(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0011532
(43) 공개일자 2008년02월05일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
C08G 77/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0071962
(22) 출원일자 2006년07월31일
심사청구일자 2006년07월31일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 서석동 375, 조선대학교 산학기획팀
(72) 발명자
손홍래
광주 서구 풍암동 중흥아파트3차 301동 1902호
조성동
광주광역시 북구 용봉동 1104-4 현대아파트 203동 104호
권형준
광주 북구 삼각동 482-3번지 한울타리빌 402호
(74) 대리인
신동준

전체 청구항 수 : 총 7 항

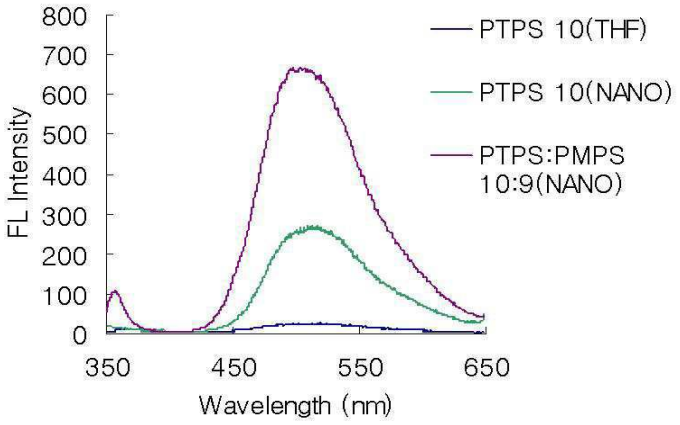
(54) L E D용 전자발광소재 및 그의 발광효율 증진방법

(57) 요 약

본 발명은 폴리실올, 폴리저몰 및 실올-저몰의 공중합체에서 선택되는 어느 하나의 유도체를 포함하는 나노응집체상의 유기 고분자 전자발광 화합물을 이용한 LED용 전자발광소재 및 그의 발광효율 증진방법에 관한 것이다.

본 발명의 LED용 전자발광소재는 폴리실올, 폴리저몰 및 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유도체 및 페닐메틸폴리실란으로 혼합된 나노응집체로 이루어지며, 상세하게는 나노응집체 상에서 페닐메틸폴리실란으로부터 폴리실올, 폴리저몰 및 실올-저몰의 공중합체에서 선택되는 어느 하나의 유도체로 에너지 전이되어, 종래보다 발광효율이 증진된 LED용 전자발광소재를 제공할 수 있다.

대표도 - 도7

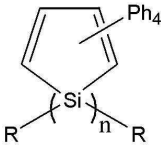


특허청구의 범위

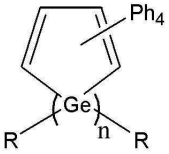
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 폴리실올, 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 및 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유도체 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 50 내지 500 중량부로 혼합된 나노응집체인 것을 특징으로 하는 LED용 전자발광소재.

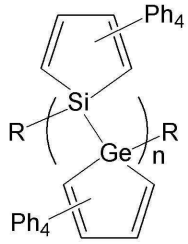
화학식 1



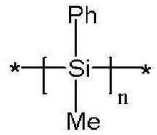
화학식 2



화학식 3



화학식 4



(상기 식에서, R은 메톡시기, 아민기 또는 티올기에서 선택되는 어느 하나이며, n은 1~100이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노응집체가 입자크기 50~200nm를 갖는 것을 특징으로 하는 상기 LED용 전자발광소재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 LED용 전자발광소재가 나노응집체 상에서 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란의 발광에너지가 화학식 1로 표시되는 폴리실올, 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 및 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 유도체로 전이(energy migration)되는 것을 특징으로 하는 상기 LED용 전자발광소재.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 LED용 전자발광소재가 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실올 100 중량부에 대하여, 상기 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 50 내지 100 중량부로 혼합된 나노응집체인 것을 특징으로 하는 상기 LED용 전자발광소재.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 LED용 전자발광소재가 상기 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 100 중량부에 대하여, 상기 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 100 내지 400 중량부로 혼합된 나노응집체인 것을 특징으로 하는 상기 LED용 전자발광소재.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 LED용 전자발광소재가 상기 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체 100 중량부에 대하여, 상기 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 200 내지 400 중량부로 혼합된 나노응집체인 것을 특징으로 하는 상기 LED용 전자발광소재.

