



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년11월27일
(11) 등록번호 10-0929329
(24) 등록일자 2009년11월23일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0019338

(22) 출원일자 2008년02월29일

심사청구일자 2008년02월29일

(65) 공개번호 10-2009-0093674

(43) 공개일자 2009년09월02일

(56) 선행기술조사문헌

W02006058737 A1

W02004018488 A1

JP2007046052 A

(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 7 항

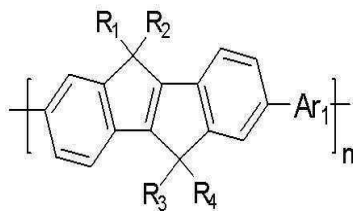
심사관 : 오현식

(54) 발광 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자

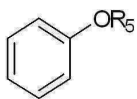
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자에 관한 것이다:

[화학식 1]



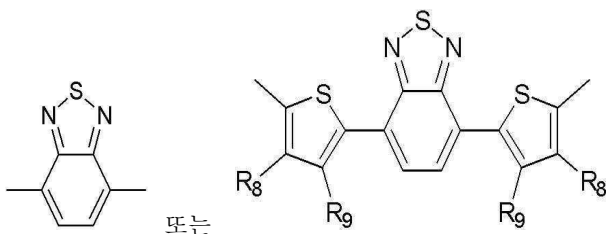
여기서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬그룹,



, R₆-HTL(정공수송층) 또는 R₇-ETL(전자수송층)이고,

여기서, R₅, R₆ 및 R₇는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이고,

또한 Ar₁은

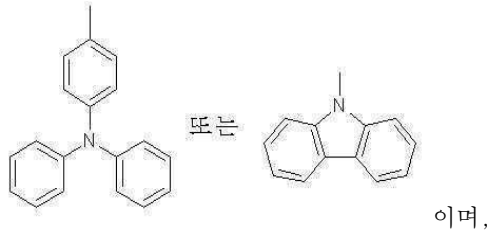


또는

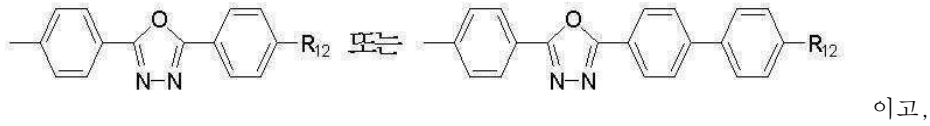
이고,

여기서, R₈ 및 R₉는 각각 H, R₁₀, 또는 OR₁₁이며, R₁₀ 및 R₁₁은 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이며,

또한 상기 HTL(정공수송층)은

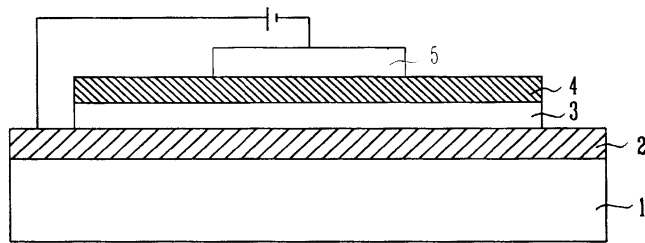


상기 ETL(전자수송층)은



여기서, R_{12} 는 OR_{13} 또는 R_{14} 이며, R_{13} 및 R_{14} 는 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

진영읍

부산 중구 보수동3가 부수상가아파트 608호

송수희

경남 창원시 소답동 430-4

문지현

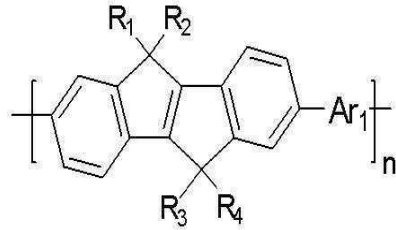
부산 서구 서대신동1가 68-3번지 정우빌라 701호

특허청구의 범위

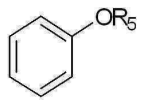
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자:

[화학식 1]



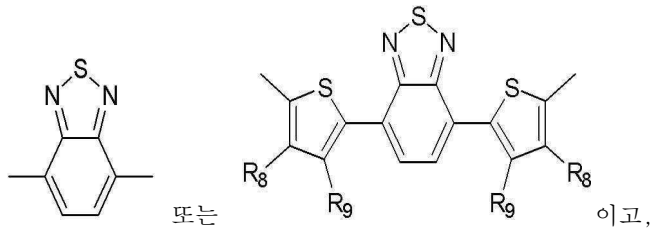
여기서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,



, R₆-HTL(정공수송층) 또는 R₇-ETL(전자수송층)이고,

여기서, R₅, R₆ 및 R₇는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이고,

또한 Ar₁은

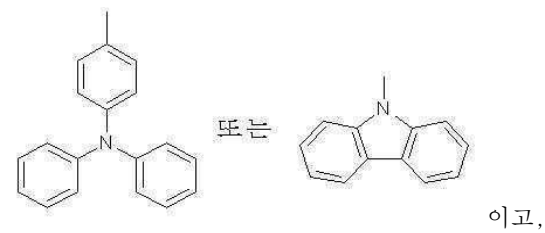


또는

이고,

여기서, R₈ 및 R₉는 각각 H, R₁₀, 또는 OR₁₁이며, R₁₀ 및 R₁₁은 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이고,

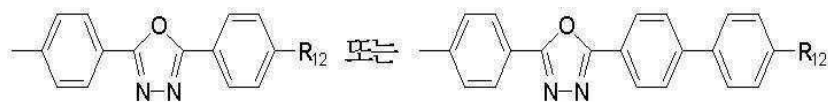
또한 상기 HTL(정공수송층)은



또는

이고,

상기 ETL(전자 수송층)은

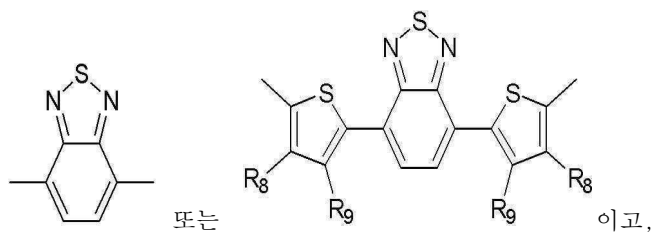


이고,

여기서, R₁₂는 OR₁₃ 또는 R₁₄이며, R₁₃ 및 R₁₄은 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이고, Ar₁은



여기서, R_8 및 R_9 는 각각 H, R_{10} , 또는 OR_{11} 이며, R_{10} 및 R_{11} 은 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 3

제1항에 있어서, 질량평균분자량이 10,000 내지 100,000인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고분자는 폴리((5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인테노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(벤조싸이아다리아졸)-4,7-다이닐)(PININE-BT);

폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인테노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐)(PININE-DTBT);

폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인테노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐)(PININE-DHTBT); 및

폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인테노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실옥시-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐)(PININE-DHOTBT); 중에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 5

기관 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속 전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 발광 고분자로 형성되는 것임을 특징으로 한 전기 발광 소자.

청구항 6

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

청구항 7

제1항에 의한 발광 고분자를 사용한 광에너지 변환소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1>

본 발명은 발광 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 용매에 용해가 가능하고 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율이 우수한 발광 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

<2>

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. 이 유기 전기 발광 소자의 발광층을 이루는 물질로 이용되는 발광 고분자는 그 주쇄의 π -전자 파동함수의 중첩에 의하여 에너지 준위가 전도대와 가전도대로 분리되기 때문에 그 에너지 차이에 해당하는 밴드 간격

(band gap) 에너지에 의하여 고분자의 반도체 성질이 결정되며, 완전 색상 (full color)의 구현이 가능하다.

