(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08G 61/02

(11) 공개번호 특2002-0095898
(43) 공개일자 2002년12월28일

(21) 출원번호 10-2001-0034237
(22) 출원일자 2001년06월18일

(71) 출원인 황도훈
경상북도 구미시 상모동 15/6 우방신세계타운 204-1802

(72) 발명자 황도훈
경상북도구미시상모동15/6우방신시계타운204-1802

(74) 대리인 특허법인 신성

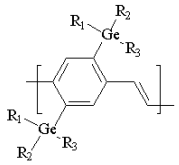
심사청구 : 있음

(54) 게르밀기가 치환된 폴리 페닐렌 비닐렌 중합체 및 그제조방법

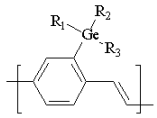
요약

본 발명은 새로운 폴리 페닐렌 비닐렌(PPV) 중합체에 관한 것으로, 특히 게르마늄이 치환된 PPV 중합체, 제조방법 및 상기 중합체를 포함하는 전기발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중합체는 벤젠 고리에 게르밀기가 하나 이상 치환된 구조를 포함하여 이루어진 폴리 페닐렌 비닐렌 중합체로서 상기 반복 단위로서의 페닐렌 비닐렌기가 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 가질 수 있다.

(화학식 1)



(화학식 2)



(상기 화학식 1 또는 2에서, R_1, R_2, R_3은 각각 C_1 - C_{20} 의 선형 또는 가지형 알킬기임)

본 발명에 따른 게르밀기가 치환된 PPV 중합체는 기존의 PPV와 거의 동일한 파장의 녹색 빛을 발광하면서 PPV 보다 발광 효율이 월등히 우수하고, 또한 긴 알킬기를 사용할 경우 최종 고분자가 유기 용해 가능하여 가공성도 우수하다.

대표도

도 1

색인어

게르밀기, 폴리 페닐렌 비닐렌, 전기 발광소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 TEG-PPV의 UV 및 광발광(PL)스펙트럼.

도 2은 본 발명에 따른 중합체를 포함하여 제작된 전기 발광 소자의 개략적 단면도.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 TEG-PPV를 포함하는 단일층 발광 소자의 전기발광(EL) 스펙트럼.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 TEG-PPV를 포함하는 단일층 소자의 전압-전류 및 전압-휘도를 나타내는 그래프.

도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

100: 투명 기판

110: ITO(Indium-Tin-Oxide) 전극

120: 정공 수송층(Hole Transporting layer)

130: 본 발명에 따른 폴리머 발광층

140: 전자 수송층(Electron transporting layer)

150: 금속 전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기 발광 소자에 이용될 수 있는 새로운 폴리 페닐렌 비닐렌(PPV) 중합체에 관한 것으로, 특히 게르마늄이 치환된 PPV 중합체, 제조방법 및 상기 중합체를 포함하는 전기발광 소자에 관한 것이다.

최근 전기 발광 소자 분야에 있어서의 연구는 디스플레이의 평면화, 경량화, 박형화 및 고해상도화를 목표로 하여 활발한 연구가 진행되고 있다. 고분자 전기 발광 소자의 재료로는 공액 이중결합을 갖는 π-공액 고분자(π-conjugated polymer)가 가장 널리 사용되고 있는데, 고분자 전기 발광 소자의 실용화를 위하여 우수한 가공성과 높은 발광 효율을 갖는 발광재료의 개발이 필수적이다.

발광소자의 재료로서는 지금까지 3족 원소와 5족 원소를 중심으로 한 무기물이 주를 이루어 왔는데, 가공성이 떨어지고 넓은 면적으로 만들기 힘들며 구동전압이 높고, 청색 영역의 빛을 얻기가 힘든 단점을 가지고 있었다. 이에 대하여 고분자 발광재료는 비교적 가공성과 색상 조절이 용이하고, 낮은 구동 전압, 빠른 응답 속도, 경량화 및 대형화 등이 가능하여 기존의 무기물 발광소자에 비하여 여러 가지 장점을 가지고 있다.

