(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/84

(11) 공개번호 특2001-0097003
(43) 공개일자 2001년11월08일

(21) 출원번호 10-2000-0020719
(22) 출원일자 2000년04월19일

(71) 출원인 일진다이아몬드(주)
김규섭.최승
충북 음성군 대소면 오류리 614-2
한국과학기술원
윤덕용
대전 유성구 구성동 373-1

(72) 발명자 심홍구
대전광역시유성구어은동99한빛아파트132-1302
정병준
부산광역시동구범일2동662-25
변기남
서울특별시서대문구홍제3동266-3제일주택가동지6
우한영
경기도안양시동안구호계동183

(74) 대리인 정지원
특허법인 신성

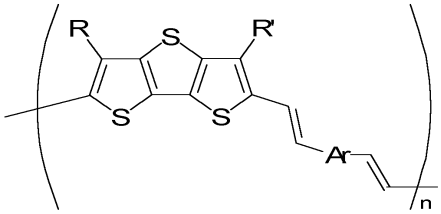
심사청구 : 있음

(54) 완전히 공액화된 적색 발광 고분자, 그 제조방법 및발광층에 그 고분자를 포함하는 전기 발광 소자

요약

본 발명은 하기 화학식 1과 같은 다이싸이에노싸이오펜 골격을 포함한 공액화된 신규한 적색 발광 고분자, 그 제조방법 및 발광층에 그 고분자를 포함하는 발광소자에 관한 것이다. 화학식 1로 표현되는 본 발명의 공액화된 적색 발광 고분자는 좁은 밴드갭을 갖는 다이싸이에노싸이오펜 디알데히드 유도체를 알킬 등의 사슬을 갖는 아릴렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트 화합물과 반응시켜 얻을 수 있다. 본 발명의 적색 발광 고분자는 유기용매에 용해 가능하며, 완전히 공액화되어 있어 전기 발광 소자에서 낮은 구동전압을 가지며, 좁은 밴드갭을 가지고 있어 전기 발광 소자에서 저에너지 영역대인 적색영역, 특히, 순수한 적색영역에서 발광된다. 또한, 본 발명의 적색 발광 고분자를 이용하여 발광소자의 발광층을 형성함으로써 낮은 구동전압에서 적색발광을 할 수 있는 전기 발광소자를 얻을 수 있다. .

화학식 1



여기에서, Ar은 아릴렌기이다. R 및 R'는 수소 등의 치환기이다.

대표도

도 1

색인어

적색 발광 고분자, 다이싸이에노 싸이오펜, 공액화, 전기 발광소자, 발광층, 아릴렌, 알데히드, 포스포늄 염, 포스포네이트

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 전기 발광 소자의 단면도.

도 2는 실시예 2, 3에 의해 합성된 발광 고분자의 UV 흡수 스팩트럼을 도시한 그래프

도 3은 실시예 2, 3에 의해 합성된 발광 고분자의 PL 발광 스팩트럼을 도시한 그래프

도 4는 실시예 2에 의해 합성된 발광 고분자의 EL 발광 스팩트럼을 도시한 그래프

도 5은 실시예 2에 의해 합성된 발광 고분자의 EL 발광 스팩트럼을 색좌표에 도시한 그래프

도 6은 실시예 2에 의해 합성된 발광 고분자를 이용한 단일층 전기 발광 소자의 전압-전류 특성을 도시한 그래프

도 7은 실시예 2에 의해 합성된 발광 고분자를 이용한 단일층 전기 발광 소자의 전압-발광세기 특성을 도시한 그래프

< 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 >

1: 기판 2: 반투명 전극

3: 고분자 발광 층 4: 금속 전극

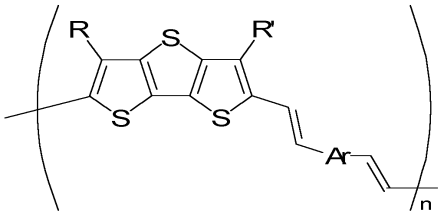
발명의 상세한 설명

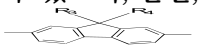
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

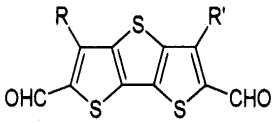
본 발명은 하기 화학식 1과 같은 다이싸이에노싸이오펜 골격을 포함한 공액화된 신규한 적색 발광 고분자, 그 제조방법 및 발광층에 그 고분자를 포함하는 전기 발광소자에 관한 것이다. 화학식 1로 표현되는 본 발명의 공액화된 적색 발광 고분자는 좁은 밴드갭을 갖는 화학식 2의 다이싸이에노싸이오펜 디알데히드 유도체를 알킬 등의 사슬을 갖는 아릴렌 디포스포늄 염 또는 디포스포네이트 화합물과 반응시켜 얻을 수 있다. 본 발명의 적색 발광 고분자는 유기용매에 용해 가능하며, 완전히 공액화되어 있어 발광 소자에서 낮은 구동전압을 가지며, 좁은 밴드갭을 가지고 있어 발광 소자에서 저에너지 영역대인 적색영역, 특히 순수한 적색영역에서 발광된다. 또한, 본 발명의 적색 발광 고분자를 이용하여 전기 발광소자의 발광층을 형성함으로써 낮은 구동전압에서 적색발광을 할 수 있는 전기 발광소자를 얻을 수 있다. .

화학식 1



여기에서, R 및 R'는 동일하거나 서로 다른 작용기일 수 있으며, 알킬, 알콕시, 실릴, 니트로기 등 일 수 있다. Ar은 아릴렌기이다. 특히, Ar은 바람직하게,  , 또는  이다. 이 때, R_1 및 R_2 는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기이다. 그리고, R_3 및 R_4 는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기이다. 한편, 상기에서 적합한 아릴렌기로서 페닐렌 또는 플루오렌의 벤젠 고리상의 수소가 본 발명의 적색 고분자의 특성을 저해하지 않는 다른 치환기로 치환될 수 있다. 예를 들어, 적합한 치환기로서는 알킬, 알콕시, 실릴, 니트로기 등을 들 수 있다.

화학식 2



여기에서, R 및 R'는 동일하거나 다른 작용기일 수 있으며, 알킬, 알콕시, 실릴, 니트로기 등 일 수 있다.

통상적으로, 전기 발광 소자는 도 1에 나타낸 바와 같이, 기판(1) 상에, 반투명 전극(2), 고분자 발광층(3) 및 금속 전극(4)를 차례로 적층하여 단일층 전기 발광 소자로서 형성되거나, 기판 상에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층, 전자수송층 및 금속 전극을 차례로 적층하여 다층 전기 발광소자로서 형성된다. 이 때, 반투명 전극(2)과 금속 전극(4)을 전원의 (+) 단자와 (-) 단자에 각각 연결하면, 정공은 반투명 전극(2) 또는 반투명 전극과 정공 수송층을 통하여 고분자 발광층(3)에 공급되고, 전자는 금속 전극(4) 또는 금속 전극과 전자 수송층을 통하여 고분자 발광층(3)에 공급되어 정공과 전자가 고분자 발광층(3)에서 결합하여 발광하게 된다.

지금까지 고분자 전기 발광 소자의 발광 재료로 가장 많이 사용되고 있는 발광 물질로는 폴리(1,4-페닐렌비닐렌) (P

PV), 폴리파라페닐렌 (PPP), 폴리티오펜 (PT)과 같은 π-공액 고분자가 가장 일반적이다. 이러한 π-공액 고분자 중 디스플레이에 적합한 적색영역의 발광과 높은 열안정성을 보이는 고분자는 드물었다. NTSC (National Television System Committee)에서 제안한 적색의 CIE coordination(색좌표)는 (0.67, 0.33)이고 그에 해당하는 파장은 640 660 nm이다.

특히 미국 특허 제 5,247,190호에는 전도성 고분자로 알려진 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)유도체들이 발광물질로 사용함을 기재하고 있고, 미국 특허 제 5,514,878호에는 높은 전자 친화도를 가지는 CN기를 포함하는 발광고분자를 사용하여 적색발광하였으나, 710 nm의 장파장에서 발광특성을 보였으며, 치환기를 바꾼 다른 고분자는 600 nm의 오렌지발광을 나타내었다. Macromolecules vol.29, p4287, (1996)에서 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)유도체에 전자주는기와 전자받는기를 치환체로 도입함으로써 620 nm의 적색발광을 나타내었다.