- <3> 발광 고분자는 주쇄인 폴리(파라-페닐렌비닐렌)(PPV)의 결사슬에 알콕시기, 알킬기, 또는 아틸기가 1-2개 치환된 고분자인 PPV를 주로 이용한다. 그러나, 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체는 유기용매에 대한 용해성은 뛰어나지만, 전기적 특성이 불충분하다. 특히 단층형 유기 전기 발광소자에 사용하는 경우 음극 및 양극과의 접촉력이 좋지 않아 정공과 전자의 주입이 효율적이지 않으며, 다층형 유기전기발광소자에 사용하는 경우 전하 수송층과의 계면 접촉력이 좋지 않아 소자의 내구성이 감소하는 문제가 있다.
- <4> 특히, 종래 PPV 전구체인 유도체를 제조하는 과정에서 용해성의 저하로 인하여 완전히 용해된 고분자 외에 침전물이 일부 생성되는 불균일한 상태의 고분자가 동시에 생성된다. 이러한 용해도의 저하로 인하여 중합과정에서 생성되는 불순물을 제거하기 위해서 요구되는 중합반응 조건을 조절하는데 어려움이 있을 뿐 아니라 대량생산에 한계가 있다. 또한, 종래 PPV 유도체의 합성 방법에서는 PPV 전구체인 설포늄 전구체를 제조하는 중합 과정에서 장시간이 소모되고 수율이 낮은 뿐 아니라 고비용이 요구된다. 특히 완전한 PPV 유도체를 제조하기 위해서는 생성된 설포늄염을 제거하여야 하는데, 완전히 제거하기 곤란하다. 그리고, 저전압 구동을 위해 박막 형태로 형성되어야 하는 발광층에는 미반응된 설포늄염이 서서히 제거되면서 핀 홀(pin hole) 등이 형성되므로 막의 균일성이 떨어질 뿐 아니라 그 결과 누설 전류(leak current)가 발생하여 발광효율을 저하시킨다.
- <5> PPV 전구체를 제조하는 또 다른 방법인 Wittig 반응과 Heck 반응의 경우에는 최종 합성된 고분자의 분자량이 낮기 때문에 고분자로 인한 박막 형성 능력이 떨어지고, 중합반응에서 많은 금속촉매를 사용하기 때문에, 이를 제거하기 곤란할 뿐 아니라 많은 단계를 경유해야 하는 문제점이 있다.
- <6> 상기 문제점을 해결하기 위하여 미국특허 제5,900,038호 및 제6,177,975호(Hwang et al.)에서는 2개의 실릴기가 치환된 용해도가 향상된 PPV 유도체를 발광층에 사용함으로써, 녹색 발광 효율을 증가시킬 수 있음을 언급하고 있다. 그러나, 상기 미국특허에 언급되어 있는 PPV 유도체를 포함하는 유기 전기 발광 소자의 경우, 정공의 주입이 전자의 주입보다 용이하여, 정공의 이동속도가 전자의 이동속도에 비하여 월등히 높기 때문에, 주입된 정공과 전자의 불균일성으로 인하여 발광효율이 떨어지고 유기 전기 발광 소자의 수명이 저하되는 문제점을 가지고 있다.
- <7> 이들 고분자를 이용한 발광 소자와 관계된 문제는 낮은 발광 효율을 보이고 있으며 산소에 대한 안정성이 떨어지는 것이며 이런 산화에 대한 안정성을 향상시키기 위한 노력이 경주되고 있다.[Kim, J. J. et. al., Appl. Phys. Lett. 67, 3420-3422 (1995)]

발명의 내용

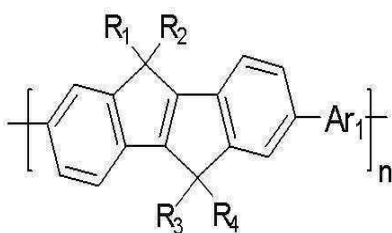
해결 하고자하는 과제

- <8> 따라서 본 발명의 목적은 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율도 좋은 다이하이드로인데노[2,1-a]인텐 단량체와 벤조싸이아다리아졸 단량체를 사용한 발광 고분자를 제공하는 것이다.
- <9> 또한, 본 발명의 목적은 상기 발광 고분자를 이용하는 전기 발광 소자 및 광에너지 변환소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

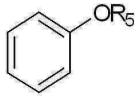
- <10> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 제공한다:

- <11> [화학식 1]



- <12>

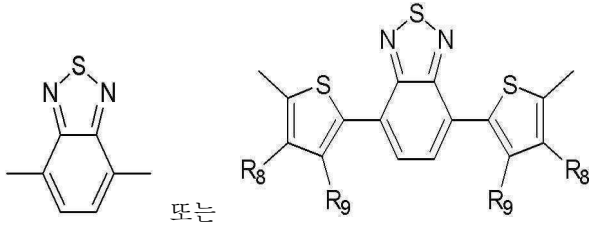
<13> 여기서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,



<14> , R_6 -HTL(정공수송층) 또는 R_7 -ETL(전자수송층)이고,

<15> 여기서, R_5 , R_6 및 R_7 는 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이고,

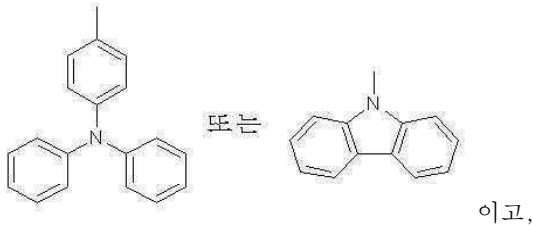
<16> 또한 Ar_1 은



<17> 또는 이고,

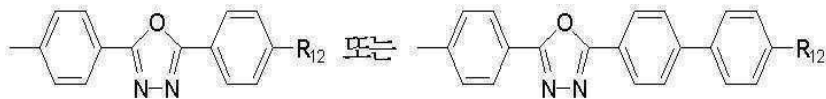
<18> 여기서, R_8 및 R_9 는 각각 H, R_{10} , 또는 OR_{11} 이며, R_{10} 및 R_{11} 은 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이고,

<19> 또한 상기 HTL(정공수송층)은



<20> 이고,

<21> 상기 ETL(전자 수송층)은



<22> 이고,

<23> 여기서, R_{12} 는 OR_{13} 또는 R_{14} 이며, R_{13} 및 R_{14} 은 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

효 과

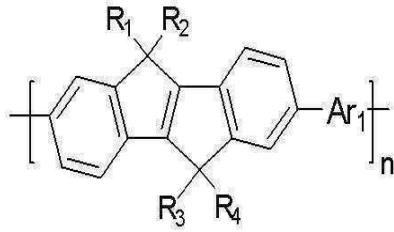
<24> 본 발명에 의한 다이하이드로인테노[2,1-a]인덴과 벤조싸이아졸을 공단량체로 이용한 발광 고분자는 발광 효율이 좋고, 최종 합성되어진 물질이 일반적인 유기 용매에 잘 용해된다. 본 발명에서 합성된 물질은 긴 알킬그룹의 이용에 따라 용해 가능한 형태로 소자에 이용할 수 있어, 고온 열처리 과정을 필요치 않을 수 있어 가공성이 우수하고, 구부림이 가능한 플라스틱 기판 위에 전기 발광 소자에 이용될 수 있고, 유기태양전지와 같은 광에너지 변환소자를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

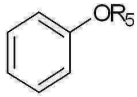
<25> 본 발명자들은 폴리-페닐렌-비닐렌과 같이 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율이 우수한 재료에 대하여 연구하였다. 그 결과, 치환된 다이하이드로인테노[2,1-a]인덴 단량체와 벤조싸이아다디아졸 단량체를 사용한 발광 고분자 및 그 유도체들의 특성을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

<26> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 제공한다:

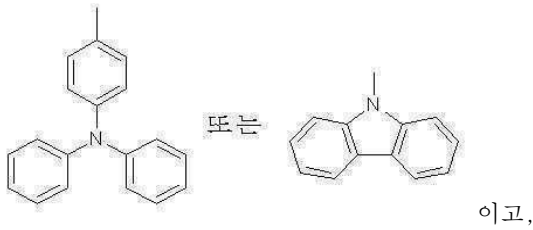
<27> [화학식 1]



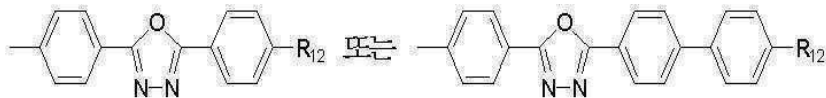
<28>
<29> 여기서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,



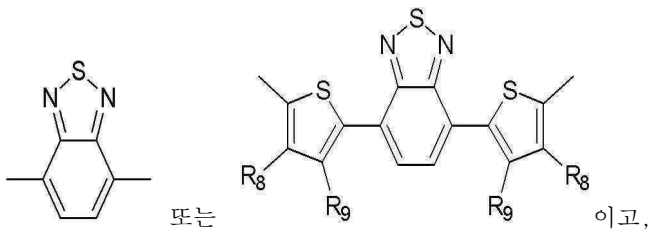
<30> , R₆-HTL(정공수송층) 또는 R₇-ETL(전자수송층)이고,
<31> 여기서, R₅, R₆ 및 R₇는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이고,
<32> 바람직하게는 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.
<33> 또한 상기 HTL(정공수송층)은



<34> 이고,
<35> 상기 ETL(전자 수송층)은



<36> 이고,
<37> 여기서, R₁₂는 OR₁₃ 또는 R₁₄이며, R₁₃ 및 R₁₄는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.
<38> 또한 Ar₁은



