를 깨끗하게 합성하였다. 합성되어진 단량체는 Gilch 중합법으로 전자수송성 발광고분자를 합성하였으며 또한 발광 특성을 조절하기 위해서 공중합체를 합성하였다. 이렇게 합성된 대표적인 발광고분자는 Poly[2-{2-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenoxy}-1,4-phenylenevinylene], [DMOP-PPV], Poly[2-{4-[5-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]phenoxy}-1,4-phenylenevinylene], [C10PhOxa-PPV] 및 Poly[2-{4-[5-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]phenoxy}-1,4-phenylenevinylene]-co-[2-{2-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenoxy}-1,4-phenylenevinylene], [C10PhOxa-PPV-co-DMOP-PPV]이다. 그 중에서도 alkyloxyphenoxy에 치환된 R group은 aliphatic alkoxy (R1) 또는 branched alkoxy (R2)가 도입되어 있으며 R1은 (CH₂)_nCH₃이며 R2는 CH₂(CH₂)_aCH(CH₂)_bCH₃CH(CH₃)₂이며 a는 0~5, b는 0~10, n은 0~20의 정수이다. 그리고 1,3,4- 옥사디아졸 치환기는 phenyl과 phenyl 사이에 도입된 분자 구조이다. 발광고분자의 무게 평균분자량 분포(Mw)은 약 1만에서 60만 정도이다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보지만 하기의 실시예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

실시예 1. 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzoate (1)의 제조

Magnetic stirrer bar가 있는 250 mL 플라스크에 냉각탑을 설치하고 2,5-dimethylphenol (16.7 g, 0.137 mol)과 ethyl 4-fluorobenzoate (23 g, 0.137 mol)을 100 mL의 N,N-Dimethylformamide (DMF)에 녹인다. 그리고 potassium tert-butoxide (18.4 g, 0.164 mol)을 상온에서 첨가한 후 150°C에서 10시간 동안 반응을 진행시킨다. 반응종료 후 상온으로 냉각시키고 과량의 증류수에 반응 혼합물을 넣은 후 diethyl ether로 여러 번 추출한다. 유기용매를 MgSO₄로 건조시키고 여과 후 회전증발기로 용매를 제거하고 hexane과 dichloromethane (1:1)을 전개용매로 사용하여 column chromatography로 분리하면 약 68%의 수율로 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzoate (1)을 합성할 수 있다.

¹H NMR (CDCl₃, δppm) : 1.34 - 1.41 (t, 3H, CH₃), 2.12, 2.30 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 4.29 - 4.40 (q, 2H, -OCH₂-), 6.79, 6.84 - 6.89, 6.92 - 6.96, 7.13 - 7.17, 7.96 - 8.00 (m, 7H, aromatic protons)

실시예 2. 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzohydrazide (2)의 제조

Magnetic stirrer bar가 있는 250 mL 플라스크에 냉각탑을 설치하고 hydrazine monohydrate (26 g, 0.518 mol)을 30 mL 에탄올에 녹인 후 실시예 1에서 합성된 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzoate (20 g, 0.074 mol)을 첨가 한 후 90°C에서 약 17시간 반응시킨다. TLC로 반응혼합물에서 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzoate가 완전히 없어진 것을 확인 후 반응혼합물을 상온으로 냉각 시킨 후 methanol에 재결정한다. 재결정된 화합물은 n-hexane으로 여러 번 세척 후 진공건조를 하면 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzohydrazide를 약 75%의 수율로 얻을 수 있다.

¹H NMR (CDCl₃, δppm) : 2.12, 2.30 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 4.0 - 4.2 (b, 2H, NH₂), 7.2 - 7.4 (b, 1H, NH), 6.78, 6.84 - 6.96, 7.13 - 7.17, 7.65 - 7.72 (m, 7H, aromatic protons)

실시예 3. N-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]benzoyl}-4-(2,3-dimethylphenoxy) benzohydrazide (3)의 제조

Magnetic stirrer bar가 있는 250 mL 플라스크에 냉각탑을 설치하고 4-(2,5-dimethylphenoxy)benzohydrazide (4.4 g, 0.017 mol)과 triethylamine (1.74 g, 0.017 mol)을 약 50 mL의 dichloromethane에 녹인 후 4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzoyl chloride (5.1 g, 0.017 mol)을 천천히 적하한다. 반응혼합물을 상온에서 4시간 동안 교반 후 증류수와 dichloromethane으로 추출한 후 유기용매는 MgSO₄로 건조하고 여과 후 회전증발기로 용매를 제거한다. 그리고 methanol로 재결정을 하고 결정을 n-hexane으로 여러 번 세척하게 되면 순수한 N-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]benzoyl}-4-(2,3-dimethylphenoxy)benzohydrazide의 흰색 결정을 약 97%의 수율로 얻을 수 있다.