청구항 7

화학식 1로 표시되는 폴리 실올, 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 및 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유도체 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 50 내지 500 중량부로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 유기용매에 용해시켜, 농도 10~100 mg/ℓ가 되도록 고분자 용액을 제조하는 단계; 및

상기 고분자 용액을 10 내지 90 부피비의 물에 첨가하면서 상온에서 3~4 시간동안 교반하여 나노응집체를 제조하는 단계;로 이루어진 것을 특징으로 하는 제1항의 LED용 전자발광소재의 발광효율 증진방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<12> 본 발명은 LED용 전자발광소재 및 그의 발광효율 증진방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리실올, 폴리저몰 및 실올-저몰의 공중합체에서 선택되는 어느 하나의 유도체를 포함하는 나노응집체상의 유기 고분자 발광화합물간의 에너지 전이가 수행됨으로써, 종래보다 발광효율이 증진된 LED용 전자발광소재 및 그의 발광효율 증진방법에 관한 것이다.

<13> 1990년에 처음 발견된 이래, 유기 고분자 전자발광 화합물은 최근까지 지속적인 관심의 대상이 되어왔다. 이러한 유기 고분자 전자발광 화합물은 유기 반도체 화합물로서 π-분자궤도 함수의 전자들이 유기 고분자 사슬을 따라 비편재화됨으로써, 독특한 광학적 및 전자기적 특성을 나타내고 이러한 특성으로 인하여, 다이오드, 트랜지스터, 및 발광 다이오드 등의 광전자기기에 매우 유용하게 이용되어 왔다. 이때, 유기 고분자 전자발광 화합물의 특성인 형광성 및 전자발광성은 전자와 홀의 재결합으로 기인한다고 알려져 있다. 즉, 전자는 광 들뜸 현상으로부터 형성된 경우이며, 후자는 전자와 홀을 주입시켜 생성된 상반된 전하를 띤 폴라론(polaron)들의 재결합으로부터 형성된다.

<14> 특히, 유기 고분자 전자발광 화합물의 우수한 구조적 성질과 높은 효율의 발광성 더 나아가, 다양한 유도체 합성이 용이하고, 그 유도체간의 적절한 배합은 대형 발광 디스플레이 산업의 발전에 중요한 요소로 작용한다.

<15> 전자발광에 대한 양자효율은 투입된 전자당 발광되는 광자수로 표시할 수 있는데, 이 성질은 전자투입전극이나 전자 운반 층들의 특성을 조절하여 향상시킬 수 있다. 전자발광 효율은 LED 고분자의 두 고분자 층 사이의 맞닿는 부분에서 전자나 홀의 에너지 벽을 조절함으로서도 증가시킬 수 있지만 또 다른 방법으로는 고분자 구조를 변형시켜 고분자를 화학적으로 조절하여 증가시킬 수 있다. 이것은 고분자 사슬을 바꾸어 주거나, 전도띠와 원자가 띠의 띠 간격을 조절하기 위해 고분자의 구조를 변화시켜 이룰 수 있다. 또한, 다양한 전자발광색상은 화합물을 합성 시, 발광 파장을 화학적으로 조절하여 이룰 수 있다. 이를 이용하여 LED의 기기적 특성에 관한 연구는 상당한 연구와 진척이 이루어져 왔다.

<16> 그러나 이와 같은 제작기술 방법의 개발에 비해 새로운 유기-EL 고분자 화합물의 개발에 관한 연구보고는 상대적으로 적다. 일반적인 알려진 유기 고분자 화합물의 전자발광단은 화합물들의 형광 양자효율이 높지 않아 광학기기에 사용하기에는 매우 제한적일 뿐만 아니라 많은 한계를 가지고 있다. 따라서 유기용매에 용해도가 높고, 가시영역의 빛을 발산하는데 안정하고, 양자효율이 높으며, 열에도 안정한 고분자 화합물의 개발이 중요하

다.

