(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2004-0022507
(43) 공개일자 2004년03월16일

(21) 출원번호 10-2002-0054099
(22) 출원일자 2002년09월09일

(71) 출원인 한국과학기술원
대전 유성구 구성동 373-1

에스케이씨 주식회사
경기 수원시 장안구 정자1동 633번지

주식회사 삼양사
서울 종로구 연지동 263번지

주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 심홍구
대전광역시유성구어은동99번지한빛아파트132-1302

고승원
대전광역시유성구신성동153번지하나아파트105-1507

정병준
부산광역시동구범일2동662-25

안택
대전광역시유성구구성동373-1한국과학기술원화학과

김성철
대전광역시유성구구성동373-1한국과학기술원생명화학공학과

(74) 대리인 장성구

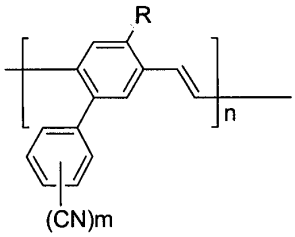
심사청구 : 있음

(54) 폴리페닐렌비닐렌계 고분자 발광물질 및 이를 포함하는전기발광소자

요약

본 발명은 폴리페닐렌비닐렌계 고분자 발광물질 및 이를 포함하는 전기발광소자에 관한 것으로, 벤조니트릴기와 실릴기 또는 알콕시기를 측쇄로 가지는, 본 발명의 하기 화학식 1의 화합물은 우수한 열적 및 전기적 안정성, 용해도, 발광효율 및 색 순도를 나타내므로, 전기발광소자의 녹색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

화학식 1



상기 식에서,

R은 실릴기; C_{1-20} 의 알킬기 또는 사이클로알킬기, 또는 페닐기로 치환된 실릴기; C_{1-20} 의 알콕시기; 또는 페닐기로 치환된 C_{1-20} 의 알콕시기이고;

m은 1 내지 5의 정수이며;

n은 2 이상의 정수이다.

대표도

도 5

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 전기발광소자의 구조도이며,

도 2는 실시예 1 및 2에서 제조된 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(4'-시아노페 닐)-1,4-페닐렌비닐렌](PSi8CNPV) 및 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(4'-시아노페 닐)-1,4-페닐렌비닐렌](PEHCNPV)의 열 무게 분석(TGA) 및 시차주사 열량(DSC) 측정결과 그래프를 나타내고,

도 3a 및 3b 각각은, PEHCNPV 및 PSi8CNPV 각각의 UV 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타내며,

도 4는 PEHCNPV 및 PSi8CNPV에 대해 순환전압전류법(CV)을 수행한 결과 그래프를 나타내고,

도 5 내지 7 각각은, PEHCNPV 및 PSi8CNPV를 각각 발광층에 포함하는 전기발광소자의 전기발광(EL) 스펙트럼 및 색 좌표 곡선; 전류-전압 그래프; 및 휘도-전압-양자효율 그래프를 나타낸다.

<도면의 주요부분에 대한 부호 설명>

10: 기판 20: 반투명전극

30: 정공주입층 40: 고분자 발광층

50: 전자주입층 60: 금속전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리페닐렌비닐렌계 고분자 발광물질 및 이를 포함하는 전기발광소자에 관한 것으로, 구체적으로는 벤조니트릴기와 실릴기 또는 알콕시기를 측쇄로 가짐으로써 우수한 열적 및 전기적 안정성, 용해도, 발광효율 및 색 순도를 나타내는, 신규한 녹색 발광물질로서의 폴리페닐렌비닐렌계 유도체 및 이를 포함하는 전기발광소자에 관한 것이다.

전기발광소자에 사용되는 일반적인 발광물질로서 폴리(1,4-페닐렌비닐렌) (PPV), 폴리파라페닐렌(PPP), 폴리티오펜(PT) 및 폴리플루오렌(PF) 등과 같은 공액 고분자를 들 수 있는데, 이들 중에서도 발광능과 정공수송능이 모두 우수한 폴리페닐렌비닐렌계 유도체가 가장 널리 사용되고 있다.

특히, 실릴기 또는 알콕시기로 치환된 폴리페닐렌비닐렌계 유도체는 광발광 양자효율, 용해도, 필름상에서의 균질성 등이 우수하여 많은 관심의 대상이 되고 있으나, 치환되지 않은 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)보다 낮은 유리전이온도를 가져 열안정성이 뒤떨어지고, 녹색 계열의 고분자의 경우 색 순도가 기준치에 이르지 못한 다는 단점을 갖는다.

또한, 알콕시기를 전자주게기로 가지면서 전자끌게능력을 가진 페닐기 또는 메틸설포닐페닐기를 측쇄로서 가지는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 및 알콕시기를 전자주게기로 가지면서 전자끌게기로서 브롬과 염소를 갖는 폴리페닐렌비닐렌 유도체가 각각 문헌[F. H. Boardman, A. W. Grice, M. G. Ruther, T. J. Sheldon, D. D. C. Bradley, and P. L. Burn, *Macromolecules, 1999* , 32, 111] 및 문헌[R. M. Gurge, A. Sarker, P. M. Lathi, B. Hu, and F. E. Karasz, *Macromolecules, 1996* , 29, 4287]에 보고된 바 있다.

그러나, 상기 문헌에 보고된 폴리페닐렌비닐렌 유도체들은 우수한 열안정성을 가지는 반면, 용해도가 낮아 스핀코팅에 의한 박막의 형성이 불가능하고 최대발광세기를 갖는 발광파장이 노란색을 띤 녹색 계열로서 색 순도가 순수하지 못하다는 단점을 갖는다.

이에, 본 발명자들은 종래의 폴리페닐렌비닐렌계 유도체가 지니는 물성의 한계를 극복하고자 예의연구한 결과, 벤조니트릴기와 실릴기 또는 알콕시기를 측쇄로 가지는 폴리페닐렌비닐렌계 유도체가 열적 및 전기적 안정성, 용해도, 발광효율 및 색 순도가 모두 우수함을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

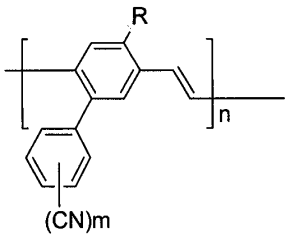
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 우수한 열적 및 전기적 안정성, 높은 용해도, 우수한 발광효율 및 순수한 색 순도를 나타내는, 신규한 녹색 발광물질로서의 폴리페 닐렌비닐렌계 유도체 및 이를 포함하는 전기발광소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1의 폴리페닐렌비닐렌계 유도체를 제공한다:

화학식 1



상기 식에서,

R은 실릴기; C_{1-20} 의 알킬기 또는 사이클로알킬기, 또는 페닐기로 치환된 실릴기; C_{1-20} 의 알콕시기; 또는 페닐기로 치환된 C_{1-20} 의 알콕시기이고;

m은 1 내지 5의 정수이며;

n은 2 이상의 정수이다.