¹H NMR (CDCl₃, δppm) : 0.84 - 0.88(d, 6H, 2CH₃) 0.92 - 0.95(d, 3H, CH₃) 1.16 - 1.85 (m, 10H, 4CH₂, 2CH) 2.11, 2.30 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 3.98 - 4.05 (t, 2H, OCH₂), 6.78 - 6.96, 7.12 - 7.16, 7.78 - 7.83 (m, 11H, aromatic protons), 9.35 - 9.48 (d, d, 2H, NH)

실시예 4. 2-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-5-{4-(2,5-dimethylphenoxy) phenyl}-1,3,4-oxadiazole (4)의 제조

Magnetic stirrer bar가 있는 250 mL 플라스크에 냉각탑을 설치하고 N-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]benzoyl}-4-(2,3-dimethylphenoxy)benzohydrazide (4 g, 7.74 mmol)을 50 mL의 benzene에 녹인다. 그리고 SOCl₂ (3.7 g, 30.98 mmol)을 넣고 120°C에서 4시간 반응시킨다. TLC로 N-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]benzoyl}-4-(2,3-dimethylphenoxy)benzohydrazide이 모두 반응한 것을 확인 후 상온으로 냉각시키고 회전증발기로 과량의 용매와 SOCl₂를 제거하고 반응혼합물을 증류수에 넣고 다시 chloroform으로 추출한다. 얻어진 유기용매는 MgSO₄로 건조와 여과를 하면 순수한 2-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-5-{4-(2,5-dimethylphenoxy) phenyl}-1,3,4-oxadiazole을 약 95%의 수율로 얻을 수 있다.

¹H NMR (CDCl₃, δppm) : 0.85 - 0.89(d, 6H, 2CH₃) 0.94 - 0.97(d, 3H, CH₃) 1.18 - 1.88 (m, 10H, 4CH₂, 2CH) 2.15, 2.31 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 4.03 - 4.10 (t, 2H, OCH₂), 6.82, 6.93 - 7.03, 7.14-7.19, 8.01 - 8.08 (m, 11H, aromatic protons)

실시예 5. 2-{4-[2,5-bis(bromomethyl)phenoxy]phenyl}-5-{4-[(3,7-dimethyloctyl) oxy]phenyl}-1,3,4-oxadiazole (5)의 제조

250 mL 플라스크에 2-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-5-{4-(2,5-dimethylphenoxy) phenyl}-1,3,4-oxadiazole (5.8 g, 11.6 mmol), N-bromosuccinimide (4.56 g, 25.6 mmol)과 소량의 benzoyl peroxide를 100 mL의 benzene 용매하에서 반응을 시킨다. 반응 혼합물을 서서히 환류시키게 되면 흰색의 고체인 succinimide가 생성되며 TLC로 출발물질인 2-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-5-{4-(2,5-dimethylphenoxy)phenyl}-1,3,4-oxadiazole이 완전히 반응한 것을 확인하고 냉각시킨 후 succinimide를 여과한다. 그리고 반응물을 증류수에 넣고 dichloromethane으로 추출 후 MgSO₄로 건조와 여과 후 column chromatography로 n-hexane으로 분리하게 되면 순수한 2-{4-[2,5-bis(bromomethyl)phenoxy]phenyl}-5-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-1,3,4-oxadiazole을 약 41% 수율로 얻을 수 있다.

¹H NMR (CDCl₃, δppm) : 0.84 - 0.88(d, 6H, 2CH₃) 0.93 - 0.96(d, 3H, CH₃) 1.17 - 1.88 (m, 10H, 4CH₂, 2CH) 4.06 - 4.12 (t, 2H, OCH₂), 4.40, 4.54 (s, 4H, 2CH₂Br on aromatic ring), 6.97 - 7.03, 7.11 - 7.21, 7.43 - 7.48, 8.01 - 8.14 (m, 11H, aromatic protons)

실시예 6. 2-(2-Methoxyphenoxy)-1,4-dimethylbenzene (6)의 제조

250mL 플라스크에 잘게 부순 KOH (8.98 g, 0.16 mol)을 넣고 magnetic bar로 교반하면서 여기에 Guaiacol (20 g, 0.16 mol)을 천천히 떨어뜨린다. 이 반응은 발열 반응이므로 실온에서 행한다. Guaiacol이 들어가면 반응물이 고체 상태가 되고 색이 밝은 회색으로 변한다. Guaiacol을 다 넣고 나면 반응 혼합물을 oil bath에서 150°C로 가열하면서 3~4 시간 교반 시킨다. 반응 후 부생성물로 얻어지는 물을 제거하기 위해 150°C에서 감압하에 overnight한다. 그 후에 potassium o-methoxyphenoxide는 어두운 회색을 띤다. 여기에 2-bromo-p-xylene (20 ml, 0.15mol)과 Guaiacol 몇 방울에 촉매로 Cu를 소량 넣어 200°C에서 교반하면서 reflux시킨다. 190°C 정도에서 반응이 일어나고 그 상태는 액화되고 검은색으로 변한다. 약 5시간 반응 후 혼합물을 냉각하고 물과 과량의 ether로 추출한다. 추출로 얻은 유기 용액을 무수 MgSO₄로 건조, 여과하고 용매를 제거한다. 이렇게 얻은 용액을 vacuum distillation 하거나 column chromatography (silicagel, eluent: hexane/ ethyl acetate(10:1))로 정제한다. 수율은 70% 이고 구조는 ¹H-NMR을 통해 확인했다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 2.25 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 3.9 (s, 3H, -OCH₃), 6.6-7.2 (m, 7H, aromatic protons).