이 중 PPV와 그 유도체들은 현재까지 고분자 발광 소자의 발광 재료로서 가장 많이 사용되고 있으며 높은 발광 효율과 화학적 안정성으로 인하여 상용화에 가장 근접한 특성을 보이는 발광 물질로 알려져 있는데, 1990년 캠브리지 대학 연구진들에 의하여 전기발광 소자의 발광물질로 사용될 수 있다는 것이 특허출원 되었다(미국특허등록 제 5 247 190 호). 상기 특허에서 발광층으로 사용된 PPV는, 물에 녹는 선중합체를 박막으로 제조한 후 약 200℃이상의 고온 열처리 과정을 거쳐 합성된다.

그러나, 치환되지 않은 PPV는 수용성 선중합체를 거쳐 합성되며 녹색 발광을 하지만, PPV를 발광층으로 사용하여 제작된 소자의 경우에는 발광 효율이 낮다는 문제점이 있다.

따라서, 발광효율 및 발광소자의 휘도가 더 높으며, 가공성이 보다 향상된 중합체에 대한 요구가 계속되고 있는 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있도록, PPV와 같이 녹색 빛을 발광하면서도 보다 발광효율 및 휘도가 높고, 가공성이 향상된 새로운 PPV 유도체 및 그 제조방법을 제공하는 데에 있다.

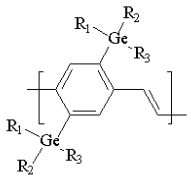
또한 본 발명의 목적은 상기와 같은 PPV 유도체를 포함하여 이루어진 향상된 특성을 갖는 전기발광소자를 제공하는 데에 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자는 예의 연구를 거듭한 결과, 알킬그룹을 갖고 있는 게르밀기를 PPV의 벤젠 고리에 도입할 경우, 상기 문제점을 해결할 수 있다는 것을 발견하였다. 즉, 게르마늄은 반도체 성질을 가진 준금속 원소로서 전기적 효과가 수소와 거의 동일하여 게르마늄을 PPV 중합체에 치환할 경우 기존의 PPV와 유사한 호모-루모 (Homo-Lumo) 밴드 갭을 가지게 되며, 또한 전기 광학적 특성이 PPV보다 우수할 것이라는 데에 착안하여 본 발명을 완성하게 되었다.

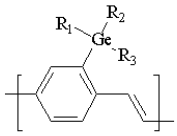
본 발명은 페닐렌 비닐렌기를 반복 단위로 하는 중합체에 있어서, 상기 페닐렌 비닐렌기 중 벤젠 고리에 게르밀기가 하나 이상 치환된 구조를 포함하여 이루어진 폴리 페닐렌 비닐렌 중합체를 제공한다. 이 때 상기 중합체의 반복 단위인 페닐렌 비닐렌기는 하기 화학식 1의 구조 또는 하기 화학식 2의 구조일 수 있다.

화학식 1



(상기 식에서, R_1,R_2,R_3은 각각 C_1 - C_{20} 의 선형 또는 가지형 알킬기임)

화학식 2

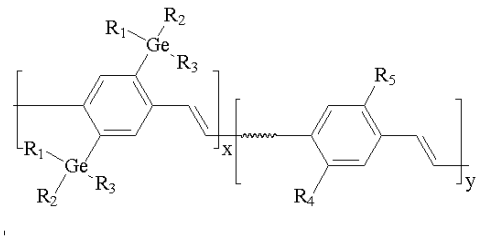


(상기 식에서, R_1,R_2,R_3은 각각 C_1 - C_{20} 의 선형 또는 가지형 알킬기임)

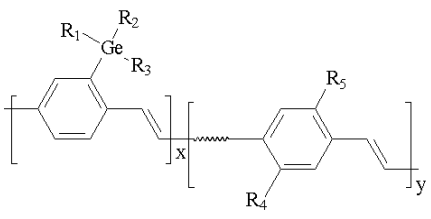
본 발명은 또한 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 갖는 화합물을 반복 단위 중 하나로 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 공중합체를 제공한다.

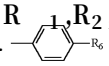
상기 공중합체는 하기 화학식 3 또는 화학식 4의 구조를 갖는 공중합체를 포함한다.