이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 상기 화학식 1의 폴리페닐렌비닐렌계 유도체는 페닐렌과 에틸렌 구조가 교대로 형성된 완전 공액화된 구조로서, 전자주게기로서 실릴기 또는 알킬기를 가짐과 동시에 전자끌게기로서 강한 극성을 가진 벤조니트릴기를 가지는 것을 구조상 특징으로 한다.

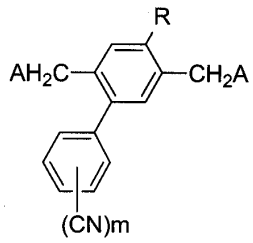
상기 화학식 1에 있어서, n의 값은 특별히 한정되지 아니하나, 열적 및 기계적 특성을 포함한 제반 물성과 관련하여 10,000 이하의 범위로 조절하는 것이 바람직하다. 벤조니트릴 치환체의 위치 및 니트릴기의 개수 또한 특별한 한정을 요하지는 않으며, 예를 들어, m이 1일 경우에는 2-, 3- 또는 4-벤조니트릴기일 수 있고, m이 2일 경우에는 2,6-, 3,5-, 3,4-, 2,5-, 2,4- 또는 2,3-벤조디니트릴기일 수 있다.

본 발명의 화합물의 구체적인 예로는 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(2'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(3'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(4'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(2'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(3'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(4'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(2',3'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(2',4'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(2',5'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(2',6'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(3',4'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(3',5'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(2',3'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(2',4'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(2',5'-디시아노페닐)-1,4- 페닐렌비닐렌], 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(2',6'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(3',4'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌] 및 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(3',5'-디시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌]을 들 수 있다.

화학식 1의 고분자 화합물은 벤조니트릴기와 실릴기 또는 알콕시기의 존재로 인해 고분자 주사슬 내의 전자밀도가 상대적으로 저하되어 순수한 녹색 발광 파장영역에서의 발광이 가능하며, 고분자의 유동성이 상당한 정도로 억제되어 높은 유리전이온도 및 높은 열적 안정성을 갖는다. 나아가, 화학식 1의 화합물은 구조상 특징에 기인하여 일반적인 유기용매, 예를 들면, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란(THF), 1,2-디클로로에탄, 니트로벤젠 등에 의한 완전용해가 가능하여 용액상에서나 고체 필름상에서나 모두 높은 발광성능을 발휘할 수 있고, 정공과 전자의 수용 및 수송면에서 적당한 균형을 이루고 있으므로, 전기발광성능에 있어서도 유리하다.

본 발명에 따르면, 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2의 화합물을 반복 단위로서 중합시켜 제조할 수 있다:

화학식 2



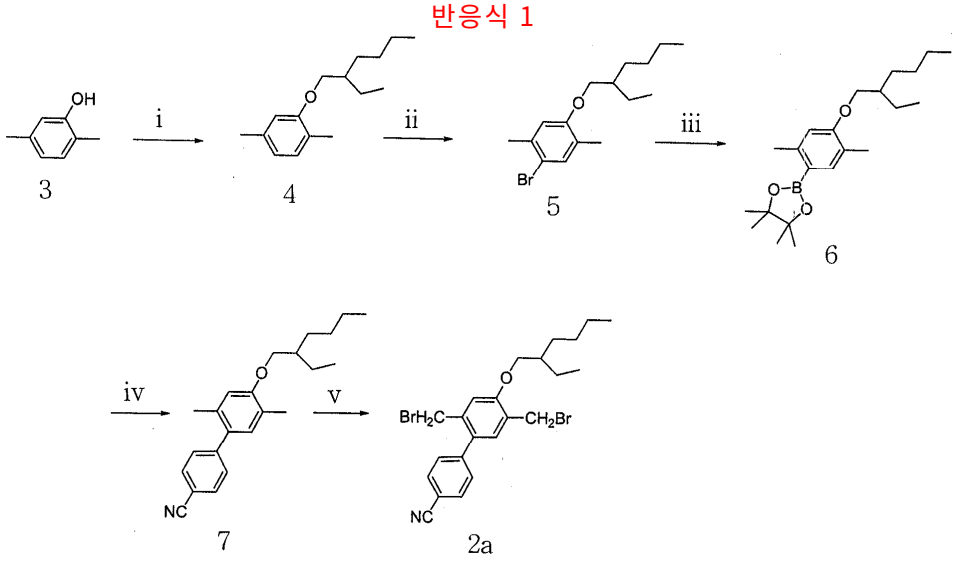
상기 식에서,

R 및 m은 상기 정의한 바와 같으며, A는 할로겐 원자이다.

반복 단위로서의 화학식 2의 화합물의 중합은 할로겐화 수소이탈반응에 기초한 길치(Gilch) 중합경로에 근거한 것으로서, 유기 용매 중에서 *t*-부톡시화칼륨과 같은 중합개시제 존재하에 0°C 내지 상온에서 중합반응을 수행함으로써 화학식 1의 화합물을 제조할 수 있다. 이때, 화학식 2의 화합물은 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다.

예를 들어, 2-에틸헥실옥시기로 치환된 대표적인 화학식 1의 화합물인 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(4'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌](PEHCNPV)는 1,4-비스(브로모메틸)-2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(4'-시아노페닐)벤젠(화합물 2a)으로부터 제조되며, 화합물 2a는 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이 제조될 수 있다.

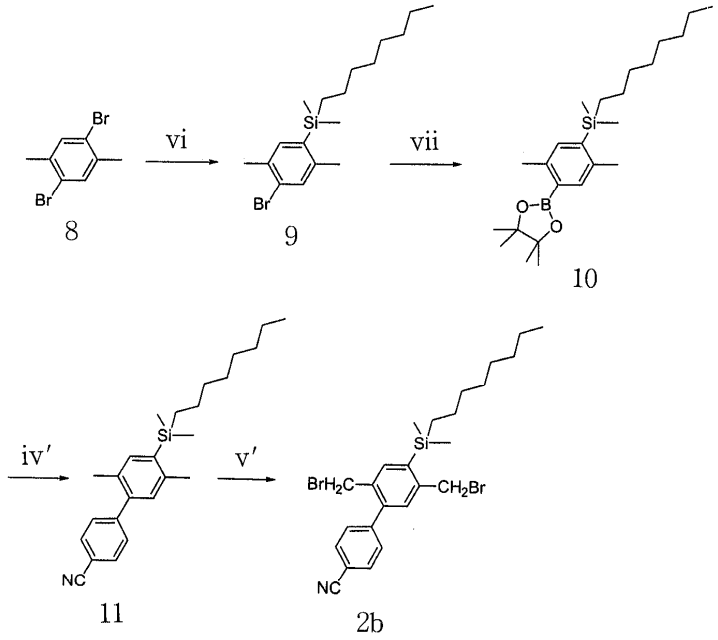
반응식 1



상기 반응식 1에 있어서, 화합물 3(2,5-디메틸페놀)을 2-에틸헥실브로마이드와 반응시켜 화합물 4를 제조하고(단계 i), 화합물 4를 브롬화하여 화합물 5를 제조하고(단계 ii), 화합물 5를 2-이소프로필-4,4,5,5-테트라메틸디옥사보로란과 반응시켜 화합물 6을 제조하고(단계 iii), 화합물 6을 4-브로모벤조니트릴과 반응시켜 화합물 7을 제조하고(단계 iv), 화합물 7을 브롬화하여 최종 단량체인 화합물 2a를 제조할 수 있다(단계 v).