실시예 7. 2-(2-Hydroxyphenoxy)-1,4-dimethylbenzene (7)의 제조

500mL 플라스크에 용매로 methylene chloride (250ml) 넣고 실시예 6에서 합성된 용액 (23 g, 0.1mol)을 첨가한다. Ice bath에서 0°C로 냉각시키고 냉각탑을 설치 한 후 교반시킨다. 여기에 AlCl₃ (66 g, 0.5mol) 을 넣고 S(CH₃)₂ (38.6 g, 0.62mol) 을 천천히 첨가 후 0°C에서 2시간 정도 반응시킨다. 반응이 종결되면 적당량의 NH₄Cl 수용액과 얼음을 담은 1L 비이커에 반응물을 넣는다. 이것을 물과 ether로 추출하여 유기층을 받아서 무수 MgSO₄을 넣어 건조, 여과 후, 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 반응 혼합물을 TLC(eluent: hexane/ethyl acetate (9:1))로 확인하여 column chromatography (silicagel, eluent: hexane/ethyl acetate (9:1))로 생성물 (2)를 정제한다. 수율은 95 % 이상이며 구조는 ¹H-NMR을 통해 확인했다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 2.20, 2.25 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 5.7 (s, H, -OH), 6.6-7.2 (m, 7H, aromatic protons).

실시예 8. 2-(2-(3,7-Dimethyloctyl)oxy)phenyloxy-1,4-dimethylbenzene (8)의 제조

500mL 플라스크에 용매로 methylene chloride 250ml를 넣고 여기에 실시 7에서 합성한 화합물 (19.5 g, 0.09mol)과 KOH (5.62 g, 0.1mol), 3,7-dimethyloctyl bromide (24.21 g, 0.11mol), 촉매로 소량의 KI를 첨가하여 reflux 하면서 24시간 교반시킨다. 이 반응물을 물과 ether로 추출해서 유기층을 받아 무수 MgSO₄을 넣고 건조, 여과 후 용매를 진공 제거한다. 이 반응 혼합물은 진공 증류와 column chromatography (silica gel, eluent: hexane/ethyl acetate (10:1))를 통해 2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyloxy)-1,4-dimethylbenzene을 정제한다. 수율은 70 % 이상이며 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인했다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 2.2, 2.25 (s, 6H, 2CH₃ on aromatic ring), 0.8-1.6 (m, 19H, CH₂CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂), 4.0 (t, 2H, -OCH₂-), 6.5-7.2 (m, 7H, aromatic protons).

실시예 9. 1,4-Bis(bromomethyl)-2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy) phenyloxy)benzene (9)의 제조

500mL 플라스크에 용매 CCl₄ 200ml와 함께 실시 8에서 합성한 용액 (22 g, 0.06mol)과 라디칼 개시제로서 소량의 BPO (benzoyl peroxide) 그리고 NBS (N-Bromosuccinimide) (25 g, 0.14mol)을 넣고 reflux 하면서 약 6시간 정도 교반시킨다. 이 때 흰색의 고체가 생성되며 이것은 NBS가 반응하고 생기는 succinimide이다. 반응 후 용액을 여과하여 이를 제거하고 물과 chloroform 으로 추출한다. 추출로 얻은 유기 용액을 무수 MgSO₄로 건조, 여과 후 진공으로 용매를 제거한다. 이로부터 농축된 혼합물을 column chromatography (silica gel, eluent: hexane/methylene chloride (4:1))을 이용하여 1,4-Bis(bromomethyl)-2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyloxy)benzene을 정제한다. 수율은 25 % 정도이며 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인했다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.8-1.6 (m, 19H, -CH₂CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂), 4.0 (t, 2H, -OCH₂-), 4.35, 4.7 (s, 4H, 2CH₂Br on aromatic ring), 6.6-7.4 (m, 7H, aromatic protons).

실시예 10. poly[2-{4-[5-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl] phenyloxy}-1,4-phenylenevinylene] (10)의 제법, Oxa-PPV의 제조

100mL 중합용 플라스크를 magnetic bar로 교반하면서 감압과 질소로 환류하는 것을 3번 정도 반복하여 플라스크에 있을 수분을 제거한다. 수분이 제거된 후에 실시예 5에서 합성된 monomer (0.3 g, 0.46mmol)를 넣고 다시 감압과 질소로 환류를 2번 정도 실시한 다음 여기에 용매로 무수 toluene을 30mL 정도 넣는다. 0°C에서 potassium tert-butoxide (1.0M/THF)를 2.73 ml를 교반하면서 syringe pump를 이용해서 30분 동안 천천히 첨가하고 실온에서 4 시간 정도 교반 후 중합반응을 종결시키고 고분자 말단을 중화시키기 위해서 2-{4-[5-(bromomethyl)-2-methylphenoxy]phenyl}-5-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-1,3,4-oxadiazole을 약 0.5ml 정도 넣고 약 1시간 정도 다시 교반시킨다. 중합반응물을 다량의 methanol에 침전시켜서 thimble에 여과하고 methanol로 Soxhlet하여 저분자량의 올리고머와 불순물을 제거한다. 이것을 또 다시 chloroform으로 Soxhlet해서 얻은 고분자 용액을 농축시킨 후 다시 한번 methanol에 재침전시키고 여과 후 진공으로 건조하여 최종의 고분자를 얻는다. 수율은 60% 이상이며 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인했다.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ): 0.72-1.80 (m, 19H, -CH₂CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂), 3.90-4.12 (br, 2H, -OCH₂), 6.55-7.40, 7.80-8.15 (br, 13H, aromatic protons and vinylic protons).