화학식 3



화학식 4



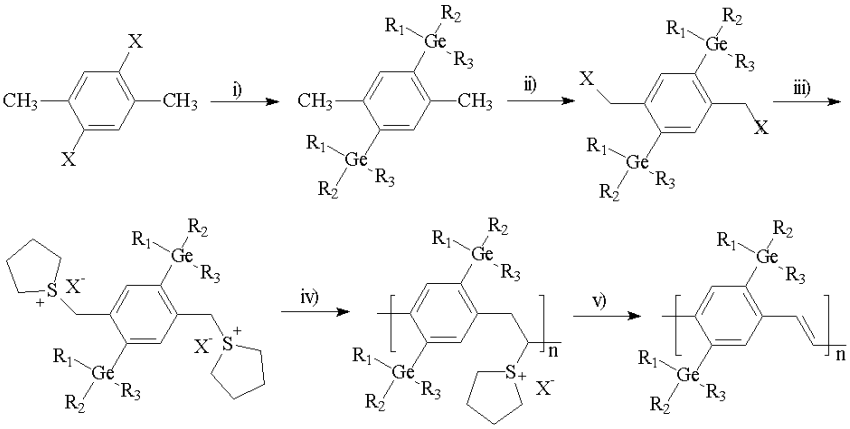
(상기 화학식 3 또는 화학식 4에서, 1< x< 99, 1< y< 99 이고, x+y=100, R_1,R_2,R_3 는 C_1 - C_{20} 의 선형 혹은 가지형 알킬기, R_4,R_5 는 H 또는 C_1 - C_{20} 의 선형 혹은 가지형 알콕시 그룹이거나  이고, 여기서 R_6 은 C_1 - C_{20} 의 선형 혹은 가지형 알콕시 그룹임)

본 발명은 또한 상기 화학식 1 또는 화학식 2 의 구조를 갖는 화합물을 반복 단위로 하는 중합체를 포함하여 이루어진 전기 발광소자를 제공한다.

본 발명은 또한 디할로크실렌에 그리냐르(Grignard) 반응에 의하여 트리알킬게르밀기를 치환시키는 단계; 치환된 결과물을 NBS(N-bromosuccinimide) 또는 NCS (N-chlorosuccinimide)와 반응시켜 비스(트리알킬게르밀)비스(할로알킬)벤젠을 수득하는 단계; 그 수득물을 테트라히드로티오펜과 반응시켜 설포니움염으로 된 단량체를 수득하는 단계; 및 수득한 단량체를 수용액에서 염기를 가하여 선중합체를 얻은 후, 진공에서 열처리하는 단계를 포함하여 이루어진 게르밀기가 치환된 폴리 페닐렌 비닐렌 중합체의 제조방법을 제공한다.

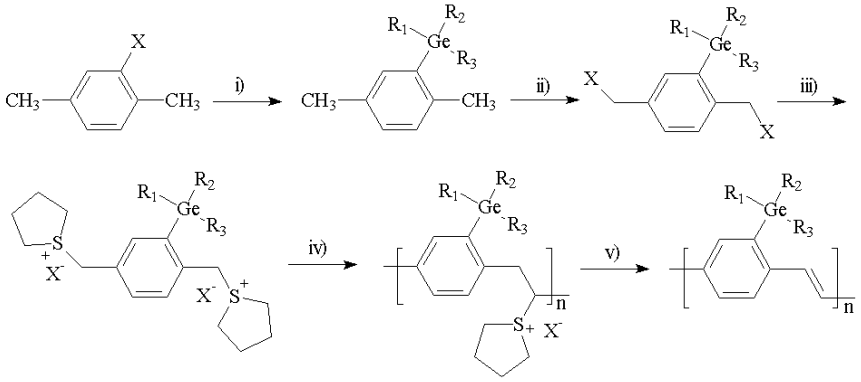
본 발명은 상기한 본 발명에 따른 중합체의 제조방법 중 몇가지 예를 하기 반응식 1, 반응식 2 및 반응식 3에 나타내었다.