하지만, 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)유도체에서 치환기를 바꾸는 것으로는 디스플레이 구현에 부합되는 순수한 적색발광을 얻기는 만족스럽지 못하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

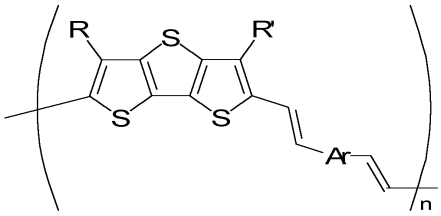
따라서, 본 발명은 좁은 밴드갭을 가지는 다이싸이에노싸이오펜 골격을 가지고, 순수한 적색을 발광할 수 있는, 완전히 공액화된 신규한 적색 발광 고분자 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

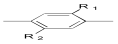
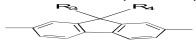
또한, 본 발명은 상기의 적색 발광 고분자를 발광층에 포함함으로써, 순수한 적색을 발광할 수 있고 발광 특성이 우수한 고분자 전기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 본 발명의 목적은, 하기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 적색 발광 고분자에 의하여 달성된다. 본 발명의 적색 발광 고분자는 좁은 밴드갭을 가지는 다이싸이에노싸이오펜 골격과 아릴렌 골격이 에틸렌 다리에 의하여 서로 연결된 구조, 즉 완전히 공액화된 구조를 가진다.

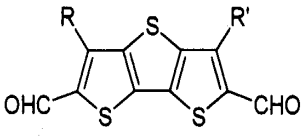
화학식1



여기에서, R 및 R'는 동일하거나 서로 다른 작용기일 수 있으며, 알킬, 알콕시, 실릴, 니트로기 등 일 수 있다. Ar은 아릴렌기이다. 특히, Ar은 바람직하게,  , 또는  이다. 이 때, R_1 및 R_2는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기이다. 그리고, R_3 및 R_4는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기이다. 한편, 상기에서 적합한 아릴렌기로서 페닐렌 또는 플루오렌의 벤젠 고리상의 수소가 본 발명의 적색 고분자의 특성을 저해하지 않는 다른 치환기로 치환될 수 있다. 예를 들어, 적합한 치환기로서는 알킬, 알콕시, 실릴, 니트로기 등을 들 수 있다.

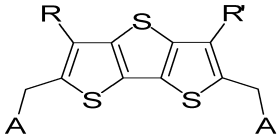
본 발명의 적색 발광 고분자는 단량체로서 하기의 화학식 2의 다이싸이에노싸이오펜 디알데히드와 아릴렌 디포스포늄 염 또는 아릴렌 디포스포네이트를 반응시켜 고분자화함으로써 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 적색 발광 고분자는 단량체로서 하기의 화학식 3으로 표시되는 다이싸이에노싸이오펜 디포스포늄 염 또는 다이싸이에노싸이오펜 디포스포네이트와 아릴렌 디알데히드를 반응시켜 고분자화함으로써 얻을 수도 있다.

화학식2



여기에서, R 및 R'는 동일하거나 다른 작용기일 수 있으며, 알킬, 알콕시, 실릴, 니트로기 등 일 수 있다.

화학식 3



여기에서, R 및 R'는 동일하거나 다른 작용기일 수 있으며, 알킬, 알콕시, 실릴, 니트로기 등 일 수 있다. A는 $-P^{+}R''_{3}$ 또는 $-P(OR'')_{2}$ 이다. 이 때, R" 는 알킬 또는 아릴기이다.

또한, 상기 본 발명의 목적은 고분자 발광층에 상기 발광 고분자를 포함하는 본 발명의 전기 발광 소자에 의하여 달성된다.

본 발명의 발광 고분자는 좁은 밴드갭을 가지는 반복단위로서 다이싸이에노싸이오펜 골격과 아릴렌 골격이 에틸렌 다리에 의하여 서로 연결되어 완전히 공액화된 구조를 가진다. 본 발명의 발광 고분자는 좁은 밴드갭을 가지므로 낮은 에너지 영역인 적색 영역에서 발광할 수 있다. 특히, 본 발명의 발광 고분자는 순수한 적색 영역에서 발광할 수 있다. 또한, 본 발명의 발광 고분자는 완전히 공액화된 구조를 가지므로 낮은 구동전압을 가진다.

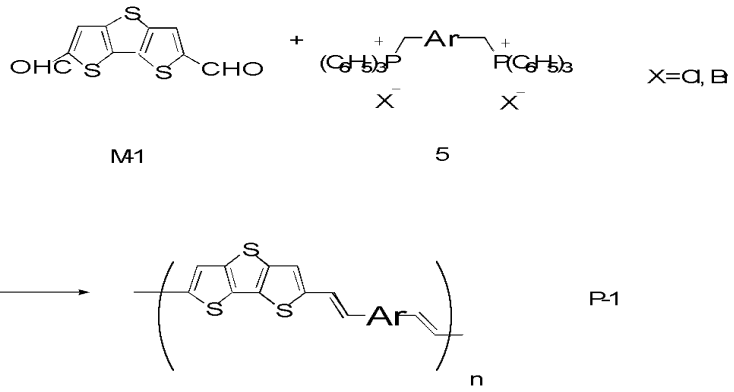
또한, 본 발명의 발광 고분자는 전기 발광소자의 발광층의 형성을 용이하게 하기 위하여 유기용매에 용해될 수 있는 것이 바람직하며, 그러기 위해서는 아릴렌 골격 상의 치환기로서 긴 알킬 사슬을 포함하는 것이 바람직하다. 아릴렌 골격으로서는 페닐렌 또는 플루오렌 골격이 바람직하다.

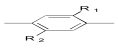
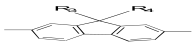
본 발명의 적색 발광 고분자는 단량체로서 화학식 2의 다이싸이에노싸이오펜 디알데히드와 아릴렌 디포스포늄 염 또는 아릴렌 디포스포네이트의 위티그(Wittig)반응 또는 위티그-에몬스(Wittig-Emons) 반응에 의하여, 그리고 단량체로서 화학식 3의 다이싸이에노싸이오펜 디포스포늄 염 또는 다이싸이에노싸이오펜 디포스포네이트와 아릴렌 디알데히드의 반응에 의하여 얻을 수 있다.

단량체로서 화학식 2의 다이싸이에노싸이오펜 디알데히드의 하나와 아릴렌 디포스포늄 염 또는 아릴렌 디포스포네이트를 사용하는 경우의 구체적인 예를 들면 다음과 같다.

즉, 싸이오페노[3',3'-2,3]싸이오페노[4.5-b]싸이오펜-2,6-다이카르바알데히드(M-1)와 일반식 (5)로 표현되는 아릴렌, 특히, 페닐렌 또는 플루오렌 다이포스포니움염 이나 포스포네이트 단량체와 반응시켜 일반식 (P-1)으로 표현되는 적색 발광 고분자를 얻을 수 있다.

반응식 1

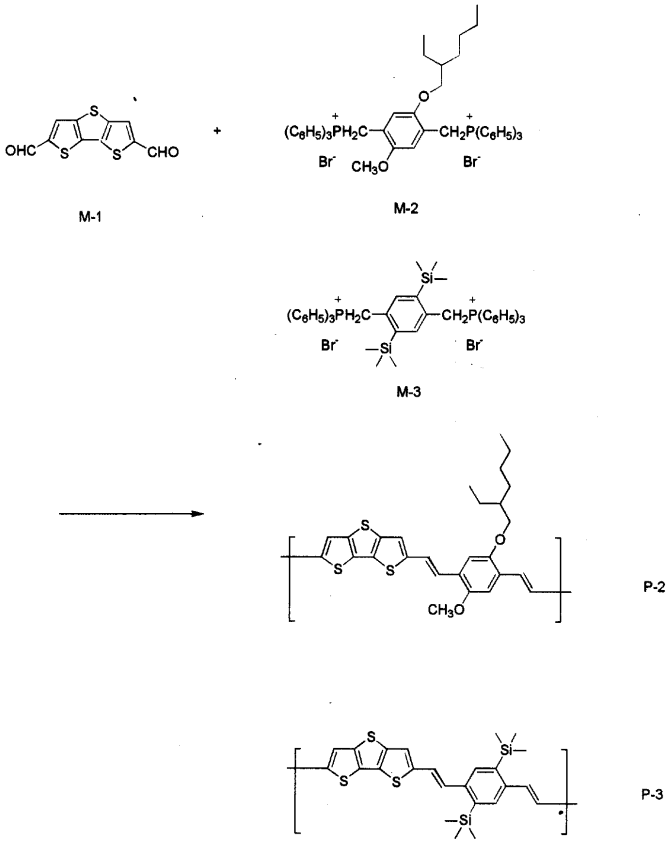


여기에서, Ar은 아릴렌기이다. 특히, Ar은 바람직하게,  , 또는  이다. 이 때, R_1 및 R_2는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기이다. 그리고, R_3 및 R_4는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기이다. 한편, 상기에서 적합한 아릴렌기로서 페닐렌 또는 플루오렌의 벤젠 고리상의 수소가 본 발명의 적색 고분자의 특성을 저해하지 않는 다른 치환기로 치환될 수 있다. 예를 들어, 적합한 치환기로서는 알킬, 알콕시, 실릴, 니트로기 등을 들 수 있다.

