



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0094225

(43) 공개일자 2007년09월20일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0024594

(22) 출원일자 2006년03월17일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

부산대학교 산학협력단

부산 금정구 장전동 산30 부산대학교 내

(72) 발명자

김남덕

경기 용인시 풍덕천동 삼성5차아파트 517동 1703호

진성호

부산 해운대구 좌동 1032번지 동신아파트 102동 902호

차순옥

경기 용인시 풍덕천동 1167 삼성5차아파트 523동 806호

(74) 대리인

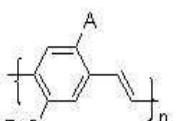
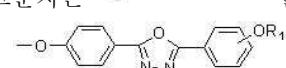
조희원

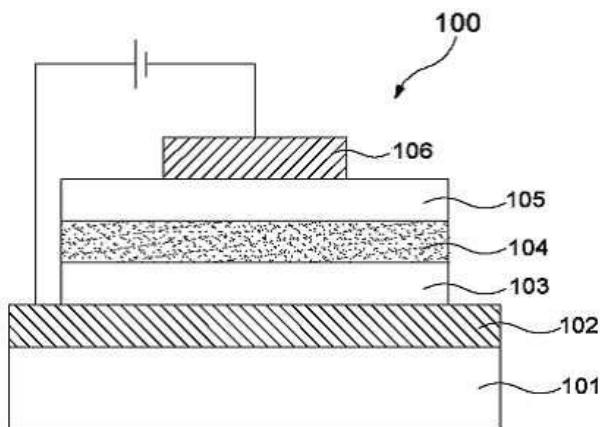
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발광 고분자 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자와 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기계적 강도와 유기 용매에 대한 용해도가 향상된 발광 고분자, 이를 이용한 유기 전기 발광 소자와 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 따른 발광 고분자는 을 갖는 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, A는 에서 선택되고, R₁은 탄소수 1~20의 지방족 알킬기이고, n은 10~1,000의 정수이며, R₂는 탄소수 1~10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 곁가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이다.

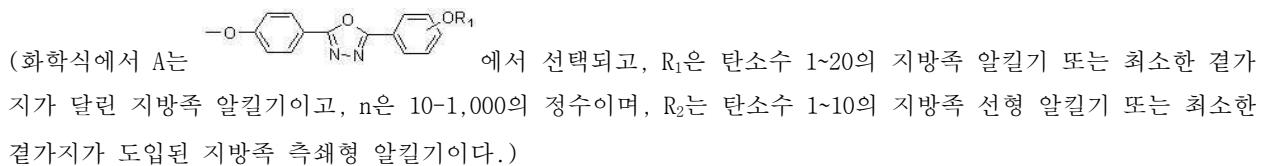
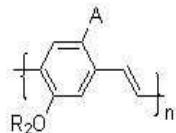
대표도 - 도1a

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식을 갖는 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

화학식



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R_i 은 각각 메타 또는 파라 위치에 치환되어 있는 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리(파라-페닐렌비닐렌)유도체의 평균 분자량은 40,000~1,000,000인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

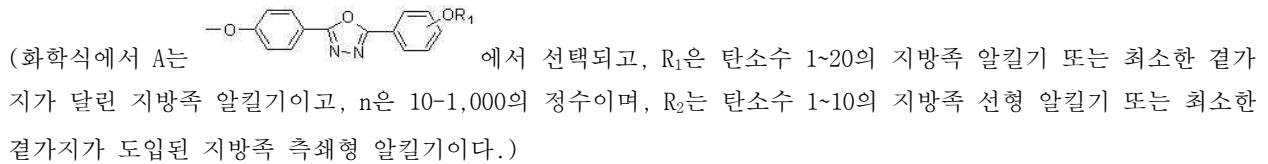
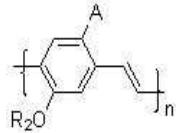
상기 R_2 는 탄소수 1의 선형 알킬기인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 5

하기 화학식을 갖는 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체를 포함하는 발광층과;

상기 발광층을 사이에 두고 교차하는 제1 및 제2 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

화학식



청구항 6

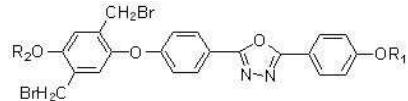
제 5 항에 있어서,

상기 제1 및 제2 전극 사이에 형성되는 전자 수송층, 베퍼층 및 정공 수송층 중 적어도 어느 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 7

하기 화학식 1과 같이 폴리(파라-페닐렌비닐렌)에 옥시디아졸기 치환기가 산소를 통해 연결되고 폴리(파라-페닐렌비닐렌)에 메톡시 치환기가 연결된 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체의 단량체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 고분자의 제조방법.

화학식 1



(화학식 1에서 R₁은 C₁~C₂₀의 지방족 알킬기이며 R₂는 탄소수 1~10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 겹가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이다.)

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체의 단량체를 형성하는 단계는

2,5-디메틸페놀을 존스 시약(NaCr₂O₇ · 2H₂O)과 반응시켜 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논을 수득하는 제1 단계와;

상기 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논과 P(OCH₃)₂를 반응시켜 인산 4-메톡시-2,5-디메틸페닐 에스테르 디메틸 에스테르를 수득하는 제2 단계와;

상기 인산 4-메톡시-2,5-디메틸페닐 에스테르 디메틸 에스테르를 KOH와 반응시켜 4-메톡시-2,5-디메틸페놀을 수득하는 제3 단계와;

상기 4-메톡시-2,5-디메틸페놀과 4-불소벤조산 에틸 에스테르를 반응시켜 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 에틸 에스테르를 수득하는 제4 단계와;

상기 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 에틸 에스테르와 히드라진 모노하이드레이트를 반응시켜 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 하이드라지드를 수득하는 제5 단계와;

상기 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 하이드라지드와 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 클로라이드를 반응하여 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조산 N'-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조일]하이드라지드를 수득하는 제6 단계와;

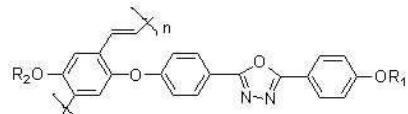
상기 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조산 N'-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조일]하이드라지드와 티오닐 클로라이드와 반응하여 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 수득하는 제7 단계와;

상기 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 N-브로모모숙신이미드와 반응시켜 상기 화학식으로 표시되는 단량체 2-[4-(2,5-비스(브로모메틸)-4-메톡시페녹시)페닐]-5-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 수득하는 제8 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 고분자의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

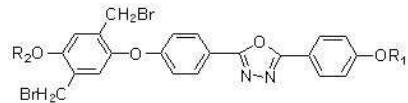
상기 수득된 2-[4-(2,5-비스(브로모메틸)-4-메톡시페녹시)페닐]-5-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 칼륨 터트-부톡시드와 반응시켜 하기 화학식2의 반복단위를 갖는 OC₁Oxa-PPV을 수득하는 제9 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 고분자의 제조방법.

화학식 2

(화학식 2에서 R_1 은 $C_1\sim C_{20}$ 의 지방족 알킬기이고 R_2 는 탄소수 1-10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 곁가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이며, n 은 10 ~ 1,000의 정수임)

청구항 10

하기 화학식 1과 같이 폴리(파라-페닐렌비닐렌)에 옥시디아졸기 치환기가 산소를 통해 연결되고 폴리(파라-페닐렌비닐렌)에 메톡노닐옥시 치환기가 연결된 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체의 단량체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 고분자의 제조방법.

화학식 1

(화학식 1에서 R_1 은 $C_1\sim C_{20}$ 의 지방족 알킬기이며 R_2 는 탄소수 1~10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 곁가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기 또는 최소한 곁가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이다.)

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체의 단량체를 형성하는 단계는

2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논과 $P(OC_{10}H_{21})_2$ 및 KOH와 반응시켜 4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페놀을 수득하는 제1 단계와;

상기 4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페놀 4-불소벤조산 에틸 에스테르를 반응시켜 에틸 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조산염을 수득하는 제2 단계와;

상기 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조산염과 히드라진 모노하이드레이트를 반응시켜 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드를 수득하는 제3 단계와;

상기 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드와 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 클로라이드를 반응하여 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일-4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드를 수득하는 제4 단계와;

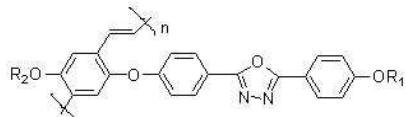
상기 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일-4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드와 티오닐 클로라이드와 반응하여 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일]-4-[4-(8-메틸노닐옥시)]-5-[4-(2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 수득하는 제5 단계와;

상기 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일]-4-[4-(8-메틸노닐옥시)]-5-[4-(2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 N-브로모숙신이미드와 반응시켜 상기 화학식1로 표시되는 단량체 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(8-메틸노닐옥시)-(2,5-비스(브로모에틸)페녹시]-1,3,4-옥사디아졸을 수득하는 제6 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 고분자의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 수득된 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(8-메틸노닐옥시)-(2,5-비스(브로모에틸)페녹시phenoxy]페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 칼륨 터트-부톡시드와 반응시켜 하기 화학식 2의 반복단위를 갖는 $OC_{10}Oxa-PPV$ 을 수득하는 제7 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 고분자의 제조방법.

화학식 2

(화학식 2에서 R₁은 C₁-C₂₀의 지방족 알킬기이고 R₂는 탄소수 1-10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 곁가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이며, n은 10 ~ 1,000의 정수임)

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

<13>

본 발명은 발광고분자, 이를 이용한 유기 전기 발광 소자와 이의 제조방법에 관한 것으로, 특히 기계적 강도와 유기 용매에 대한 용해도가 향상된 발광 고분자, 이를 이용한 유기 전기 발광 소자와 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

<14>

종래 유기전기발광소자는 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 파동 함수의 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.

<15>

발광 고분자는 주쇄인 폴리(파라-페닐렌비닐렌)(PPV)의 곁사슬에 알콕시기, 알킬기, 또는 아릴기가 1-2개 치환된 고분자인 PPV를 주로 이용한다. 그러나, 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체는 유기용매에 대한 용해성을 뛰어나지만 전기적 특성이 불충분하다. 특히 단층형 유기전기발광소자에 사용하는 경우 음극 및 양극과의 접착력이 좋지 않아 정공과 전자의 주입이 효율적이지 않으며, 다층형 유기전기발광소자에 사용하는 경우 전하수송층과의 계면 접착력이 좋지 않아 소자의 내구성이 감소하는 문제가 있다. 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 낮을 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.

<16>

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.

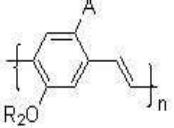
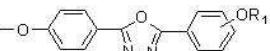
<17>

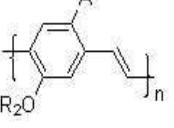
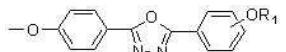
상기 문제점을 해결하기 위하여 미국특허 제5,900,038 호 및 제6,177,975 호(Hwang et al.)에서는 2개의 실릴기가 치환된 용해도가 향상된 PPV 유도체를 발광층에 사용함으로써, 녹색 발광 효율을 증가시킬 수 있음을 언급하고 있다. 그러나, 상기 미국특허에 언급되어 있는 PPV 유도체를 포함하는 유기전기발광소자의 경우, 정공의 주입이 전자의 주입보다 용이하여, 정공의 이동속도가 전자의 이동속도에 비하여 월등히 높기 때문에, 주입된 정공과 전자의 불균일성으로 인하여 발광효율이 떨어지고 유기전기발광소자의 수명이 저하되는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 유기용매에 대한 용해성 및 전기전도도를 그대로 유지하면서 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있는 PPV 유도체 및 이를 이용한 유기전기발광소자의 개발이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

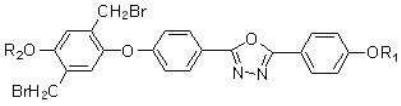
- <18> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 유기전기발광소자를 구동시킬 때 발생되는 열(줄열)에 의한 열화문제를 극복하여 박막의 기계적 강도를 크게 향상시킬 수 있는 발광 고분자를 제공하고자 하는 것이다.
- <19> 또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 유기전기발광소자에서 정공과 전자의 주입 차이를 감소시켜 발광효율을 크게 향상시킬 수 있는 발광고분자를 제공하고자 하는 것이다.
- <20> 뿐만 아니라, 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 발광특성과 전자수송 특성을 동시에 갖는 다기능 발광고분자로 활용하여 제조되는 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <21> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 발광 고분자는  을 갖는 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, A는  에서 선택되고, R₁은 탄소수 1~20의 지방족 알킬기이고, n은 10~1,000의 정수이며, R₂는 탄소수 1~10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 곁가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이다.
- <22> 한편, 상기 R₁은 각각 메타 또는 파라 위치에 치환되어 있는 것을 특징으로 한다.
- <23> 그리고, 상기 폴리(파라-페닐렌비닐렌)유도체의 평균 분자량은 40,000~1,000,000인 것을 특징으로 한다.
- <24> 또한, 상기 R₁의 적어도 하나는 곁가지가 달린 지방족 알킬기인 것을 특징으로 한다. 그리고, 상기 R₂는 탄소수 1의 선형 알킬기인 것을 특징으로 한다.

- <25> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자는  을 갖는 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체를 포함하는 발광층과, 상기 발광층을 사이에 두고 교차하는 제1 및 제2 전극을 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, A는  에서 선택되고, R₁은 탄소수 1~20의 지방족 알킬기이고, n은 10~1,000의 정수이며, R₂는 탄소수 1~10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 곁가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이다.