또다른 예로서, 디메틸옥틸실릴기로 치환된 대표적인 화학식 1의 화합물인 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(4'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌](PSi8CNPV)는 1,4-비스(브로모메틸)-2-디메틸옥틸실릴-5-(4'-시아노페닐)벤젠(화합물 2b)으로부터 제조되며, 화합물 2b는 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이 제조될 수 있다.

반응식 2



상기 반응식 2에 있어서, 화합물 8(2,5-디브로모-*p*-크실렌)을 클로로디메틸옥틸실란과 반응시켜 화합물 9를 제조하고(단계 vi), 화합물 9를 2-이소프로필-4,4,5,5-테트라메틸디옥사보로란과 반응시켜 화합물 10을 제조하고(단계 vii), 화합물 10을 4-브로모벤조니트릴과 반응시켜 화합물 11을 제조하고(단계 iv'), 화합물 11을 브롬화하여 최종 단량체인 화합물 2b를 제조할 수 있다(단계 v').

본 발명에서는 또한, 상기 화학식 1의 폴리페닐렌비닐렌계 유도체를 발광물질로서 발광층에 포함하는 전기발광소자를 제공한다.

본 발명의 하나의 실시양태에 따른 전기발광소자의 구조를 도 1에 나타내었다. 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 전기발광소자는 기판(10), 반투명전극(20), 정공주입층(30), 고분자 발광층(40), 전자주입층(50) 및 금속전극(60)이 순차적으로 적층된 다층 형태로 구성될 수 있다.

이때, 기판(10), 반투명전극(20), 정공주입층(30), 전자주입층(50) 및 금속전극(60) 각각은 통상적인 물질로 형성될 수 있으며, 특히 정공주입층(30)은 전기발광소자의 성능을 개선하기 위한 것으로, 예를 들면 폴리(스티렌술폰산)(PSS)이 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티펜)(PEDOT)으로 형성될 수 있고, 전자주입층(50)은 금속전극(60)으로부터 고분자의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로의 전자주입장벽을 감소시키기 위한 절연층으로, 예를 들면 LiF 등을 포함하는 알칼리 금속화합물로 형성될 수 있다.

필요에 따라, 본 발명에 따른 전기발광소자는 고분자 발광층(40)에 화학식 1의 고분자 발광물질과 함께 정공 또는 전자 수송물질을 포함할 수 있다.

이와 같이, 본 발명의 화학식 1의 고분자 화합물은 벤조니트릴기와 실릴기 또는 알콕시기의 존재로 인해 우수한 열적 및 전기적 안정성, 높은 용해도, 우수한 발광효율 및 순수한 녹색 순도를 나타내므로, 전기발광소자의 녹색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

제조예 1 : 1,4-비스(브로모메틸)-2-디메틸옥틸실릴-5-(4'-시아노페닐)벤젠(화합물 2b)의 제조

1) 2-디메틸옥틸실릴-5-브로모-1,4-디메틸벤젠(화합물 9)의 제조

2,5-디브로모-*p*-크실렌(26.4 g, 0.1 mol)을 무수 THF에 넣어 녹인 용액에 1.6M의 부틸리튬(65.6 mL, 1.05 eq.)을 -78℃에서 서서히 첨가하고 2시간 동안 교반한 후, 클로로디메틸옥틸실란(22.7 g, 0.12 mol)을 서서히 첨가하고 1시간 동안 교반한 다음, 상온에서 6시간 정도 추가로 교반하였다. 물을 부어 반응을 종료시킨 후, 반응물을 디클로로메탄으로 추출하여 건조, 증류시켜 잔류물을 얻었다. 잔류물을 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피하여 순수한 무색의 액상화합물(30.8 g, 수율 87%)을 얻었다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.32 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.27-1.24 (m, 12H), 0.89-0.77 (m, 5H), 0.29 (s, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm): 방향족 (C) 142.7, 136.9, 133.8, 133.2, 126.0, 지방족 (C) 33.5, 31.9, 29.2, 23.9, 22.6, 22.3, 22.1, 15.9, 14.0.

2) 1-디메틸옥틸실릴-4-(4',4',5',5'-테트라메틸(1',3',2'-디옥사보로란-2-일)-2,5-디메틸벤젠(화합물 10)의 제조

2-디메틸옥틸실릴-5-브로모-1,4-디메틸벤젠(17.8 g, 50 mmol)을 무수 THF에 넣어 녹인 용액에 1.6M의 부틸리튬(35 mL, 1.05 eq.)을 -78℃에서 서서히 첨가하고 2시간 동안 교반한 후, 2-이소프로필-4,4,5,5-테트라메틸디옥사보로란(12 g, 1.2 eq.)을 서서히 첨가하고 1시간 동안 교반한 다음, 상온에서 6시간 동안 추가로 교반하였다. 물을 부어 반응을 종료시킨 후, 반응물을 디클로로메탄으로 추출하여 건조, 증류시켜 잔류물을 얻었다. 잔류물을 2 중량%의 트리에틸아민이 함유된 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피하여 순수한 무색의 액상화합물(17.1 g, 수율 85%)을 얻었다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.53 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 1.34-1.24 (m, 24H), 0.90-0.78 (m, 5H), 0.28 (s, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm): 방향족 (C) 140.8, 140.6, 139.5, 136.7, 136.1, 82.3, 지방족 (C) 33.6, 31.9, 29.2, 24.8, 23.9, 22.6, 22.2, 21.7, 15.9, 14.0.