실시예 11. Poly[2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (11)의 제법, (DMOP-PPV)의 제조

100mL 중합용 플라스크를 magnetic bar로 교반하면서 감압과 질소로 환류하는 것을 3번 정도 반복하여 flask에 있을 수분을 제거한다. 수분이 제거된 후에 실시예 9에 의해서 합성된 monomer (0.2 g, 0.39mmol)를 넣고 다시 감압과 질소로 환류를 2번 정도 실시한 다음 여기에 용매로 무수 THF 30mL 정도 넣는다. 0°C에서 potassium tert-butoxide (1.0M/THF) 2.34ml를 교반하면서 syringe pump를 이용해서 30분 동안 천천히 첨가하고 실온에서 3시간 정도 교반 후 중합반응을 종결시키고 고분자 말단을 중화시키기 위해서 4-(tert-butyl)benzyl bromide 0.5ml 정도 넣고 약 1시간 정도 다시 교반시킨다. 이 반응물을 다량의 methanol에 침전시켜서 thimble에 여과하고 methanol로 Soxhlet하여 저분자량의 올리고

고머와 불순물을 제거한다. 이것을 또 다시 chloroform으로 Soxhlet해서 얻은 고분자 용액을 농축시킨 후 다시 한번 methanol에 재침전시키고 여과 후 진공으로 건조하여 최종의 고분자를 얻는다. 수율은 60% 이상이며 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인했다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.8-1.8 (m, 19H, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.95 (br, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.6-7.7 (m, 9H, aromatic protons와 vinylic protons).

실시예 12. Poly[2-{4-[5-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl] phenyloxy}-1,4-phenylenevinylene]-co-[2-(2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (12)의 제법, Oxa-PPV-co-DMOP-PPV의 제조

실시예 5와 9에서 제조된 단량체 (5)와 (10)을 여러 가지 몰조성비 (90:10, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90 mol %)를 조절하면서 수분이 제거된 THF에 용해시켜 (단량체 농도: 1 wt%) 중합온도를 실온으로 하여 그 용액을 교반시키면서 potassium *tert*-butoxide (1.0 M THF solution, monomer에 대해 약 6 당량)을 syringe pump를 이용하여 30분 동안 천천히 적하시킨다. potassium *tert*-butoxide의 양이 1.5 - 2.0 당량을 넘어가기 시작하면 용액의 점도가 증가하며 강한 형광색을 나타내기 시작한다. 상기 중합온도에서 3시간 동안 교반 후 중합 반응기에 2-{4-[5-(bromomethyl)-2-methylphenoxy]phenyl}-5-{4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy]phenyl}-1,3,4-oxadiazole을 소량 첨가하여 1시간 동안 교반 시켜서 발광고분자 말단의 반응성을 없앤다. 중합혼합물을 다량의 methanol 또는 isopropylalcohol에 재침전시킨다. 얻어진 고분자를 Soxhlet 장치를 이용하여 저분자량의 올리고머와 촉매를 제거한 후 methanol에 재침전시키고 건조를 통해 최종 발광 공중합 고분자를 얻는다. (수율: 70%). 얻어진 고분자의 무게평균 분자량은 대략적으로 $3.8 \sim 5.9 \times 10^5$ 정도이며 다분산도는 4.8~8.6 정도이다. 구조와 조성비는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인하였다.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ): 0.82-1.80 (m, 38H, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.90-4.12 (br, 2H, $-\text{OCH}_2$), 3.80-4.05 (br, 2H, $-\text{OCH}_2-$) 6.55-7.75, 7.82-8.15 (m, 22H, aromatic protons and vinylic protons)

실시예 13. Membrane Filter를 이용한 분자량 절단법 및 고순도 정제과정

실시예 10, 11, 12에서 합성되어진 발광고분자인 Oxa-PPV와 DMOP-PPV 그리고 공중합체인 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV를 소량의 chloroform에 녹인 후 Spectrum사의 polyvinylidene fluoride (PVDF) 재질의 membrane tube에 넣는다. 그리고 800 mL의 chloroform이 있는 1L 용량의 비이커에 membrane tube를 넣은 후 magnetic bar로 교반하면서 약 7 일 동안 삼투압 방법에 의해서 저분자량의 고분자를 제거한다. 그리고 membrane tube에 있는 발광고분자는 다시 methanol에 침전시킨 후 여과와 건조를 하여 고순도화된 발광고분자를 얻을 수 있다.