특히, 하기의 반응식 2에서 보는 바와 같이, 상기 싸이오페노[3',3'-2,3]싸이오페노[4.5-b]싸이오펜-2,6-다이카르바알데히드(M-1)와 1-(2-에틸헥실옥시)-4-메톡시-2,5-자일렌 비스(트리페닐포스포니움클로라이드) (M-2)의 위티그(Wittig) 반응에 의하여 폴리(다이싸이에노(3,2-b;2',3'-d)싸이오펜)-p-비닐렌-alt-2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-p페닐렌비닐렌) (화합물 P-2)을 얻을 수 있다.

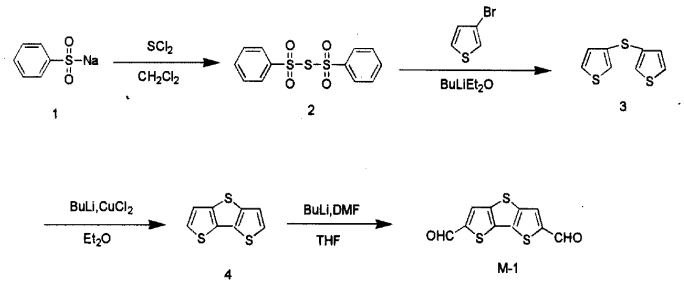
또한 싸이오페노[3',3'-2,3]싸이오페노[4.5-b]싸이오펜-2,6-다이카르바알데히드(M-1)와 1,4-비스(트리메틸실릴)-2,5-자일렌 비스(트리페닐포스포니움클로라이드) (M-3)의 위티그(Wittig) 반응에 의하여 폴리(다이싸이에노(3,2-b;2',3'-d)싸이오펜)-p-비닐렌-alt-2,5-비스(트리메틸실릴)-p-페닐렌비닐렌) (화합물 P-3)을 얻을 수 있다.

반응식 2



한편, 본 발명의 적색 발광 고분자를 얻기 위하여 사용되는 단량체로서 화학식 2의 다이싸이에노싸이오펜 디알데히드 화합물은 다음과 같이 제조할 수 있다. 즉, 화학식 2에서 R 및 R'가 수소인 경우의 다이싸이에노싸이오펜 디알데히드 화합물의 제조방법을 하기 반응식 3에 나타낸다.

반응식 3



즉, 기존에 알려진 제조방법(J. Org. Cem., Vol.36, No.12, p1645, (1971))을 사용하여 벤젠술피닉산나트륨(1)과 이염화황과 반응시켜 비스페닐술포닐설파이드(2)를 수득하고, 상기 비스페닐술포닐설파이드(2)를 3-브로모티오펜과 반응시켜 3, 3'- 다이싸이닐설파이드(3)를 수득한 후, 상기 3, 3'-다이싸이닐설파이드(3)를 n-부틸리튬으로 처리하여 다이싸이에노[3,2-b:2',3'-d]싸이오펜(4)을 수득한다. 그 다음 빌스메이어(Vilsmeier) 반응으로 상기 다이싸이에노[3,2-b:2',3'-d]싸이오펜(4)을 n-부틸리튬과 다이메틸포름아마이드와 반응시켜 싸이오페노[3',3'-2,3]싸이오페노[4.5-b]싸이오펜-2,6-다이카르바알데히드(M-1)를 수득한다.

한편, 단량체(M-1)의 싸이오펜 고리 상의 수소가 다른 치환기로 치환된 것을 얻기 위해서는 상기에서 3-브로모티오펜 대신에 4-위치에 다른 치환기가 치환된 3-브로모티오펜을 사용하면 될 것이다.

또한, 화학식 2의 다이싸이에노싸이오펜 디알데히드 대신에 화학식 3의 다이싸이에노싸이오펜 디포스포늄염 또는 디포스포네이트를 얻기 위해서는, 상기와 같은 방법에 의하여 얻은 화학식 2의 다이싸이에노싸이오펜 디알데히드 화합물을 환원하여 알콜 화합물을 얻고 이 알콜 화합물의 OH기를 할로겐으로 치환한 후, 트리페닐포스핀 또는 트리알킬포스핀과 같은 포스핀 화합물 또는 트리에톡시포스핀과 같은 포스포네이트 화합물과 반응시켜 다이싸이에노싸이오펜 디포스포늄염 또는 디포스포네이트를 얻을 수 있다.

본 발명의 적색 발광 고분자를 얻기 위한 단량체의 제조에 있어서, 포스포늄염 또는 포스포네이트를 가지는 다이싸이에노싸이오펜 화합물은 디싸이에노싸이오펜 디알데히드 화합물로부터 몇 단계의 반응에 의하여 얻을 수 있다. 그렇기 때문에 디싸이에노싸이오펜 골격의 단량체의 제조 관점에서 보면 디싸이에노싸이오펜 디알데히드 화합물을 단량체로 사용하는 것이 효율적이라 할 수 있다. 그러나 단량체의 선택폭을 넓히기 위하여 디싸이에노싸이오펜 디포스포늄염 또는 디포스포네이트를 단량체로 사용할 수 있고, 또한, 그것을 단량체로 사용하면 다른 단량체로서 아릴렌 디알데히드 화합물을 사용할 수 있으므로 포스포늄염 또는 포스포네이트를 가지는 디싸이노싸이오펜 골격의 단량체를 사용하는 것이 아릴렌 골격을 가지는 단량체의 제조의 관점에서는 바람직할 수도 있다.

또한, 본 발명의 적색 발광 고분자로 고분자 발광층을 형성하여 전기 발광 소자를 얻을 수 있다. 이 때, 고분자 발광층은 상기 적색 발광 고분자만을 사용하여 형성할 수도 있고, PVK(polyvinylcarbazole)와 같은 전자 또는 정공 수송 고분자를 블랜딩하여 형성할 수도 있다. 본 발명의 전기 발광 소자는 기판 상부에 반투명 전극, 상기 적색 발광 고분자를 포함하는 고분자 발광층, 금속 전극을 순차적으로 형성한 단일층 전기 발광 소자일 수도 있고, 기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 상기 고분자 발광층, 전자 수송층, 금속 전극을 순차적으로 형성한 다층 박막 전기 발광 소자일 수도 있다.