3) 1-디메틸옥틸실릴-4-(4'-시아노페닐)-2,5-디메틸벤젠(화합물 11)의 제조

1-디메틸옥틸실릴-4-(4',4',5',5'-테트라메틸(1',3',2'-디옥사보로란-2-일)- 2,5-디메틸벤젠(12.0 g, 30 mmol) 및 4-브로모벤조니트릴(5.52 g, 30 mmol)을 용해시킨 톨루엔/에탄올 용액에 탄산나트륨(4.26 g, 40 mmol) 수용액을

넣고, 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐 촉매(1 g, 1 mmol)를 첨가한 후, 하루동안 환류시켰다. 1N 염산용액으로 반응을 종료시킨 후, 반응물을 에틸아세테이트로 추출하였다. 추출된 유기층을 물, 탄산수소화나트륨 수용액 및 물의 순으로 세척한 후, 건조 및 증류시켜 잔류물을 얻었다. 잔류물을 헥산/디에틸에테르를 이용한 컬럼 크로마토그래피하여 흰색의 고체화합물(6.8 g, 수율 90%)을 얻었다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.70 (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.33 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 1.32-1.23 (m, 12H), 0.90-0.83 (m, 5H), 0.33 (s, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm): 방향족 (C) 146.7, 141.2, 140.4, 138.0, 137.1, 131.9, 130.9, 130.6, 129.9, 118.9, 110.5, 지방족 (C) 33.6, 31.9, 29.2, 24.0, 22.6, 22.4, 19.8, 15.9, 14.1.

4) 1,4-비스(브로모메틸)-2-디메틸옥틸실릴-5-(4'-시아노페닐)벤젠(화합물 2b)의 제조

1-디메틸옥틸실릴-4-(4'-시아노페닐)-2,5-디메틸벤젠(5.6 g, 15 mmol)과 N-브로모숙신이미드(7.1 g, 40 mmol)를 사염화탄소에 용해시키고, 반응개시제로서 벤조일퍼옥사이드를 소량 첨가한 후, 질소 분위기하에서 4시간 동안 환류시켰다. 반 응이 완료되면, 반응물을 상온으로 냉각하여 고체화된 숙신이미드를 제거한 후, 여액을 물로 수회 세척하고 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증발시킨 후 헥산을 부어 저온에서 침전분류하여 순수한 백색의 화합물(3.4 g, 수율 43%)을 얻었다.

$C_{25}H_{33}Br_2NSi$ 계산치: C, 56.08; H, 6.21; N, 2.62.

측정치: C, 55.92; H, 6.12; N, 2.67.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.75 (d, 2H), 7.58 (d, 3H), 7.28 (s, 1H), 4.58 (s, 2H), 4.35 (s, 2H), 1.32-1.23 (m, 12H), 0.90-0.83 (m, 5H), 0.40 (s, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm): 방향족 (C) 144.2, 143.9, 141.1, 139.8, 138.1, 134.0, 132.3, 132.2, 129.6, 111.7, 지방족 (C) 33.5, 33.2, 31.9, 31.0, 29.2, 23.9, 22.6, 16.4, 14.1.

제조예 2 : 1,4-비스(브로모메틸)-2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(4'-시아노페닐)벤젠(화합물 2a)의 제조

1) 1-(2'-에틸헥실옥시)-2,5-디메틸벤젠(화합물 4)의 제조

2,5-디메틸페놀(24.7 g, 0.2 mol), 2-에틸헥실브로마이드(44.8 g, 0.22 mol) 및 수산화칼륨(14.5 g, 0.22 mol)을 메탄올 200 mL에 넣고 80°C에서 24시간 동안 환류시켰다. 반응물을 염화메틸렌으로 추출하고 건조 및 증류시켜 잔류물을 얻었다. 잔류물을 컬럼 크로마토그래피하고 진공증류시켜 순수한 화합물(수율 84%)을 얻었다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.1 (d, 1H), 6.7 (d, 2H), 3.9 (d. 2H), 2.4 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 1.8 (m, 1H), 1.6-1.4 (m, 8H), 1.0-0.9 (m, 6H).

2) 4-브로모-1-(2'-에틸헥실옥시)-2,5-디메틸벤젠(화합물 5)의 제조

1-(2'-에틸헥실옥시)-2,5-디메틸벤젠(23.5 g, 0.1 mol)을 디메틸포름아미드 (DMF) 120 mL에 넣어 녹인 용액에, N-브로모숙신이미드(NBS)(19.5 g, 0.11 mol)를 DMF 60 mL에 넣어 녹인 용액을 0°C에서 적가하고 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 물을 부어 반응을 종료시킨 후, 유기층을 염화메틸렌으로 추출하고 건조 및 증류시켜 잔류물을 얻었다. 잔류물을 진공증류시켜 순수한 화합물(수율 95%)을 얻었다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.2 (s, 1H), 6.6 (s, 1H), 3.8 (d, 2H), 2.1 (s, 3H), 1.7 (m, 1H), 1.5-1.2 (m, 8H), 0.9-0.8 (m, 6H).

3) 1-(2'-에틸헥실옥시)-4-(4',4',5',5'-테트라메틸(1',3',2'-디옥사보로란-2-일))-2,5-디메틸벤젠(화합물 6)의 제조

4-브로모-1-(2'-에틸헥실옥시)-2,5-디메틸벤젠(28.2 g, 90 mmol)을 무수 THF에 넣어 녹인 용액에 1.6M의 부틸리튬(59.5 mL, 1.05 eq.)을 -78°C에서 서서히 첨가하고 2시간 동안 교반한 후, 2-이소프로필-4,4,5,5-테트라메틸디옥사보로란(20 g, 1.2 eq.)을 서서히 첨가하고 1시간 동안 교반한 다음, 상온에서 6시간 동안 추 가로 교반하였다. 물을 부어 반응을 종료시킨 후, 반응물을 디클로로메탄으로 추출하여 건조, 증류시켜 잔류물을 얻었다. 잔류물을 2 중량%의 트리에틸아민이 함유된 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피하여 순수한 무색의 액상화합물(28 g, 수율 85%)을

얻었다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.5 (s, 1H), 6.6 (s, 1H), 3.8 (d, 2H), 2.5 (s, 3H), 2.1 (s, 3H), 1.7 (m, 1H), 1.5-1.2 (m, 20H), 0.9-0.8 (m, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm): 방향족 (C) 159.3, 144.5, 138.0, 122.7, 112.2, 지방족 (C) 82.8, 69.6, 39.3, 30.5, 28.9, 24.6, 23.9, 22.9, 22.0, 15.3, 13.9, 11.0.