<17> 이러한 문제점들을 극복하기 위해서, 본 발명자들은 실리콘을 함유하고 있는 전자발광성 실리콘 고분자 화합물을 시도하여, 메탈올(2,3,4,5-테트라페닐-1-메탈로사이클로펜타-2,4-디엔,M=Si 또는 Ge)에 대하여 보고한 바 있다. 상기 메탈올은 중심금속으로서 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5각 고리 화합물로 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)가 실리콘이나 게르마늄을 통하여 비편재화 되어 있기 때문에 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성 물질 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다. 특히, 메탈올의 가장 중요한 특징은 메탈올이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 σ-결합을 하고 있는 실리콘의 σ* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔 부분의 π* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 σ*-π* 비편재화를 가지고 있다는 점이다. 메탈올에 실리콘을 중심으로 하는 실올 화합물은 컨쥬게이트된 고리 화합물의 분자구조로 인한 독특한 전자적 구조가 있다. 즉, 이러한 화합물의 경우, 실올 분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO) 에너지와 실리콘이 결합하고 있는 σ 결합에 있는 σ* 분자궤도함수와 부타디엔의 π* 분자궤도 함수 사이에 상호작용으로 인해서 실올 자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. 상기 실올을 전자 발광층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자 전달층과 전공을 쉽게 운반해주는 전공 전달층을 도핑하여 전기발광성의 효율을 높여 발광의 밝기를 높여줄 수 있다.

<18> 이러한 광학적 및 전기적 특성 때문에 실올은 전자이동물질로서, LED에 적용될 수 있다. 특히, 폴리실올은 Si-Si 사슬을 가지고 있을 뿐만 아니라 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어내는 특성이 있으므로, 이는 비편재화된 고리 가지사슬은 전자-운반 층으로, Si-Si사슬은 홀-운반층으로의 역할을 기대할 수 있다.

<19> 이에, 본 발명자들은 발광효율이 우수한 유기 고분자 전자발광 화합물을 탐색하고 이의 발광효율을 증진하고자 노력한 결과, 폴리실올, 폴리저몰 및 실올-저몰의 공중합체를 합성하고, 분자상태보다 나노응집체상에서 우수한 발광효율을 확인하고, 더 나아가, 에너지전이 기술을 이용하여 발광효율이 증진된 LED용 전자발광소재를 제공할 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<20> 본 발명의 목적은 유기 고분자 전자발광 화합물을 이용한 LED용 전자발광소재를 제공하는 것이다.

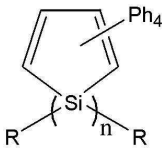
<21> 본 발명의 다른 목적은 나노응집체상에서 유기 고분자 전자발광 화합물간의 에너지 전이가 수행되어, 발광효율이 우수한 LED용 전자발광소재를 제공하는 것이다.

<22> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 LED용 전자발광소재의 발광효율 증진방법을 제공하는 것이다.

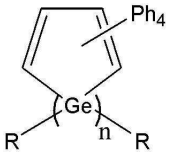
발명의 구성 및 작용

<23> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리실올, 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 및 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유도체 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 50 내지 500 중량부로 혼합된 나노응집체인 것을 특징으로 하는 LED용 전자발광소재를 제공한다.

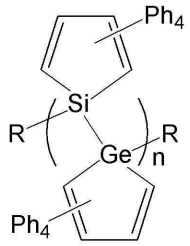
화학식 1

<24> 

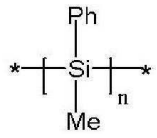
화학식 2

<25> 

화학식 3

<26> 

화학식 4

<27> 

<28> (상기 식에서, R은 메톡시기, 아민기 또는 티올기에서 선택되는 어느 하나이며, n은 1~100이다.)

<29> 상기 나노응집체는 50~200nm의 입자크기를 갖는다.

<30> 본 발명은 나노응집체 상에서 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란의 발광 에너지가 화학식 1로 표시되는 폴리실올, 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 및 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 유도체로 전이(energy migration)되어 발광효율이 증가된 LED용 전자발광소재를 제공한다.

<31> 본 발명의 바람직한 제1태양은 화학식 1로 표시되는 폴리실올 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 50 내지 100 중량부로 혼합된 나노응집체인 LED용 전자발광소재를 제공한다.

<32> 본 발명의 바람직한 제2태양은 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 100 내지 400 중량부로 혼합된 나노응집체인 LED용 전자발광소재를 제공한다.

<33> 본 발명의 바람직한 제3태양은 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 200 내지 400 중량부로 혼합된 나노응집체인 것을 특징으로 하는 LED용 전자발광소재를 제공한다.