실시예 14. 발광고분자 필름의 UV-visible, Photoluminescence (PL) 스펙트럼 특성

실시예 10, 11, 12에서 합성된 발광 고분자 용액들을 유리기판 위에 스핀 코팅하여 고분자 박막을 형성한 후, UV 흡수 피크와 Photoluminescence(PL) 스펙트럼을 측정하였다. Oxa-PPV, DMOP-PPV와 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV의 UV 최대 흡수 피크는 각각 441, 303 nm, 454 nm와 조성비에 따라 조금의 차이는 있지만 일반적으로 570 nm에서 나타났다. 전자친화력이 높은 1,3,4-oxadiazole 치환기가 도입된 경우 약 303 nm에서 1,3,4-oxadiazole의 특징적인 피크가 나타나지만 공중합체에서 oxadiazole의 함량이 감소함에 따라 303 nm의 피크 역시 감소함을 알 수 있다. 발광고분자 각각의 UV 최대 흡수 파장을 여기 파장으로 하여 PL 스펙트럼을 측정한 결과 Oxa-PPV의 경우 573 nm에서 최대 PL 피크와 542 nm에서 shoulder가 관측되었고 DMOP-PPV는 539nm에서 최대 PL 피크와 520nm에서 shoulder가 측정되었다. Oxa-PPV-co-DMOP-PPV 공중합체는 Oxa-PPV의 함량이 증가함에 따라 DMOP-PPV의 단독의 최대 발광 피크보다도 장파장으로 이동함을 알 수 있었다. 그리고 PL 스펙트럼에서 1,3,4-oxadiazole 치환기에서 발생된 발광 현상은 관측되지 않는 것으로부터 1,3,4-oxadiazole 치환기에서 PPV 발광고분자 골격으로 효과적인 에너지 전이가 발생함을 알 수 있다.

실시예 15. 전기발광소자의 제작

실시예 10, 11, 12에서 제조된 발광고분자 Oxa-PPV, DMOP-PPV와 공중합 발광고분자인 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV를 이용하여 전기발광 소자를 제작하였다. 제작된 전기발광소자의 구조를 제2도에 나타내었다. 전기발광소자의 제작과정은 ITO (indium-tin oxide)를 유리 기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO 유리를 감광성 수지 (photoresist resin)와 에천트를 이용하여 미세가공 공정을 이용하여 전극을 형성한 후 다시 깨끗이 세정하였다. 구동전압과 발광효율은 ITO의 표면의 균일성과 전극과 발광고분자 계면에 접착 능력 그리고 운반자(정공, 전자)의 균형에 의해서

많은 영향을 받는다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 전도성 고분자인 polythiophene 유도체인 PEDOT를 정공주입층 역할로 약 100Å의 두께로 코팅한 후 110°C에서 약 10분 동안 baking하였다. chlorobenzene에 용해시켜 제조된 발광 고분자 용액을 정공주입층 위에 스핀코팅하고 baking 처리 후에 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 고분자 용액은 0.2 μm 필터로 필터링하여 스핀코팅 하였으며, 고분자 박막 두께는 고분자 용액의 농도와 spin rate를 조절함으로써 자유롭게 조절할 수 있다. 발광고분자 두께는 약 80~200 nm 정도이다. 그리고 전자를 주입할 수 있는 cathode 전극인 Al을 진공증착기 (thermoevaporator)를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 증착시켜 형성하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 crystal sensor를 이용하여 조절하였고 발광면적은 4 mm²이고 구동전압은 직류전압으로 forward bias voltage를 사용하였다.

실시예 16. Electroluminescence (EL) 스펙트럼 측정 및 전기광학 특성 평가

실시예 15에서 제작한 고분자 전기발광다이오드로부터 전기발광특성을 평가하였다. 제작된 ITO/PEDOT/Polymer/Al 구조의 단층형 전기발광소자들은 모두 전형적인 다이오드 특성을 보였다. Oxa-PPV, DMOP-PPV와 공중합 발광고분자인 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV에서 구동전압은 약 4 - 10 V (제7도)에서 시작되었으며 전압이 증가함에 따라 주입되는 운반자의 양이 증가하고 그 결과 current density도 기하급수적으로 증가함을 알 수 있었다. DMOP-PPV의 구동전압이 Oxa-PPV의 구동전압보다 낮은 것은 각각의 발광고분자의 HOMO 에너지 준위에서 DMOP-PPV가 상대적으로 Oxa-PPV의 HOMO 에너지 준위보다 작기 때문에 ITO 전극에서 정공의 주입이 상대적으로 용이하기 때문이다. 공중합체인 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV에서는 공중합체의 경우 HOMO 에너지 준위가 Oxa-PPV와 비슷하기 때문에 구동전압이 상당히 유사함을 알 수 있다. 그리고 Oxa-PPV에서는 전자친화력이 우수한 1,3,4-oxadiazole 치환기가 도입됨으로 인해서 LUMO 에너지 준위를 상당히 증가시켜주는 역할을 하게 된다. 따라서 제 5도의 발광고분자 에너지 준위 도식도에서 1,3,4-oxadiazole 함량이 증가함에 따라 공중합체인 Oxa-PPV-co-DMOP-PPV와 Oxa-PPV의 경우 LUMO 에너지 준위가 상당히 증가하였고 그 결과 Al cathode에서 전자의 주입이 쉽게 일어나며 따라서 주입된 정공과 전자의 균형을 이루게 되어 발광효율이 급격히 증가함을 제 8도에서 알 수 있다. 제 9도에서는 인가된 전압에 대한 발광휘도의 세기를 나타내었다. 최대 발광효율 및 발광휘도는 약 21.1 cd/A와 19500 cd/m²이다.