이하에서는, 본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

실시예 1 : 단량체의 제조

비스페닐술포닐설파이드(2)의 합성

9.84 g (60 mmol)의 벤젠술피닉산나트륨(1)을 180 mL의 염화메틸렌에 용해한 후, 3.1 g(30 mmol)의 이염화황을 10 mL 의 염화메틸렌에 녹인 용액을 서서히 떨어뜨린다. 그 혼합물을 상온에서 3시간동안 반응시킨다. 침전으로 떨어진 고체를 걸러서 제거한 후, 용매를 로터리 증류기로 제거한 다음, 톨루엔을 사용하여 재결정하여 7.6 g의 흰색고체를 얻는다. 수득율 : 81 %

3, 3' - 다이싸이닐설파이드(3)의 합성

드라이 아이스와 아세톤을 사용하여 온도를 -78°C를 맞춘 후, 3.2 g (20 mmol) 의 3-브로모싸이오펜을 30 mL의 에틸에테르에 넣고, 헥산에 녹아있는 10 M n-부틸리튬을 2 mL 첨가하여 3-싸이에닐리튬을 형성시킨다. 이 용액에 3.15 g (10 mmol)의 비스(페닐술폰닐) 설파이드(2)를 첨가하여 -78 °C에서 두시간 동안 반응시킨다. 온도를 서서히 0°C 까지 올린다음 100 mL의 물을 서서히 첨가한다. 에테르층을 물로 여러번 씻은 다음 감압하에 농축시킨다. 증류하여 1.25 g 의 엷은 노란색 액체를 얻는다. 수득율 : 63 %

다이싸이에노[3,2-b:2',3'-d]싸이오펜(4)의 합성

1.88 g (9.5 mmol) 의 3,3'-다이싸이닐설파이드(3)를 30 mL 의 에틸에테르에 용해시킨 다음, 헥산에 녹아있는 1.0 M n-부틸리튬 2mL를 서서히 첨가한다. 반응혼합물을 아르곤기체 하에서 한시간 동안 환류시킨다. 따로 250 mL 둥근 플라스크에 3 g (22 mmol)의 $CuCl_2$를 놓고, 60°C에서 진공 하에 밤새 말린다. 이 플라스크에 30 mL 에틸에테르를 첨가하고, 반응용기를 0°C로 맞춘 후, n-부틸리튬 처리한 3,3'-다이싸이닐설파이드 용액을 긴바늘을 통해 옮긴다. 0°C에서 한시간 동안 반응시킨 후 상온으로 올려 밤새 반응시킨다. 용액에 50 mL 의 물을 첨가한 후 거르고, 유기층을 분리해낸다. 그 유기층을 여러번 물로 씻어준 다음, 농축시킨다. 헥산을 전개액으로 하여, 실리카겔크로마토그라피를 사용하여 분리하고, 그것을 다시 헥산으로 재결정하여 0.8 g 의 흰색 결정을 얻는다. 수득율 : 43 %, 녹는점 : 66 - 67°C ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm) δ 7.34 (d, 2H, ArH), 7.27 (d, 2H, ArH)

싸이오페노[3',3'-2,3]싸이오페노[4.5-b]싸이오펜-2,6-다이카르바알데히드(M-1)의 합성

플라스크에 2.0 g (10.2 mmol)의 다이싸이에노[3,2-b:2',3'-d]싸이오펜(4)과 80 mL의 THF를 넣고, 헥산에 녹아있는 2 M n-부틸리튬 10.2 mL를 한시간 동안 상온에서 서서히 적가한다. 그 후 한시간 상온에서 더 반응시킨 후, 드라이아이스와 아세톤을 사용하여 반응온도를 -78°C로 낮춘다. 4 mL 의 다이메틸포름아마이드를 위 용액에 20분에 걸쳐 서서히 떨어뜨린다. 반응혼합물을 2시간을 더 교반한 후 온도를 상온까지 서서히 올린다. 밝은 노락색 부유물이 생성될때까지 3시간 상온에서 더 교반시킨다. 반응혼합물에 묽은 염산으로 용액을 중화시킨다. 생성된 노란 고체를 거르고, 물로 씻어준 다음 하룻밤동안 공기중에서 말린다. 그 다음 그 노란 고체를 45°C, 6 시간동안 진공 오븐에서 건조하여 2.5 g 의 고체를 얻는다. 수득율 : 97 %

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, ppm) δ 10.03 (s, 2H, CHO), 8.51 (s, 2H, ArH)

원소분석 $C_{10}H_4O_2S_3$: 이론값 C, 47.60; H, 1.60; S, 38.12, 측정값 C, 47.44; H, 1.62; S, 39.12

실시예 2 : 발광고분자 P-2의 합성

10 g (40 mmol) 의 싸이오페노[3',3'-2,3]싸이오페노[4.5-b]싸이오펜-2,6-다이카르바알데히드 (M-1) 과 34 g (40 mmol) 의 1-(2-에틸헥실옥시)-4-메톡시-2,5-자일렌 비스(트리페닐포스포니움클로라이드) (M-2)를 100 mL의 클로로포름에 녹인다. 11.2 g (100 mmol) 의t-부톡사이드 칼륨을 100 mL의 에탄올에 녹인 다음, 상온에서 단량체 용액에 천천히 적가하여 48시간 동안 반응시킨다. 반응용액을 메탄올에 떨어뜨려 고분자를 침전시킨다. 그 고분자를 거르고 모은 다음, 3일동안 메탄올을 사용하여 Soxhlet 추출로써 분순물을 제거하여 순수한 고분자 9.9 g을 얻는다. 수득율 : 54 %

원소분석 $(C_{27}H_{28}O_2S_3)_n$: 이론값 C, 67.40; H, 5.82; S, 19.97, 측정값 C, 67.84; H, 5.96; S, 19.84

실시예 3 : 발광고분자 P-3의 합성

10 g (40 mmol) 의 싸이오페노[3',3'-2,3]싸이오페노[4.5-b]싸이오펜-2,6-다이카르바알데히드 (M-1) 과 37 g (40 mmol) 의 1,4-비스(트리메틸실릴)-2,5-자일렌 비스(트리페닐포스포니움클로라이드) (M-3)를 100 mL의 클로로포름에 녹인다. 11.2 g (100 mmol) 의t-부톡사이드 칼륨을 100 mL의 에탄올에 녹인 다음, 상온에서 단량체 용액에 천천히 적가하여 48시간 동안 반응시킨다. 반응용액을 메탄올에 떨어뜨려 고분자를 침전시킨다. 그 고분자를 거르고 모은 다음, 3일동안 메탄올을 사용하여 Soxhlet 추출로써 분순물을 제거하여 순수한 고분자 8.4 g을 얻는다. 수득율 : 45 %

원소분석 $(C_{24}H_{26}Si_2S_3)$n : 이론값 C, 61.69; H, 5.67; S, 20.56, 측정값 C, 60.52; H, 5.54; S, 20.52

합성된 발광 고분자 P-2는 수평균분자량, M_n 4400, 무게평균분자량, M_w 6200으로 일반적인 유기용매에 잘 용해되었으며, 약 500 nm에서 최대 흡수를 나타내었다. 도 2에 발광 고분자의 흡수 스팩트럼을 도시하였다. 광 발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼은 적색영역인 660 nm에서 최대 발광 피크를 보였다. 도 3에 발광 고분자의 광발광 스팩트럼을 도시하였다.

하지만 합성된 또 다른 발광 고분자 P-3는 유기용매에 잘 녹지 않았으며, 박막으로 제조가 불가능하였다. 하지만 좀더 긴 알킬기를 갖는 실릴기로 바꾸면, 용매에 대한 용해도 증가와 좋은 박막성질을 얻을 수 있을 것이다. 도 2에 염화메틸렌에 녹아있는 발광고분자의 흡수 스펙트럼을, 도 3에는 광 발광 스펙트럼을 도시하였다.

실시예 4 : 전기 발광 소자의 제조 및 특성

P-2을 발광층으로 하고 유리 위에 코팅된 ITO를 양극, 그리고 알루미늄을 음극으로 하는 단일층 전기 발광 소자를 제작하였다.

제작된 소자는 인가 전압의 증가에 따라 전류가 증가하는 전형적인 다이오드 특성을 보였고, 약 6V 전후에서 눈으로 볼 수 있는 적색 발광을 하였다. 전기 발광(electroluminescence, EL) 스팩트럼은 662 nm에서 최대 발광 피크를 보였으며, 도 4에 발광 고분자의 전기발광스팩트럼을 도시하였다. 이 스팩트럼을 색좌표 (CIE coordinate)에 도시하면 도 5에 나타난 바와 같이 (0.64, 0.34)에 해당된다. 도 6에 단일층 발광소자의 전류-전압 특성을, 그리고 도 7에 전압에 따른 발광 세기 특성을 도시하였다.

발명의 효과

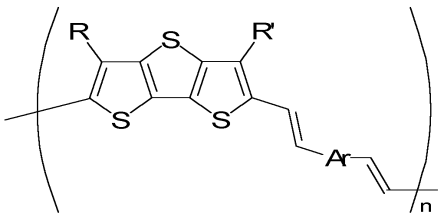
상술한 바와 같이, 본 발명은 순수한 적색 발광을 할 수 있는 적색 발광 고분자 및 이의 제조방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 적색 발광 고분자를 발광층에 포함하는 전기 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 전기 발광 소자는 순수한 적색을 발광할 수 있으며, 발광 특성이 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1로 표시되는, 적색 발광 고분자.