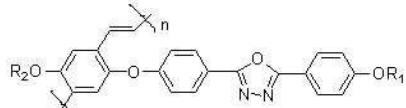
- <26> 또한, 상기 유기 전기 발광 소자는 상기 제1 및 제2 전극 사이에 형성되는 전자 수송층, 버퍼층 및 정공 수송층 중 적어도 어느 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

- <27> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 발광 고분자의 제조방법은  의 폴리(파라-페닐렌비닐렌)에 옥시디아졸기 치환기가 산소를 통해 연결되고 폴리(파라-페닐렌비닐렌)에 메톡시 치환기가 연결된 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체의 단량체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, R₁은 C₁~C₂₀의 지방족 알킬기이며 R₂는 탄소수 1~10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 곁가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이다.

- <28> 상기 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체의 단량체를 형성하는 단계는 2,5-디메틸페놀을 존스 시약(Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O)과 반응시켜 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논을 수득하는 제1 단계와; 상기 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논과 P(OCH₃)₂를 반응시켜 인산 4-메톡시-2,5-디메틸페닐 에스테르 디메틸 에스테르를 수득하는 제2 단계와; 상기 인산 4-메톡시-2,5-디메틸페닐 에스테르 디메틸 에스테르를 KOH와 반응시켜 4-메톡시-2,5-디메틸페놀을 수득하는 제3 단계와; 상기 4-메톡시-2,5-디메틸페놀과 4-불소벤조산 에틸 에스테르를 반응시켜 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 에틸 에스테르를 수득하는 제4 단계와; 상기 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 에틸 에스테르와 히드라

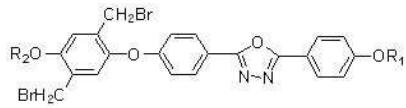
진 모노하이드레이트를 반응시켜 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조 산 하이드라지드를 수득하는 제5 단계와; 상기 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조 산 하이드라지드와 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 클로라이드를 반응하여 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조 산 N'-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조일]하이드라지드를 수득하는 제6 단계와; 상기 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조 산 N'-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조일]하이드라지드와 티오닐 클로라이드와 반응하여 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 수득하는 제7 단계와; 상기 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 N-브로모숙신이미드와 반응시켜 상기 화학식으로 표시되는 단량체 2-[4-(2,5-비스(브로모메틸)-4-메톡시페녹시)페닐]-5-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 수득하는 제8 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<29> 또한, 상기 발광 고분자의 제조방법은 상기 수득된 2-[4-(2,5-비스(브로모메틸)-4-메톡시페녹시)페닐]-5-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 칼륨 터트-부톡시드와 반응시켜



의 반복단위를 갖는 OC₁₀Oxa-PPV를 수득하는 제9 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, R₁은 C₁-C₂₀의 지방족 알킬기이고 R₂는 탄소수 1~10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 몇 가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이며, n은 10 ~ 1,000의 정수이다.

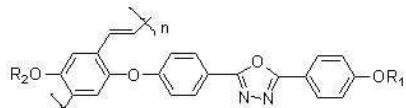
<30> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 발광 고분자의 제조방법은



과 같이 폴리(파라-페닐렌비닐렌)에 옥시디아졸기 치환기가 산소를 통해 연결되고 폴리(파라-페닐렌비닐렌)에 메톡노닐옥시 치환기가 연결된 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체의 단량체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, R₁은 C₁-C₂₀의 지방족 알킬기이며 R₂는 탄소수 1~10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 몇 가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기 또는 최소한 몇 가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이다.

<31> 한편, 상기 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체의 단량체를 형성하는 단계는 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논과 P(OC₁₀H₂₁)₂ 및 KOH와 반응시켜 4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페놀을 수득하는 제1 단계와; 상기 4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페놀 4-불소벤조산 에틸 에스테르를 반응시켜 에틸 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조산 염을 수득하는 제2 단계와; 상기 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조산염과 히드라진 모노하이드레이트를 반응시켜 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드를 수득하는 제3 단계와; 상기 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드와 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 클로라이드를 반응하여 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일-4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드를 수득하는 제4 단계와; 상기 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일-4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드와 티오닐 클로라이드와 반응하여 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일]-4-[4-(8-메틸노닐옥시)]-5-[4-(2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 수득하는 제5 단계와; 상기 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일]-4-[4-(8-메틸노닐옥시)]-5-[4-(2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 N-브로모숙신이미드와 반응시켜 상기 화학식1로 표시되는 단량체 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(4-(8-메틸노닐옥시)-(2,5-비스(브로모에틸)페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 수득하는 제6 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<32> 또한, 상기 발광 고분자의 제조방법은 상기 수득된 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(4-(8-메틸노닐옥시)-(2,5-비스(브로모에틸)페녹시)페녹시]페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 칼륨 터트-부톡시드와 반응시켜

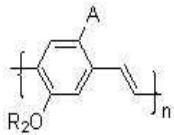


의 반복단위를 갖는 OC₁₀Oxa-PPV를 수득하는 제7 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, R₁은 C₁-C₂₀의 지방족 알킬기이고 R₂는 탄소수 1~10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 몇 가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이며, n은 10 ~ 1,000의 정수이다.

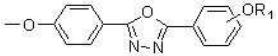
<33> 상기 기술적 과제 외에 본 발명의 다른 기술적 과제 및 이점들은 첨부한 도면을 참조한 실시 예에 대한 상세한 설명을 통하여 명백하게 드러나게 될 것이다.

- <34> 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예들을 첨부한 도 1 내지 도 7b를 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.
- <35> 본 발명에 따른 발광 고분자는 화학식 1과 같은 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체를 포함한다.

화학식 1



<36>

- <37> 화학식 1에서 A는 에서 선택되고, n은 10-1,000의 정수이다.

- <38> R₁은 탄소수 1-20의 지방족 알킬기이다. R₁은 바람직하게 각각 메타 또는 파라 위치에 치환되어 있으며 최소한 결가지가 달린 지방족 알킬기이다.

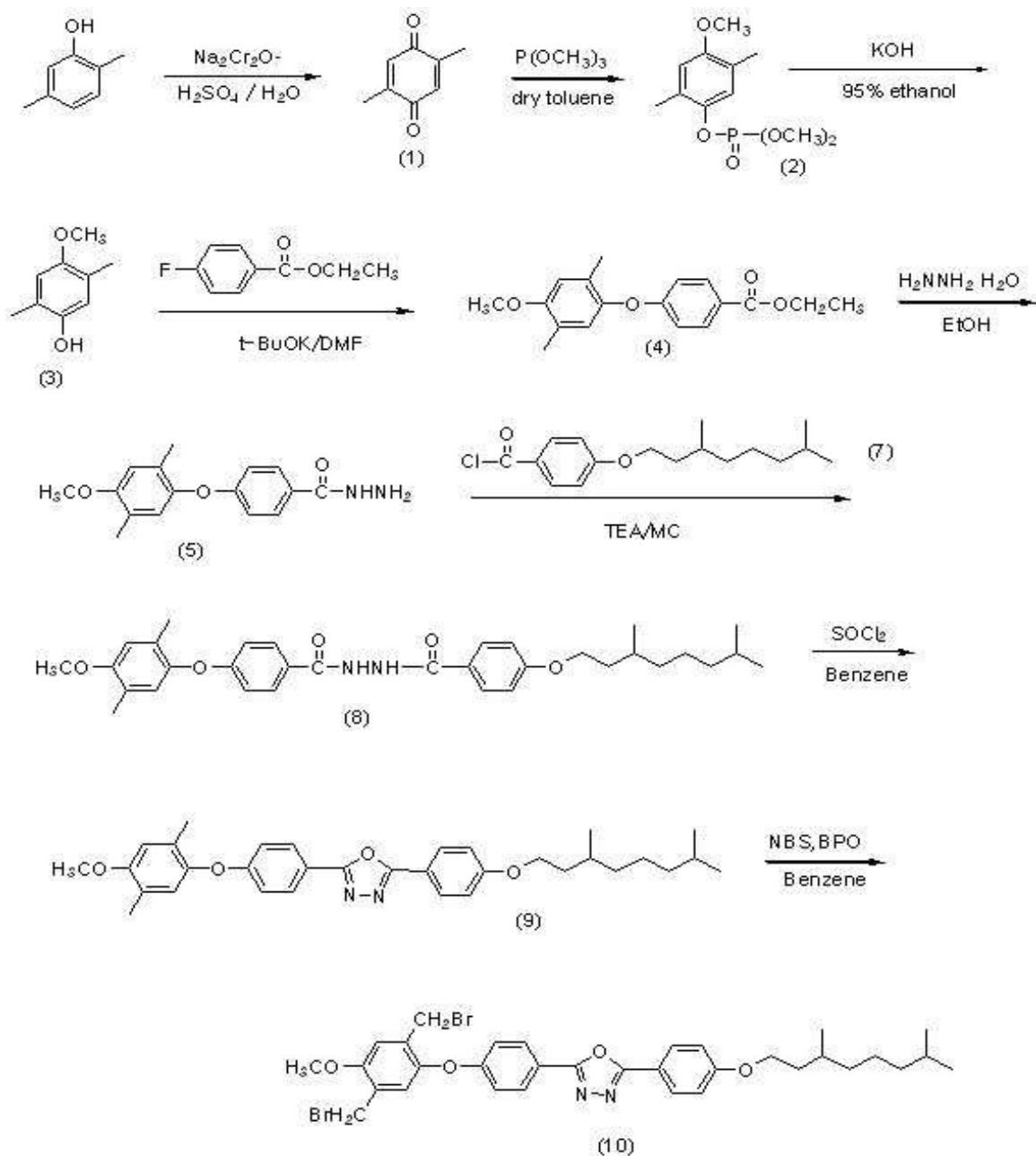
- <39> R₂는 탄소수 1-10의 지방족 선형 알킬기 또는 최소한 결가지가 도입된 지방족 측쇄형 알킬기이다.

- <40> 그리고, 수득된 폴리(파라-페닐렌비닐렌)유도체의 평균 분자량은 40,000-1,000,000이다.

- <41> 이러한 화학식 1의 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체를 합성하는 방법은 반응식 1 및 반응식 2를 결부하여 설명하기로 한다.

- <42> 아래 반응식 1은 본 발명에 따른 옥사디아졸기 치환기와 메톡시 치환기가 PPV 골격에 도입된 PPV 유도체의 단량체 제조과정을 나타내는 반응도이다. 이 때, 옥사디아졸기 치환기는 PPV 골격에 링키지(linkage)로서 산소를 통해 연결되고, 메톡시 치환기를 용해도를 향상시키기 위해 PPV골격에 도입된다.

<43>

반응식 1

<44>

<45>

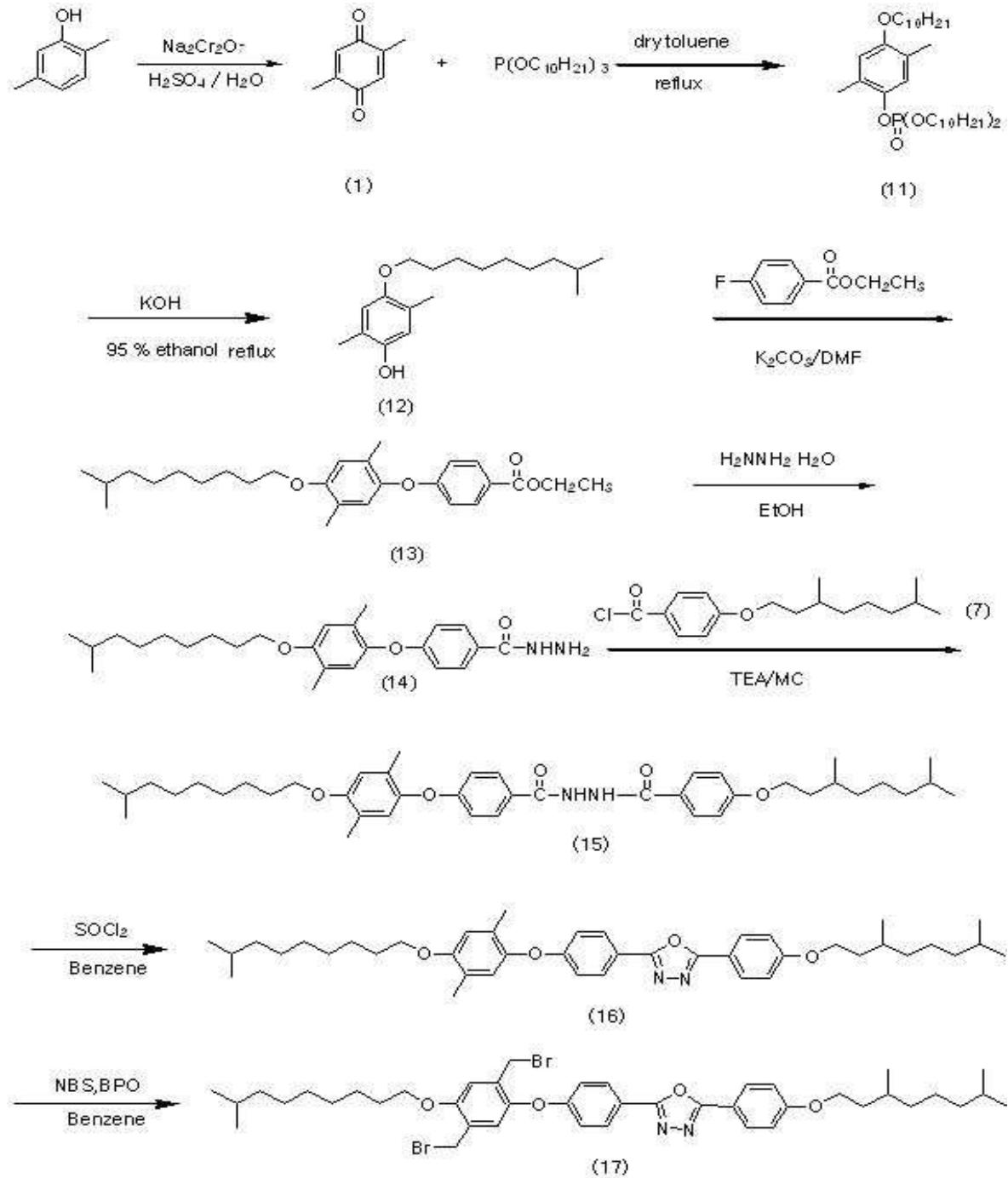
반응식 1에 도시된 바와 같이 2,5-디메틸페놀을 존스시약을 사용하여 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논(1)을 합성한 후 메톡시 치환기를 도입하기 위하여 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 와 반응하여 반응식 1의 (2)를 합성한다. 그리고, KOH와 가수분해 반응을 통하여 4-메톡시-2,5-디메틸페놀(3)을 합성하며 에틸 4-불소벤조산염과 반응시켜 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조 산 에틸 에스테르(4)를 합성한다. 그리고, 히드라진 모노하이드레이트와 반응시켜 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 히드라진(5)을 수득한다. 이어서 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 히드라진을 알킬록시 벤조일 클로라이드, 바람직하게는 탄소수 C_1-C_{20} 의 직쇄형 또는 겹사슬형의 알킬기로 치환되어 있고, 특히 바람직하게는 -메타 또는 -파라 위치에 알킬기가 치환되어 있는, 예를 들면 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 클로라이드(7)와 반응시켜 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 산 N'-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조일]하이드라지드(8)을 수득한다. 이 때, 생성된 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 산 N'-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조일]하이드라지드를 SOCl_2 와 반응시켜 1,3,4-옥사디아졸 고리가 도입된 중간체로서 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(9)을 합성한다. 그리고, N-브로모 succinamide : NBS 및 벤조일 폐온산(benzoyl peroxide : BPO)과 반응시켜 최종 단량체인 2-[4-(2,5-비스(브로모메틸)-4-메톡시페녹시)페닐]-5-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(10)을 합성한