반응식 1



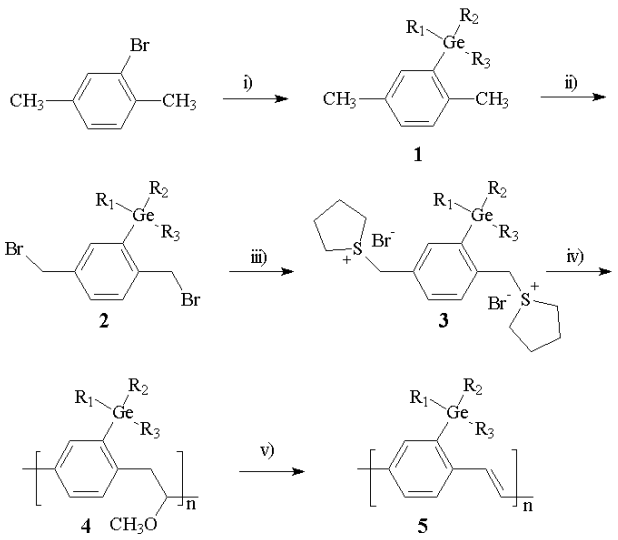
(상기 식에서, R_1, R_2, R_3 =C_1 - C_{20} 의 선형 혹은 가지형 알킬기, X는 Cl 또는 Br 이며, i) THF/Mg, $R_1R_2R_3Ge$-X, ii) NBS 또는 NCS/CCl_4, iii)테트라하이드로티오펜/메탄올(Tetrahydrothiophene/MeOH), iv) NaOH/H_2O, v) 230℃, 진공 임)

반응식 2



(상기 식에서, R_1,R_2,R_3는 각각 C_1-C_{20}의 선형 혹은 가지형 알킬그룹, X는 Cl 또는 Br이며, i)THF/Mg, $R_1R_2R_3Ge$-X, ii)NBS 또는 NCS/CCl_4, iii)테트라하이드로티오펜/메탄올(Tetrahydrothiophene/MeOH), iv) NaOH/H_2O, v) 230℃, 진공 임)

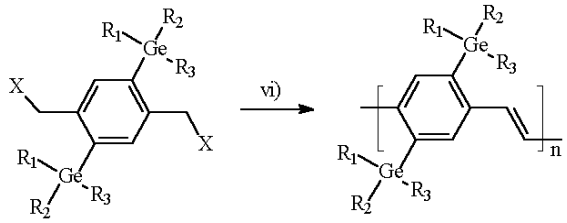
반응식 3



(상기 식에서, R_1,R_2,R_3는 각각 C_1-C_{20}의 선형 혹은 가지형 알킬그룹, i) THF/Mg, $R_1R_2R_3Ge$-X, ii) NBS/CCl_4, iii)테트라하이드로티오펜/메탄올 (Tetrahydrothiophene/MeOH), iv) NaOH/MeOH, v) 230℃,진공 임)

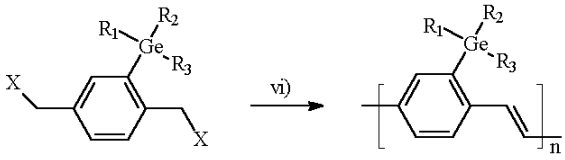
상기와 같이, 게르밀기가 치환된 설포니움 염으로부터 유기용매에 녹는 선중합체를 합성한 후, 얻어진 선중합체를 필름의 형태로 가공한 후 열처리하여 제조하는 방법에 의할 수도 있으나, 알킬기의 길이가 긴 경우 하기 반응식 4 및 반응식 5와 같이 Gilch 반응으로 알려진 탈수소할로겐화 (dehydrohalogenation) 반응을 통하여 직접 유기 용해 가능한 최종 중합체를 제조하는 방법에 의할 수도 있다.

반응식 4



(상기 식에서, R_1,R_2,R_3는 각각 C_1 - C_{20} 의 선형 혹은 가지형 알킬기, X는 Cl 또는 Br이며, vi)은 t-BuOK/THF 임)

반응식 5



(상기 식에서, R_1,R_2,R_3는 각각 C_1 - C_{20} 의 선형 혹은 가지형 알킬기, X는 Cl 또는 Br이며, vi)은 t-BuOK/THF 임)

하기에서 본 발명의 일실시예를 통하여 본 발명의 구성을 좀 더 상세히 설명한다.