화학식 1



여기에서, Ar은 아릴렌기이고, R 및 R'는 동일하거나 서로 다른 작용기로서, 수소, 알킬, 알콕시, 실릴, 니트로기이다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

Ar은  (R_1 및 R_2는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기임) 또는 벤젠 고리 상의 하나 이상의 수소가 알킬, 알콕시, 실릴 또는 니트로기로 치환된 페닐렌기인

적색 발광 고분자.

청구항 3.

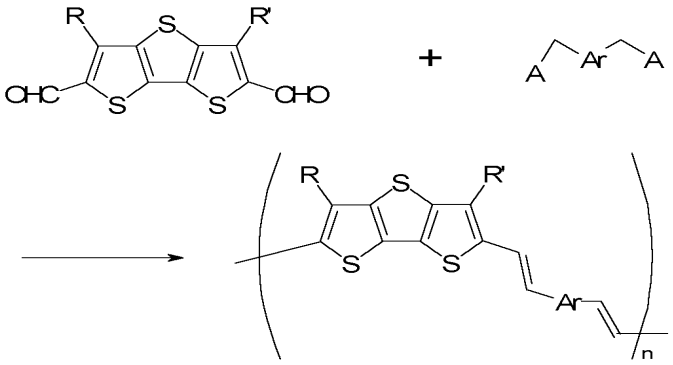
제1항에 있어서,

Ar은  (R_3 및 R_4는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기임) 또는 상기 플루오렌의 벤젠 고리상의 수소가 알킬, 알콕시, 실릴 또는 니트로기로 치환되고 상기 R_3 및 R_4 치환기를 가지는 플루오렌인

적색 발광 고분자.

청구항 4.

단량체로서 하기 반응식의 디싸이에노싸이오펜 디알데히드와 아릴렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트를 반응시킴으로써 제조되는 적색 발광 고분자의 제조방법.



여기에서, -Ar-은 아릴렌기이고, R 및 R'는 동일하거나 서로 다른 작용기로서, 수소, 알킬, 알콕시, 실릴 또는 니트로기이며, A는 $-P(OR)_2$ 또는 $-P^+R'_3$이다. 이 때, R 및 R'는 알킬기 또는 아릴기이다.

청구항 5.

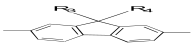
제4항에 있어서,

Ar은  (R_1 및 R_2는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기임) 또는 벤젠 고리상의 하나 이상의 수소가 알킬, 알콕시, 실릴 또는 니트로기로 치환된 페닐렌기인

적색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 6.

제4항에 있어서,

Ar은  (R_3 및 R_4는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기임) 또는 상기 플루오렌의 벤젠 고리상의 수소가 알킬, 알콕시, 실릴 또는 니트로기로 치환되고 상기 R_3 및 R_4 치환기를 가지는 플루오렌인

적색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 7.

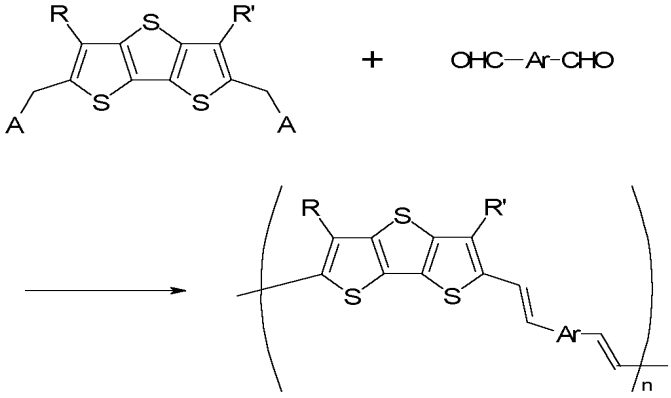
제4항에 있어서,

A는 $-P^+(C_6H_5)_3$ 인

적색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 8.

단량체로서 하기 반응식의 디싸이에노싸이오펜 디포스포늄염 또는 디포스포네이트와 아릴렌 디알데히드를 반응시킴으로써 제조되는 적색 발광 고분자의 제조방법.



여기에서, -Ar-은 아릴렌기이고, R 및 R'는 동일하거나 서로 다른 작용기로서, 수소, 알킬, 알콕시, 실릴 또는 니트로기이며, A는 $-P(OR)_2$ 또는 $-P^+R'_3$ 이다. 이 때, R 및 R'는 알킬기 또는 아릴기이다.

청구항 9.

제8항에 있어서,

Ar은  (R_1 및 R_2는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기임) 또는 벤젠 고리상의 하나 이상의 수소가 알킬, 알콕시, 실릴 또는 니트로기로 치환된 페닐렌기인

적색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 10.

제8항에 있어서,

Ar은  (R_3 및 R_4는 수소 또는 C1 C20의 선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기 또는 실릴기임) 또는 상기 플루오렌의 벤젠 고리상의 수소가 알킬, 알콕시, 실릴 또는 니트로기로 치환되고 상기 R_3 및 R_4 치환기를 가지는 플루오렌인

적색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 11.

제8항에 있어서,

A는 $-P^{+}(C_6H_5)_3$인

적색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 12.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 발광 고분자로 형성되는 고분자 발광층을 포함하는

전기 발광 소자.

청구항 13.

제12항에 있어서,

기판 상부에 반투명 전극, 상기 고분자 발광층, 금속 전극이 순차적으로 형성된 단일층 전기 발광 소자.

청구항 14.

제12항에 있어서,

기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 상기 고분자 발광층, 전자 수송층 및 금속 전극이 순차적으로 형성된 다층 박막 전기 발광 소자.

청구항 15.

제12항에 있어서, 상기 고분자 발광층은 상기 고분자와 전자 또는 전공 수송 고분자를 블랜딩하여 형성되는

전기 발광 소자.

청구항 16.