다.

<46> 반응식 2는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 옥사디아졸기 치환기와 메틸노닐옥시치환기가 PPV 골격에 도입된 PPV 유도체의 단량체 제조과정을 나타내는 반응도이다. 이 때, 메틸노닐옥시치환기는 유기용매에 대한 용해도를 향상시키는 역할을 한다.

<47>

반응식 2



<48>

<49> 반응식 2와 같이 먼저, 2,5-디메틸페놀을 존스(Jones) 시약을 사용하여 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논(1)을 합성한다. 그리고 메틸노닐옥시 치환기를 도입하기 위하여 $P(OC_{10}H_{21})_3$ 와 반응하여 도 2의 4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페놀(12)를 합성한다. 그리고, 에틸 4-불소벤조산염과 반응하여 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조산염(13)을 합성한다. 이 후, 히드라지드 모노하이드레이트와 반응하여 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조히드라지드(14)를 수득한다. 이어서 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 히드라지드를 알킬옥시 벤зол 클로라이드, 바람직하게는 탄소수 C_1-C_{20} 의 직쇄형 또는 결사슬형의 알킬기로 치환되어 있고, 특히 바람직하게는 -메타(meta) 또는 -파라(para) 위치에 알킬기가 치환되어 있는, 예를 들면 4-(3,7-디메틸옥틸

옥시)벤졸 클로라이드(7)와 반응시켜, 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤졸-4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조히드라지드(15)를 수득한다. 이 후, SOCl_2 와 반응시켜 1,3,4-옥사디아졸 고리가 도입된 중간체로서 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일]-4-[4-(8-메틸노닐옥시)]-5-[4-(2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(16)을 합성하여 N-브로모숙신아미드(bromosuccinamide : NBS) 및 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide : BPO)와 반응시킨다. 이에 따라, 최종 단량체인 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-{4-[4-(8-메틸노닐옥시)-(2,5-비스(브로모메틸)페녹시]페닐}-1,3,4-옥사디아졸(17)을 합성한다.

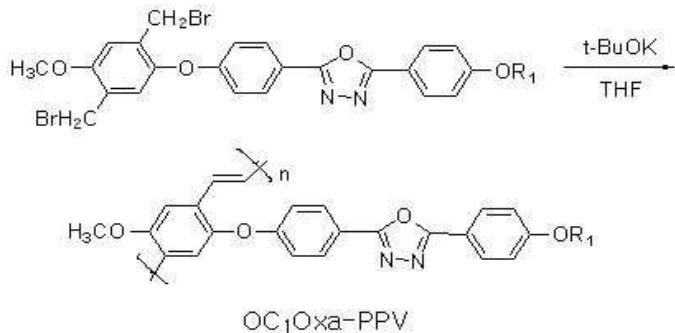
<50> 한편, 상기와 같은 방법에 의하여 제조된 단량체의 중합에 의하여 제조된 PPV 유도체는 그 측쇄에 전자친화도가 높은 옥사디아졸기를 포함하고 있으므로, 종래 PPV를 포함한 유기전기발광소자에 있어서 전자의 이동속도와 정공의 이동속도 차이에 기인하는 발광 효율의 문제를 해결할 수 있다.

<51> 또한, 본 발명의 다른 관점에서는 유기용매에 대한 용해도를 향상시키기 위해서 알킬옥시 치환기를 도입함으로 인하여 스픈코팅, 스크린 방식 또는 잉크젯 방식으로 대면적의 발광층을 형성할 수 있는 장점이 있다.

<52> 반응식 1 및 반응식 2에서 최종적으로 합성된 단량체는 그 자체로 중합반응 (예컨대 Gilch 반응)을 통하여 발광 고분자를 형성할 수 있다.

<53> 즉, 상기 반응식 1에서 최종적으로 합성된 단량체인 2-[4-(2,5-비스(브로모메틸)-4-메톡시페녹시)페닐]-5-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸은 테트라하이드로퓨란(THF) 용매의 존재하에서 THF에 용해되어 있는 칼륨 터트-부톡시드(t-BuOK)의 존재하에서 반응식 3에서와 같이 반응하여 발광고분자인 $\text{OC}_{10}\text{Oxa-PPV}$ 를 합성할 수 있다.

반응식 3

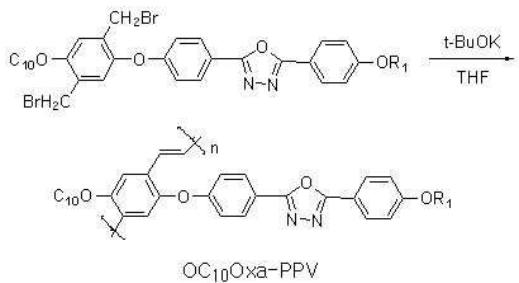


<55>

<56> (R_1 , R_2 및 n은 위에서 정의한 것과 같다.)

<57> 한편, 반응식 2에서 최종적으로 합성된 단량체인 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-{4-[4-(8-메틸노닐옥시)-(2,5-비스(브로모메틸)페녹시]페닐}-1,3,4-옥사디아졸은 THF 용매의 존재하에서 THF에 용해되어 있는 칼륨 터트-부톡시드(t-BuOK)와 반응한다. 이에 따라, 반응식 4와 같은 반복단위를 갖는 발광고분자인 $\text{OC}_{10}\text{Oxa-PPV}$ 를 합성한다.

반응식 4



<59>

<60> (R_1 , R_2 및 n은 위에서 정의한 것과 같다.)

<61> 이와 같이, 합성된 PPV계 발광고분자는 측쇄에 연결된 작용기로 인하여 전자수송능력이 향상될 뿐만 아니라, 유기용매에 대한 용해도가 향상된다. 이에 따라, 본 발명에 따른 PPV계 발광고분자는 유기전기발광소자의 전극들

사이에 코팅되는 대면적의 발광층으로 사용될 수 있다.

<62> 도 1a는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 유기전기발광소자(100)를 개략적으로 도시한 단면도이다.

<63> 도 1a에 도시된 유기전기발광소자는 기판(101), 제1 전극(102), 정공 수송층(103), 발광층(104), 전자 수송층(105) 및 제2 전극(106)으로 구성되는 다층 박막 형태로 이루어진다.

<64> 기판(101)은 유리 또는 플라스틱으로 형성될 수 있으며, 바람직하게는 유리로 형성된다.

<65> 제1 및 제2 전극(102, 106)은 각각 애노드와 캐소드로 기능하는 부분으로서, 제1 전극(102)은 제2 전극(106)에 비하여 일함수(work function)가 큰 물질로 형성된다.

<66> 제1 전극(102)으로는 인듐 틴 옥사이드(indium-tin oxide : ITO), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene) 등의 물질이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용한다.

<67> 제2 전극(106)으로는 금(Au), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 은(Ag) 또는 그들의 합금, 칼슘(Ca)/알루미늄(Al) 합금, 마그네슘(Mg)/은(Ag) 합금, 알루미늄(Al)/리튬(Li) 합금 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄(Al), 또는 알루미늄(Al)/칼슘(Ca) 합금이다.

<68> 발광층(104)으로는 본 발명에 따라 합성된 옥사디아졸기와 알킬옥시 치환기가 결사슬로 치환되어 있는 PPV계 발광고분자를 유기용매, 바람직하게는 클로로벤젠에 용해시켜 사용한다. 특히, 제1 전극(102)이 ITO로 형성될 경우 ITO 표면의 균일성과 ITO 및 발광층(104)에 주입된 발광고분자인 PPV 유도체 계면의 접착 능력에 따라 유기전기발광소자의 구동전압과 발광효율이 영향을 받을 수 있으므로, 바람직하게는 제1 전극(102)과 발광층(104) 사이에 유기물질로 코팅되는 정공수송층(103)을 포함할 수 있다. 정공수송층(103)으로는 폴리(3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(DEPOT:PSS)가 제1 전극(102) 상부에 코팅된 형태로 사용될 수 있다.

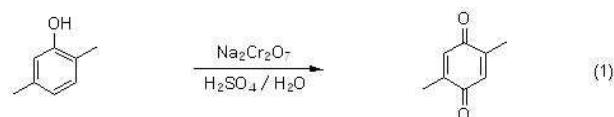
<69> 한편, 본 발명의 발광층(104)에 코팅될 수 있는 PPV계 발광고분자는 그 측쇄에 전자친화도가 우수한 옥사디아졸그룹으로 치환되어 있어 제2 전극(106)으로부터 방출된 전자가 신속하게 발광층(104)으로 이동 또는 주입될 수 있다. 이 때문에 도 1b에 도시된 바와 같이 정공수송층(103)과 대응될 수 있는 별도의 전자 수송층(105)이 제2 전극(106)과 발광층(104) 사이에 형성되지 않아도 된다.

<70> 이에 따라, 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자는 제1 전극(102)/발광층(104)/제2 전극(106)의 단층의 유기 전기 발광 소자로 형성될 수 있으며, 제1 및 제2 전극(102, 106) 사이에 베퍼층(도시하지 않음), 정공수송층(103) 및 전자수송층(105) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 캐리어 수송층을 포함하는 다층의 유기 전기 발광 소자로 형성될 수도 있다.

<71> 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자의 발광층(104)영역으로는 전자친화도(electron affinity)가 뛰어난 작용기가 측쇄에 치환되어 있는 PPV 유도체로 형성되므로 낮은 전압에서도 유기 전기 발광 소자(100)가 구동될 수 있다. 이는 최저 비점유 분자 궤도 함수(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)값이 큰 작용기로 치환된 발광 고분자를 사용함으로써 전자의 이동속도를 향상시킴과 동시에 낮은 전압에서도 구동시킬 수 있기 때문이다. 한편, 유기 전기 발광 소자에서 전하(charge)의 주입은 최저 비점유 분자 궤도 함수(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 뿐만 아니라 고분자의 최고 점유 분자 궤도 함수(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)와 전극의 일함수가 각각 만드는 에너지 벽에 의하여 좌우된다.

<72> 한편, 본 발명의 실시예들과 비교예를 예로 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그리고, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1. 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논 (1)의 제조

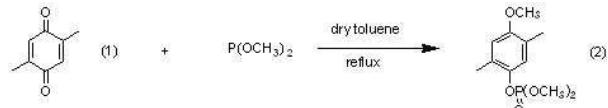


<73> 오버헤드 스터러(Overhead stirrer)가 장착된 2L 삼구 플라스크(flask) 속에 2,5-디메틸페놀(30.0 g, 245.6 mmol)을 넣은 후 에테르(350 mL)를 넣는다. 이 후 얼음물조(ice-water bath)에 담구어 0°C로 만든 후 존스(Jones)시약($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (165.0 g, 553.4 mmol), 96%의 H_2SO_4 (105mL), H_2O (235mL)를 적하 깔대기(dropping funnel)을 통해 2.5시간동안 적정한 후 48시간동안 상온에서 저어준다. 이후 에테르 250mL를 추출한 후 50°C에서 48 시간 동안 반응시킨다. 반응 종결 후 추출을 에테르(600mL)로 5~6번 한 후, NaHCO_3 (250mL)로 두 번 씻어

주고, H_2O (250mL)를 한 번 씻어준 후 유기용매에 녹아있는 생성물을 $MgSO_4$ 로 건조 후 감압 여과해 용매를 제거하여 생성물 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논(1) (7.22g, 수율 50.6%)을 합성하였다.