실시예 1: 2-트리에틸게르밀-파라-크실렌의 제조

무수 THF 20ml 에 녹인 2-브로모-파라-크실렌 7.01 g (37.9 mmol)을 깨끗한 마그네슘조각 (3.7 g, 151.6 mmol)에 천천히 가하여 그리냐르 시약을 만들었다. 마그네슘이 완전히 녹았을 때 클로로트리에틸게르마늄(8.9g, 45.5mmol)을 가한 후 약 3시간동안 70°C 에서 반응시켰다.

묽은 염산용액을 가하여 반응을 종결시킨 후 디에틸에테르로 추출하였다. 추출된 유기층을 진공 증류하여 2-트리에틸게르밀-파라-크실렌 4.5 g(45 %)을 얻었다.

^{1}H-NMR($CDCl_3$, 200MHz): δ 7.24(1H, s), 7.20(2H, s), 2.38(3H, s), 2.33(3H, s), 1.08(15H, Br)

^{13}C-NMR($CDCl_3$, 200MHz): δ 141.7, 139.5, 139.0, 137.2, 136.8, 135.4, 22.6, 21.3, 10.6, 6.55

원소분석 -측정값: C(64.84중량%), H(9.66중량%)

이론값: C(63.46중량%), H(9.13중량%)

실시예 2: 2-트리에틸게르밀-1,4-비스(브로모메틸) 벤젠의 제조

실시예 1에서 제조된 2-트리에틸게르밀-파라-크실렌 2.7 g(9.0 mmol)과 N-브로모숙신이미드(NBS) 3.2 g(17.9 mmol) 및 소량의 벤조일퍼옥사이드 (BPO)를 무수 사염화탄소 40ml에 넣고 질소 분위기에서 3시간동안 환류하였다. 반응후 부산물로 생기는 숙신이미드를 여과지를 이용하여 제거하였다. 남은 용액의 용매를 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 컬럼 크로마토그라피를 이용하여 무색 오일의 형태인 2-트리에틸게르밀-1,4-비스(브로모메틸) 벤젠 3.3 g (43 %)를 분리하였다.

^{1}H-NMR($CDCl_3$, 200MHz): δ7.43 (1H, s), 7.40 (2H, s), 4.50 (2H, s), 4.47 (2H, s), 1.06 (15H, m)

^{13}C-NMR($CDCl_3$, 200MHz): δ143.4, 139.5, 137.2, 131.2, 129.7, 34.1, 33.24 8.97, 5.42

원소분석 -측정치 C: 39.51 중량%, H: 5.46 중량%

이론치 C: 39.78 중량%, H: 5.25 중량%

실시예 3: 2-트리에틸게르밀-1,4-비스크실렌(테트라히드로티오페니움브로마이드)의 제조

실시예 2에서 제조한 2-트리에틸게르밀-1,4-비스(브로모메틸)벤젠 3.0 g (7.1 mmol)과 테트라히드로티오펜 3.8 g (42.6 mmol)을 20 ml의 메탄올 용액에서 24시간 동안 50 ℃에서 반응시켰다. 반응 후 메탄올과 과량의 테트라히드로티오펜을 제거하고 남은 용액에 찬 아세톤을 가하여 희색의 고체 침전물을 얻었다. 침전물을 필터한 후 진공에서 건조하여 2-트리에틸게르밀-1,4-비스크실렌(테트라히드로티오페니움브로마이드) 3.6 g (85 %)을 얻었다.

^{1}H-NMR(D_2O, 200MHz): δ7.58(1H, s), 7.51(2H, s), 4.58(2H, s), 4.49(2H, s), 3.75-3.20(8H, m), 2.55-2.10(8H, m), 1.25-0.80(15H, m)