실시예 17. MEH-PPV와의 비교예

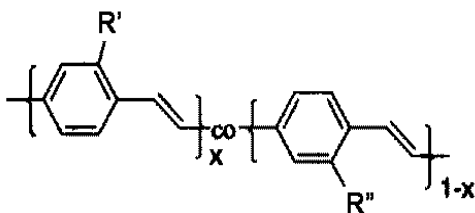
다음의 비교예는 MEH-PPV를 사용한 경우의 전기광학 특성을 비교하였다. 제 10도는 전압을 10 V로 고정시키고 측정한 발광 스펙트럼 (EL)이며 적색 영역에서 발광함을 알 수 있다. 도면 11은 MEH-PPV를 발광층으로 사용한 경우의 전류와 전압과의 상관관계를 나타낸 그림이다. 구동전압은 약 3 V 정도에서 서서히 전류가 흐름을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

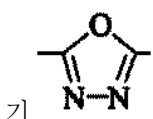
청구항 1.

하기 화학식 1의 반복단위를 갖는 폴리(페닐렌비닐렌)계 전기 발광 고분자.

화학식 1



(화학식 1에서 R'은 알콕시기로 치환된 벤젠고리 및 치환되지 않거나 치환된 벤젠고리와 각각 연결된 1,3,4-옥사디아졸



기 를 포함하는 치환기이고, R''은 알콕시기로 치환된 페닐기이며, x는 0.1 ~ 1.0 사이의 임의의 수이다.)

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 x는 0.1 ~ 0.9 범위인 것을 특징으로 하는 폴리(페닐렌비닐렌)계 전기 발광 고분자.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 R'의 치환되지 않거나 치환된 벤젠고리는 헤테로 원자를 통하여 상기 화학식 1의 폴리(페닐렌비닐렌)계 전기 발광 고분자의 주쇄와 연결되는 폴리(페닐렌비닐렌)계 전기 발광 고분자.

청구항 4.

제 3항에 있어서,

상기 헤테로 원자는 산소인 것을 특징으로 하는 폴리(페닐렌비닐렌)계 전기 발광 고분자.

청구항 5.

제 1항에 있어서,

상기 R'의 알콕시기와 상기 R"의 알콕시기는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 20의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시기를 포함하는 폴리(페닐렌비닐렌)계 전기 발광 고분자.

청구항 6.

제 5항에 있어서,

상기 알콕시기는 3,7-디메틸옥틸록시를 포함하는 폴리(페닐렌비닐렌)계 전기 발광 고분자.

청구항 7.

제 1항에 있어서,

상기 폴리(페닐렌비닐렌)계 전기 발광 고분자의 무게 평균 분자량은 10,000 ~ 600,000의 범위인 것을 특징으로 하는 폴리(페닐렌비닐렌)계 전기 발광 고분자.

청구항 8.

청구항 제 1항 내지 청구항 제 7항 중 어느 한 항의 폴리(페닐렌비닐렌)계 전기 발광 고분자를 발광층에 포함하는 전기 발광 소자.

청구항 9.

제 8항에 있어서,

상기 전기 발광 소자는 양극/발광층/음극을 포함하는 전기 발광 소자.

청구항 10.

제 9항에 있어서,

상기 전기 발광 소자는 상기 양극과 상기 발광층 사이에 정공주입층을 더욱 포함하거나 또는 상기 발광층과 상기 음극 사이에 전자주입층을 더욱 포함하는 전기 발광 소자.

청구항 11.