<76> 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) δ 2.03 (s, 6H, - CH_3), 6.60 (s, 2H, aromatic protons)

실시예 2. 인산 4-메톡시-2,5-디메틸페닐 에스테르 디메틸 에스테르(2)의 제조

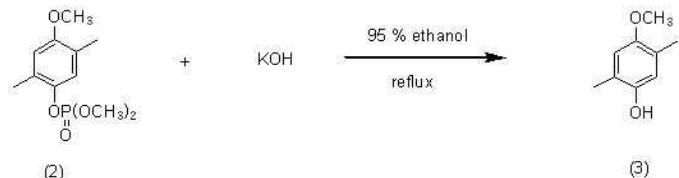


<78>

500 mL의 등근 플라스크 속에 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논(1) (28.55 g, 209.7 mmol) 과 $P(OCH_3)_2$ (34.69 g, 279.6 mmol)을 넣은 후 틀루엔(350 mL)을 넣어서 140°C에서 24 시간 동안 환류(reflux)하면서 반응한다. 반응 종결 후 분별증류를 하여 b.p가 낮은 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논과 $P(OCH_3)_2$ 를 제거하여 생성물 인산 4-메톡시-2,5-디메틸-페닐 에스테르 디메틸 에스테르(2) (47.39g, 수율 87%)를 합성하였다.

<80> 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) 2.15 (s, 3H, - CH_3), 2.28 (s, 3H, - CH_3), 3.77 (s, 3H, - OCH_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 6.61 (s, 1H, aromatic proton), 7.01 (s, 1H, aromatic proton)

실시예 3. 4-메톡시-2,5-디메틸페놀 (4)의 제조

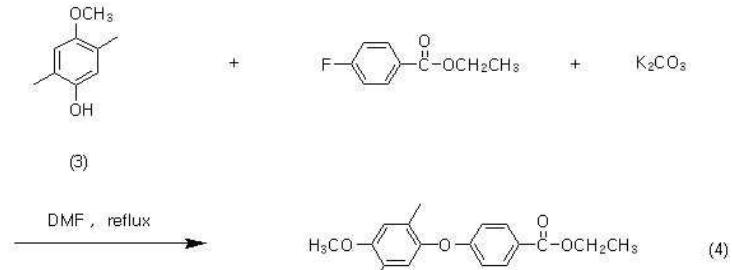


<82>

<83> 1L의 삼구 플라스크(flask) 속에 인산 4-메톡시-2,5-디메틸페닐 에스테르 디메틸 에스테르(2) (53.0 g, 203.7 mmol)와 수산화칼륨(26.5 g, 472.4 mmol)을 넣은 후 95 %의 에탄올(500 mL)을 넣고 24 시간 동안 환류(reflux)한다. 반응이 종결 후 HCl을 첨가하여 pH=5가 되게 한 후, 에탄올을 제거한 다음 에테르와 H_2O 로 추출을 하고, $MgSO_4$ 로 건조 후 감압 여과를 한 뒤 에테르를 제거하였다. TLC를 확인 후 칼럼크로마토그래피(클로로포름:초산 에틸=95:5)를 하여 생성물 4-메톡시-2,5-디메틸-페놀(3) (15.3 g, 수율 49 %)을 합성하였다.

<84> 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) 2.11 (s, 3H, - CH_3), 2.32 (s, 3H, - CH_3), 3.78 (s, 3H, - OCH_3), 6.61 (s, 2H, aromatic protons)

실시예 4. 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 에틸 에스테르(4)의 제조



<86>

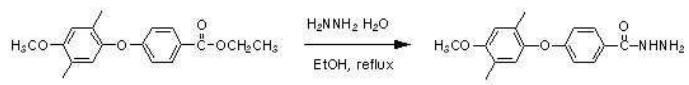
<87> 250mL의 삼구 플라스크(flask) 속에 4-메톡시-2,5-디메틸페놀(3) (15.1 g, 98.9 mmol)과 4-불소벤조산 에틸 에스테르(24.9 g, 148.3 mmol)와 K_2CO_3 (41.0 g, 296.6 mmol)를 넣은 후 디메틸포름아미드(DMF)(100 mL)를 넣고 150°C에서 24 시간 동안 환류(reflux)한다. 반응이 종결 후 용매인 DMF를 제거하고 H_2O (300 mL)를 첨가한 후 에테르(500mL)로 3번 추출을 한다. 이후 H_2O (200 mL)로 씻어준 후 유기 층에 녹아있는 생성물을 $MgSO_4$ 로 건조 후 감압 여과를 한다. 이 후 칼럼크로마토그래피(클로로포름:헥산=1:1)를 하여 생성물 4-(4-메톡시-2,5-디메틸

페녹시)벤조산 에틸 에스테르(4) (24.4 g, 수율 75 %)를 합성하였다.

<88> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 1.35–1.40 (t, 3H, $J=14.28$ Hz $-\text{CH}_3$), 2.13 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.18 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.85 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4.31–4.39 (q, 2H, $J=21.42$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 6.70, 6.80, 6.82–6.85, 7.95–7.98 (m, 6H, aromatic protons)

<89> $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 14.62, 16.10, 16.33, 55.87, 60.92, 112.86, 115.50, 123.76, 123.90, 125.90, 128.48, 131.83, 145.77, 155.14, 163.00, 166.50

실시예 5. 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 하이드라지드(5)의 제조



<91>

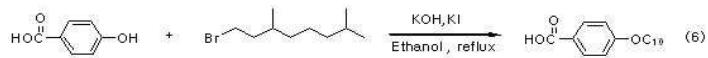
<92> 500mL 삼구 플라스크(flask) 속에 히드라진 모노하이드레이트(8.2 g, 163.1 mmol)을 넣은 후 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조 산 에틸 에스테르(4) (7.0 g, 23.3 mmol)를 에탄올(30 mL)에 녹여서 10분간 천천히 적하(dropping)한다. 이후 90°C에서 48시간 동안 환류(reflux)한다. 반응이 종결된 후 감압 하에서 솔벤트(solvent)를 제거한 후 메탄올에서 재결정하고 건조시켜 생성물 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조산 하이드라지드(5) (5.8 g, 수율 87 %)를 합성하였다.

<93> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 2.06 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.13 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.81 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6.66–6.75, 7.66–7.69 (m, 6H, aromatic protons)

<94> $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 16.09, 16.33, 51.06, 55.90, 112.92, 115.93, 123.71, 125.87, 125.95, 128.46, 128.96, 145.78, 155.15, 162.23, 168.53

<95>

실시예 6. 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조산(6)의 제조



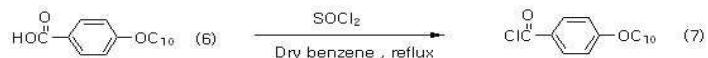
<96>

<97> 500mL 삼구 플라스크(flask) 속에 4-하이드록시 벤조산(10.0 g, 72.4 mmol), 에탄올(200 mL), KOH (12.2 g, 217.0 mmol)와 촉매량의 KI를 넣고 2시간 동안 상온에서 휙젓는다(stirring). 이후 상온에서 1-브로모-3,7-디메틸옥탄(19.3 g, 86.8 mmol)을 반응이 격렬하지 않게 10분간 천천히 적하(dropping)한 후 80°C에서 24시간 동안 반응시킨다. 반응 종결 후 솔벤트(solvent)를 감압 하에서 제거하고 H_2O 를 넣어 생성물을 녹인 다음 HCl (6.0 N)으로 pH=5가 되게 하여 생성물을 침전시킨다. 이후 감압 여과를 하고 메탄올(methanol)에서 재결정하고 건조시켜 생성물 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조산(6) (9.3 g, 수율 46 %)을 합성하였다.

<98> $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm) δ 0.79–0.90(d, 6H, $J = 6.6$ Hz, 2CH_3), 0.94–0.98(d, 3H, $J = 6.6$ Hz, CH_3), 1.18–1.89(m, 10H, 4CH_2- , $2\text{CH}-$), 4.04–4.11 (t, 2H, $J = 7.7$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 6.92–6.97 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, aromatic protons), 8.04–8.08 (d, 2H, $J = 9.15$ Hz, aromatic protons)

<99>

실시예 7. 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 클로라이드(7)의 제조



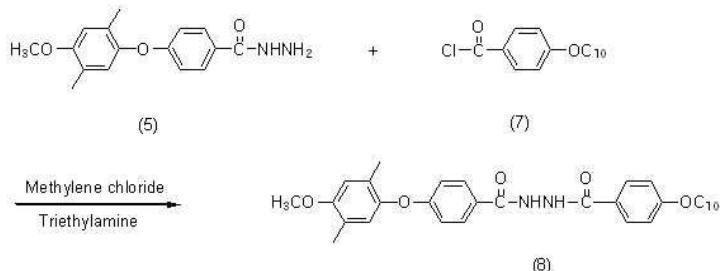
<100>

<101> 250mL 삼구 플라스크(flask) 내부에 N_2 로 채워준 후 (3번 반복) 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조 산(6) (7.0 g, 24.1 mmol)을 드라이 벤젠(60 mL)에 녹여서 플라스크(flask)에 넣는다. 이후 티오닐 클로라이드(36.7 mL, 503 mmol)를 드라이 벤젠(dry benzene)에 녹여서 반응이 격렬하지 않게 상온에서 15분간 천천히 적하(dropping)한 후 80°C에서 24시간 반응한다. 반응이 종결되면 솔벤트(solvent)와 미 반응의 SOCl_2 를 감압 하에서 제거하면 생성물 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 클로라이드(7) (7.1 g, 수율 97.0 %)를 합성하였다. 적외선 스펙트럼(IR

spectrum) 측정으로 ‘-OH’ 피크치(peak)가 사라짐을 확인하였다.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ ppm) 0.92–0.95(d, 6H, J = 6.6 Hz, 2CH₃), 0.97–0.99(d, 3H, J = 6.6 Hz, CH₃), 1.18–1.89(m, 10H, 4CH₂–, 2CH–), 4.04–4.09 (t, 2H, J = 7.7 Hz, –OCH₂–), 6.92–6.97 (d, 2H, J = 8.8 Hz, aromatic protons), 8.04–8.08 (d, 2H, J = 9.1 Hz, aromatic protons)

실시 예 8. 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조산 N'-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조일] 하이드라지드(8)의 제조

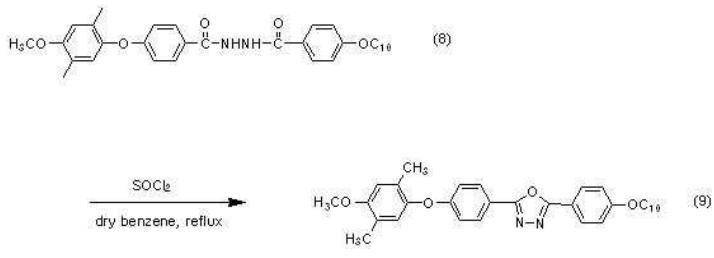


500mL 삼구 플라스크(flask) 속에 4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조 산 하이드라지드(5) (5.5 g, 19.2 mmol)과 트라이에틸아민(2.7 mL, 19.2 mmol)을 메틸렌 클로라이드(200mL)에 녹인다. 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 클로라이드(7) (5.70 g, 19.2 mmol)을 소량의 메틸렌 클로라이드로 녹여서 상온에서 천천히 10 분간 적하(dropping)한 후 40°C에서 4 시간 동안 반응한다. 반응 종결 후 추출을 MC와 중류수로 하고 유기용매에 녹아있는 생성물을 MgSO₄로 건조한다. 이 후 감압 여과를 한 후 용매를 제거하고 메탄올에 녹인 후 중류수에서 재결정하여 건조하면 생성물 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조 산 N'-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)벤조일]하이드라지드(8) (1.9 g, 수율 53 %)를 합성하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) 0.85–0.88 (d, 6H, J=6.32Hz, 2CH₃), 0.93–0.95 (d, 3H, J=6.32Hz, CH₃), 1.15–1.85 (m, 10H, 4CH₂, 2CH), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.17 (s, 3H, CH₃), 3.84 (s, 3H, -OCH₃), 4.00–4.03 (t, 2H, J=6.87Hz, -OCH₂-), 6.70, 6.80, 6.84–6.84, 6.92–6.95, 7.77–7.83(m, 10H, aromatic protons) 9.20–9.23 (dd, 2H, J=9.89Hz, NH)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) 16.17, 16.32, 20.07, 22.81, 22.93, 25.01, 28.22, 30.07, 36.22, 37.72, 39.51, 55.95, 66.41, 112.94, 114.63, 115.91, 123.58, 123.79, 124.63, 126.01, 128.51, 129.47, 129.58, 145.89, 155.19, 162.51, 162.73, 164.42, 164.62

실시예 9. 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(9)의 제조



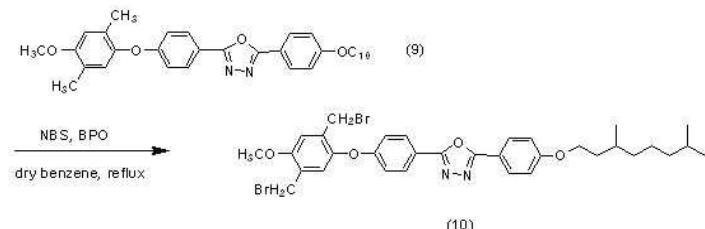
250mL 플라스크(flask)를 N₂로 채워준 후 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조 산 N'-[4-(4-메톡시)-2,5-디메틸페녹시)벤조일]하이드라지드(8) (8.0 g, 14.6 mmol)를 드라이 벤젠(dry benzene)(50 mL)에 녹여서 플라스크 속에 넣는다. 이 후 SOCl₂ (4.27 mL, 58.5 mmol)를 소량의 드라이 벤젠에 녹여서 상온에서 10 분간 천천히 적하(dropping)하고 85°C에서 4 시간 동안 반응시킨다. 반응이 종결되면 솔벤트와 미 반응의 SOCl₂를 제거하고 추출을 중류수와 클로로포름으로 한다 (생성물은 유기 층에 녹아 있음). 이후 추출한 유기용액을 MgSO₄로 건조(drying)시킨 후 감압 여과를 하고 용매를 제거한다. 그런 다음 칼럼 크로마토그래피(초산에틸:헥산=1:4)를 하

여 메탄올에서 채결정하고 건조시켜 생성물 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(9) (6.3 g, 수율 81 %)을 합성하였다.