4) 1-(2'-에틸헥실옥시)-4-(4'-시아노페닐)-2,5-디메틸벤젠(화합물 7)의 제조

1-(2'-에틸헥실옥시)-4-(4',4',5',5'-테트라메틸(1',3',2'-디옥사보로란-2-일))-2,5-디메틸벤젠(11.2 g, 31 mmol) 및 4-브로모벤조니트릴(5.52 g, 30 mmol)을 용해시킨 톨루엔/에탄올 용액에 탄산나트륨(4.26 g, 40 mmol) 수용액을 넣고, 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐 촉매(1 g, 1 mmol)를 첨가한 후, 하루동안 환류시켰다. 1N 염산용액으로 반응을 종료시킨 후, 반응물을 에틸아세테이트로 추출하였다. 추출된 유기층을 물, 탄산수소화나트륨 수용액 및 물의 순으로 세척한 후, 건조 및 증류시켜 잔류물을 얻었다. 잔류물을 헥산/디에틸에테르를 이용한 컬럼 크로마토그래피하여 흰색의 고체화합물(9.1 g, 수율 87%)을 얻었다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.6 (d, 2H), 7.4 (d, 2H), 6.9 (s, 1H), 6.7 (s, 1H), 3.9 (d, 2H), 2.2 (d, 6H), 1.7 (m, 1H), 1.5-1.2 (m, 8H), 0.9-0.8 (m, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm): 방향족 (C) 157.1, 146.7, 133.2, 131.6, 131.3, 129.9, 124.4, 118.9, 112.7, 109.8, 지방족 (C) 70.0, 39.4, 30.5, 28.9, 23.9, 22.9, 20.2, 15.5, 11.0.

5) (1,4-비스(브로모메틸)-2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(4'-시아노페닐)벤젠(화합물 2a)의 제조

1-(2'-에틸헥실옥시)-4-(4'-시아노페닐)-2,5-디메틸벤젠(8.2 g, 24 mmol) 및 N-브로모숙신이미드(9.6 g, 53 mmol)를 사염화탄소에 용해시키고, 반응개시제로서 벤조일퍼옥사이드를 소량 첨가한 후, 질소 분위기하에서 4시간 동안 환류시켰다. 반응물을 상온으로 냉각하여 고체화된 숙신이미드를 제거한 후, 여액을 물로 수회 세척하고 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증발시킨 후 헥산을 부어 저온에서 침전분류하여 순수한 백색의 화합물(4.7 g, 수율 40%)을 얻었다.

$C_{25}H_{33}Br_2NSi$ 계산치: C, 56.00; H, 5.52; N, 2.84.

측정치: C, 55.89; H, 5.46; N, 2.93.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.7 (d, 2H), 7.5 (d, 2H), 7.1 (s, 1H), 6.9 (s, 1H), 4.5 (s, 2H), 4.3 (s, 2H), 3.9 (d, 2H), 1.8 (m, 1H), 1.5-1.2 (m, 8H), 0.9-0.8 (m, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm): 방향족 (C) 157.2, 144.3, 143.3, 136.7, 132.2, 129.9, 127.2, 118.8, 113.5, 111.3, 지방족 (C) 70.5, 39.4, 30.6, 29.0, 27.7, 23.9, 23.0, 20.2, 14.0, 11.2.

실시예 1 : 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(4'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌] (PSi8CNPV, 화합물 1b)의 제조

상기 제조예 1에서 수득된 1,4-비스(브로모메틸)-2-디메틸옥틸실릴-5-(4'-시아노페닐)벤젠(화합물 2b)(1.07 g, 2 mmol)를 60ml의 무수 THF에 녹인 용액을 0℃로 냉각한 상태에서 반응개시제인 *t*-부톡시화칼륨(12 mmol)을 서서히 첨가하였다. 개시제를 첨가하는 동안 혼합물은 녹색으로 변하였으며 서서히 점성이 증가하는 것이 관찰되었다. 개시제 첨가가 완료되면, 혼합물을 상온으로 올리고 8시간 동안 격렬히 교반하였다. 반응이 완료되면, 반응물을 과량의 메탄올에 소량씩 첨가하여 연한 녹색의 침전물을 회수하였다. 회수된 침전물을 클로로포름에 용해, 메탄올 침전을 수회 반복하여 정제한 후 진공건조시켜 녹황색의 고체화합물(0.4 g, 수율 53%)을 얻었다.

$(C_{25}H_{31}NSi)n$ 계산치: C, 80.37; H, 8.36; N, 3.75.

측정치: C, 79.94; H, 8.23; N, 3.80.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 6.8-7.9 (br, 8H), 1.2 (br, 12H), 0.9 (br, 5H), 0.4 (br, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm): 방향족 (C) 145.0, 142.8, 140.0, 133.1, 132.1, 130.3, 127.9, 126.5, 123.4, 118.5, 111.5, 지방족 (C) 33.6, 31.9, 29.2, 24.0, 22.6, 16.6, 14.0.

실시예 2 : 폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(4'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌] (PEHCNPV, 화합물 1a)의 제조

상기 제조예 2에서 수득된 1,4-비스(브로모메틸)-2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(4'-시아노페닐)벤젠(화합물 2a)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 녹황색의 고체화합물(0.28 g, 수율 47%)을 얻었다.

$(C_{23}H_{25}NO)n$ 계산치: C, 83.34; H, 7.60; N, 4.23.

측정치: C, 82.96; H, 7.52; N, 4.31.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7.6-6.6 (br, 8H), 4.0 (br, 2H), 1.6 (br, 1H), 1.4 (br, 8H), 0.9 (br, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm): 방향족 (C) 156.9, 145.3, 135.5, 131.9, 130.5, 128.5, 118.5, 110.8, 109.0, 지방족 (C) 39.5, 30.7, 29.7, 29.0, 24.1, 23.0, 18.6, 14.0, 11.2.

실험예 1 : 분자량 측정

상기 실시예 1 및 2에서 제조된 PSi8CNPV 및 PEHCNPV 각각의 분자량을 겔투과 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다. 이때, 용리액은 THF를, 분자량 표준물질은 폴리스티렌을 사용하였다. PSi8CNPV의 경우, 수평균 분자량(M_n)과 중량평균 분자량(M_w)이 각각 198,000과 927,000이고, 분자량 분포(M_w/M_n)가 4.68이었으며, PEHCNPV의 경우, 수평균 분자량(M_n)과 중량평균 분자량(M_w)이 각각 103,000과 765,000이고, 분자량 분포(M_w/M_n)가 7.42이었다.

실험예 2 : 기계적 특성

1) 열적 안정성

상기 실시예 1 및 2에서 제조된 PSi8CNPV 및 PEHCNPV 각각의 열적 안정성을 공지된 열 무게 분석법(TGA)으로 측정하여 도 2에 나타내었다. 400℃에서의 무게 손실이 둘다 5% 미만으로 나타났으며, 5% 무게 손실온도(T_{ID})는 각각 417 및 401℃로서 열적으로 매우 안정함을 확인하였다.

2) 유리전이온도

PSi8CNPV 및 PEHCNPV 각각의 유리전이온도(Tg)를 질소 분위기 하에서 시차주사열량(DSC) 측정법으로 측정하여 도 2에 나타내었다. 측정된 PSi8CNPV 및 PEHCNPV 각각의 유리전이온도는 180 및 192℃로서, 공지의 메틸에틸헥실옥시로 치환된 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(65℃), n-알킬기로 치환된 폴리(1,4-페닐렌비닐렌) (60 내지 80℃) 및 폴리플루오렌 유도체(75 내지 125℃)의 경우보다 매우 높게 나타났다.