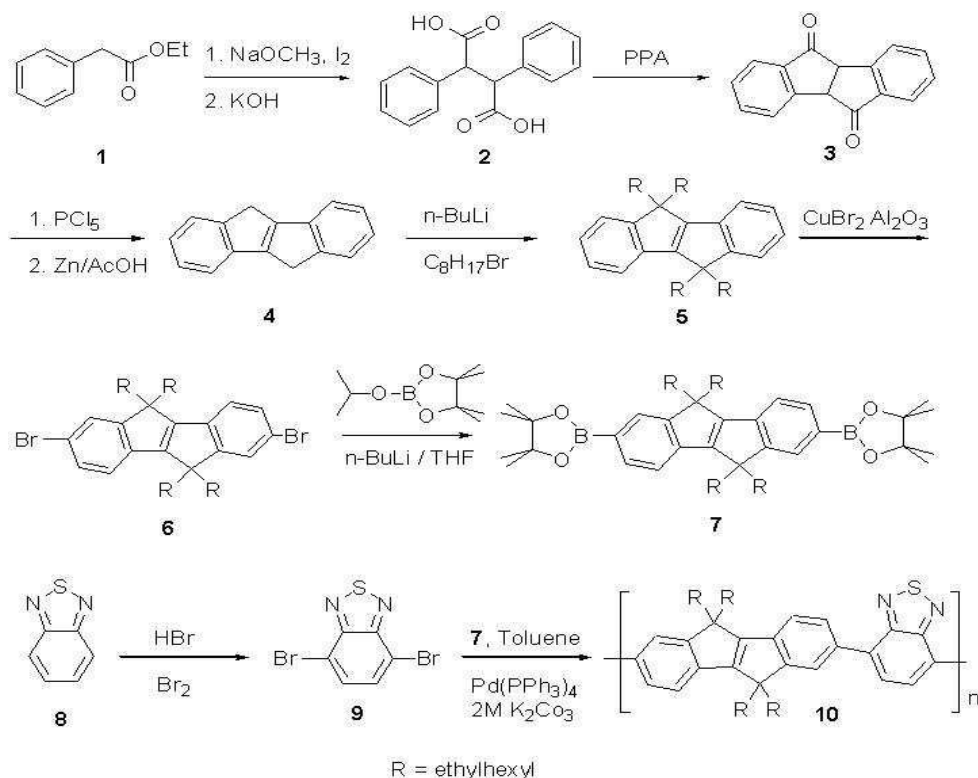
<39> 또는 이고,
<40> 여기서, R₈ 및 R₉는 각각 H, R₁₀, 또는 OR₁₁이며, R₁₀ 및 R₁₁은 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

<41> 본 발명에 따른 발광 고분자의 질량평균분자량은 10,000 내지 100,000인 것이 바람직하다. 질량평균분자량이 10,000 미만이거나 100,000을 초과하는 경우에는 전기 발광 소자 또는 광에너지 변환소자에 적합한 물성의 구현이 어렵기 때문에 바람직하지 못하다.

<42> 본 발명에서 합성한 상기 화학식 1의 발광 고분자 화합물의 비한정적인 예로는, 폴리((5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인덴)-2,7-다이닐-*alt*-(벤조싸이아다리아졸)-4,7-다이닐)
(poly([5,5,10,10-tetrakis(2-ethylhexyl)-5,10-dihydroindeno[2,1-a]indene]-2,7-diyl-*alt*-[benzothiadiazole]-4,7-diyl), 이하 "PININE-BT"라 한다);

- <43> 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐) (poly((5,5,10,10-tetrakis(2-ethylhexyl)-5,10-dihydroindeno[2,1-*a*]indene)-2,7-diyl-*alt*-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl), 이하 "PININE-DTBT"라 한다);
- <44> 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐) (poly((5,5,10,10-tetrakis(2-ethylhexyl)-5,10-dihydroindeno[2,1-*a*]indene)-2,7-diyl-*alt*-(4,7-bis(4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl), 이하 "PININE-DHTBT"라 한다); 또는
- <45> 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실옥시-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐) (poly((5,5,10,10-tetrakis(2-ethylhexyl)-5,10-dihydroindeno[2,1-*a*]indene)-2,7-diyl-*alt*-(4,7-bis(4-hexyloxy-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl), 이하 "PININE-DHOTBT"라 한다) 등을 들 수 있다.
- <46> 이들 고분자는 일반적인 유기 용매에 잘 용해되며, 발광 효율이 높아 전기 발광 소자의 재료로서 유용하게 이용될 수 있다.
- <47> 상기 화합물의 합성 방법은, 5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐에 치환기를 도입한 후, 이브롬화구리(CuBr₂)를 사용하여 브로모기를 도입하여 다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐 단량체를 수득하고, 스즈키 커플링 반응을 통하여 다양한 치환체가 치환된 5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐 고분자를 수득하는 것을 특징으로 한다.
- <48> 본 발명에 따른 전기 발광 소자는 도 1에 도시한 바와 같이, 기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 발광 고분자로 형성하는 것을 특징으로 한다.
- <49> 본 발명은 다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐과 벤조싸이아다리아졸 구조를 가지고 있고, 옥색의 형광 빛을 발광하는 치환된 다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐을 단량체로 사용한 PININE 유도체를 합성함으로써, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율도 좋을 뿐 아니라, 유기 용매에 용해가 가능하게 됨으로써 제조 공정의 용이하게 된다. 아울러 상기 고분자 발광 소자를 구부림이 가능한 전기 발광 소자에 이용할 수 있다는 장점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 공기, 빛 과 전기적인 자극에 안정하다는 장점을 가지고 있다.
- <50> 먼저, 본 발명의 제1구현예인 PININE-BT의 합성법은 다음과 같다.

반응식 1



<51>

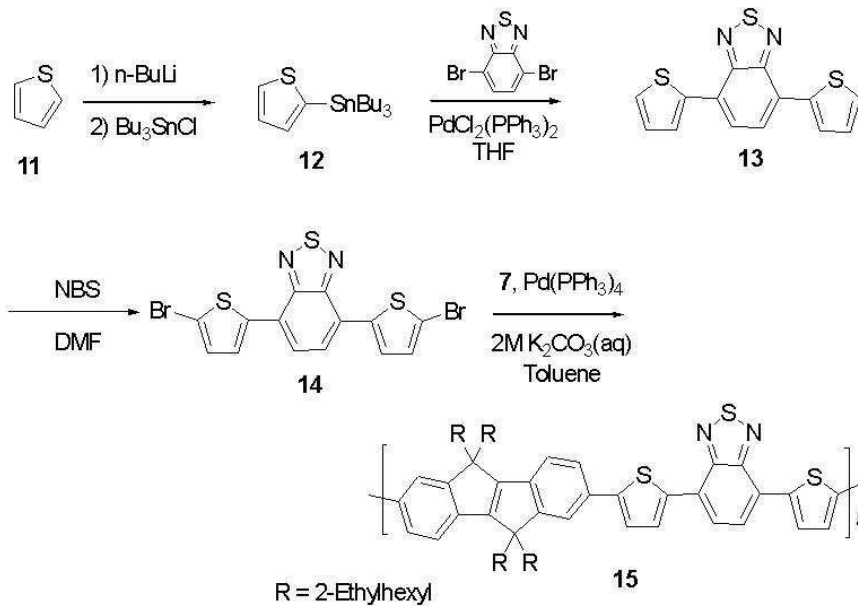
<52>

반응식 1에서 보는 바와 같이, 화합물 에틸페닐아세테이트(화학식 1)과 아이오딘을 메틸옥시나트륨과 반응시킨 후 수산화 칼륨으로 반응시켜 2,3-다이페닐숙신산(화학식 2)을 수득하고, 상기 2,3-다이페닐숙신산(화학식 2)을 폴리인산과 반응시켜 4b,9b-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐-5,10-다이온(화학식 3)을 수득하고, 상기 4b,9b-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐-5,10-다이온(화학식 3)과 오염화인과 반응시킨 후, 아연 가루와 반응시켜 5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐(화학식 4)[Inoue, Y *et.al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 2002, 1760-1771(2002)]을 수득하고, 상기 5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐(화학식 4)과 1-브로모-3-에틸헥세인을 부틸리튬과 반응시켜 5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐(화학식 5)을 수득하고, 상기 5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐(화학식 5)을 이브롬화 구리산화알루미늄착물과 반응하여 2,7-다이브로모-5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐(화학식 6)을 수득하고, 상기 2,7-다이브로모-5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐(화학식 6)을 노말 부틸리튬과 2-아이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로레인을 반응시켜 4,4,5,5-테트라메틸-2-[5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)-4b,5,9b,10-테트라하이드로인덴노[2,1-a]인텐-2-일]-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 7)을 수득한다. 2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화학식 8)에 47% 브롬민화 수소와 브로민을 첨가하여 반응하여 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 9)을 수득하였다. 다이보로란(화학식 7)과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 9), Pd(PPh₃)₄, 그리고 K₂CO₃를 사용하여 스즈키 커플링 반응법으로 폴리((5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(벤조싸이아다리아졸)-4,7-다이닐)(PININE-BT) (화학식 10)을 수득한다.

<53>

또한 본 발명의 제2구현예인 PININE-DTBT의 합성법은 다음과 같다.