<111> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 0.86–0.88 (d, 6H, $J=6.59\text{Hz}$, 2CH_3), 0.95–0.97 (d, 3H, $J = 6.32 \text{ Hz}$, CH_3), 1.17–1.72 (m, 10H, 4CH_2 , 2CH), 2.15 (s, 3H, CH_3), 2.19 (s, 3H, CH_3), 3.85 (s, 3H, -0CH_3), 4.06–4.10 (t, 2H, $J = 6.67 \text{ Hz}$, -0CH_2-), 6.72, 6.83, 6.93–6.96, 7.00–7.03, 8.01–8.06(m, 10H, aromatic protons)

<112> $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 16.12, 16.37, 19.88, 22.85, 22.95, 24.89, 28.21, 30.04, 36.26, 37.49, 39.45, 55.90, 66.82, 112.92, 115.18, 116.44, 117.60, 123.73, 125.97, 128.48, 128.80, 128.88, 145.77, 155.18, 161.93, 162.06, 164.17, 164.46

<113> 실시예 10. 2-[4-(2,5-비스(브로모메틸)-4-메톡시페녹시)페닐]-5-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(10)의 제조



<114>

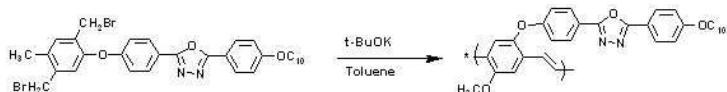
250mL 플라스크(flask)를 N_2 로 채워준 후 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-(4-메톡시-2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(9)(2.0g, 3.78mmol)를 드라이 벤젠(50mL)에 녹여서 플라스크 속에 넣는다. 그런 다음 NBS(1.5g, 8.32mmol)과 BPO(0.028g, 0.113mmol)을 드라이 벤젠에 녹여서 넣는다. 이 후 85°C에서 24시간 동안 반응하면서 TLC를 확인한다. 반응이 종결되면 솔벤트를 제거하고 추출을 중류수와 디클로로메탄으로 한다 (생성물은 유기 층에 녹아있음). 이 후 추출한 유기용액을 MgSO_4 로 건조시킨 후 감압 여과를 하고 용매를 제거한다. 이 후 칼럼 크로마토그래피(초산에틸:헥산=1:6)를 하여 헥산에서 채결정하고 건조시켜 생성물 2-[4-(2,5-비스(브로모메틸))1-4-메톡시페녹시)페닐]-5-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(10) (0.9g, 수율 35%)을 합성하였다.

<115> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 0.87–0.89 (d, 6H, $J=6.59\text{Hz}$, 2CH_3), 0.96–0.98 (d, 3H, $J=6.3\text{Hz}$, CH_3), 1.16–1.89 (m, 10H, 4CH_2 , 2CH), 3.96 (s, 3H, -0CH_3), 4.06–4.10 (t, 2H, $J = 9.1 \text{ Hz}$, -0CH_2-), 4.49 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.51 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.99, 7.02, 7.04–7.05, 7.07–7.10, 8.05–8.11(m, 10H, aromatic protons)

<116> $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 19.89, 22.86, 22.97, 24.91, 27.48, 27.73, 28.23, 30.04, 36.26, 37.49, 39.45, 56.37, 66.83, 113.52, 115.20, 116.37, 117.75, 118.91, 123.49, 128.68, 128.86, 129.01, 131.57, 146.54, 154.61, 160.93, 162.13, 163.91, 164.64

<117>

실시예 11. 실시예 10의 중합 조건



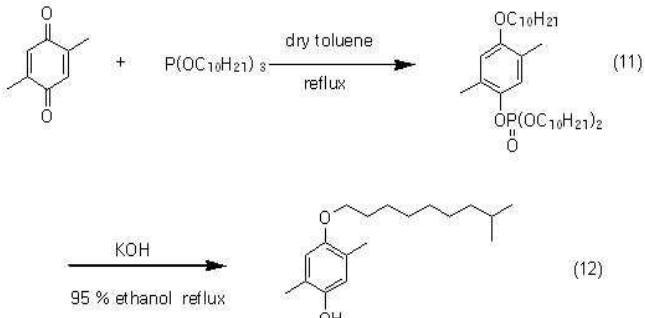
<118>

【표 1】

OC₁Oxa-PPV의 반응조건

	모노머	터트-부톡시드	톨루엔
eq	1	6	
fw	686.47	112.22	
g(ml)	0.3g	2.62ml	30ml

mol	4.37×10^{-4}	2.6237×10^{-3}	
Method	1. 30분 동안 THF(1M) 내에 tert-butoxide를 넣는다. 2. 이 후 13°C에서 3시간동안 반응시킨다.		

<121> 실시예 12. 4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페놀(12)의 제조

<122>

<123>

500mL의 등근 플라스크 속에 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논 (16.0 g, 117.5 mmol)과 $\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_3$ (78.8 g, 152.7 mmol)을 넣고 툴루엔(100 mL)를 넣어 녹인 후 140°C에서 24시간 동안 환류(reflux)한다. 반응 종결 후 솔벤트를 제거한 후 추출을 메틸렌 클로라이드와 중류수로 한 후 유기층을 제거한 후에 삼구 플라스크(flask)로 옮긴다. 이 후 KOH (15.3 g, 272.6 mmol)을 첨가한 후에 95%의 에탄올(150mL)을 넣고 24시간 동안 환류(reflux)한다. 반응이 종결된 후 HCl을 첨가하여 pH=5가 되게 한 후 에탄올을 제거한다. H_2O 를 첨가한 후 에테르로 추출을 하고, 유기층을 MgSO_4 로 건조 후 감압 여과를 하여 용매를 제거하였다. 이 후 칼럼 크로마토그래피(헥산:초산에틸=1:15)를 통하여 생성물 4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페놀(12) (9.2 g, 수율 30 %)을 분리하였다.

<124>

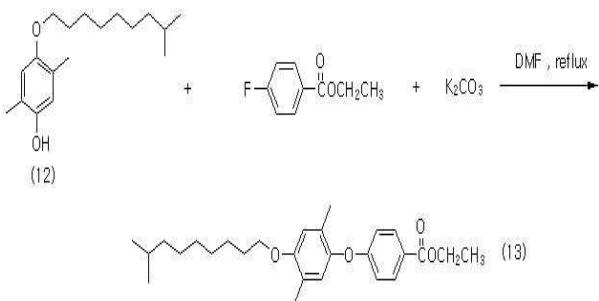
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 0.85–0.87 (d, d, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.26–1.81(m, 13H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$). 2.15(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.20(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.87 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.32(br, 1H, $-\text{OH}$), 6.59 (d, 2H, aromatic protons)

<125>

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 12.43, 14.78, 18.02, 20.02, 22.51, 26.74, 31.04, 34.27, 36.88, 39.32, 49.88, 69.21, 116.02, 118.54, 122.42, 126.73, 147.91, 152.10

<126>

실시예 13. 에틸 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조산염(13)의 제조



<127>

<128>

250 mL의 삼구 플라스크(flask)에 4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페놀(12) (9.0 g 28.7 mmol)과 4-불소벤조산 에틸 에스테르(7.2g, 148.3 mmol)과 K_2CO_3 (11.9 g, 86.1 mmol)를 DMF (100 mL)에 녹인 후 150°C에서 24 시간 동안 환류(reflux)한다. 반응이 종결 후 용매인 DMF를 제거하고 H_2O (300 mL)를 첨가한 후 에테르(500 mL)로 3번 추출을 한다. 얻어진 유기층을 H_2O (200 mL)로 씻어준 후 MgSO_4 로 건조 한 뒤 감압 여과를 한 후 칼럼 크로마토그래피(초산에틸:헥산=1:7)를 하여 생성물 4-(8-메틸노닐옥시-2,5-디메틸페녹시)벤조 산 에틸 에스테르(13) (10.6 g, 수율 77 %)을 분리하였다.

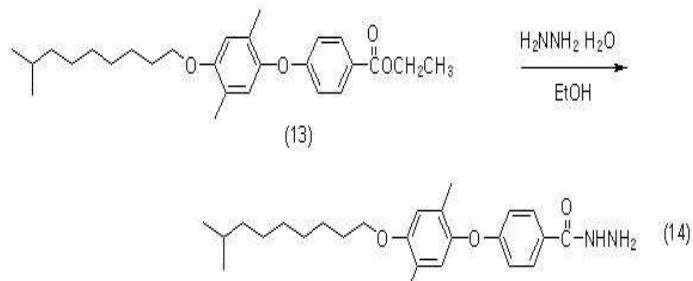
<129>

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 0.88 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.90 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.33–1.42 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 1.38 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.79–1.83(m, 3H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$) 2.11(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.19(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.95–3.98 (t, 2H,

J=16.71 Hz, -OCH₂-) 4.32-4.39 (q, 2H, J=21.42 Hz, -OCH₂-), 6.69, 6.79, 6.81-6.85, 7.94-7.98 (m, 6H, aromatic protons)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) 14.60, 16.05, 16.28, 19.96, 22.83, 27.21, 29.66, 30.21, 30.51, 30.57, 36.56, 60.88, 69.01, 114.02, 115.80, 123.63, 124.65, 126.20, 128.28, 131.92, 148.01, 154.30, 162.13, 166.01

실시예 14. 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드(14)의 제조

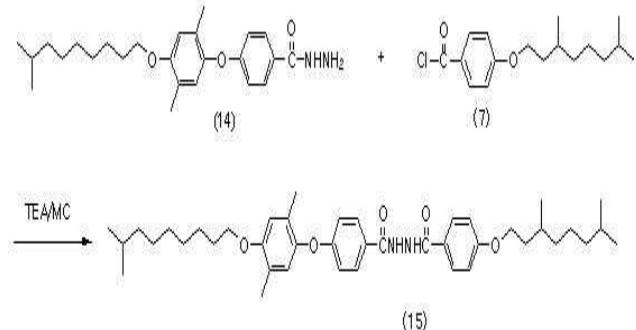


250 mL 삼구 플라스크(flask)속에 히드라진 모노하이드레이트(6.6 g, 131.3 mmol)을 넣은 ethyl 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조산염(13)(8.0 g, 18.8 mmol)을 에탄올 30 mL에 둑혀서 10 분간 천천히 적하(dropping)한다. 이후 90°C에서 24시간 동안 환류(reflux)한다. 반응이 종결된 후 감압 하에서 솔벤트를 제거한 후 메탄올에 재결정하여 생성물 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드(14)(6.5 g, 수율 84 %)를 합성하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) 0.88, 0.90, 1.20–1.48, 1.68–1.82 (m, 17H, -CH₂-), 2.12(s, 3H, -CH₃), 2.19(s, 3H, -CH₃), 3.95–4.01 (t, 2H, J=18.21 Hz, -OCH₂-), 6.65, 6.79, 6.82–6.85, 7.64–7.78 (m, 6H, aromatic protons)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) 16.03, 16.27, 19.93, 22.81, 22.91, 28.54, 29.63, 29.98, 30.55, 33.04, 36.53, 69.04, 114.01, 115.89, 123.60, 125.32, 126.20, 128.32, 129.17, 145.65, 154.74, 162.39, 168.22

실시예 15. 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일-4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드(15) 제조

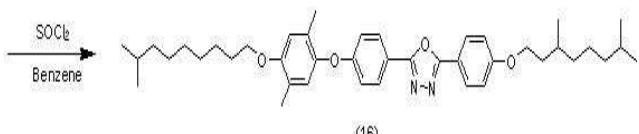
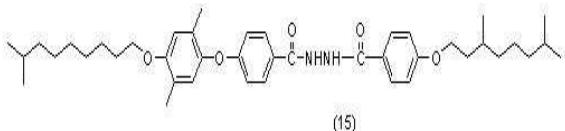


500 mL 삼구 플라스크(flask)에 4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드(14) (6.0 g, 14.5 mmol)와 트라이에틸아민(2.03 mL, 14.5 mmol)을 메틸렌 클로라이드(100 mL)에 녹인다. 이후 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일 클로라이드(7) (4.3 g, 14.5 mmol)을 소량의 메틸렌 클로라이드로 둑혀서 상온에서 천천히 10분간 적하(dropping)한 후 40°C에서 5 시간 동안 반응한다. 반응 종결 후 추출을 메틸렌 클로라이드와 중류수로 하고 유기 용매를 $MgSO_4$ 로 건조 후 감압 여과를 후에 용매를 제거한다. 이 후 칼럼 크로마토그래피(초산 에틸:헥산=1:12)를 하여 생성물 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일-4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드(15) (3.4 g, 수율 35 %)를 분리하였다.