실험예 3 : 광발광 특성 실험

1) UV 흡수 스펙트럼

상기 실시예 1 및 2에서 제조된 PSi8CNPV 및 PEHCNPV 각각의 UV 흡수 스펙트 럼을 공지된 방법에 따라 액상 및 고체상에서 측정하여 도 3a 및 3b에 나타내었다. 이때, 액상으로는 클로로포름을 용매로 하여 완전용해시킨 것을 이용하였고, 고체상으로는 박막 형태로 제조한 것을 이용하였다. 도 3a 및 3b로부터, PEHCNPV의 최대 UV 흡수는 액상의 경우 446nm 부근에서, 고체상의 경우 452nm 부근에서 나타나고, PSi8CNPV의 최대 UV 흡수는 액상의 경우 427nm 부근에서, 고체상의 경우 434nm 부근에서 나타남을 알 수 있다. 이와 같이, PEHCNPV의 최대 UV 흡수영역이 PSi8CNPV보다 장파장 쪽에 위치함을 관찰할 수 있는데, 이러한 사실은 알콕시기가 실릴기에 비해 전자주게능력이 높아 상대적으로 에너지띠의 간격을 좁혀준다는 사실을 말해준다.

2) 광발광(PL) 스펙트럼

PEHCNPV 및 PSi8CNPV 각각의 액상 및 고체상에서의 최대 UV 흡수파장에 대응하는 여기 파장에 따라 기록한 광발광(PL) 스펙트럼을 도 3a 및 3b에 나타내었다. 도 3a 및 3b로부터, PEHCNPV의 최대 광발광은 액상의 경우 516nm 부근에서, 고체상의 경우 538nm 부근에서 나타나고, PSi8CNPV의 최대 UV 흡수는 액상의 경우 496nm 부근에서, 고체상의 경우 513nm 부근에서 나타남을 알 수 있다. 이러한 결과는 UV 흡수 스펙트럼에서의 결과와 일치함을 알 수 있다.

3) 광발광(PL) 양자효율 측정

표준물질로서 묽은 퀴닌 설페이트(1×10^{-5} M in H_2SO_4)를 이용하여 PEHCNPV 및 PSi8CNPV 각각의 액상(클로로포름 용액)에서의 광발광 양자효율을 측정하였다. 측 정결과, PEHCNPV 및 PSi8CNPV 각각의 광발광 양자효율($\Psi_{PL,sol}$)은 0.43 및 0.62이었다.

실험예 4 : 전기화학적 특성 실험

1) 전기화학적 특성

공지의 순환전압전류법(CV)에 따라 아르곤의 보호하에 상온에서 50mV/s의 스캔 속도(scan rate)로 0.1M 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(Bu_4NBF_4) 용액(용매: 아세토니트릴)을 사용하여 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 PSi8CNPV 및 PEHCNPV 각각의 전기화학적 특성을 측정하여 하기 표 1 및 도 4에 나타내었다. 이때, 백금 전극에 고분자 물질을 도포하여 시험편 전극으로 사용하였으며, 보조 전극으로는 백금선을, 그리고 기준 전극으로는 은/0.1M 질산은 전극을 사용하였다.

[표 1]

구분	*p*-도핑 (V) [a]			*n*-도핑 (V) [a]			E_g (eV, Echem)	HOMO [b] (eV)	LUMO [b] (eV)
	E_{onset}	E_{pa}	E_{pc}	E_{onset}	E_{pc}	E_{pa}			
PEHCNPV	1.02	1.19	-	-1.67	-1.79	-1.67	2.69	-5.41	-2.72
PSi8CNPV	1.33	1.45	-	-1.64	-1.85	-1.58	2.97	-5.72	-2.75

상기 표 1 및 도 4로부터 알 수 있듯이, 음극스캔 동안 PEHCNPV와 PSi8CNPV는 가역적인 n-도핑공정을 나타내었다. PEHCNPV 및 PSi8CNPV 각각의 음극스캔 동안에서의 음극피크전위/양극피크전위는 -1.79V/-1.67V 및 -1.85V/-1.58V이었으며, 환원개시전위는 -1.67V 및 -1.64V이었다. 또한, 양극스캔 동안 PEHCNPV와 PSi8CNPV는 비가역적인 p-도핑공정을 나타내었으며, 피크전위는 각각 1.19V 및 1.45V이었으며, 산화개시전위는 1.02V 및 1.33V이었다.

이러한 PEHCNPV 및 PSi8CNPV의 피크전위값은 공지의 폴리(1,4-페닐렌비닐렌) 및 실릴기로 치환된 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)과 비교할 때 음극반응과 양극반응 모두에서 낮은 것으로서, 본 발명의 고분자 발광물질이 전자를 수용하거나 전송함에 있어서 공지의 발광물질보다 우수할 뿐 아니라 과도한 정공의 수용이나 전송을 억제할 수 있음을 의미한다. 결과적으로, 본 발명의 고분자 발광물질은 정공 주입을 지연시키고 전자의 주입을 향상시키는 특성이 있어 정공 및 전자의 균형을 도모할 수 있으므로, 보다 향상된 전기발광소자를 제조할 수 있다.

2) 전기발광(EL) 스펙트럼

ITO/정공주입층(PEDOT:PSS)(30nm)/고분자발광층(80nm)/전자주입층(LiF)(2nm)/Al전극층으로 구성되는 소자의 제작을 통해 고분자 발광물질인 PEHCNPV 및 PSi8CNPV의 전기발광(EL) 스펙트럼 및 이들 스펙트럼의 색 좌표를 측정하여 도 5에 나타내었다. 상기 정공주입층을 구성하는 PEDOT:PSS는 폴리(스티렌술폰산)(PSS)이 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티펜)(PEDOT)을 나타낸다.

도 5로부터 알 수 있듯이, PEHCNPV 및 PSi8CNPV 각각은 546nm 및 513nm에서 최대방출세기를 보이는 방출밴드를 형성하고 있으며, 상기 영역은 녹색발광영역에 해당한다. 이들 방출파장의 색좌표는, PEHCNPV의 경우 (0.45, 0.53)으로, PSi8CNPV의 경우 (0.33, 0.60)으로 나타났는데, 특히 PSi8CNPV의 색좌표는 고밀도 텔레비젼(HDTV)의 녹색 표준좌표인 (0.30, 0.60)에 매우 근접하여 우수한 색 순도를 갖는 녹색 발광물질임을 의미한다.

3) 전류-전압 및 휘도-전압-양자효율 특성

고분자 발광물질인 PEHCNPV 및 PSi8CNPV 각각에 대해서, ITO/정공주입층 (PEDOT:PSS)(30nm)/고분자발광층(80nm)/전자주입층(LiF)(2nm)/Al전극층으로 구성되는 전기발광소자의 전류-전압 그래프를 도 6에 나타내었다. 도 6으로부터, PEHCNPV 및 PSi8CNPV 각각의 구동전압이 3V 및 4V로서 정공주입시 상대적으로 높은 에너지장벽을 가지는 PSi8CNPV가 약간 높은 구동전압을 보임을 알 수 있다.