원소분석 -측정치 C: 42.41, H: 6.31

이론치 C: 44.11, H: 6.39

실시예 4: 폴리(2-트리에틸게르밀-1,4-페닐렌비닐렌) (TEG-PPV)의 제조

실시예 3에서 합성된 깨끗한 단량체 1.5 g (2.5 mmol)를 메탄올 5 ml에 녹인 후 질소를 5분간 불어넣어 용액중의 산소를 제거하고 반응 용기의 온도를 0 ℃로 조절하였다. 표정한 1.0 M 농도의 차가운 NaOH 수용액 2.5 ml를 단량체가 든 용기에 적가하였다. 0℃에서 30분간 반응시킨 후 온도를 상온으로 올려 5-6시간 교반하였다. 먼저 물에 녹는 수용성 선중합체가 만들어진 후 용매로 사용된 메탄올과 서서히 치환 반응이 일어나 유기 용해 가능한 선중합체의 침전이 얻어졌으며 깨끗한 메탄올로 여러 번 헹군 후 필터하였다. 얻어진 선중합체를 톨루엔에 녹이고 실린지 필터로 필터한 후 용액을 유리 기판 위에 스핀코팅하였다. 코팅된 선중합체 필름을 진공 상태의 230℃에서 10시간 동안 열처리하여 공액 이중결합을 가지는 최종 고분자인 폴리[(2-트리에틸게르밀)-1,4-페닐렌비닐렌]([poly(2-triethylgermyl-1,4-phenylenevinylene)] (TEG-PPV)를 수득하였다.

얻어진 선중합체(precursor polymer)의 분자량을 기체상크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정하였다. 측정된 분자량은 질량평균 분자량이 단량체의 농도와 중합 온도 등의 조건에 따라 30,000-100,000 사이였으며 2.5-3.5 사이의 분산도를 보였다. 제거 반응된 TEG-PPV는 약 400 nm 에서 최대흡수를 그리고 약 515 nm 에서 흡수 에지(edge)를 나타냈다. 제논 램프로부터 발생된 400 nm 파장의 빛으로 여기 시켰을 때, 약 515 nm의 초록색 영역에서 최대 광발광(PL) 스펙트럼을 나타내었다.

도 1에 TEG-PPV의 UV-vis 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 도시하였다.

실시예 5: 전기 발광소자의 제작

TEG-PPV를 발광 층으로 하고, 유리 위에 코팅된 ITO와 Al을 각각 음극과 양극으로 하여 단일층 전기 발광소자 (ITO/TEG-PPV/Al)를 제작하였다. 제작된 전기발광소자의 개략적 단면도를 첨부한 도 2에 나타내었다.

전기발광(EL) 스펙트럼은 광발광(PL) 스펙트럼과 유사한 발광 스펙트럼을 보였으며 약 550 nm에서 초록빛을 방출하였다. 도 3는 TEG-PPV를 발광층으로 하여 제작한 발광 소자의 EL 스펙트럼을 보여준다. 도 4에 제작된 발광 다이오드의 전류-전압 특성을 도시하였으며, 전류-전압 곡선은 전압의 증가에 대해 전류가 비례해서 증가하는 전형적인 다이오드 특성을 보였다. 약 13 V 부터 밝은 초록빛을 방출함이 확인되었다. 발광의 세기를 조도계로 측정하였으며, 최대 발광 휘도는 22 V 에서 300 cd/m ^{2} 였다. 같은 조건에서 PPV를 발광층으로 하여 제작한 단일 층 발광 소자의 최대 휘도는 약 20-30 cd/m ^{2} 로서 본 발명에 의해 합성된 게르마늄이 치환된 PPV가 월등히 높은 휘도를 나타내었다.

상기의 실시예는 본 발명의 적절한 일실시예를 예시적으로 나타낸 것으로, 본 발명이 상기 실시예에 의하여 제한되는 것이 아님은 자명하다.

발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명에 따른 게르밀기가 치환된 PPV 중합체 및 공중합체는 PPV 와 동일한 발광영역을 가지면서 발광 효율이 PPV 보다 월등히 우수하고, 또한 긴 알킬기를 사용할 경우 유기 용매에 용해가능한 중합체를 제조할 수 있어 가공성이 우수하다. 또한 게르밀기가 치환된 PPV 중합체를 발광층으로 하여 제작한 전기 발광 소자도 밝은 녹색빛을 발광하였으며, 성능도 기존의 PPV 를 발광층으로 하여 제작한 전기 발광 소자보다 월등히 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

페닐렌 비닐렌기를 반복 단위로 하는 중합체에 있어서,

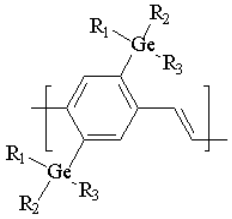
상기 페닐렌 비닐렌기의 벤젠 고리에 게르밀기가 하나 이상 치환된 구조를 포함하는 폴리 페닐렌 비닐렌 중합체.