반응식 2



<54>

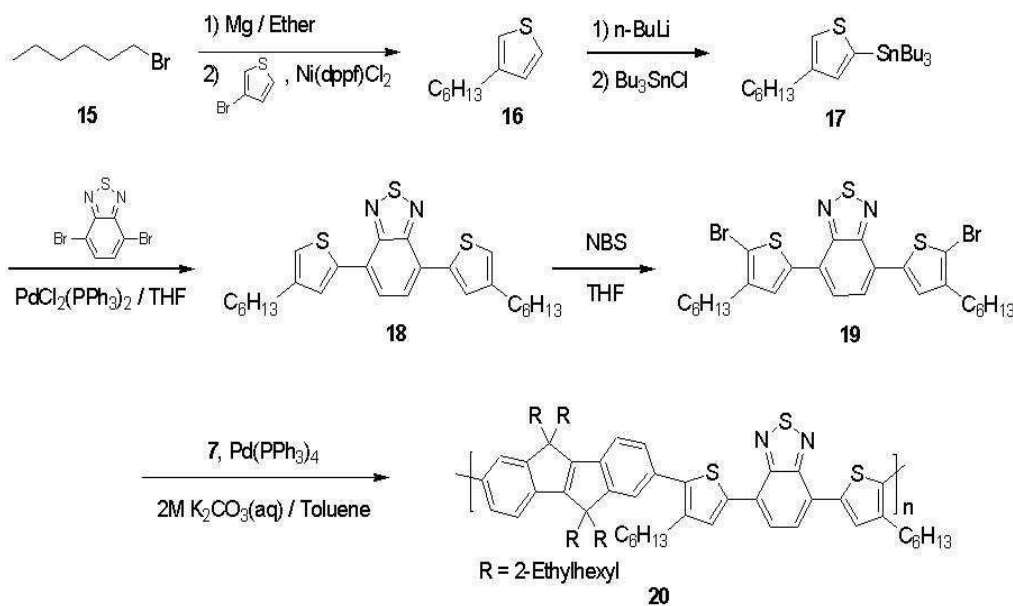
<55>

반응식 2에서 보는 바와 같이, 화합물 싸이오펜(화학식 11)을 염화트라이부틸주석과 반응하여 트라이부틸(2-싸이닐)주석(화학식 12)을 수득하고, 상기 트라이부틸(2-싸이닐)주석(화학식 12)을 다이브로모벤조싸이아다리아졸과 반응하여 4,7-다이-2-싸이닐-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 13)을 얻었다. 4,7-다이-2-싸이닐-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 13)을 N-브로모숙신이미드와 반응하여 4,7-비스(5-브로모-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 14)을 수득한다. 다이보로란(화학식 7)과 4,7-비스(5-브로모-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 14), Pd(PPh₃)₄, 그리고 K₂CO₃를 사용하여 스즈키 커플링 반응법으로 폴리(5,5',10,10'-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인테노[2,1-a]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐 (PININE-DTBT) (화학식 15)을 수득한다.

<56>

또한 본 발명의 제3구현예인 PININE-DHTBT의 합성법은 다음과 같다.

반응식 3



<57>

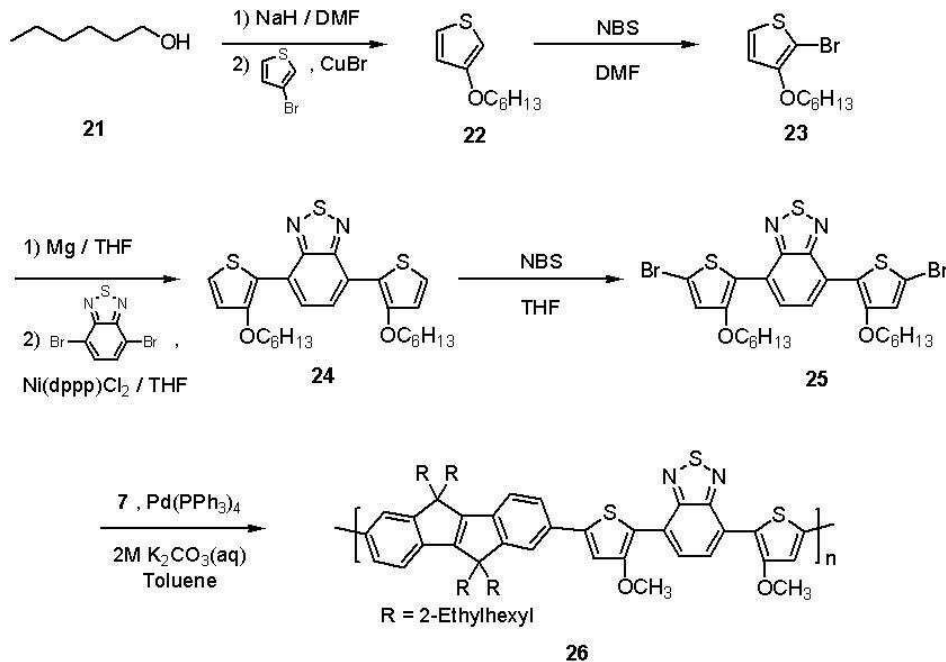
<58>

반응식 3에서 보는 바와 같이, 1-브로모헥세인(화학식 15)과 3-브로모싸이오펜을 반응하여 3-헥실싸이오펜(화학식 16)을 수득하였고, 3-헥실싸이오펜(화학식 16)을 염화트라이부틸주석과 반응하여 트라이부틸(4-헥실-2-싸이닐)주석(화학식 17)을 수득하고, 트라이부틸(4-헥실-2-싸이닐)주석(화학식 17)을 다이브로모벤조싸이아다리아졸과 반응하여 4,7-다이-(4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 18)을 수득하고, 4,7-다이-(4-헥

실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 18)을 N-브로모숙신이미드와 반응하여 4,7-비스(5-브로모-4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 19)을 수득하였다. 다이보로란(화학식 7)과 4,7-비스(5-브로모-4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 19), Pd(PPh₃)₄, 그리고 K₂CO₃을 사용하여 스즈키 커플링 반응법으로 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐(PININE-DHTBT) (화학식 20)을 수득한다.

<59> 또한 본 발명의 제4구현예인 PININE-DHOTBT의 합성법은 다음과 같다.

반응식 4



<60>

<61> 반응식 4에서 보는 바와 같이, 화합물 1-헥산올(화학식 21)과 3-브로모싸이오펜과 반응하여 3-헥실옥시싸이오펜(화학식 22)을 수득하고, 상기 3-헥실옥시싸이오펜(화학식 22)을 N-브로모숙신이미드와 반응하여 2-브로모-3-헥실옥시싸이오펜(화학식 23)을 수득하고, 상기 2-브로모-3-헥실옥시싸이오펜(화학식 23)을 마그네슘과 반응한 후 4,7-비스-(5-브로모-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸과 반응 하여 4,7-비스-(3-헥실옥시싸이오펜-2-닐)-2,3,1-벤조싸이아다리아졸(화학식 24)를 수득하고, 상기 4,7-비스-(3-헥실옥시싸이오펜-2-닐)-2,3,1-벤조싸이아다리아졸(화학식 24)을 N-브로모숙신이미드와 반응하여 4,7-비스(5-브로모-3-헥실옥시싸이오펜-2-닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 25)을 수득하고, 상기 4,7-비스(5-브로모-3-헥실옥시싸이오펜-2-닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 25)과 다이보로란(화학식 7), 그리고 K₂CO₃을 사용하여 스즈키 커플링 반응법으로 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실옥시-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐(PININE-DHOTBT) (화학식 26)을 수득한다.

<62> 또한, 본 발명은 상기 발광 고분자를 이용하여 제조한 전기 발광 소자 및 광 에너지 변환 소자를 제공한다.

<63> 본 발명에 따르면, 다이하이드로인덴노[2,1-a]인텐과 벤조싸이아졸을 공단량체로 이용한 발광 고분자는 발광 효율이 좋고, 최종 합성되어진 물질이 일반적인 유기 용매에 잘 용해될 수 있다. 본 발명에서 합성된 물질은 긴 알킬그룹의 이용에 따라 용해 가능한 형태로 소자에 이용할 수 있어, 고온 열처리 과정을 필요치 않을 수 있기 때문에 가공성이 우수하고, 구부림이 가능한 플라스틱 기판을 이용하는 전기 발광 소자에 사용될 수 있다.

<64> 본 발명의 유기 발광 소자는 기관 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속 전극을 순차적으로 형성하되, 고분자 발광층은 본 발명의 상기 설명한 발광 고분자 물질을 사용하여 제조될 수 있다.

<65> 치환기에 따라 혹은 박막을 형성하는 방법에 따라 비결정성 또는 결정성의 성질을 가질 수 있어 각 소자에서 개별적으로 요구되는 요건도 만족시킬 수 있으며, 유기 발광 소자에 적용 시 소자의 구동 전압을 낮추고, 광 효율을 향상키며 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 분자간 패키징이 잘되는 성질을 이용하여 전하 이동도가 높고 열적 안정성이 향상된 유기 트랜지스터 등을 얻을 수 있다.