<34> 또한, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 폴리 실올, 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 및 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유도체 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 50 내지 500 중량부로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 유기용매에 용해시켜, 농도 10~100 mg/ℓ가 되도록 고분자 용액을 제조하는 단계; 및 상기 고분자 용액을 10 내지 90 부피비의 물에 첨가하면서 상온에서 3~4 시간동안 교반하여 나노응집체를 제조하는 단계;로 이루어진 상기 LED용 전자발광소재의 발광효율 증진방법을 제공한다.

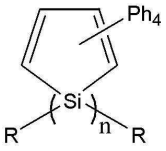
<35> 이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

<36> 본 발명은 폴리실올, 폴리저몰 및 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 유기 고분자 전자발광 화합물에서 선택되는 어느 하나의 유도체 100 중량부에 대하여, 페닐메틸폴리실란 50 내지 500 중량부로 혼합된 나노응집체인 LED용 전자발광소재를 제공한다.

<37> 본 발명의 LED용 전자발광소재는 나노응집체 상에서 페닐메틸폴리실란의 발광 에너지가 폴리실올, 폴리저몰 및 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유도체로 전이(energy migration)됨으로써, 발광효율이 증가된다.

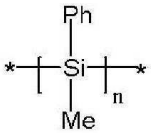
<38> 즉, 본 발명의 바람직한 제1태양은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리실올 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 50 내지 100 중량부로 혼합된 나노응집체로서, 보다 구체적으로는 폴리테트라페닐실올(PTPS)/페닐메틸폴리실란(PMPG)간의 나노응집체(도 1)인 LED용 전자발광소재이다.

<39> 화학식 1



<40>

<41> 화학식 4



<42>

<43> (상기 식에서, R은 메톡시기, 아민기 또는 티올기에서 선택되는 어느 하나이며, n은 1~100이다.)

<44> **도 2**는 상기 PTPS/PMPS의 나노응집체에 대한 발광스펙트럼으로서, 360 nm에서 관찰된 PMPS 나노응집체 상태의 최고발광파장이 거의 감소되고, PTPS/PMPS 나노응집체 상태의 발광밴드는 520 nm에서 관찰되는 PTPS 나노응집체 발광밴드와 동일한 파장에서 약 3배정도로 증가된 발광효율을 확인할 수 있다.

<45> 따라서, 본 발명의 LED용 전자발광소재의 발광효율의 증진은 PMPS 및 PTPS가 혼합된 나노응집체 상에서 PMPS의 발광 에너지가 PTPS로 전이된 것에 기인한다.

<46> 이에, 본 발명은 분자상태의 PTPS, 나노응집체 상태의 PTPS 및 PTPS/PMPS가 혼합된 나노응집체를 동일농도에 대하여, 광발광성을 비교한 결과(**도 3** 및 **도 7**), 분자상태인 PTPS보다 나노응집체 상태일 때의 PTPS가 13.7배의 발광효율이 증가되고, 더욱 바람직하게는 에너지 전이가 구현되는 PTPS/PMPS의 나노응집체상에서 발광효율이 분자상태의 PTPS보다 24.4배가 증진됨을 확인할 수 있다.

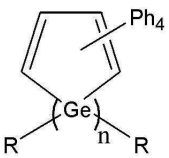
<47> 따라서, 본 발명의 LED용 전자발광소재는 분자상태가 아닌, 폴리실올, 폴리저몰 및 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유도체 및 페닐메틸폴리실란;이 혼합된 나노응집체상인 것을 특징으로 한다. 이때, 나노응집체의 입자크기는 50~200nm가 바람직하다. 상기 나노응집체의 입자크기를 벗어나면, 원하는 발광성을 얻을 수 없다.

<48> 본 발명은 발광효율이 증진된 제1태양의 LED용 전자발광소재를 얻기 위하여, 상기 PTPS/PMPS의 나노응집체에서 PTPS에 대하여 PMPS 중량비율의 증가 또는 감소에 따른 발광스펙트럼을 관찰한 결과(**도 5** 및 **도 6**), 화학식 1로 표시되는 폴리실올 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 50 내지 100 중량부로 혼합되는 것이다.

<49> 보다 바람직하게는 화학식 1로 표시되는 폴리실올 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 100 중량부, 가장 바람직하게는 90 중량부로 혼합되는 것이다.