<139> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 0.86, 0.87, 0.88, 0.93, 0.94, 1.15–1.33, 1.46–1.64, 1.78–1.86, (m, 39H, –CH–, –CH₂–, –CH₃), 2.10(s, 3H, –CH₃), 2.18(s, 3H, –CH₃), 3.92–4.05 (m, 4H, –OCH₂–), 6.68, 6.78, 6.82–6.85, 6.89–6.93, 7.79–7.84, 8.01–8.04(m, 10H, aromatic protons), 9.48–9.52 (dd, 2H, J=9.74, NH)

<140> $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 16.04, 16.23, 19.86, 22.81, 22.90, 24.87, 28.19, 29.92, 30.09, 36.27, 37.45, 39.46, 66.87, 69.92, 123.56, 123.61, 124.64, 126.27, 128.34, 128.81, 129.40, 129.48, 132.47, 145.67, 154.80, 162.69, 162.78, 163.76

<141> 실시예 16. 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일]-4-[4-(8-메틸노닐옥시)]-5-[4-(2,5-디메틸페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(16)의 제조



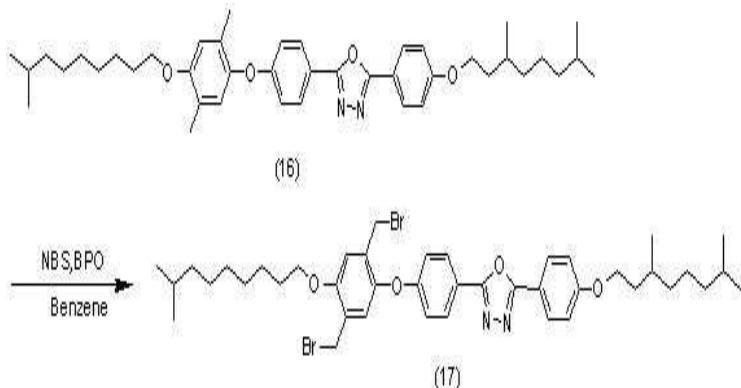
<142>

<143> 250 mL 플라스크(flask)를 N_2 로 채워준 후 4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일-4-[4-(8-메틸노닐옥시)-2,5-디메틸페녹시]벤조하이드라지드(15) (3.3 g, 4.9 mmol)를 드라이 벤젠(50 mL)에 녹여서 플라스크에 넣는다. 이 후 SOCl_2 (1.43 mL, 19.6 mmol)를 소량의 드라이 벤젠에 녹여서 상온에서 10 분간 천천히 적하(dropping)하고 85°C에서 5 시간 동안 반응시킨다. 반응이 종결되면 솔벤트(solvent)와 미반응의 SOCl_2 를 제거하고 추출을 중류수와 클로로포름으로 한다(생성물은 유기층에 녹아있음). 이 후 추출한 유기 용액을 MgSO_4 로 건조시킨 후 감압 여과를 하고 용매를 제거한다. 그런 다음 칼럼 크로마토그래피(초산에틸:헥산=1:8)를 하여 생성물 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일]-4-[4-(8-메틸노닐옥시)]-5-[4-(2,5-디메틸-페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(16)(3.1 g, 수율 95 %)을 분리하였다.

<144> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 0.86, 0.88, 0.93, 0.95, 0.97, 0.94, 1.13–1.36, 1.47–1.70, 1.81–1.90 (m, 39H, –CH–, –CH₂–, –CH₃), 2.14(s, 3H, –CH₃), 2.19(s, 3H, –CH₃), 3.92–4.09 (m, 4H, –OCH₂–), 6.70, 6.82, 6.93–6.96, 7.00–7.02, 8.00–8.06 (m, 10H, aromatic protons)

<145> $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 7.09, 8.84, 9.09, 12.67, 15.60, 15.65, 15.69, 17.66, 20.98, 22.89, 29.08, 30.29, 32.25, 59.67, 61.87, 106.90, 108.02, 109.28, 109.35, 110.39, 116.40, 121.60, 121.67, 138.52, 147.58, 154.80, 154.89, 156.99, 157.25

<146> 실시예 17. 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-[4-(8-메틸노닐옥시)-(2,5-비스(브로모메틸)페녹시]페닐]-1,3,4-옥사디아졸 (17)의 제조



<147>

<148>

250 mL 플라스크를 N_2 로 채워준 후 (3번 반복) 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)벤조일]-4-[4-(8-메틸노닐옥시)]-5-[4-(2,5-디메틸-페녹시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸(16) (3.0 g, 4.58 mmol)를 드라이 벤젠(50 mL)에 녹여서 플라스크에 넣은 후 NBS (1.8 g, 10.0 mmol)과 BPO (0.03 g, 0.137 mmol)을 드라이 벤젠에 끓여서 넣는다. 이 후 85°C에서 24시간 동안 반응하면서 TLC를 확인한다. 반응이 종결되면 솔벤트를 제거하고 추출을 증류수와 디클로로메탄으로 한다(생성물은 유기층에 녹아있음). 이 후 추출한 유기용액을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 감압 여과를 하고 용매를 제거한다. 이 후 칼럼 크로마토그래피(초산에틸:헥산 = 1:15)를 하여 생성물 2-[4-(3,7-디메틸옥틸옥시)페닐]-5-[4-[4-(8-메틸노닐옥시)-(2,5-비스(브로모메틸)페녹시]페닐]-1,3,4-옥사디아졸(17)(0.9 g, 수율 35 %)을 합성하였다.

<149>

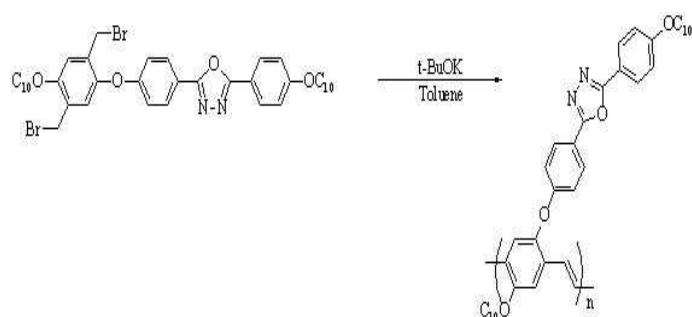
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) 0.87, 0.90, 0.96, 0.99, 1.17-1.38, 1.48-1.68, 1.85-1.89 (m, 39H, -CH-, -CH₂-, -CH₃), 4.08-4.14 (m, 4H, -OCH₂-), 4.48 (s, 2H, -CH₂-) 4.73 (s, 2H, -CH₂-) 6.97-7.10, 8.04-8.12 (m, 10H, aromatic protons)

<150>

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) 11.63, 14.29, 19.87, 22.80, 22.85, 22.89, 24.86, 27.40, 28.18, 29.55, 29.90, 30.09, 31.78, 36.28, 37.49, 39.46, 66.89, 69.06, 115.26, 116.46, 117.27, 118.84, 123.36, 128.84, 128.99, 131.46, 146.35, 154.21, 160.98, 162.06, 162.16, 164.62

<151>

실시예 18. 실시예 18의 중합조건



<152>

【표 2】

<153>

OC₁₀Oxa-PPV의 반응조건

	모노머	터트-부톡시드	톨루엔
eq	1	6	
fw	810.26	112.22	
g(mℓ)	0.3g	2.22mℓ	30mℓ
mol	3.7×10^{-4}	2.22×10^{-3}	
Method	1. 30분 동안 THF(1M) 내에 tert-butoxide를 넣는다. 2. 이 후 13°C에서 4시간동안 반응시킨다.		

<154> 실시예 19. OC₁Oxa-PPV 발광고분자 필름의 UV-Visible, Photoluminescence (PL) 스펙트럼 특성

상기 실시예 11에서 합성된 OC₁Oxa-PPV 발광고분자 용액들을 유리기판 위에 스핀 코팅하여 고분자 박막을 형성한 후, 자외선-가시광선(UV-visible) 흡수스펙트럼을 측정하였다. 각각의 합성된 고분자는 0.5 중량%의 농도로 THF 용매에 녹였으며 전 세정된 용융석영(pre-cleaned fused silica) 위에서 약 80 nm의 두께로 스핀 코팅(spin coating)된 뒤, 시마즈(Shimadzu) UV-3100 스펙트로미터(spectrometer)를 사용하여 UV-visible 흡수스펙트럼이 측정되었다. 용액 상태의 OC₁Oxa-PPV의 최대 흡수 피크는 304 nm와 447 nm이고 필름 상태의 최대 흡수 피크는 304 nm 와 457 nm로 peak의 위치 변화가 거의 없었다. 포토루미네센스(Photoluminescence : PL)의 경우 최대 피크치(maximum peak)는 용액 상태와 필름 상태가 각각 511 nm와 569 nm로 용액 상태에서 필름 상태로 58 nm 정도 red-shift 한 것을 알 수가 있다. OC₁Oxa-PPV의 UV 흡수 피크는 도 2에 도시하였으며 비교를 위하여 각각의 결과는 정규화(normalize)되었다.

<156> 실시예 20. OC₁₀Oxa-PPV 발광고분자 필름의 자외선-가시광선(UV-Visible), 포토루미네센스(Photoluminescence :PL) 스펙트럼 특성

상기 실시예 18에서 합성된 OC₁₀Oxa-PPV 발광고분자를 THF 용매에 녹인 용액 상태와 필름 상태의 자외선-가시광선(UV-visible) 흡수스펙트럼과 포토루미네센스(photoluminescence : PL) 스펙트럼을 도 5에 나타내었다. OC₁₀Oxa-PPV의 자외선-가시광선(UV-visible) 스펙트럼에서 용액 상태의 최대 흡수 피크는 302 nm와 457 nm이고 필름 상태의 최대 흡수 피크는 307 nm와 462 nm로 흡수도의 차이가 크게 없었다. 그리고, 포토루미네센스(photoluminescence : PL)의 경우는 용액 상태와 필름 상태의 최대 발광 피크는 각각 518 nm와 549 nm로 31 nm red-shift 한 것을 볼 수가 있다.

<158> 실시예 21. ITO/PEDOT/OC₁Oxa-PPV/LiF/AI 구조의 유기전기발광소자의 제작

실시예 11에서 제조된 발광고분자인 OC₁Oxa-PPV를 이용하여 도 1에 도시된 전기발광 소자를 제작하였다. 도 1에 도시된 유기 전기 발광 소자의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 유리 기판(101) 상에 ITO(indium-tin oxide)를 코팅한 후 세정한다. 그런 다음, ITO가 포토리소그래피 공정과 식각공정으로 패터닝됨으로써 애노드인 제1 전극(102)이 형성된다. 이 제1 전극(102) 상에 전도성 고분자인 폴리티오펜유도체인 3,4-폴리에틸렌옥시티오펜-폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS)가 제1 전극(102)을 30 nm의 두께로 코팅한 후 110℃에서 약 10분 동안 베이킹(baking)함으로써 정공 주입층(103)이 형성된다. 이 정공 주입층(103) 상에 클로로포름에 2 wt%로 용해시켜 제조된 각각의 발광고분자 용액을 스핀코팅하고 베이킹(baking) 처리 후에 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거함으로써 고분자 박막의 발광층(104)이 형성된다. 이 때, 고분자 용액은 0.2 ml 필터로 필터링하여 스핀코팅되며, 실험시 발광고분자 두께는 약 80 nm와 100 nm로 구분하였다. 이러한 발광층(104) 상에 LiF (1 nm)와 Al (200 nm)을 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 증착함으로써 전자를 주입할 수 있는 캐소드(106)가 형성된다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하고 발광면적은 4 mm²이고 구동전압은 직류 전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)이 사용된다.

<161> 실시예 22. OC₁Oxa-PPV 발광고분자가 코팅된 유기전기발광소자의 전기광학 특성 측정

상기 실시예 21을 통하여 OC₁Oxa-PPV 발광고분자가 코팅되어 있는 유기전기발광소자로부터 전기 광학적 특성을 측정하였다.

위 실시예 21에 따라 제작된 유기전기발광소자의 전압의 증가에 따른 전류 밀도 및 휘도는 교정된(calibrated) 광전증배관(photomultiplier tube : PMT)가 장착된 키슬리(Keithley) 236 Source Measure를 사용하여 측정되었으며, 각각의 고분자가 발광층에 코팅되어 있는 유기전기발광소자의 시작 구동 전압, 최대 발광, 최대 발광 효율 및 CIE는 표 3에 표시하였다.

[표 3]<164> OC₁Oxa-PPV의 유기전기발광소자

코팅된 고분자	발광층 두께 (nm)	구동전압 (V)	최대발광효율 (cd/A)	최대발광휘도 (cd/m ²)	최대발광피크 (nm)
OC ₁ Oxa-PPV	100	7	0.13(15V)	221(26V)	607
	80	6	0.16(14V)	503(22V)	

<165> 도 4a는 발광고분자인 OC₁Oxa-PPV의 두께에 따른 전압-전류밀도를 도시한 그래프이고, 도 4b는 OC₁Oxa-PPV가 코팅된 유기전기발광소자의 전압에 따른 발광휘도를 도시한 그래프이다. 또한, 도 5a는 OC₁Oxa-PPV가 코팅된 유기전기발광소자의 인가된 전압에 따른 발광스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 5b는 OC₁Oxa-PPV가 코팅된 유기전기발광소자로부터 측정된 전류밀도와 발광도를 비교하여 발광 효율을 도시한 그래프이다.