또한, 상기 전기발광소자의 휘도-전압-양자효율 그래프를 도 7에 나타내었다. 도 7로부터, PSi8CNPV는 10V 구동 전압으로 300mA/cm ^{2} 에서 최대밝기 2900cd/m ^{2} 를 발휘함을 알 수 있다.

발명의 효과

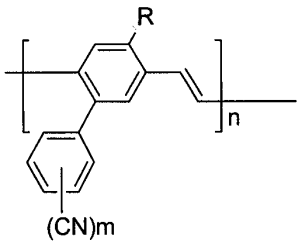
상기한 실험결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 화학식 1의 고분자 화합물은 벤조니트릴기와 실릴기 또는 알콕시기의 존재로 인해 우수한 열적 및 전기적 안정성, 우수한 발광효율 및 순수한 녹색 순도를 나타내므로, 전기발광소자의 녹색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 폴리페닐렌비닐렌계 유도체:

화학식 1



상기 식에서,

R은 실릴기; C $_{1-20}$ 의 알킬기 또는 사이클로알킬기, 또는 페닐기로 치환된 실릴기; C $_{1-20}$ 의 알콕시기; 또는 페닐기로 치환된 C $_{1-20}$ 의 알콕시기이고;

m은 1 내지 5의 정수이며;

n은 2 이상의 정수이다.

청구항 2.

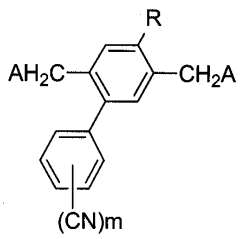
제 1 항에 있어서,

폴리[2-(2'-에틸헥실옥시)-5-(4'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌] 또는 폴리[2-디메틸옥틸실릴-5-(4'-시아노페닐)-1,4-페닐렌비닐렌]임을 특징으로 하는, 폴리페닐렌비닐렌계 유도체.

청구항 3.

하기 화학식 2의 화합물을 중합시키는 것을 포함하는, 제 1 항의 폴리페닐렌비닐렌계 유도체의 제조방법:

화학식 2



상기 식에서,

R 및 m은 제 1 항에서 정의한 바와 같으며, A는 할로겐 원자이다.

청구항 4.
제 3 항에 있어서,

중합반응이 중합개시제 존재하에 0℃ 내지 상온의 온도범위에서 용액중합으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.
제 3 항에 있어서,

A가 브롬인 화합물을 중합시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.
제 1 항의 폴리페닐렌비닐렌계 유도체를 발광물질로서 발광층에 포함하는 전기발광소자.

청구항 7.
제 6 항에 있어서,

기판, 반투명전극, 정공주입층, 발광층, 전자주입층 및 금속전극이 순차적으로 적층된 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 8.
제 7 항에 있어서,

정공주입층이 폴리(스티렌술폰산)이 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시티펜)으로 형성된 것임을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 9.
제 7 항에 있어서,

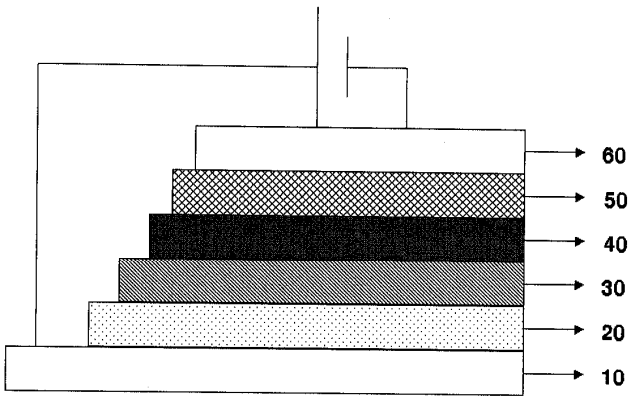
전자주입층이 알칼리 금속화합물로 형성된 것임을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 10.
제 6 항에 있어서,

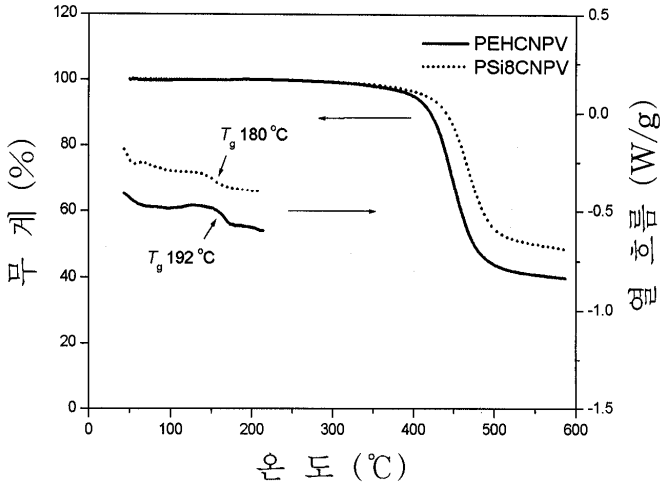
발광층이 정공 또는 전자 수송물질을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