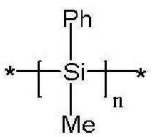
<50> 본 발명은 발광효율이 증진된 제2태양의 LED용 전자발광소재는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 100 내지 400 중량부로 혼합된 나노응집체인 LED용 전자발광소재를 제공한다.

<51> 화학식 2



<52>

<53> 화학식 4



<54>

<55> (상기 식에서, R은 메톡시기, 아민기 또는 티올기에서 선택되는 어느 하나이며, n은 1~100이다.)

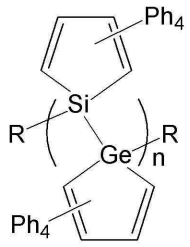
<56> **도 9**는 상기 PTPG/PMPS의 나노응집체에 대한 발광스펙트럼으로서, 360 nm에서 관찰된 PMPS 나노응집체 상태의 최고발광파장이 거의 감소되고, PTPG/PMPS 나노응집체 상태의 발광밴드는 510 nm에서 관찰되는 PTPG 나노응집체 발광밴드와 동일한 파장에서 약 2배정도로 증가된 발광효율을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명의 LED용 전자발광소재의 발광효율의 증진은 PMPS 및 PTPG가 혼합된 나노응집체 상에서 PMPS의 발광 에너지가 PTPG로 전이된 것에 기인한다.

<57> 이때, 증진된 발광효율을 얻기 위한 제2태양의 LED용 전자발광소재는 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란;의 바람직한 혼합량은 100 내지 400 중량부로 혼합되는 것이다.

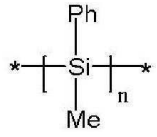
<58> **도 10**의 PTPG/PMPS의 나노응집체에서 PTPG에 대한 PMPS 중량비율에 따른 발광스펙트럼을 비교한 결과, 혼합비율이 1:1일 때, 발광효율이 급격히 증가하며 1:4 혼합비율까지 일정하게 발광효율이 증가하므로, 보다 바람직하게는 폴리저몰 100 중량부에 대하여, 페닐메틸폴리실란 400 중량부로 혼합되는 것이다. 이때, 페닐메틸폴리실란이 상기 혼합비율을 초과하면, 더 이상 발광효율이 증가되지 않는다.

<59> 또한, 본 발명은 발광효율이 증진된 제3태양의 LED용 전자발광소재는 하기 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 200 내지 400 중량부로 혼합된 나노응집체인 LED용 전자발광소재를 제공한다.

<60> 화학식 3

<61> 

<62> 화학식 4

<63> 

<64> (상기 식에서, R은 메톡시기, 아민기 또는 티올기에서 선택되는 어느 하나이며, n은 1~100이다.)

<65> **도 11**은 상기 실올-저몰 공중합체/페닐메틸폴리실란(PMPS) 나노응집체에서 실올-저몰 공중합체에 대하여 PMPS 중량비율의 증가에 따른 발광스펙트럼으로서, 바람직한 발광효율을 얻기 위한 가장 바람직한 혼합비율은 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 300 중량부로 혼합되는 것이다.

<66> 본 발명은 상기 LED용 전자발광소재의 발광효율 증진방법을 제공한다.

<67> 보다 구체적으로는, 본 발명의 LED용 전자발광소재의 발광효율 증진방법은 1) 화학식 1로 표시되는 폴리 실올, 화학식 2로 표시되는 폴리저몰 및 화학식 3으로 표시되는 실올-저몰의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 유도체 100 중량부에 대하여, 화학식 4로 표시되는 페닐메틸폴리실란 50 내지 500 중량부로 혼합하여 혼합물을 제조하고,

<68> 2) 상기 혼합물을 유기용매에 용해시켜, 농도 10~100 mg/ℓ가 되도록 고분자 용액을 제조하고,

<69> 3) 상기 고분자 용액을 10 내지 90 부피비의 물에 첨가하면서 상온에서 3~4 시간동안 교반하여 나노응집체를 제조하는 것으로 이루어진다.

<70> 상기에서, 혼합물을 용해시킬 수 있는 바람직한 용매는 테트라하이드로퓨란 또는 디에틸에테르의 유기용매 및 물의 혼합조성을 사용하는 것이다.