제 10항에 있어서,

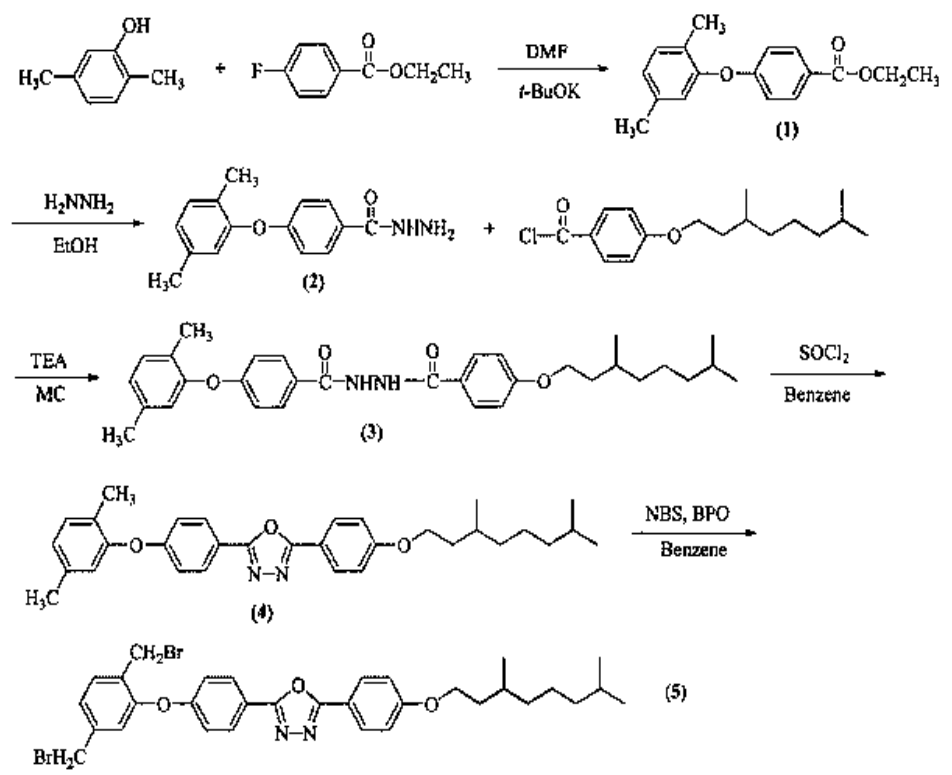
상기 정공주입층은 폴리티오펜, 폴리아닐린 유도체를 포함하는 전기 발광 소자.