<166> 도 4a 및 도 4b에 도시된 바와 같이 본 발명에 따라 합성된 OC₁Oxa-PPV 발광고분자의 전기 발광소자는 대략 6-7V의 전압에서 구동이 시작된다. 그리고, 전압이 증가함에 따라 주입되는 캐리어 양이 증가하고, 그 결과 전류밀도(current density)가 기하급수적으로 증가함을 알 수 있었다.

<167> 실시예 23. ITO/PEDOT/OC₁Oxa-PPV/(Alq₃)/Cathode 구조의 유기전기발광소자의 제작

<168> 실시예 18에서 제조된 발광고분자인 OC₁₀Oxa-PPV를 이용하여 도 1에 도시된 유기 전기 발광 소자를 제작하였다. 도 1에 도시된 유기 전기 발광 소자의 제조방법의 다른 실시 예를 살펴보면 다음과 같다.

<169> 먼저, 유리 기판(101) 상에 ITO(indium-tin oxide)를 코팅한 후 세정한다. 그런 다음, ITO가 포토리소그래피 공정과 식각공정으로 패터닝됨으로써 애노드인 제1 전극(102)이 형성된다. 이 제1 전극(102) 상에 전도성 고분자인 폴리티오펜유도체인 3,4-폴리에틸렌옥시티오펜-폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS)에 PEDOT의 전도도를 향상시키기 위한 글리세롤이 도입된 G-PEDOT를 40 nm의 두께로 코팅한 후 110°C에서 약 10분 동안 베이킹(baking)함으로써 정공 주입층(103)이 형성된다. 이 정공 주입층(103) 상에 클로로포름에 2 wt%로 용해시켜 제조된 각각의 발광고분자 용액을 스피크팅하고 베이킹(baking) 처리 후에 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거함으로써 고분자 박막의 발광층(104)이 형성된다. 이 때, 고분자 용액은 0.2 m 필터로 필터링하여 스피크팅되며, 실험시 발광고분자 두께는 약 80 nm와 100 nm로 구분하였다. 이러한 발광층(104) 상에 전자를 주입할 수 있는 캐소드(106)가 형성된다. 이 캐소드는 알루미늄(Al), 전자수송층인 Alq₃가 도입된 Alq₃/LiF/Al 형태의 캐소드, 그리고 LiF/Ca/Al 형태의 캐소드 중 어느 하나로 형성된다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였고 발광면적은 4mm²이고 구동전압은 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)를 사용하였다.

<170> 실시예 24. OC₁₀Oxa-PPV 발광고분자가 코팅된 유기전기발광소자의 전기광학 특성 측정

<171> 상기 실시예 23을 통하여 OC₁₀Oxa-PPV 발광고분자가 코팅되어 있는 유기전기발광소자로부터 전기 광학적 특성을 측정하였다.

<172> 위 실시예 23에 따라 제작된 유기전기발광소자의 전압의 증가에 따른 전류 밀도 및 휘도는 교정된(calibrated) 광전증배관(photomultiplier tube : PMT)가 장착된 Keithley 236 Source Measure를 사용하여 측정되었으며, 각각의 고분자가 발광층에 코팅되어 있는 유기전기발광소자의 시작 구동 전압, 최대 발광효율, 최대 발광 휘도 및 CIE는 표 4에 표시하였다.

[표 4]

<173>

정공 주입층	발광층 두께(nm)	캐소드	구동 전압(V)	최대발광효율 (cd/A)	최대발광휘도 (cd/m ²)	최대발광파크 (nm)
PEDOT	80	Al	7	0.13 (9 V)	105 (15 V)	556
PEDOT	80	Alq ₃ /LiF/Al	6	0.27 (10 V)	150 (17 V)	562
PEDOT	80	LiF/Ca/Al	5	0.13 (8 V)	106 (14 V)	-
G-PEDOT	80	LiF/Ca/Al	5	0.10 (9 V)	122 (12 V)	563
G-PEDOT	70	Al	5	0.04 (11 V)	97 (12 V)	-
G-PEDOT	80	Al	6	0.045(13 V)	102 (13 V)	561
G-PEDOT	80	Al	6	0.047(13 V)	96 (13 V)	-

<174>

도 6a는 발광고분자인 OC₁₀Oxa-PPV를 정공주입층인 PEDOT와 G-PEDOT의 종류에 따른 전압-전류밀도를 도시한 그레프이며, 도 6b는 OC₁₀Oxa-PPV를 정공주입층인 PEDOT와 G-PEDOT의 종류에 따른 유기전기발광소자의 전압의 증가에 따른 발광휘도의 세기를 도시한 그레프이다.

<175>

도 6a 및 도 6b에 도시된 바와 같이 PEDOT 보다 G-PEDOT를 사용한 경우 유기전기발광소자의 특성이 향상됨을 알 수 있다. 표 4에 도시한 것과 같이 본 발명에 따라 합성된 OC₁₀Oxa-PPV 발광고분자의 유기전기발광소자는 캐소드의 종류에 따라 조금의 차이는 있지만 대략 5-7V의 전압에서 구동이 시작되었으며, 전압이 증가함에 따라 주입되는 캐리어 양이 증가한다. 그 결과 전류 밀도(current density)가 기하급수적으로 증가함을 알 수 있었다.

<176>

비교예 : 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-파라-페닐렌비닐렌[MEH-PPV]로제조된 유기전기발광소자의 물리적 성질 측정

<177>

본 발명에서 합성된 PPV 유도체 대신에 종래 공개된 미합중국 특허 제 5,189,136호에 기재된 MEH-PPV의 광학적 성질 및 MEH-PPV를 발광층에 코팅 처리한 유기전기발광소자의 전기광학적 성질을 측정하였다.

<178>

도 7a는 전압을 10V로 고정시킨 상태에서 MEH-PPV의 UV-visible 흡수스펙트럼, PL 스펙트럼 및 EL 스펙트럼을 측정한 결과로서, 도시한 것과 같이 MEH-PPV는 적색 영역 (약 600 nm 파장)에서 발광색을 나타냄을 알 수 있다.

<179>

도 7b는 MEH-PPV를 발광층으로 사용한 유기전기발광소자의 인가된 전압에 따른 전류밀도를 도시한 그레프로서, 구동전압 약 3V 정도에서 서서히 전류가 흐름을 알 수 있다.

발명의 효과

<180>

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 발광고분자는 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 골격에 알킬옥시 치환기 또는 1,3,4-옥사디아졸계 치환기를 도입함으로써 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.

<181>

첫째, 본 발명에 따른 발광 고분자는 종래 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 유도체보다 고분자량이면서 여러 가지 형태의 치환기를 도입하여 유기용매에 대한 용해성이 향상된다. 둘째, 본 발명에 따른 발광고분자는 고분자 골격에 알킬옥시 치환기를 도입함으로써 전극들과의 계면 특성이 매우 우수하며 박막 형성능력이 매우 우수하다. 셋째, 본 발명에 따른 발광 고분자는 1,3,4-옥사디아졸계 치환기를 도입함으로써 전자의 주입이 향상되어 발광 효율이 종래 폴리(파라-페닐렌비닐렌)계 보다 효율이 향상된다. 넷째, 본 발명에 따른 발광 고분자는 약5~7V의 구동 전압을 가지며, 1,3,4-옥사디아졸 치환기가 도입된 폴리(파라-페닐렌비닐렌)계 발광고분자는 녹색의 발광색을 나타낸다. 다섯째, 본 발명에 따른 발광고분자는 전자재료로서 갖추어야 할 광투과성, 내환경성, 기판에 대한 접착력, 박막 형성능력 그리고 전계에 대한 안정성 등이 우수하다. 여섯째, 본 발명에 따른 발광고분자는 발광층의 역할과 전자수송층의 역할을 동시에 하면서 전자 수송층을 도입할 필요가 없다.

<182>

이상 설명한 내용을 통해 당업자라면 본 발명의 기술사상을 일탈하지 아니하는 범위에서 다양한 변경 및 수정이 가능함을 알 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특히 청구의 범위에 의해 정하여 져야만 할 것이다.

도면의 간단한 설명

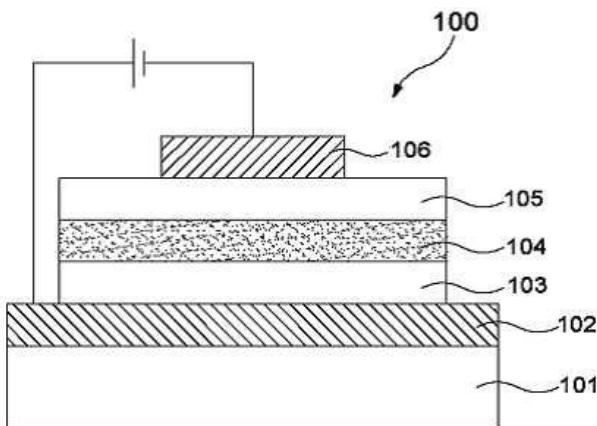
<1>

도 1a 및 도 1b는 본 발명의 실시예에 따라 제작된 유기전기발광소자의 개략적인 단면도들이다.

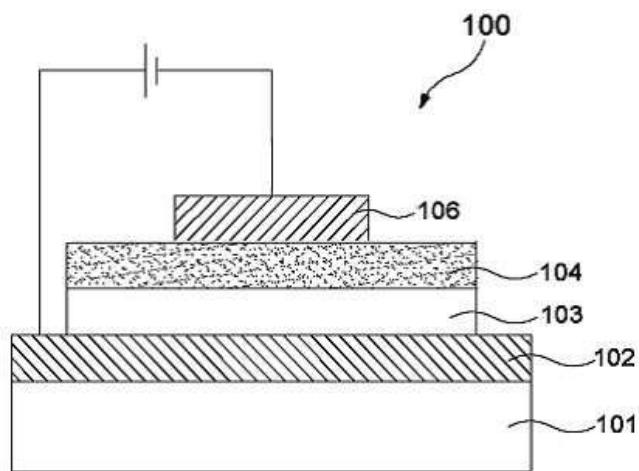
- <2> 도 2는 본 발명에서 합성된 OC₁₀Oxa-PPV 유도체의 UV-visible 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 측정한 그래프이다.
- <3> 도 3은 본 발명에서 합성된 OC₁₀Oxa-PPV 유도체의 UV-visible 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 측정한 그래프이다.
- <4> 도 4a 및 도 4b 각각은 본 발명에 따른 OC₁₀Oxa-PPV 유도체를 포함하는 유기 전기 발광 소자의 전압-전류밀도 및 전압-발광회도를 도시한 그래프이다.
- <5> 도 5a 및 도 5b 각각은 본 발명에 따른 OC₁₀Oxa-PPV 유도체를 포함하는 유기 전기 발광 소자의 EL 스펙트럼 및 전류밀도-발광효율을 도시한 그래프이다.
- <6> 도 6a 및 도 6b 각각은 본 발명에 따른 OC₁₀Oxa-PPV 유도체를 발광층으로 사용하고 PEDOT와 G-PEDOT를 정공수송층으로 사용하여 제작된 유기 전기 발광 소자의 전압-전류밀도 및 전압-발광회도를 도시한 그래프이다.
- <7> 도 7a 및 도 7b 각각은 종래 PPV 유도체인 MEH-PPV의 광학 스펙트럼 및 MEH-PPV를 사용하여 제작된 유기 전기 발광 소자의 전압-전류 강도를 도시한 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 간단한 설명

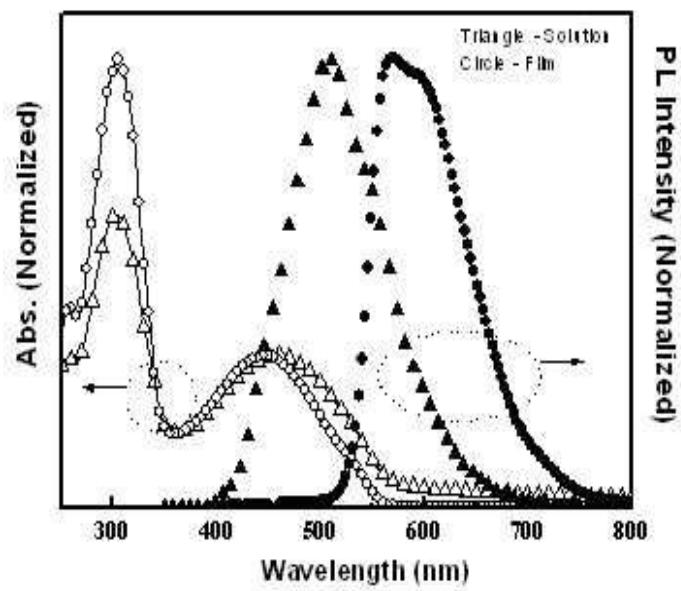
- <9> 100 : 유기전기발광소자 101: 기판
 <10> 102: 제1 전극 103: 정공수송층
 <11> 104: 발광층 105 : 전자 수송층
 <12> 106: 제2 전극