청구항 2.

제1 항에 있어서,

상기 반복 단위로서의 페닐렌 비닐렌기가 하기 화학식 1의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 중합체.

(화학식 1)



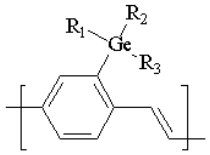
(상기 식에서, R_1,R_2,R_3은 각각 C_1 - C_{20} 의 선형 또는 가지형 알킬기임)

청구항 3.

제1 항에 있어서,

상기 반복 단위로서의 페닐렌 비닐렌기가 하기 화학식 2의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 중합체.

(화학식 2)



(R_1, R_2, R_3은 각각 C_1 - C_{20} 의 선형 또는 가지형 알킬기임)

청구항 4.

상기 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 갖는 화합물을 반복 단위 중 하나로 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 5.

상기 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 갖는 화합물을 반복 단위로 하는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 발광소자.

청구항 6.

디할로크실렌에 그리냐르(Grignard) 반응을 통하여 트리알킬게르밀기를 치환시키는 단계;

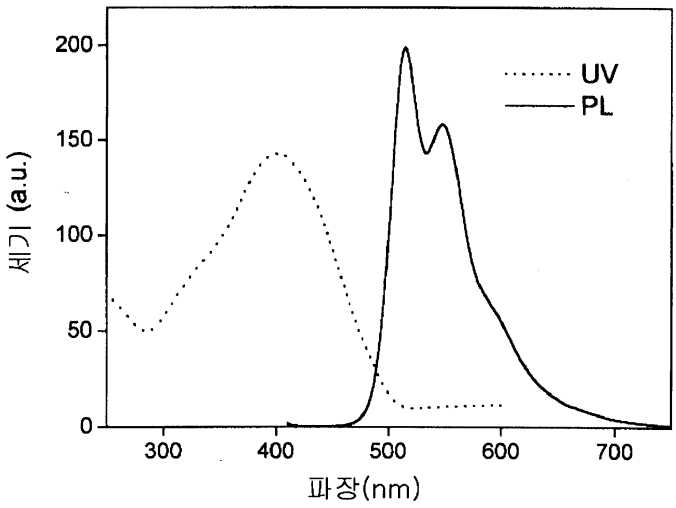
이후 치환된 결과물을 NBS(N-bromosuccinimide) 또는 NCS (N-chlorosuccinimide)와 반응시켜 비스(트리알킬게르밀)비스(할로알킬)벤젠을 수득하는 단계;

이후 수득물을 테트라히드로티오펜과 반응시켜 설포니움염으로 된 단량체를 수득하는 단계; 및

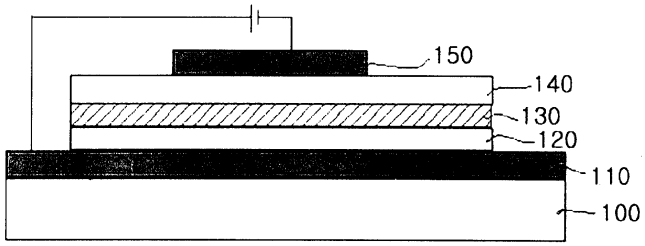
이후 수득한 단량체를 수용액에서 염기를 가하여 선중합체를 얻은 후, 진공에서 열처리하는 단계를 포함하는 게르밀기가 치환된 폴리 페닐렌 비닐렌 중합체의 제조방법.