- <66> 이하, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 보다 상세하게 발명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하려는 것이며, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되지는 않는다.
- <67> **실시예**
- <68> <실시예 1>
- <69> 폴리((5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(벤조싸이아다리아졸)-4,7-다이닐) (PININE-BT)(화학식 10)의 제조
- <70> 1) 2,3-다이페닐숙신산(화학식 2)의 합성
- <71> 에틸페닐아세테이트(화학식 1) 20 ml (121.8 mmol)과 메틸옥시나트륨 6.56 g (121.8 mmol)을 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 -78 °C에서 30분간 교반시킨 후 아이오딘 15.46 g (60.9 mmol)을 75 ml의 테트라하이드로퓨란에 녹여 서서히 첨가하였다. 1시간 교반시킨 후 5% 포화된 아황산 소듐 용액 25 ml를 첨가한 후 수산화칼륨 25.29 g (450.6 mmol)의 수용액 375 ml를 첨가하여 40 °C에서 5시간 교반하였다. 유기용매를 진공 증류한 후 생기는 고체를 헥세인에 두 번 재결정 하여 15.94 g(49%)의 흰색 고체를 얻었다.
- <72> *Rf* 0.28 (SiO₂, 메탄올:다이클로로메테인=1:49)
- <73> mp 252 °C.
- <74> ¹H NMR (300 MHz, Acetone): δ (ppm) 4.34 (s, 2H), 7.46 (m, 6H), 7.50 (d, 4H, *J* = 1.6 Hz).
- <75> ¹³C NMR (75 MHz, Acetone): δ (ppm) 54.99, 128.27, 129.01, 129.19, 138.05, 173.12.
- <76> HRMS(*m/z*, EI⁺) calcd for C₁₆H₁₅O₄ 271.0970, found 271.0970.
- <77> Anal. Calcd for C₁₆H₁₅O₄: C, 71.10; H, 5.22; O, 23.68. Found: C, 70.64; H, 4.83; O, 23.19.
- <78> 2) 4b,9b-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐-5,10-다이온(화학식 3)의 합성
- <79> 상기 1)의 화학식 2의 화합물 6 g (22.2 mmol)을 85% 폴리인산에 녹여 120 °C에서 24시간 교반시킨 후 서서히 80 °C의 물을 첨가하고 2시간 80 °C에서 교반시킨다. 고체를 얻어 물로 3번 세척을 한 후 80 °C에서 12시간 건조하여 4.5 g (86%)의 흰색 고체를 얻었다.
- <80> *Rf* 0.28 (SiO₂, 에틸아세테이트:헥세인=1:6)
- <81> mp 205 °C.
- <82> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 4.43 (s, 2H), 7.46 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.70 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.94 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H).
- <83> ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 52.42, 124.62, 126.42, 128.98, 134.72, 135.73, 149.67, 201.49.
- <84> HRMS(*m/z*, EI⁺) calcd for C₁₆H₁₀O₂ 234.0681, found 234.0685.
- <85> Anal. Calcd for C₁₆H₁₀O₂: C, 82.04; H, 4.30; O, 13.66. Found: C, 81.60; H, 4.23; O, 13.58.
- <86> 3) 5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐(화학식 4)의 합성
- <87> 상기 2)의 화학식 3의 화합물 14.0 g (59.8 mmol)과 오염화인 26.1 g (125.5 mmol)을 클로로폼에 녹여 50 °C에서 30분간 교반시킨 후 진공 증류 하여 얻은 잔류물에 아연가루 75 g과 아세트산 250 ml를 첨가하여 110 °C에서 2시간 교반 후 아연가루를 거른 후 진공 증류하여 남은 잔류물은 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 13.1 g (91%)의 흰색 고체를 얻었다.
- <88> *Rf* 0.25 (SiO₂, 헥산 100 %)
- <89> mp 209 °C.

- <90> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 3.65 (s, 4H), 7.22 (t of d, $J = 7.4$ and 1.4Hz, 2H), 7.33 (d of t, $J = 7.4$ and 1.1Hz, 2H), 7.45 (d of t, $J = 7.4$ and 1.1Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H).
- <91> ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 32.70, 119.15, 124.42, 124.73, 126.61, 141.37, 147.22, 150.77.
- <92> HRMS(m/z , EI^+) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ 204.0939, found 204.0938.
- <93> Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$: C, 94.08; H, 5.92. Found: C, 93.78 H, 5.71.
- <94> 4) 5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인테노[2,1-a]인텐(화학식 5)의 합성
- <95> 상기 3)의 화학식 4의 화합물 1.9 g (9.3 mmol)을 테트라하이드로퓨란 15 ml에 녹여 -78°C 로 유지한 후 1.6 M 부틸리튬 34.8 ml (55.8 mmol)을 천천히 첨가하고 10분간 교반시킨 후 1-브로모-2-에틸헥세인 7.8 ml (55.8 mmol)을 첨가 후 2시간 교반시켰다. 진공 증류 후 다이클로로메테인 100 ml를 첨가하고, 물 100 ml로 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 3.3 g (64%)의 무색액체를 얻었다.
- <96> R_f 0.90 (SiO_2 , hexan 100 %)
- <97> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.48-1.31 (m, 60H), 1.99 (s, 8H), 7.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.20 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H).
- <98> ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 10.18, 13.98, 22.85, 26.82, 28.09, 34.05, 34.57, 42.57, 53.81, 119.77, 123.23, 123.63, 126.19, 140.65, 155.57, 155.63.
- <99> HRMS (m/z , FAB^+) calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{76}$ 652.5947, found 652.5948.
- <100> Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{76}$: C, 88.27 H, 11.73. Found: C, 88.46 H, 11.41.
- <101> 5) 2,7-다이브로모-5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인테노[2,1-a]인텐(화학식 6)의 합성
- <102> 상기 4)의 화학식 5의 화합물 500 mg (0.76 mmol)을 사염화탄소 80 ml에 녹인 후 이브롬화구리산화알루미늄 촉물 2.4 g (7.6 mmol)을 첨가하여 80°C 에서 5시간 반응하였다. 반응 후 부산물을 여과지를 이용하여 제거하고, 남은 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 450 mg (73%)의 흰색 고체를 얻었다.
- <103> R_f 0.85 (SiO_2 , hexan 100 %)
- <104> mp 90°C .
- <105> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.52-1.04 (m, 60H), 1.94 (d, $J = 6.8$ Hz, 8H), 7.17 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.37 (d of d, $J = 8.0$ and 1.4 Hz, 2H), 7.49 (s, 2H).
- <106> ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 10.34, 13.98, 23.05, 26.82, 27.35, 30.86, 34.11, 34.73, 54.15, 118.31, 120.83, 126.80, 129.37, 139.05, 155.18, 157.75.
- <107> HRMS (m/z , FAB^+) calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{74}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$ 808.4157, found 808.4156; calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{74}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ 810.4143, found 810.4088; calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{74}^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$ 812.4137, found 812.4099.
- <108> Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{73}\text{Br}_2$: C, 71.09 H, 9.20. Found: C, 70.58 H, 9.78.
- <109> 6) 4,4,5,5-테트라메틸-2-[5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)-4b,5,9b,10-테트라하이드로인테노[2,1-a]인테-2-일]-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 7)의 합성
- <110> 2,7-다이브로모-5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인테노[2,1-a]인텐(화학식 6)을 정제된 테

트라하이드로푸란 10 ml에 녹인 후 -78℃를 유지한다. 아르곤 기체 하에서 1.6 M의 부틸리튬 용액에서 0.96 ml (1.54 mmol)을 첨가한다. -78℃에서 10분 동안 교반시킨 뒤 2-아이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로레인 68ml(0.37mmol)을 첨가 한 뒤 실온에서 24시간 동안 반응 하였다. 반응물을 소금물로 씻고, 디에틸에테르로 추출 한 뒤, 유기층을 소금물을 사용하여 다시 씻고, 황상마그네슘을 사용하여 건조시킨 뒤 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 458 mg (79%)의 흰색 파우더를 얻었다.

- <111> R_f 0.45 (SiO_2 , methylene chloride : hexane = 1 : 4)
- <112> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.46-1.04 (m, 60H), 1.37(s, 24H), 2.05 (d, J = 9.1 Hz, 8H), 7.32 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.70 (d of d, J = 7.7 and 0.8Hz, 2H), 7.81 (s, 2H);
- <113> ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 9.42, 10.51, 14.03, 23.08, 24.81, 26.42, 27.54, 28.26, 34.59, 53.83, 83.37, 119.33, 123.78, 129.08, 133.41, 143.40, 154.79, 157.35
- <114> HRMS (m/z , FAB^+) calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{98}\text{B}_2\text{O}_4$, 904.7651; found, 904.7653. Anal. calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{76}$: C 88.27, H 11.73. Found: C 88.46, H 11.41
- <115> Anal. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{98}\text{B}_2\text{O}_4$ C 78.78, H 10.42, B 2.73, O 8.07; found: C 79.32, H 10.79, O 3.60.
- <116> 7) 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 9)의 합성
- <117> 벤조싸이아다리아졸(화학식 8) 10g (73.44 mmol)와 브로민 35.2 g (220.3 mmol)을 150 ml의 브로민화 수소 (48%)에 첨가한 후, 6시간 동안 100 °C에서 교반시킨다. 침전이 생기면 아황산 수소 소듐 포화 수용액으로 브로민을 제거한 후 물로 충분히 씻어준다. 차가운 에틸에테르로 충분히 씻어준다. 20.5g(95%)의 침상형 결정을 얻었다.
- <118> mp 167°C
- <119> R_f 0.4 (SiO_2 , ethyl acetate : hexane = 1 : 4)
- <120> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.73 (s, 2H).
- <121> ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): δ (ppm): 152.6, 132.1. 113.6.
- <122> HRMS(m/z , EI^+) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ 192.0939, found 192.0943.
- <123> 8) 폴리((,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인덴)-2,7-다이닐-*alt*-(벤조싸이아다리아졸)-4,7-다이닐) (화학식 10)의 합성
- <124> 벤조싸이아다리아졸(화학식 8) 0.13 g (0.44 mmol)과 4,4,5,5-테트라메틸-2-[5,5,10,10-테트라키스-(2-에틸헥실)-7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)-4b,5,9b,10-테트라하이드로인덴노[2,1-*a*]인덴-2-일]-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 7) 0.4 g (0.44 mmol)과 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가한다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로푸란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 폴리((,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인덴)-2,7-다이닐-*alt*-(벤조싸이아다리아졸)-4,7-다이닐)(PNINE-BT)(화학식 10) 250 mg을 얻었다.
- <125> <실시예 2>
- <126> 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인덴)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐) (PININE-DTBT)의 제조
- <127> 9) 4,7-다이-2-싸이닐-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 13)의 합성