<71> 바람직하게는 테트라하이드로퓨란 10 내지 40 중량% 및 물 60 내지 90 중량%로 이루어지는 것이고, 가장 바람직하게는 테트라하이드로퓨란 10중량% 및 물 90 중량%로 이루어진 용매조건에서 가장 우수한 광발광성을 확인할 수 있다(**도 4**).

<72> 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다.

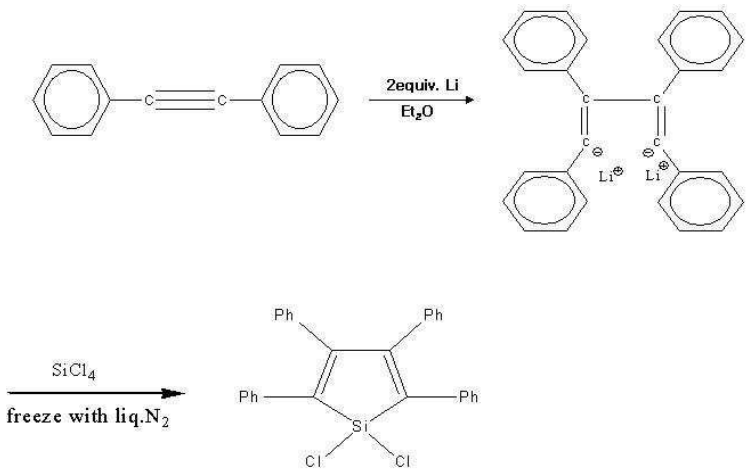
<73> 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<74> **<제제예 1> 폴리테트라페닐실올(PTPS)의 합성**

<75> 단계 1: 1,1-디클로로-2,3,4,5-테트라페닐-1-실릴사이클로펜타디엔 합성

<76> 디페닐아세틸렌(18 g, 100 mmole)을 넣고 리튬 (2.76 g, 400 mmole)을 잘게 가위로 잘라서 넣은 후 건조된 디에틸에테르 130 mL를 아르곤 하에서 250 mL 슈랭크 플라스크에 넣었다. 교반 후, 노란색 침전물이 생기면 30분 정도 더 교반한 후에 액체 질소로 급속 냉각시켜 고체상태일 때 $SiCl_4$ (23 mL, 200 mmol)를 첨가하여 서서히 침투하듯 반응시키고 상온이 될 때까지 30분 정도 방치한 다음 에테르를 충분히 넣고 교반시켰다. 이후, 12 시간 정도 방치하면, 노란색 침전물과 녹색의 용액이 분리되고 상기 용액을 캐뉼라를 이용하여 아르곤 하에서 다른 플라스크로 이동시켜서 결정이 생길 때까지 용매를 감압 하에서 농축시켰다. 결정이 생기면 온도를 올려 모두 다시 녹인 다음에 -20℃에서 재결정화하고, 이렇게 재결정화된 디클로로테트라페닐실올은 연녹색의 정육면체 구조를 갖는 결정으로 얻을 수 있다.

반응식 1

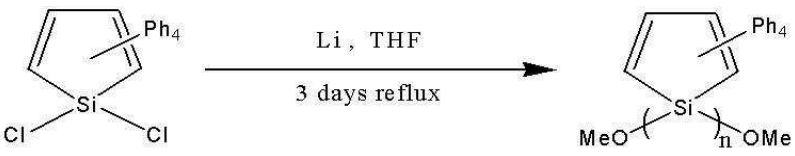


<77>

<78> 단계 2: 폴리테트라페닐실올(PTPS)의 합성

<79> 상기 단계에서 제조된 1,1-다이클로로-2,3,4,5-테트라페닐실올 2.25g(5 mmole) 및 리튬 0.045mg(10 mmole)을 건조된 THF 용매 130㎖에 넣고 아르곤 기체 하에서 3일 동안 환류하여 교반시켰다(반응식 2). 반응 후, 상기 반응용액에 메탄올 10㎖을 첨가하고 30분 더 교반시켰다. 상기 반응용액이 대략 2㎖가 남을 때까지 진공 하에서 용매를 제거하고, 남은 용액을 다시 메탄올 500㎖에 첨가하면서 침전시켰다. 이때, 이를 여과하여, 밝은 노란색의 고분자 침전물인 폴리실올(PTPS)을 얻었다.