도면

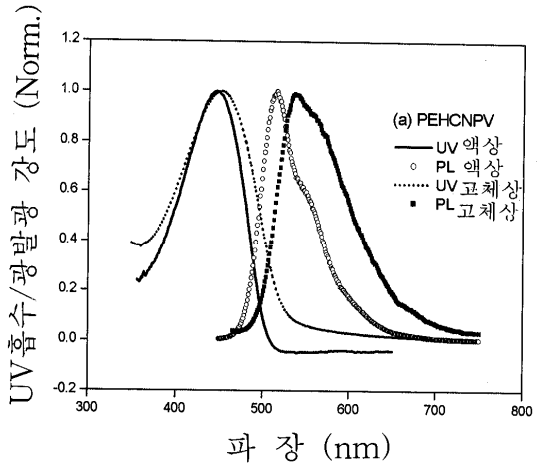
도면1



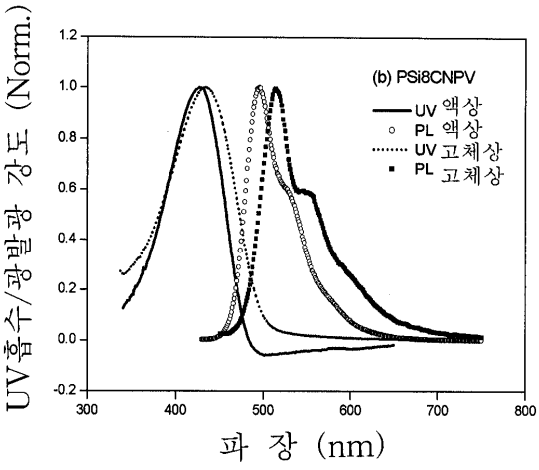
도면2



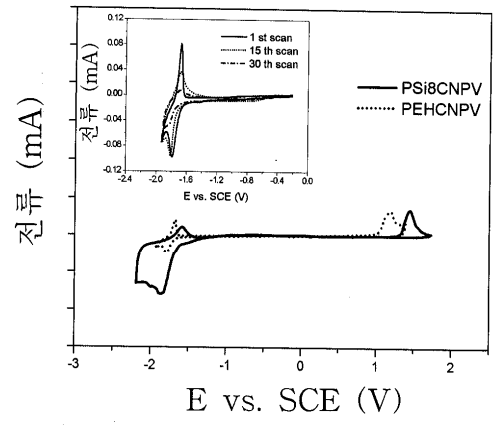
도면3a



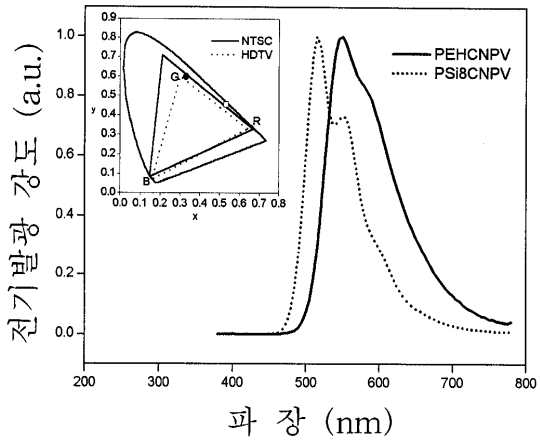
도면3b



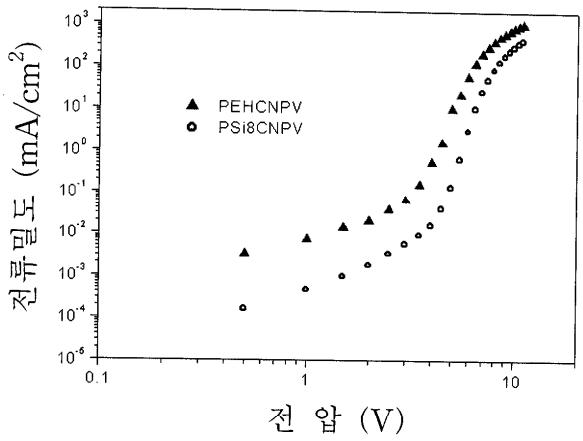
도면4


전류 (mA)
E vs. SCE (V)
PSi8CNPV
PEHCNPV
1 st scan
15 th scan
30 th scan

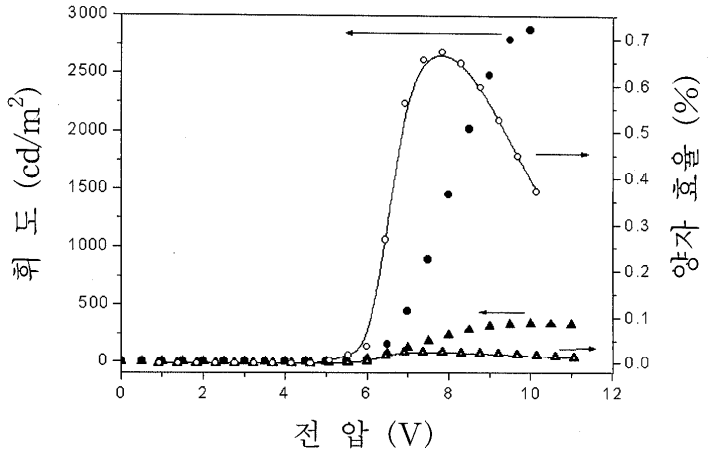
도면5


전기발광 강도 (a.u.)
파 장 (nm)
PEHCNPV
PSi8CNPV
NTSC
HDTV
R
G
B

도면6


전류밀도 (mA/cm²)
전 압 (V)
PEHCNPV
PSi8CNPV

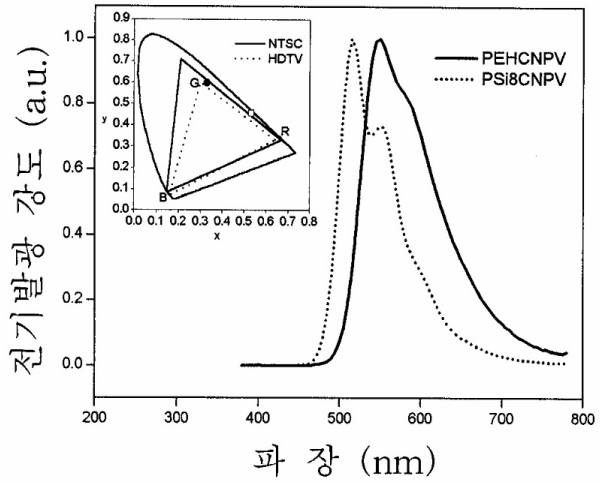
도면7


휘 도 (cd/m2)
양자 효율 (%)
전 압 (V)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0
2
4
6
8
10
12

专利名称(译)	聚亚苯基亚乙烯基聚合物发光材料和包括其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020040022507A	公开(公告)日	2004-03-16
申请号	KR1020020054099	申请日	2002-09-09
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术院 乐金化学股份有限公司 SKC株式会社 SAMYANG控股股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	科学与韩国高等科技研究院 LG化学有限公司 SK株式会社先生 三阳控股公司		
当前申请(专利权)人(译)	科学与韩国高等科技研究院 LG化学有限公司 SK株式会社先生 三阳控股公司		
[标]发明人	SHIM HONGKU 심홍구 KO SEUNGWON 고승원 JUNG BYUNGJUN 정병준 AHN TEAK 안택 KIM SUNG CHUL 김성철		
发明人	심홍구 고승원 정병준 안택 김성철		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C08F212/32 C09K11/06 C09K2211/1425 H01L51/0038 H01L51/0043 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	张居正，KU SEONG		
其他公开文献	KR100505962B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及聚亚苯基亚乙烯基聚合物发光材料和包含其的电致发光器件，其中具有苄腈基和甲硅烷基或烷氧基作为侧链的由下式（1）表示的化合物具有优异的热稳定性和电稳定性，，发光效率和色纯度，它可以有效地用作电致发光器件的绿色发光材料。 一级方程式 在这个公式中， R是甲硅烷基; C 1-20烷基或环烷基，或被苯基取代的甲硅烷基; C 1-20烷氧基;或者，被苯基取代的C 1-20烷氧基; m是1至5的整数; n是2或更大的整数。 五


전기발광 강도 (a.u.)
파 장 (nm)
PEHCNPV
PSi8CNPV
NTSC
HDTV
G
R
B
x
y