- <128> 사이오펜 1 g (12.2 mmol)을 정제된 테트라하이드로퓨란 30 ml에 녹인 후, -30 °C에서 노말-부틸리튬을 첨가하여 2시간 반응한 후 트라이부틸 주석 2.6 g (7.9 mmol)을 첨가하고 -30 °C에서 30분간 반응한다. 포화 탄산 수소 소듐 용액을 첨가하고, 메틸렌 클로라이드로 추출 한 뒤, 유기층을 소금물을 사용하여 다시 씻고, 황상마그네슘을 사용하여 건조시킨 뒤 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 생성물 3g을 분리하였다. 얻은 트라이부틸 (2-싸이닐)주석(화학식 12) 3g과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 9)을 정제된 테트라하이드로퓨란 50 ml에 녹인 후 비스(트라이페닐)-다이클로로팔라듐 ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)을 첨가하여 3시간 동안 반응한다. 진공 증류 후 콤팩트 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 750 mg (73%)의 붉은 침상형 결정을 얻었다.
- <129> mp 124-125 °C
- <130> R_f 0.5 (SiO_2 , methylene chloride : hexane = 1 : 1);
- <131> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.08 (dd, J = 3.85 and 1.1Hz, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.45(dd, J = 5.22 and 1.1Hz, 2H), 7.19 (dd, J = 5.22 and 3.85Hz, 2H).
- <132> ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 152.472, 139.261, 127.924, 127.408, 126.710, 125.822, 125.618
- <133> HRMS (FAB^+ , m/z) [M] $^+$ calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_3$, 299.9850; found, 299.9852.
- <134> 10) 4,7-비스(5-브로모-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화학식 14)의 합성
- <135> 4,7-다이-2-싸이닐-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 13)을 다이메틸포름아마이드(DMF) 50 ml에 녹인 후, N-브로모숙신이미드(NBS)를 첨가하여 반응한다. 침상형의 결정을 거른 후, 다이메틸포름아마이드로 충분히 씻어 정제를 한다. 1 g (65%)의 붉은 침상형 결정을 얻었다.
- <136> mp 251-252°C
- <137> R_f 0.75 (SiO_2 , methylene chloride : hexane = 1 : 1)
- <138> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.82 (d, J = 3.85Hz, 2H), 7.80(s, 2H), 7.17 (d, J = 3.85Hz, 2H)
- <139> HRMS (FAB^+ , m/z) [M] $^+$ calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_3$, 455.8060; found, 455.8055.
- <140> 11) 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐 (PININE-DTBT) (화학식 15)의 합성
- <141> 4,7-비스(5-브로모-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화학식 14) 0.25 g (0.55 mmol)과 4,4,5,5-테트라메틸-2-[5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)-4b,5,9b,10-테트라하이드로인덴노[2,1-*a*]인덴-2-일]-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 7) 0.5 g (0.55 mmol)과 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가한다. 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 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐 (PININE-DTBT) (화학식 15) 180 mg을 얻었다.
- <142> <실시예 3>
- <143> 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐 (PININE-DHTBT)의 제조
- <144> 12) 3-헥실싸이오펜 (화학식 16)의 합성
- <145> 마그네슘 조각 5.4 g (230 mmol)을 정제된 에틸에테르에 첨가한 후 1-브로모헥세인 33 g (0.2 mol)을 첨가하여 반응한 후, 3-브로모싸이오펜 32.6 g (0.2 mol)과 니켈 촉매를 넣어 두 시간 동안 60 °C에서 반응한다. 2 N의 염화 수소용매를 첨가하여 마그네슘을 제거한 후 에틸에테르를 첨가하고, 물로 추출한다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 콤팩트 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 23.5 g (70%)

의 무색오일을 얻었다.

<146> R_f 0.75 (SiO_2 , 100% hexane)

<147> 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.28 (m, 1 H), 6.97 (m, 2 H), 2.68 (t, $J = 7.42Hz$, 2 H), 1.67 (m, 2H), 1.36 (m, 6 H), 0.95 (t, $J = 6.59Hz$, 3 H).

<148> ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ): 143.14; 128.195; 124.958; 119.7; 31.688; 30.523; 30.265; 29.013; 22.617; 14.080 ;

<149> HRMS (FAB⁺, m/z) [M]⁺ calcd for $C_{10}H_{16}S$ 168.0973; found, 168.0974.

<150> 13) 4,7-다아(4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화학식 18)의 합성

<151> 3-헥실싸이오펜 (화학식 16)을 정제한 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 -30 °C 1.6M n-부틸리튬을 첨가하여 2시간 반응한 후, 트라이부틸클로로 주석 6.35 g (19.5 mmol)을 첨가하여 -30 °C에서 30분간 반응하였다. 포화 탄산 수소 소듐 용액을 첨가하고, 메틸렌클로라이드로 추출 한 뒤, 유기층을 소금물을 사용하여 다시 씻고, 황상마그네슘을 사용하여 건조시킨 뒤 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 생성물 1g을 분리하였다. 얻은 트라이부틸(4-헥실-2-싸이닐)주석(화학식 17) 1g과 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 9)을 전제된 테트라하이드로퓨란 50 ml에 녹인 후 비스(트라이페닐)-다이클로로팔라듐($PdCl_2(PPh_3)_2$)을 첨가하여 3시간 동안 반응한다. 진공 증류 후 꺾 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 1.04 g (65%)의 붉은 침상형 결정을 얻었다.

<152> mp 76-78 °C ;

<153> R_f 0.3 (SiO_2 , 100% hexane);

<154> 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.98 (s, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.69 (t, $J = 7.69Hz$, 4H), 1.70 (m, 4H), 1.35 (m, 12H), 0.90 (t, $J = 6.87Hz$, 6H).

<155> ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ): 152.815, 144.540, 139.240, 129.212, 126.196, 125.653, 121.704, 31.951, 30.896, 30.699, 29.302, 22.875, 14.355;

<156> HRMS (FAB⁺, m/z) [M]⁺ calcd for $C_{26}H_{32}N_2S_3$, 468.1728; found, 468.1725.

<157> 14) 4,7-비스(5-브로모-4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화학식 19)의 합성

<158> 4,7-다이(4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화학식 18)을 다이메틸포름아마이드(DMF) 50 ml에 녹인 후, N-브로모숙신이미드(NBS)를 첨가하여 반응한다. 침상형의 결정을 거른 후, 다이메틸포름아마이드로 충분히 씻어 정제를 한다. 2.13 g (64%)의 붉은 고체를 얻었다.

<159> mp 101-104 °C ;

<160> R_f 0.5 (SiO_2 , 100% hexane)

<161> 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.77 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 2.64 (t, $J = 7.69Hz$, 4H), 1.68(m, 4H), 1.36 (m, 12H), 0.91 (t, $J = 6.87Hz$, 6H).

<162> ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ): 152.489, 143.311, 138.747, 128.328, 125.574, 125.084, 111.828, 31.851, 29.947, 29.913, 29.173, 22.822, 14.293;

<163> HRMS (FAB⁺, m/z) [M]⁺ calcd for $C_{26}H_{30}Br_2N_2S_3$, 623.9938; found, 623.9937.