반응식 2



<80>

<81> **<제제예 2> 폴리테트라페닐저몰(PTPG)의 합성**

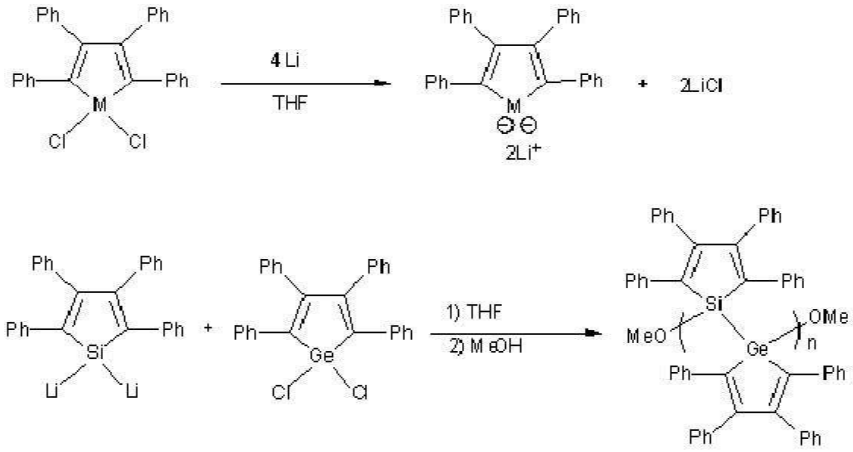
<82> 제제예 1의 단계 1에서 출발물질로서, 1,1-다이클로로-2,3,4,5-테트라페닐저몰 3.0g(6.01 mmole)을 이용하는 것을 제외하고는, 상기 제제예 1의 단계 1 및 2와 동일한 방법으로 수행하여, 폴리테트라페닐저몰(PTPG)을 합성하

였다.

<83> **<제제예 3> 실올-저몰 공중합체의 합성**

<84> 상기 제제예 1에서 제조된 1,1-다이클로로-2,3,4,5-테트라페닐실올 3.0g(6.6 mmole) 및 40 당량의 리튬 184.4mg을 건조된 THF 용매 120㎖에 넣고 아르곤 기체 하에서 12시간 교반시켰다. 반응하고 남은 리튬은 필터하여 제거하고, 상기 제제예 2에서 제조된 1,1-다이클로로-2,3,4,5-테트라페닐저몰 3.0g(6.6 mmole)를 첨가하여 3일 동안 환류 교반시켰다. 3일 동안의 환류교반이 끝난 후, 감압상태에서 액체 질소를 사용하여 2~3 mL정도 남을 때까지 반응용액을 증발시켜 농축시키고, 메탄올 (300~400 mL)을 1L비커에 넣은 후 메탄올을 교반하면서 농축된 반응 용액을 스포이드로 천천히 떨어뜨리면 떨어지는 순간 노란색으로 뭉쳐지는 것을 눈으로 확인할 수 있었다. 여과 후, 얻어진 생성물을 아르곤 가스 하에서 보관한다.

반응식 3



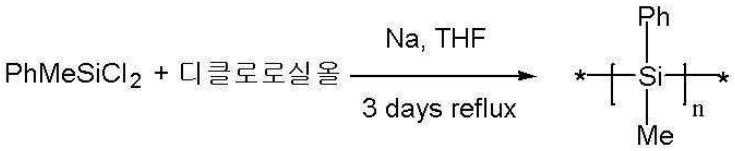
<85>

<86> (상기에서, n은 상기에서 정의한 바와 같다.)

<87> **<제제예 4> 페닐메틸폴리실란(PMPS)의 합성**

<88> 슈랭크 라인을 설치한 후 250 mL 둥근 플라스크를 진공상태 하에 $PhMeSiCl_2$ 9.6 g (50 mmol)과 Na 3.0 g(100 mmol)을 넣고 용매인 톨루엔 120 mL를 첨가하여 3일 동안 환류 교반시켰다. 이때, $PhMeSiCl_2$를 첨가할 때에는 3일 동안의 환류 교반이 끝난 후 감압상태에서 액체 질소를 사용하여 2~3 mL정도 남을 때까지 반응용액을 증발시켜 농축시킨다. 이후, 메탄올(300~400 mL)을 1L 비이커에 넣은 후 메탄올을 교반하면서 농축된 반응 용액을 스포이드로 천천히 떨어뜨리면 떨어지는 순간 하얀색으로 뭉쳐지는 것을 눈으로 확인할 수 있었다. 이것을 여과하여 걸러낸 후 아르곤 가스 하 에서 보관한다(반응식 4).