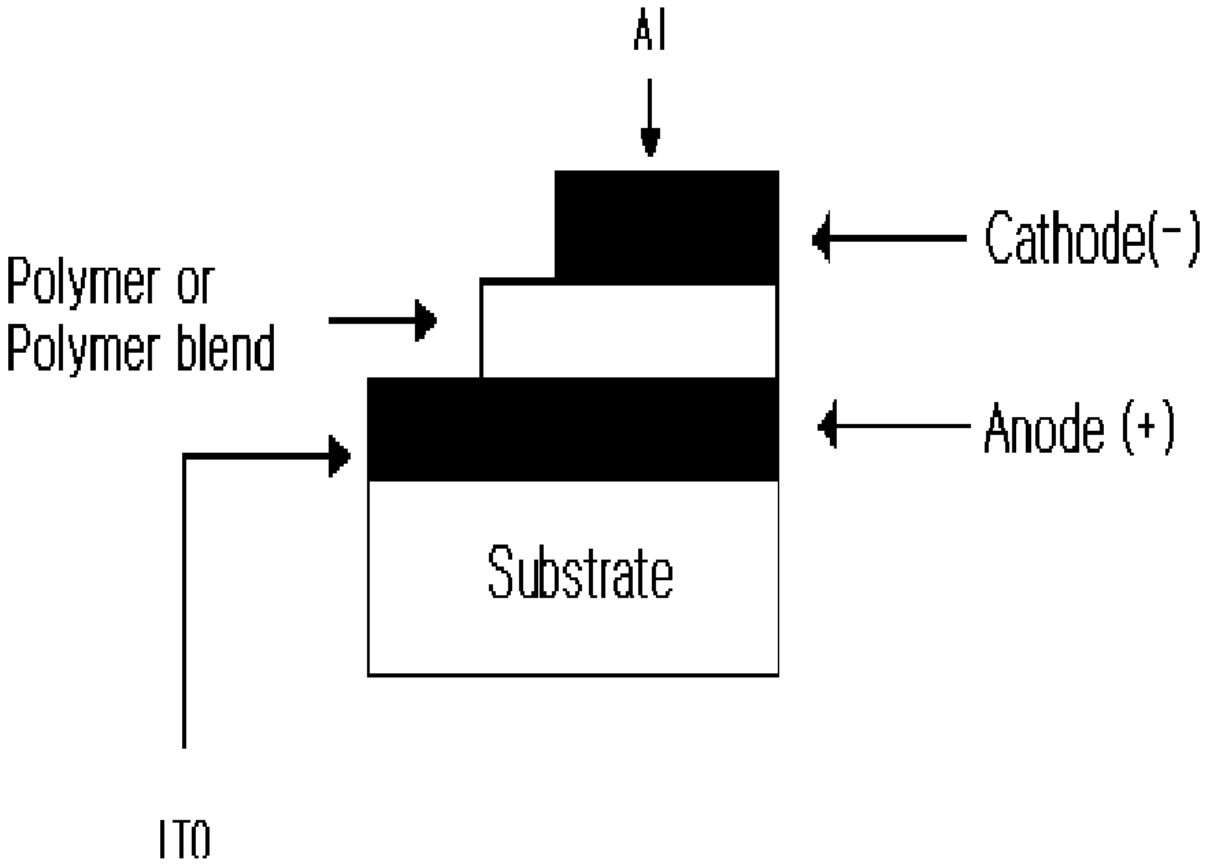
제15항에 있어서,

상기 수송 고분자는 PVK(polyvinylcarbazole)인

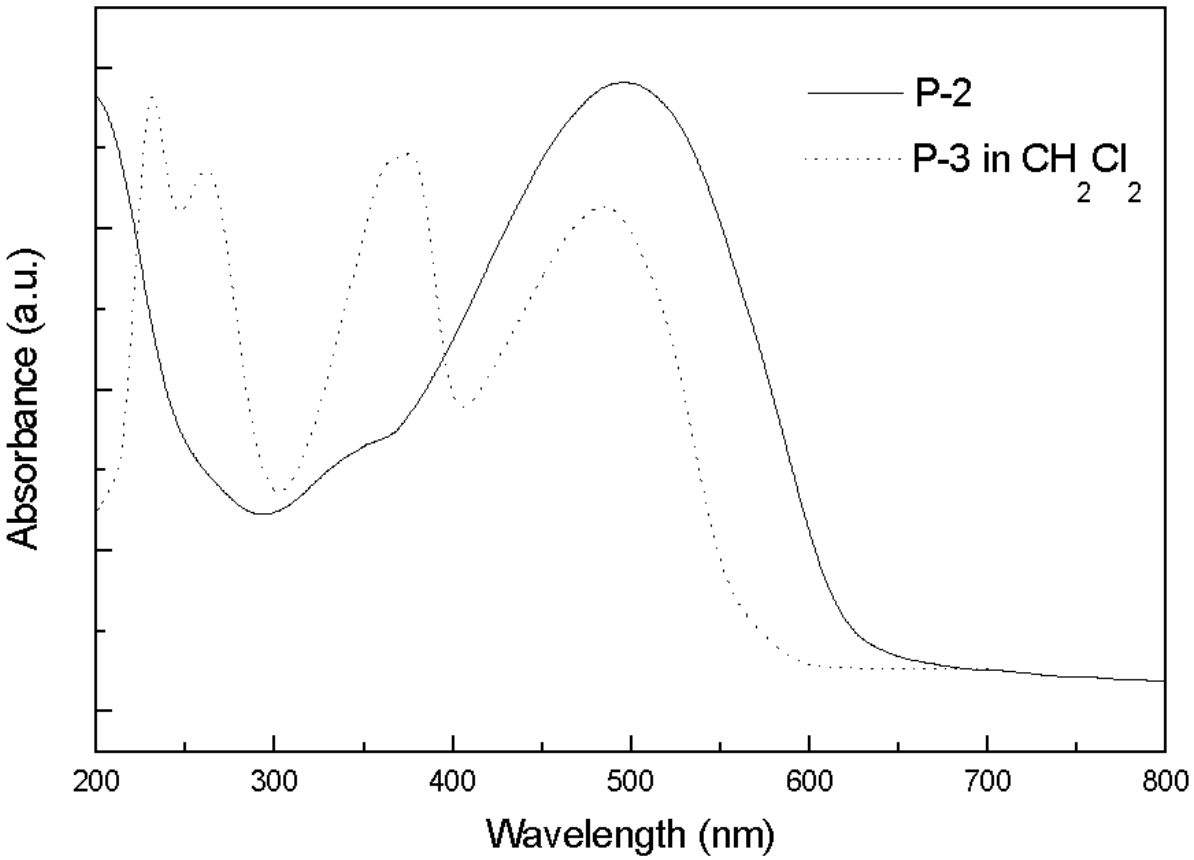
전기 발광 소자.