<164> 15) 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인덴)-2,7-다이닐-alt-(4,7-비스(4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐) (PININE-DHTBT) (화학식 20)의 합성

- <165> 4,7-비스(5-브로모-4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화학식 19) 0.17 g (0.27 mmol)과 4,4,5,5-테트라메틸-2-[5,5,10,10-테트라키스-(2-에틸헥실)-7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)-4b,5,9b,10-테트라하이드로인덴노[2,1-a]인덴-2-일]-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 7) 0.25 g (0.27 mmol)과 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가한다. 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 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인덴)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐) (PININE-DHTBT) (화학식 20) 205 mg을 얻었다.
- <166> <실시에 4> 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-a]인덴)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실옥시-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐) (PININE-DHOTBT)의 제조
- <167> 16) 3-헥실옥시싸이오펜 (화학식 22)의 합성
- <168> 다이메틸포름아마이드에 수산화 소듐을 첨가한 후 0 °C에서 1-헥산을 30 ml (240 mmol)을 서서히 첨가하여 1시간 동안 반응한 후, 3-브로모싸이오펜 4.7 g (50 mmol)과 브롬화 구리 0.71 g (5 mmol)을 첨가하여 110 °C에서 16시간 동안 반응하였다. 1M의 염화암모늄으로 수산화 소듐을 제거한 후, 에틸에테르와 물을 첨가하여 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 17.1 g (93%)의 무색액체를 얻었다.
- <169> R_f 0.45 (SiO_2 , 100% hexane);
- <170> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.16 (dd, $J = 5.22$ and 3.3Hz , 1H), 6.75 (dd, $J = 5.22$ and 1.65Hz , 1H), 6.22 (dd, $J = 3.3$ and 1.65Hz , 1H), 3.94 (t, $J = 6.59\text{Hz}$, 2H), 1.77 (m, 2H) 1.44 (m, 2H), 1.35 (m, 4H), 0.9 (t, $J = 6.87\text{Hz}$, 3H)
- <171> ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 157.981, 124.377, 119.441, 96.809, 70.121, 31.528, 29.179, 25.674, 22.543, 13.961;
- <172> HRMS (FAB^+ , m/z) [M] $^+$ calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OS}$, 184.0922; found, 184.0920.
- <173> 17) 2-브로모-3-헥실옥시싸이오펜 (화학식 23)의 합성
- <174> 3-헥실옥시싸이오펜 (화학식 22) 0.83 g(4.53 mmol)을 다이메틸포름아마이드(DMF) 50 ml에 녹인 후, N-브로모숙신이미드(NBS)를 첨가하여 4시간 동안 반응하였다. 헥세인과 물을 첨가하여 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 730 mg (62%)을 노란색 액체를 얻었다.
- <175> R_f 0.8 (SiO_2 , ethyl acetate : hexane = 1 : 10);
- <176> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.19 (d, $J = 6.04\text{Hz}$, 1H), 6.74 (d, $J = 6.04\text{Hz}$, 1H), 4.04 (t, $J = 6.59\text{Hz}$, 2H), 1.76 (m, 2H) 1.47 (m, 2H), 1.34 (m, 4H), 0.91 (t, $J = 5.77\text{Hz}$, 3H)
- <177> ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 154.437, 124.013, 117.358, 91.338, 72.068, 31.422, 29.342, 25.397, 22.490, 13.942
- <178> 18) 4,7-비스-(3-헥실옥시싸이오펜-2일)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 24)의 합성
- <179> 마그네슘 조각 1.1 g (45.6 mmol)을 정제된 에틸에테르에 첨가한 후 2-브로모-3-헥실옥시싸이오펜 (화학식 23) 6 g (22.8 mmol)을 첨가하여 반응한 후, 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화학식 9) 2.23 g (7.5 mmol)과 니켈 촉매를 넣어 두 시간 동안 60 °C에서 반응한다. 2 N의 염화 수소 용매를 첨가하여 마그네슘을 제거한 후 에틸에테르를 첨가하고, 물로 추출한다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 1.8 g (50%)의 붉은색 침상결정을 얻었다.

- <180> mp 90 °C
- <181> R_f 0.3 (SiO₂, methylene chloride : hexane = 1 : 3)
- <182> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.47 (s, 2H), 7.38 (d, *J* = 1.92Hz, 2H), 7.0 (d, *J* = 1.92Hz, 2H), 4.18 (t, *J* = 6.59Hz, 4H), 1.85 (m, 4H), 1.58 (m, 4H), 1.36 (m, 8H), 0.91 (t, *J* = 7.14Hz, 6H)
- <183> ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 155.655, 152.590, 126.835, 125.530, 123.952, 118.458, 116.390, 71.582, 31.391, 29.441, 25.655, 22.464, 13.912;
- <184> HRMS (FAB⁺, *m/z*) [*M*]⁺ calcd for C₂₆H₃₂N₂O₂S₃, 500.1626; found, 500.1630.
- <185> 19) 4,7-비스-(5-브로모-3-헥실옥시-싸이오펜-2-닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화학식 25)의 합성
- <186> 4,7-비스-(3-헥실옥시싸이오펜-2-닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸(화학식 24) (0.4 g, 0.8397 mmol) 을 테트라하이드로퓨란 20 ml에 녹인 뒤 N-브로모숙신이미드 (0.329 g, 1.8473 mmol)을 첨가한 뒤 빛을 차단하고 상온에서 16시간 반응시킨다. 물과 에테르로 추출하고, 진공 증류 후 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 생성물을 분리하였다. 300 mg (54%)의 붉은 침상형 결정을 얻었다.
- <187> mp 90 °C
- <188> R_f 0.5 (SiO₂, methylene chloride : hexane = 1 : 5)
- <189> ¹H NMR (300 MHz, Acetone d₆, δ): 8.53(s, 2H), 7.29(s, 2H), 4.28(t, *J* = 6.32Hz, 4H), 1.89(m, 4H), 1.57(m, 4H), 1.39(m, 8H), 0.91(t, *J* = 6.87Hz, 6H),
- <190> ¹³C NMR (75 MHz, Acetone d₆, δ): 160.688, 157.235, 131.637, 128.685, 125.722, 122.459, 119.340, 77.43, 36.754, 31.051, 27.819, 24.142, 18.853
- <191> HRMS (FAB⁺, *m/z*) [*M*]⁺ calcd for C₂₆H₃₀Br₂N₂O₂S₃, 655.9836; found, 655.9832.
- <192> 20) 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실옥시-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐) (PININE-DHOTBT) (화학식 26)의 합성
- <193> 4,7-비스-(5-브로모-3-헥실옥시-싸이오펜-2-닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 (화학식 25) (0.22 g, 0.44 mmol)과 4,4,5,5-테트라메틸-2-[5,5,10,10-테트라키스-(2-에틸헥실)-7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)-4b,5,9b,10-테트라하이드로인덴노[2,1-*a*]인테-2-일]-1,3,2-다이옥사보로란(화학식 7) 0.4 g (0.44 mmol)과 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가한다. 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 폴리(5,5,10,10-테트라키스(2-에틸헥실)-5,10-다이하이드로인덴노[2,1-*a*]인텐)-2,7-다이닐-*alt*-(4,7-비스(4-헥실옥시-2-싸이닐)-2,1,3-벤조싸이아다리아졸)-5,5'-다이닐) (PININE-DHOTBT) (화학식 26) 140 mg을 얻었다.
- <194> 실시예 1 내지 실시예 4에서 합성하여 제조한 PININE-BT, PININE-DTBT, PININE-DHTBT 및 PININE-DHOTBT는 유기 용매에 대한 좋은 용해도를 가져 일반적인 유기 용매에 완전히 용해된다. GPC를 이용하여 분자량을 측정하며, 측정된 분자량은 수평균 분자량이 17,000-38,000이고, 질량평균 분자량이 28,000-70,000이며, 분산도가 1.6-1.8이다.
- <195> 이들은 494-605nm에서 최대 흡수를 나타내고, PL은 약 575-720nm에서 최대 발광을 나타내고 적색 및 적외선의 영역에서 발광한다.
- <196> 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 PININE-BT, PININE-DTBT, PININE-DHTBT 및 PININE-DHOTBT를 발광층으로 이용한 전기 발광 소자의 단면도로서, 유리 또는 플라스틱 기판 상에 코팅된 ITO 와 칼슘(Ca):알루미늄(Al)를 각각 음극과 양극으로 하여 발광 소자를 제작한 것이다.

- <실시에 5> PININE-BT, PININE-DTBT, PININE-DHTBT 및 PININE-DHOTBT를 이용한 발광 소자의 제조

<198> 유리 또는 플라스틱 기판(1) 상부에 인듐 틴 옥사이드 (ITO)의 반투명 전극(semitransparant electrode)(2)을 형성하고, 상기 반투명 전극(semitransparant electrode)(2) 상부에 물질 또는 유기물로 이루어진 정공 수송층(hole transporting layer)(3)을 형성하였다.

<199> 상기 정공 수송층(3) 상부에 상기 실시예 1 ~ 실시예 4에서 제조한 PININE-BT, PININE-DTBT, 및 PININE-DHTBT를 도포하여 고분자를 이용한 발광층(4)을 형성하고, 상기 물질 발광층(4) 상부에 정공 방해층(hole blocking layer)(5)을 형성하였다.

<200> 상기 물질 발광층(5) 상부에 전자 수송층(electron transport layer)(6)을 형성하고, 알루미늄(Al) 금속 전극(7)을 형성하였다.

<201> 상기와 같이 제작된 소자의 측정은 공기 중에서 행하였다. EL(electroluminescence) 스펙트럼은 570, 665 및 650 nm에서 최대 형광 빛을 방출하였다.

<202> 도 2는 PININE-BT를 이용한 단층 발광 소자의 EL(electroluminescence) 스펙트럼을 도시한 그래프이다. 도 2를 참조하면, EL(electroluminescence) 스펙트럼은 PL과 비슷한 영역에서 발광 스펙트럼을 나타내었다.

<203> 도 3는 PININE-BT를 이용한 단층 소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다. 도 3을 참조하면, 전류-전압 곡선은 전압의 증가에 대해 전류가 비례하여 증가하는 전형적인 소자 특성을 나타내며, 약 7V부터 눈에 볼 수 있는 밝은 형광 빛을 방출하였다.