도면**도면 1a**

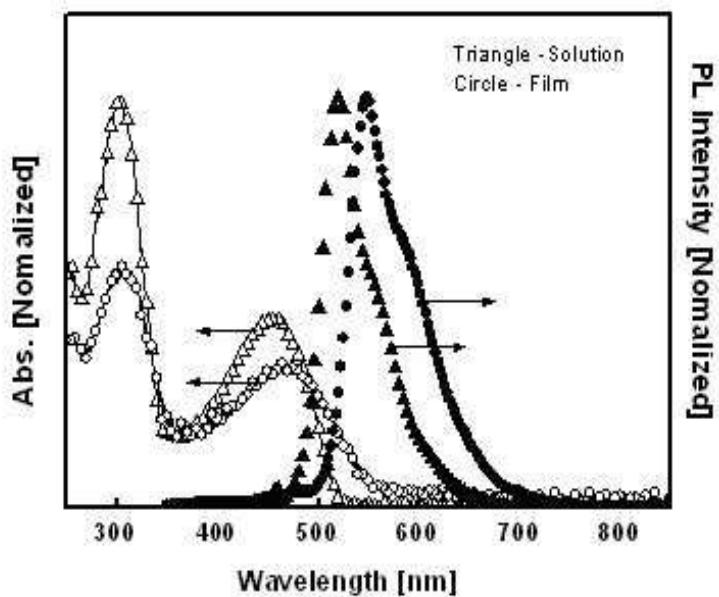
도면1b



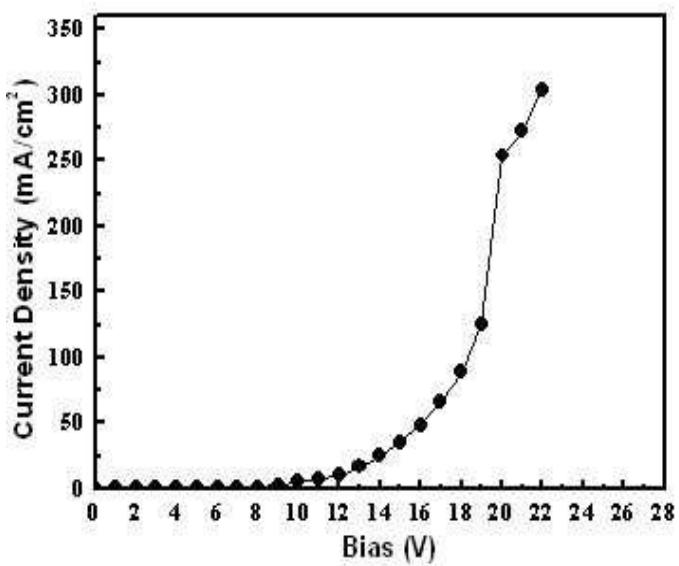
도면2



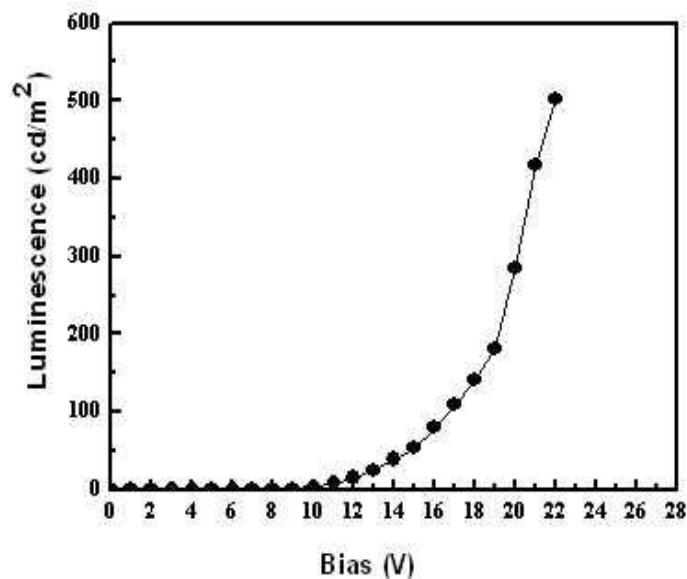
도면3



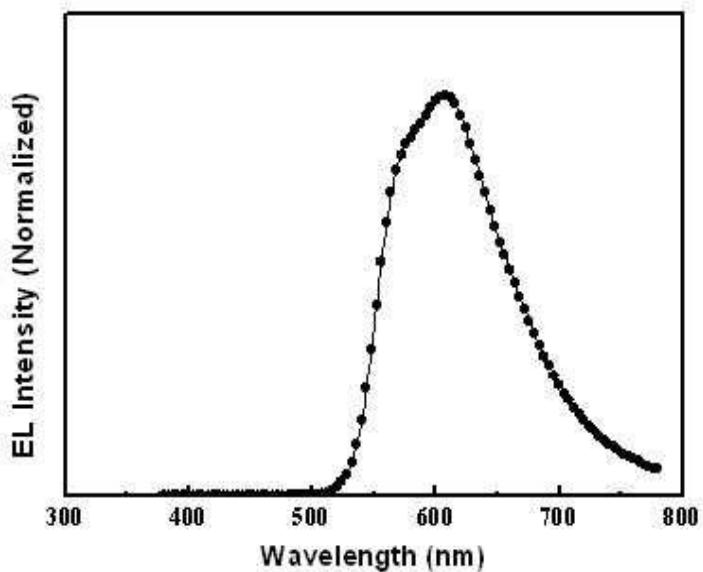
도면4a



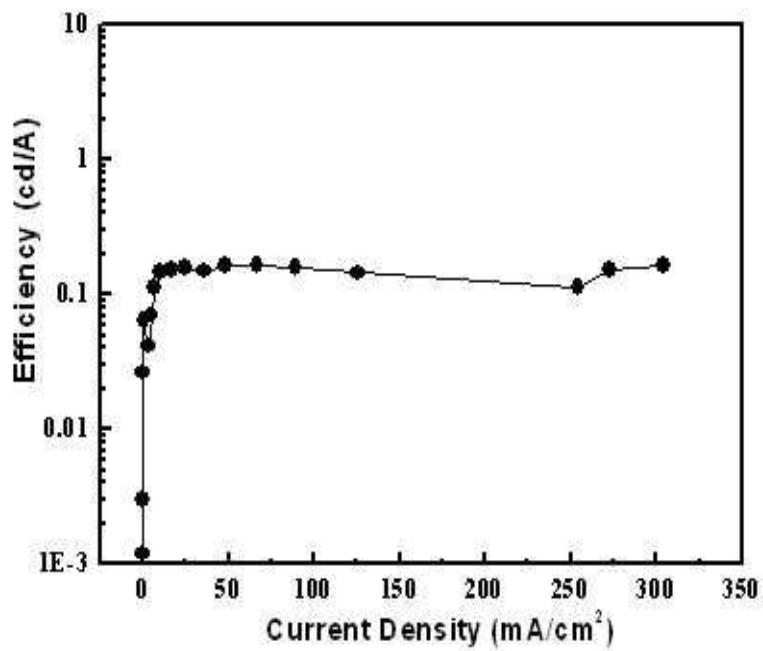
도면4b



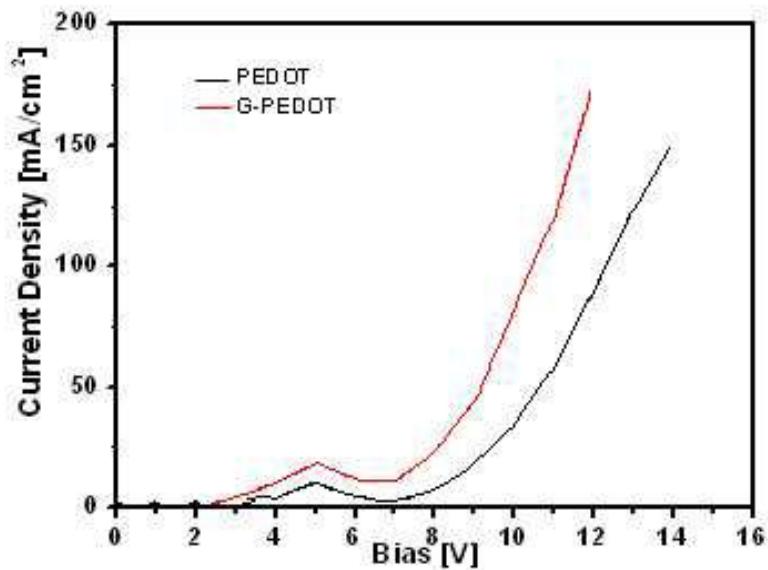
도면5a



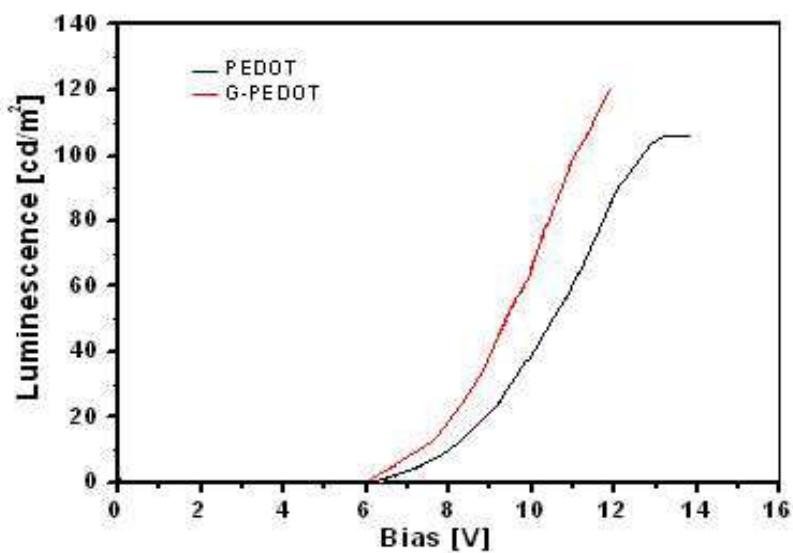
도면5b



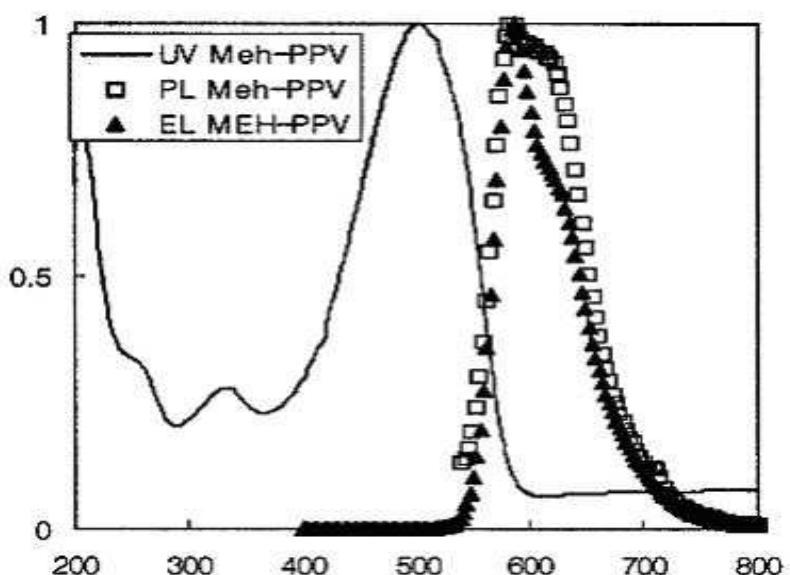
도면6a



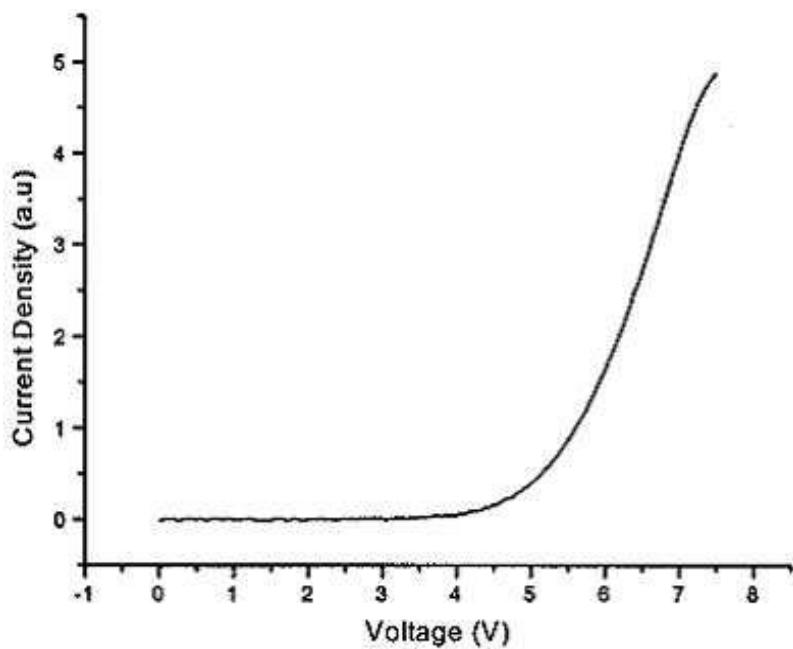
도면6b



도면7a



도면7b



专利名称(译)	发光聚合物和使用其的有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	KR1020070094225A	公开(公告)日	2007-09-20
申请号	KR1020060024594	申请日	2006-03-17
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司 釜山NAT UNIV UNIV IND合作FOUND		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司 부산대학교산학협력단		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司 부산대학교산학협력단		
[标]发明人	KIM NAM DEOG 김남덕 JIN SUNG HO 진성호 CHA SOON WOOK 차순욱		
发明人	김남덕 진성호 차순욱		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	B65D47/06 B65D51/1683 B65D51/245 B65D85/72		
代理人(译)	SE JUN OH KWON , HYUK SOO 宋，云何		
其他公开文献	KR101333196B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种在有机溶剂中具有改善的机械强度和溶解性的发光聚合物，以及使用该发光聚合物制造有机电致发光元件线的方法。根据本发明的发光聚合物包括它应。在这里，A是其中R1是具有1-20个碳原子的脂族烷基，n是10-1,000的整数，R2是具有1-10个碳原子的脂族基团。聚(对亚苯基亚乙烯基)其中引入至少侧支的直链烷基或脂族支链烷基。