도면

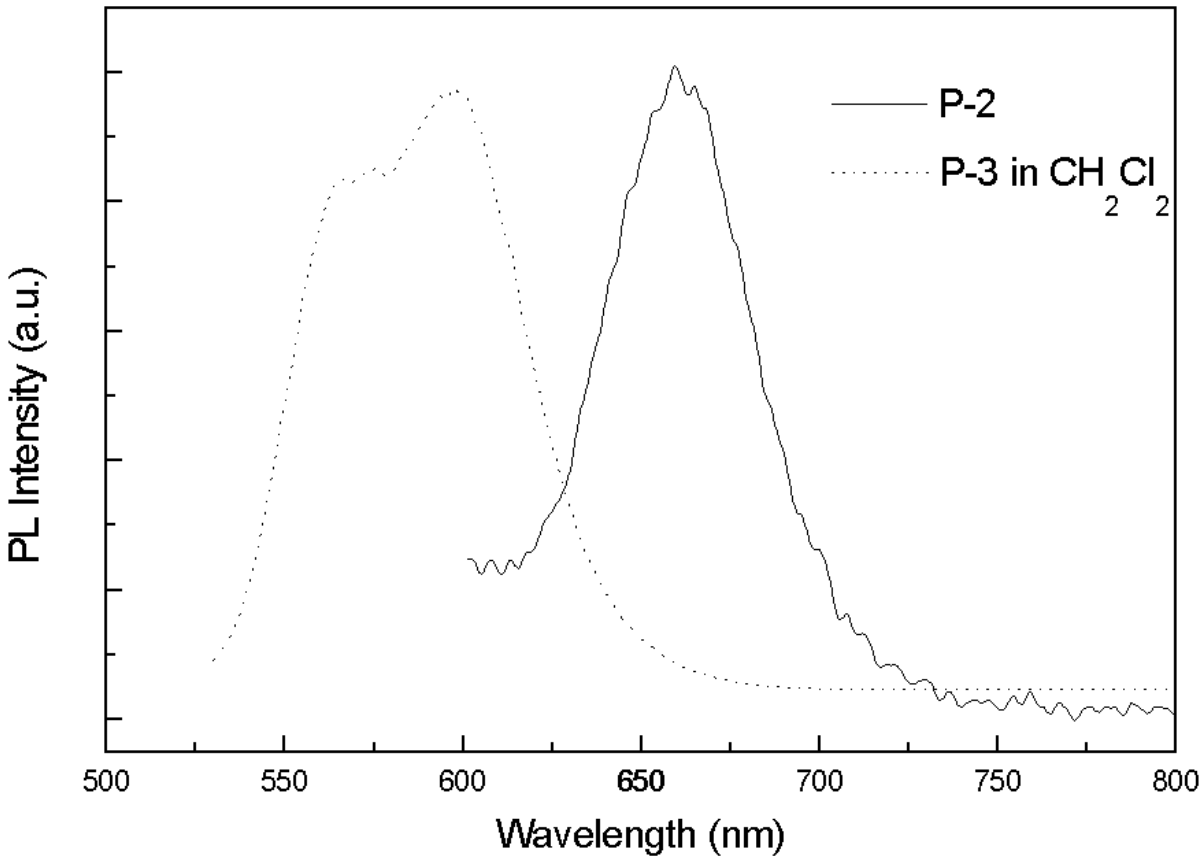
도면 1



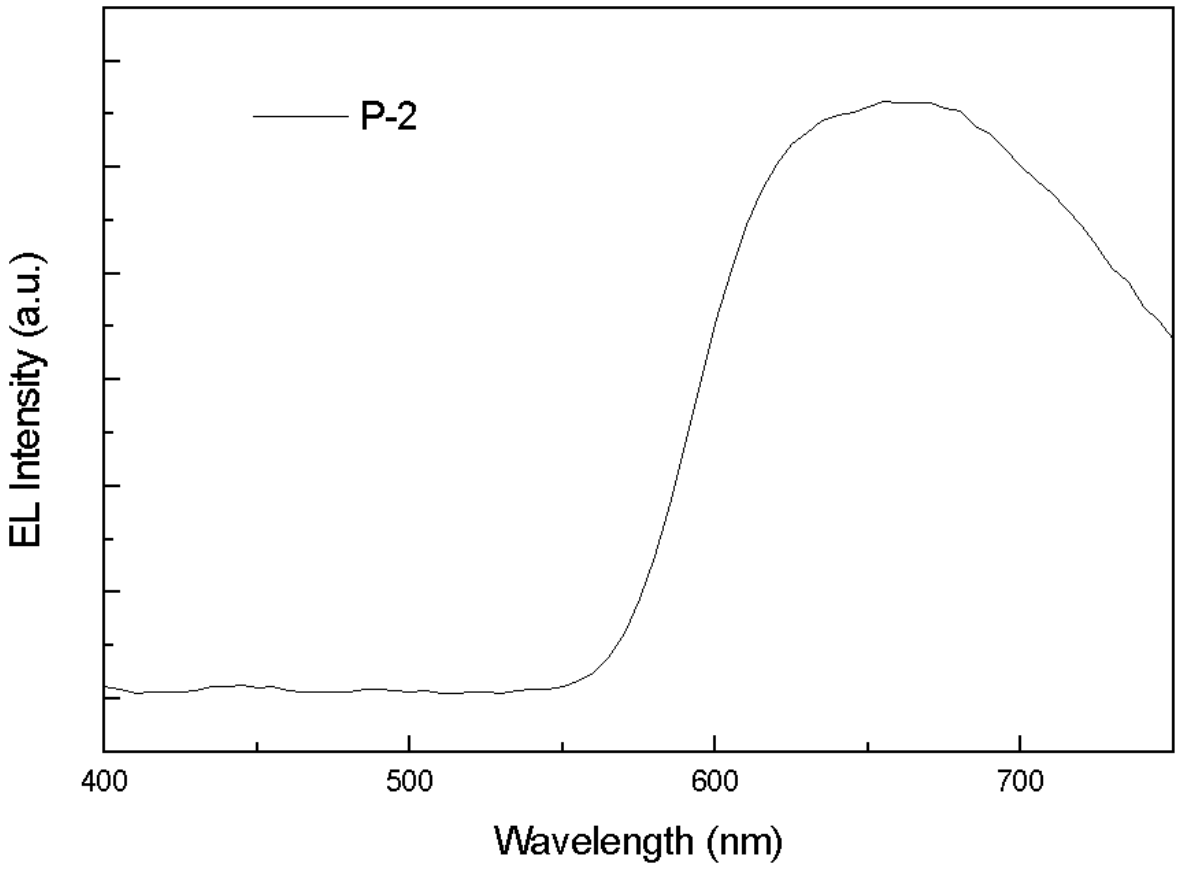
도면 2


P-2
P-3 in CH Cl
2 2
Absorbance (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

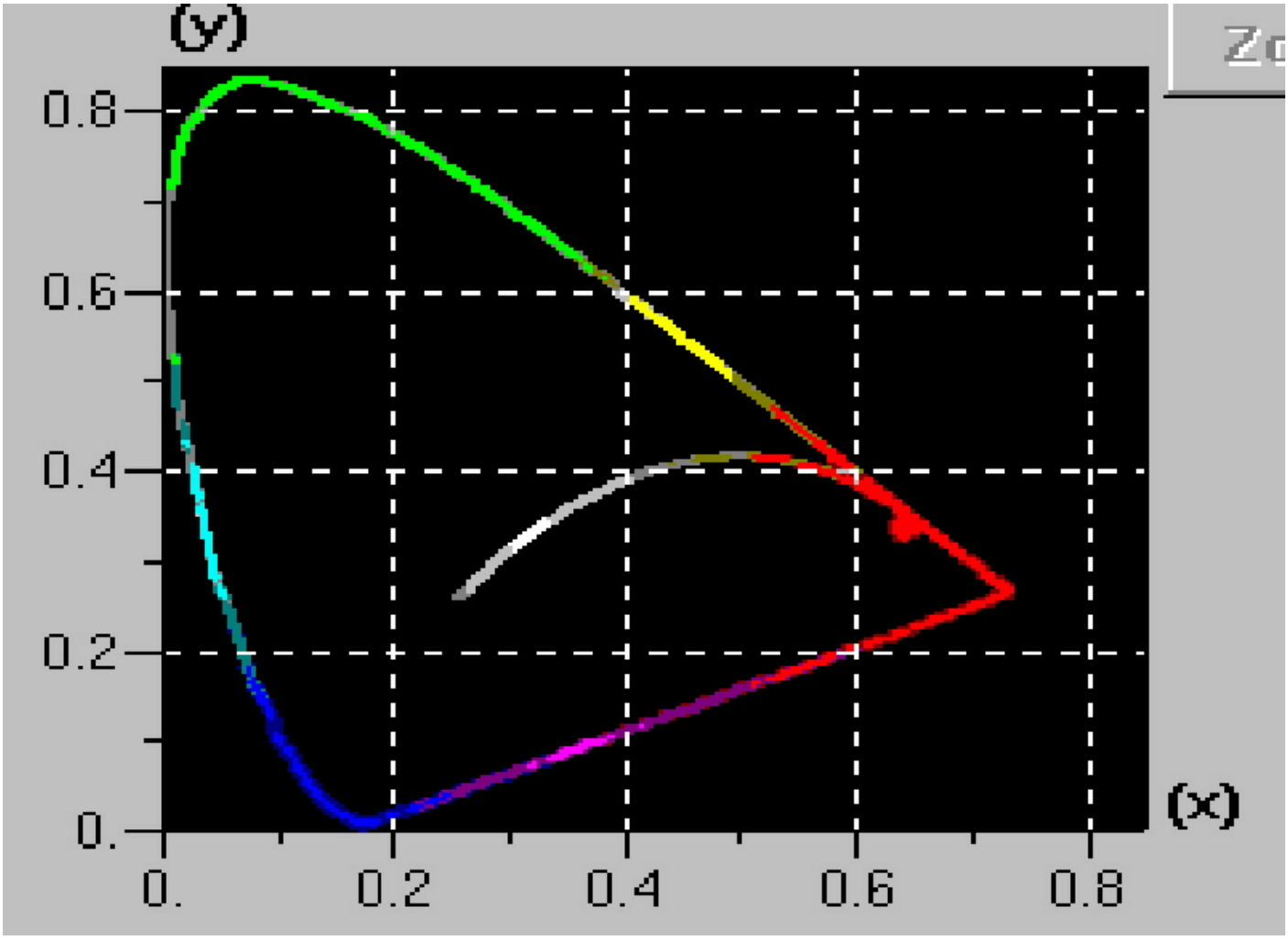
도면 3


P-2
P-3 in CH Cl
2 2
PL Intensity (a.u.)
500
550
600
650
700
750
800
Wavelength (nm)