<204> 도 4은 PININE-BT를 이용한 단층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 도시한 그래프이다.

<205> <실시에 6> PININE-BT, PININE-DTBT, PININE-DHTBT 및 PININE-DHOTBT를 이용한 광에너지 변환소자의 제조

<206> 유리 또는 플라스틱 기판 상부에 인듐 틴 옥사이드 (ITO)의 반투명 전극(semitransparant electrode)을 형성하고, 상기 반투명 전극(semitransparant electrode) 상부에 상기 실시예 2 ~ 실시예 4에서 제조한 PININE-DTBT, PININE-DHTBT 및 PININE-DHOTBT를 각각 도포하여 고분자를 이용한 물질 전자도너로, PCBM을 전자억셉터로 혼합하여 층을 형성하고, 상기 물질 광층상부에 알루미늄(Al) 금속 전극을 형성하였다. 광에너지 전환은 PININE-DTBT, PININE-DHTBT 및 PININE-DHOTBT과 PCBM에서 일어난다.

<207> 상기와 같이 제작된 소자의 측정은 공기 중에서 행하였다. 광전류-전압 스펙트럼은 각각 1.45, 0.48, 및 0.37 %의 최대효율을 보였다.

<208> 도 5은 PININE-DTBT를 이용한 단층 소자의 태양전지의 광전류-전압 특성을 나타낸 그래프이다.

<209> 도 6은 PININE-DHTBT를 이용한 단층 소자의 태양전지의 광전류-전압 특성을 나타낸 그래프이다.

<210> 도 7은 PININE-DHOTBT를 이용한 단층 소자의 태양전지의 광전류-전압 특성을 나타낸 그래프이다.

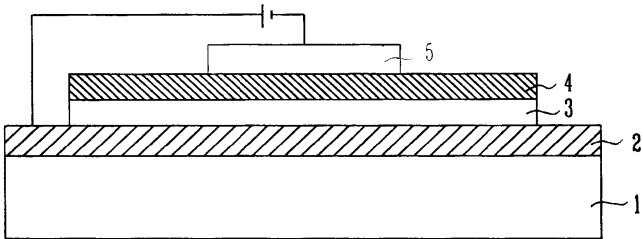
도면의 간단한 설명

- <211> 도 1은 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 전기 발광 소자의 단면도이다.
- <212> 도 2는 PININE-BT를 이용한 단층 발광 소자의 EL(electroluminescence) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- <213> 도 3는 PININE-BT를 이용한 단층 소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.
- <214> 도 4은 PININE-BT를 이용한 단층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 도시한 그래프이다.
- <215> 도 5은 PININE-DTBT를 이용한 단층 소자의 태양전지의 광전류-전압 특성을 나타낸 그래프이다.
- <216> 도 6은 PININE-DHTBT를 이용한 단층 소자의 태양전지의 광전류-전압 특성을 나타낸 그래프이다.
- <217> 도 7은 PININE-DHOTBT를 이용한 단층 소자의 태양전지의 광전류-전압 특성을 나타낸 그래프이다.
- <218> <도면의 주요 부분에 대한 부호 설명>
- <219> 1 : 기판 2 : 반투명 전극
- <220> 3 : 정공 수송층 4 : 고분자 발광층

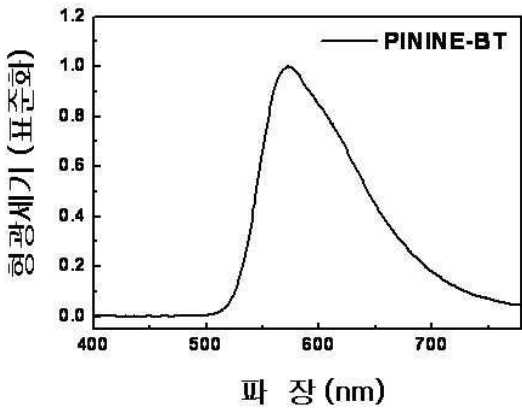
<221> 5 : 금속 전극

도면

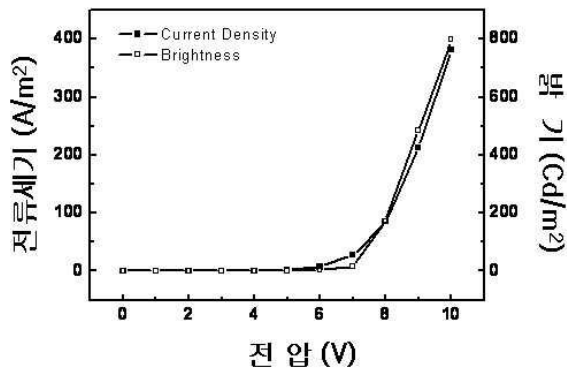
도면1



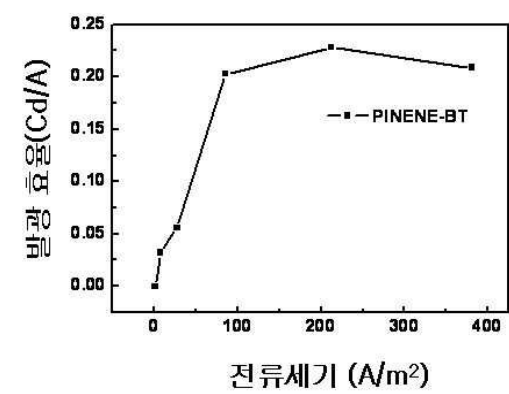
도면2



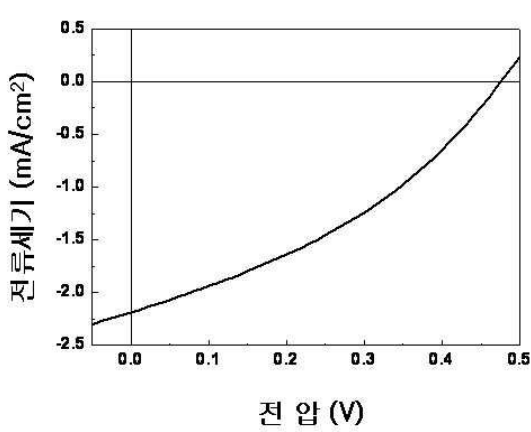
도면3



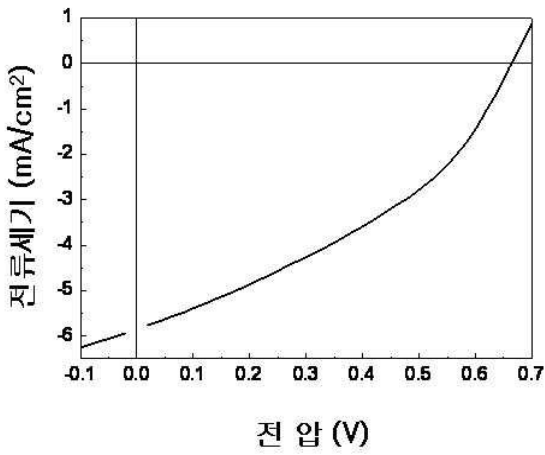
도면4



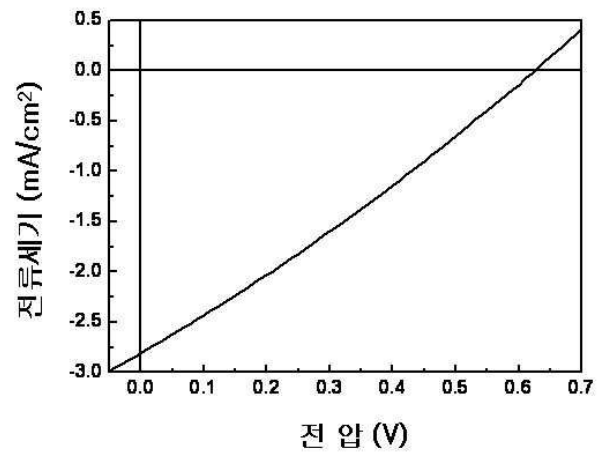
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	发光聚合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR100929329B1	公开(公告)日	2009-11-27
申请号	KR1020080019338	申请日	2008-02-29
[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 MOON JI HYUN 문지현		
发明人	서홍석 이광희 진영읍 송수희 문지현		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	KIM SUNGHYUN		
其他公开文献	KR1020090093674A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由以下化学式1表示的发光聚合物：R¹，R²和R³和R⁴，他们认为[化学式1]是C₁₋₂₀的直链或树烷基，并且R⁵，R⁶和R⁷与它一起考虑，并且R⁶-HTL（空穴传输层）或R⁷-ETL（电子传输层）是Ar¹或它是线性的或各个C₁₋₂₀的树烷基。这里，R⁸和R⁹各自为H，R¹⁰或OR¹¹，R¹⁰和R¹¹为R¹²，OR¹³或R¹⁴，R¹³和R¹⁴为C₁₋₂₀的线性或其认为的树烷基是HTL（空穴传输层），ETL（电子传输层）是各自的C₁₋₂₀的直链或树烷基。