도면

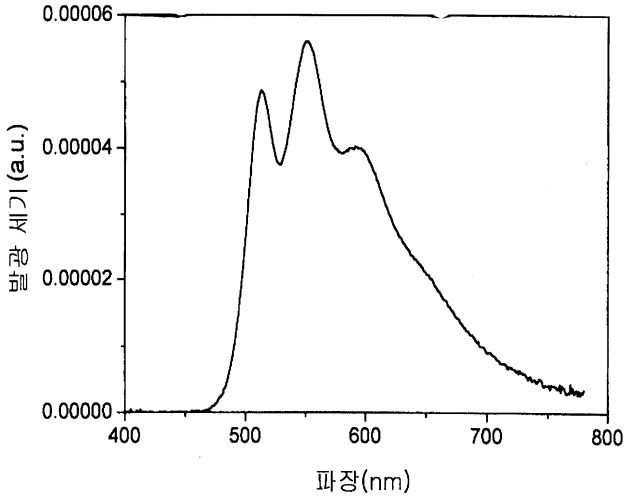
도면 1


200
150
100
50
0
세기 (a.u.)
UV
PL
300
400
500
600
700
파장(nm)

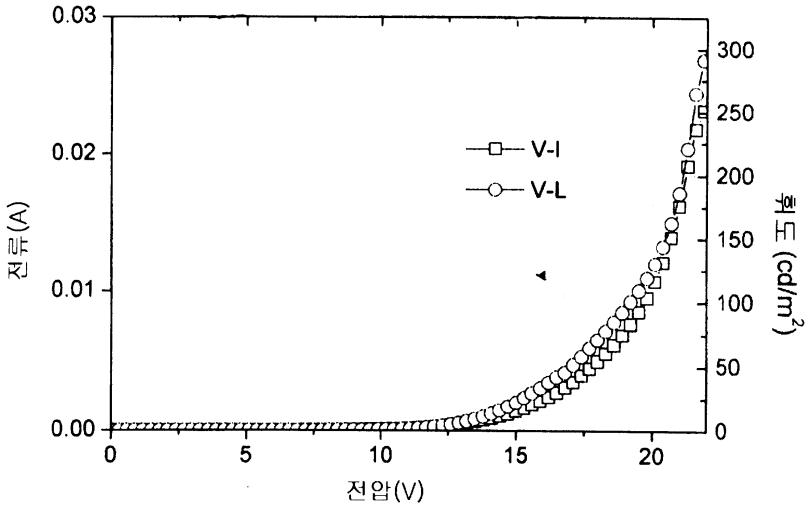
도면 2


150
140
130
120
110
100

도면 3


0.00006
0.00004
0.00002
0.00000
발광 세기 (a.u.)
400
500
600
700
800
파장(nm)

도면 4


0.03
0.02
0.01
0.00
전류(A)
V-I
V-L
300
250
200
150
100
50
0
휘도 (cd/m²)
0
5
10
15
20
전압(V)

专利名称(译)	甲基取代的聚亚苯基亚乙烯基聚合物及其制备方法		
公开(公告)号	KR1020020095898A	公开(公告)日	2002-12-28
申请号	KR1020010034237	申请日	2001-06-18
[标]申请(专利权)人(译)	科技股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	大韩民国（工科大学校长）		
当前申请(专利权)人(译)	大韩民国（工科大学校长）		
[标]发明人	HWANG DOHOON		
发明人	HWANG,DOHOON		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/00 H01L33/00 C08G61/02 H05B33/00		
CPC分类号	C08G61/02 C08G2261/52 C08G2261/95 H01L51/0038 H01L51/0043 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	该专利事务所		
其他公开文献	KR100441200B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种被杀菌基取代的聚亚苯基亚乙烯基聚合物，其制备方法和使用该聚合物的电致发光器件，以提高发光效率，亮度和可加工性。组成：聚亚苯基亚乙烯基聚合物使得聚亚苯基亚乙烯基的苯环包含至少一个杀菌基。 聚亚苯基亚乙烯基包含由式1或2表示的重复单元，其中R 1，R 2和R 3为C 1 -C 20的直链或支链烷基。 该方法包括通过格氏反应用三烷基锗烷基取代二卤代二甲苯的步骤。 使所得产物与N-溴琥珀酰亚胺或N-氯琥珀酰亚胺反应，以制备双（三烷基锗基）双（卤代烷基）苯。 使所获得的产物与四氢噻吩反应以制备a盐单体。 向含有单体的水溶液中加入碱，得到线型聚合物，并在真空下加热所得的聚合物。