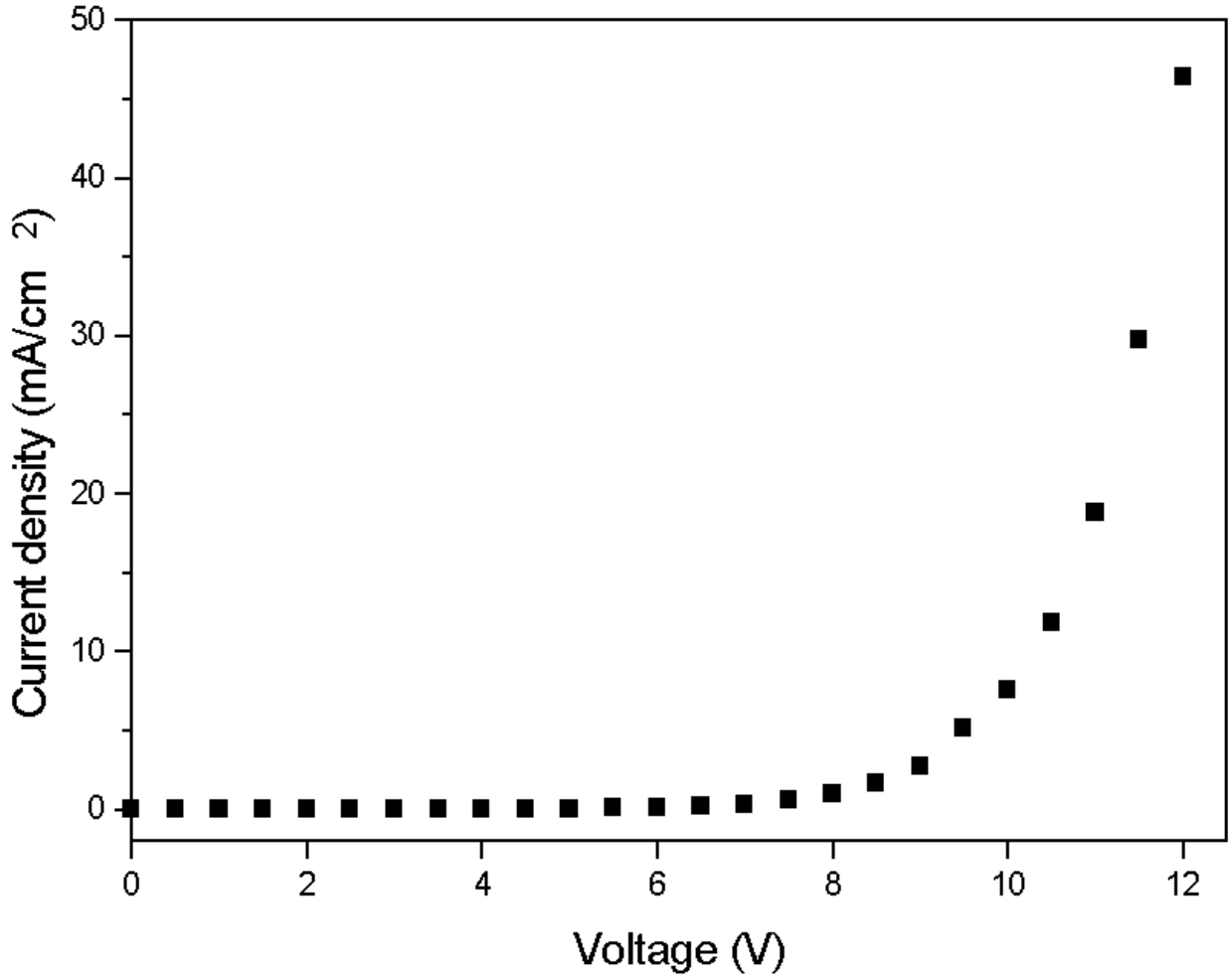
도면 4



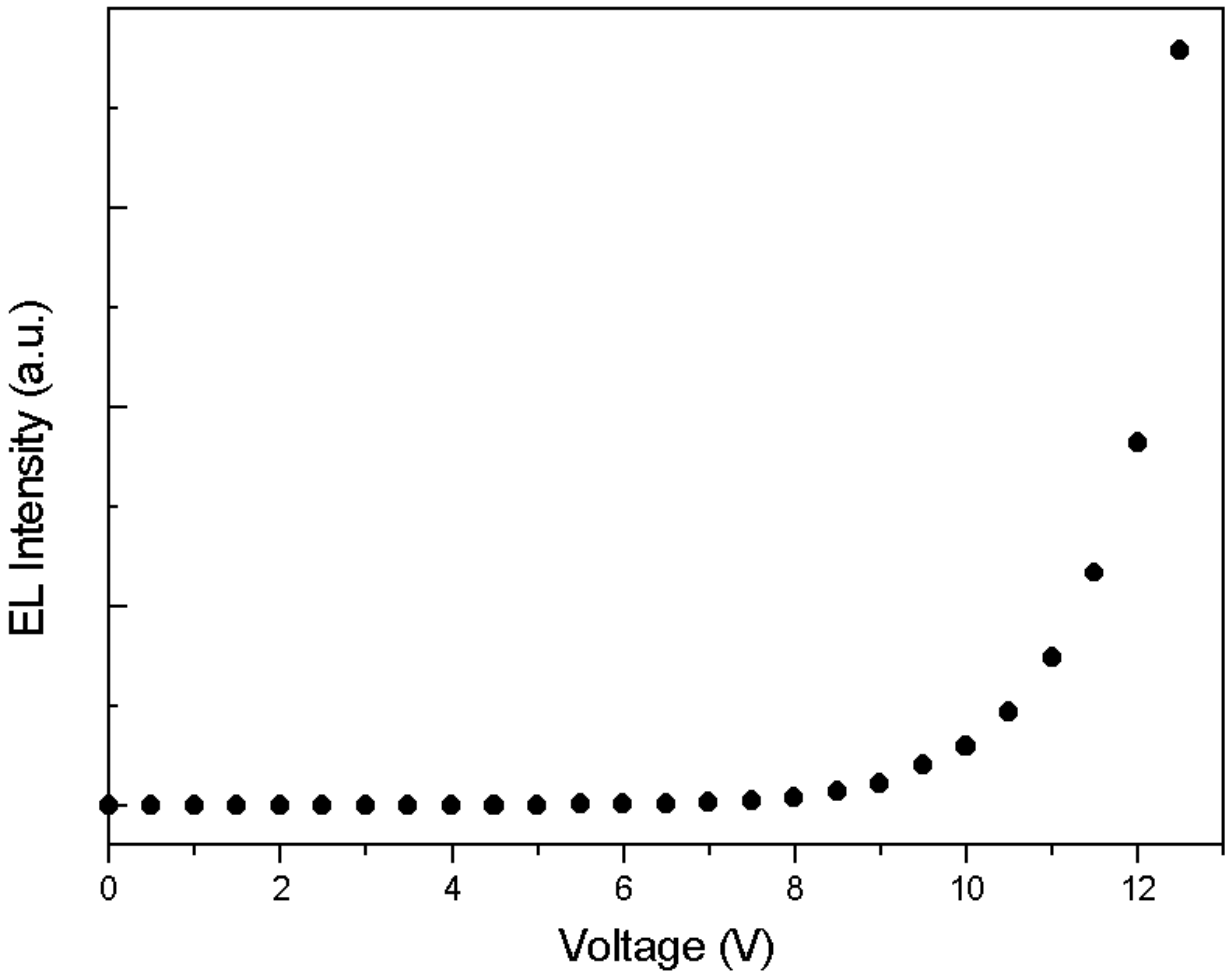
도면 5



도면 6



도면 7



专利名称(译)	本发明涉及一种完全共轭的红色发光聚合物，其制备方法和电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020010097003A	公开(公告)日	2001-11-08
申请号	KR1020000020719	申请日	2000-04-19
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术院		
申请(专利权)人(译)	日进显示器有限公司 科学与韩国高等科技研究院		
当前申请(专利权)人(译)	日进显示器有限公司 科学与韩国高等科技研究院		
[标]发明人	SHIM HONGKU 심홍구 JUNG BYUNGJUN 정병준 BYUN KINAM 변기남 WOO HANYOUNG 우한영		
发明人	심홍구 정병준 변기남 우한영		
IPC分类号	C09K11/84 C09K11/77		
CPC分类号	C08G61/126 C08G2261/3223 C09K11/06 C09K2211/1458 H01L51/0036 H01L51/50 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	JEONG JI WON 该专利事务所		
其他公开文献	KR100362510B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含共轭新型红色发光聚合物的发光器件，以及其制造方法中的聚合物和包含如下化学式1的噻吩并噻吩骨架的发光层。共轭红色发光体表示为化学式1的本发明的聚合物使具有窄带隙的噻吩并噻吩二醛衍生物与具有包含烷基醚或二膦酸酯化合物的链的亚芳基二鏻盐反应而得到。本发明的红色发光聚合物具有可溶于有机溶剂的驱动电压;并且它完全共轭并且低电致发光元件。并且窄带隙是从低能量区域成人红色区域发出的光，以及在电致发光元件中特别纯净的红色区域。此外，通过使用本发明的红色发光聚合物形成发光装置的发光层，可以获得能够以低驱动电压发红光的电致发光元件。 Ar中的Ar。化学式1活化可以是亚芳基。 R和R'可以是氢灯的取代基。红色发光聚合物，噻吩并噻吩，共轭物，电致发光元件，发光层，亚芳基，醛，鏻盐，膦酸盐。