도면

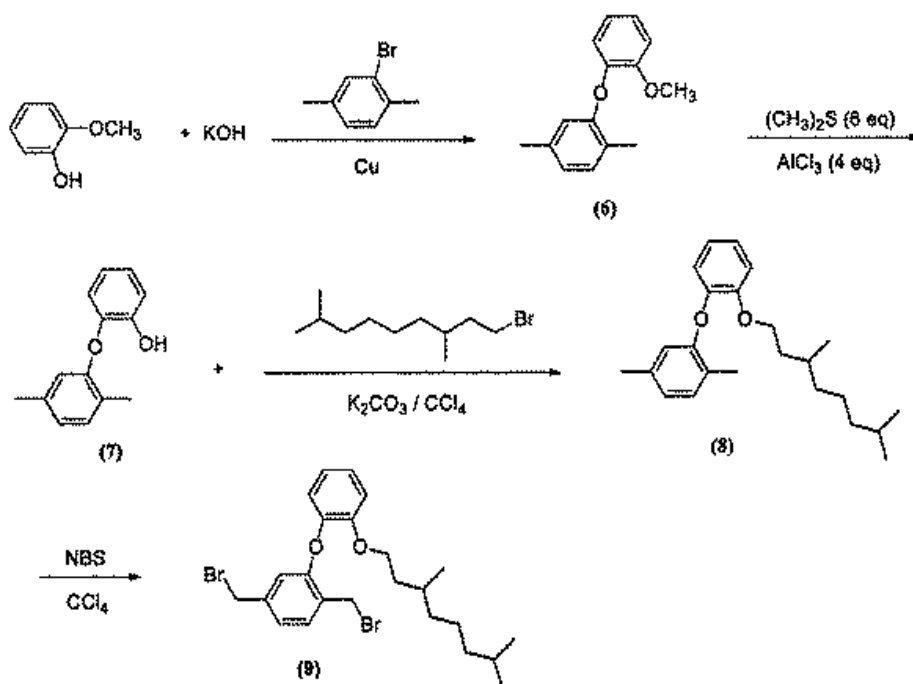
도면1

삭제

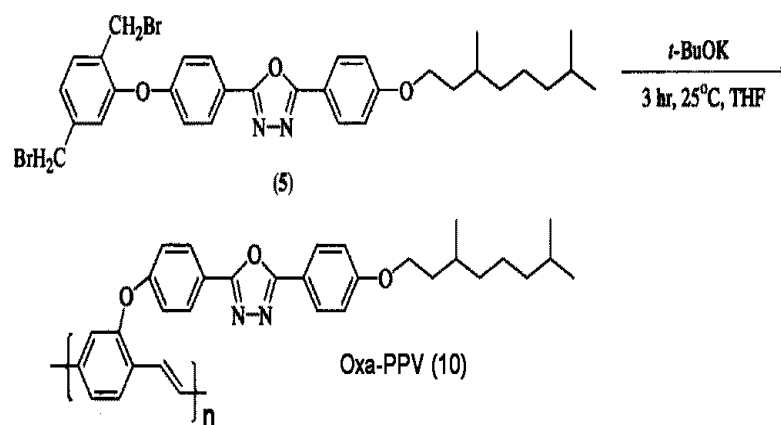
도면1a



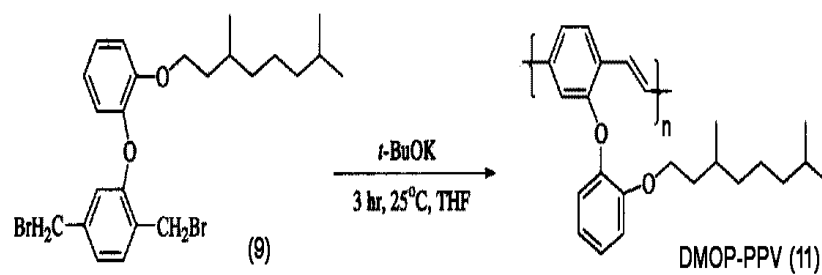
도면1b



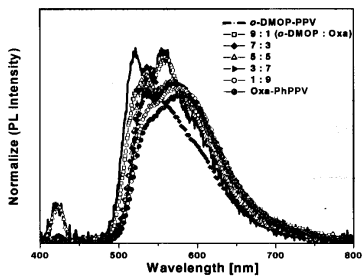
도면1c



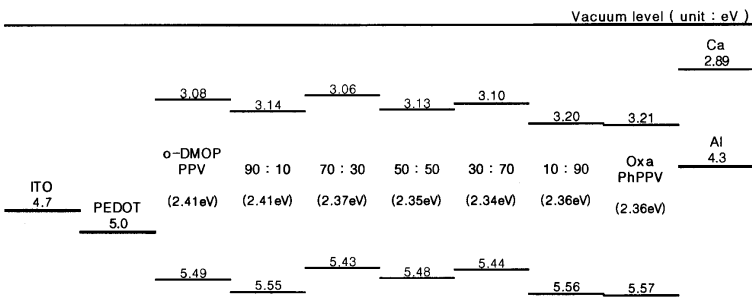
도면1d



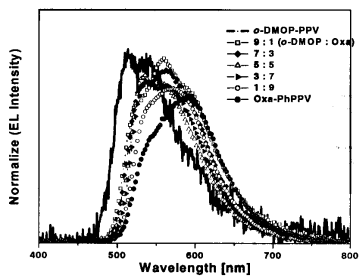
도면4



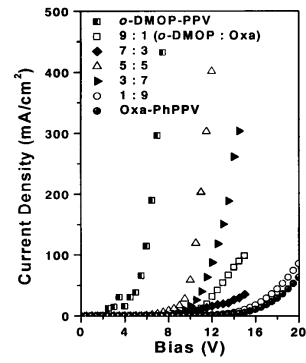
도면5



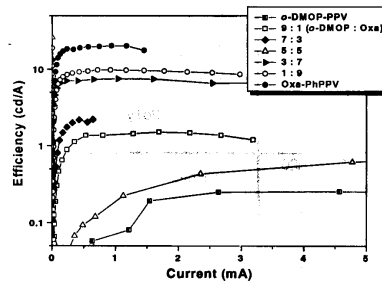
도면6



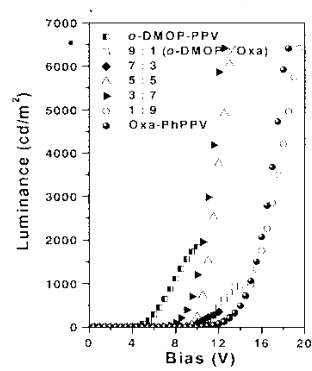
도면7



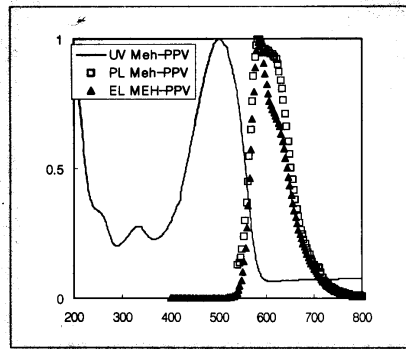
도면8



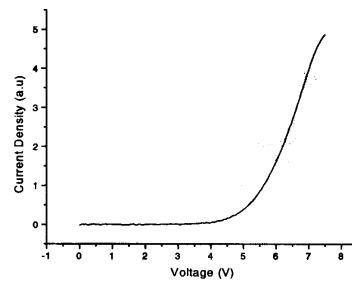
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	基于聚(1,4-亚苯基亚乙烯基)的高效电致发光高分子量化合物, 具有1,3,4-恶二唑和烷氧基苯氧基取代基		
公开(公告)号	KR100510094B1	公开(公告)日	2005-08-24
申请号	KR1020020055266	申请日	2002-09-12
[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	JIN SUNG HO		
发明人	JIN SUNG HO		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1425 C09K2211/1475 H01L51/0038 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	CHOI, HAN SOO		
其他公开文献	KR1020020075356A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的: 提供一种基于聚(1,4-亚苯基亚乙烯基)的电致发光聚合物和使用该聚合物的聚合物电致发光二极管, 以通过引入1,3,4-提高聚合物的电子传输层的溶解度和性能。恶二唑衍生物或烷氧基苯氧基取代基。构成: 电致发光聚合物包含具有1,3,4-恶二唑衍生物或烷氧基苯氧基取代基的聚(1,4-亚苯基亚乙烯基)基结构。该聚合物的分子量为约10,000-600,000。优选地, 聚合物在基于聚(1,4-亚苯基亚乙烯基)的结构中包含选自O, S, N, Si, Ge和碳-碳三键的杂原子。