반응식 4

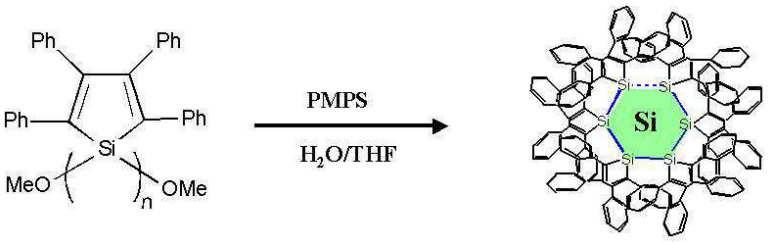


<89>

<90> **<실시예 1> 폴리테트라페닐실올(PTPS)/페닐메틸폴리실란(PMPS) 나노응집체 제조**

<91> 폴리테트라페닐실올(PTPS) 100 중량부에 대하여, 페닐메틸폴리실란(PMPS) 50 중량부로 혼합한 후, 테트라하이드로퓨란의 유기용매에 용해시켜, 상기 혼합물을 함유하는 농도가 10 ㎍/L 가 되도록 고분자 용액을 제조하였다. 제조된 상기 고분자 용액을 90 부피비의 물에 첨가하면서 상온에서 3시간 동안 교반하여, PTPS/PMPS가 결합된 나노응집체를 얻었다.

반응식 5



<92>

<93> **<실시예 2> 폴리테트라페닐저몰(PTPG)/페닐메틸폴리실란(PMPS) 나노응집체 제조**

<94> 상기 실시예 1에서 사용된 폴리테트라페닐실올(PTPS) 대신에, 폴리테트라페닐저몰(PTPG)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, PTPG/PMPS가 결합된 나노응집체를 제조하였다.

<95> **<실시예 3> 실올-저몰 공중합체/페닐메틸폴리실란(PMPS) 나노응집체 제조**

<96> 페닐메틸폴리실란(PMPS)을 함유한 실올-저몰 공중합체의 나노응집체는 상기 실올-저몰 공중합체를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 실올-저몰 공중합체/PMPS의 나노응집체를 제조하였다.

<97> **<비교예 1> PTPS 및 이프티센 고분자간의 나노응집체 제조**

<98> 발광효율이 우수한 공지화합물인 이프티센(iptycene) 고분자를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, PTPS 및 이프티센 고분자간의 나노응집체를 제조하였다.

<99> 비교예 1에서 제조된 PTPS 및 이프티센 고분자간의 나노응집체의 광발광성에 대하여, 실험예 3과 동일한 조건으로 실시하고, PTPS와 이프티센 고분자의 중량비율을 10:10으로 혼합해서 광발광성 스펙트럼을 조사하였다.

<100> 그 결과, PTPS 및 이프티센 고분자 각각의 고유밴드를 확인하고, 상기 PTPS 및 이프티센 고분자가 결합된 나노응집체의 광발광성 스펙트럼을 관찰한 결과, 고유 파장에서 발광효율을 확인하였다. 따라서, PTPS와 이프티센 고분자간에는 에너지 전이가 일어나지 않음을 확인하였다(도 8).

<101> **<실험예 1> PTPS/PMPS의 나노응집체의 광발광성 측정**

<102> 단계 1: 분자상태의 폴리테트라페닐실올(PTPS)의 광발광성 측정

<103> 상기 PTPS를 10 ㎍/L 농도로 톨루엔에 녹인 후, 광학기기(Ocean Optics 2000 spectrometer)를 이용하여 발광파장을 측정한 결과, 520 nm에서의 단일 발광밴드를 확인하였다.

<104> 단계 2: 분자상태의 페닐메틸폴리실란(PMPS)의 광발광성 측정

<105> 상기 PMPS를 톨루엔에 녹인 후, 발광파장을 측정한 결과, 350 nm에서의 단일 발광밴드를 확인하였다.

<106> 단계 3: 분자상태의 폴리테트라페닐실올(PTPS)/페닐메틸폴리실란(PMPS)의 광발광성 측정

<107> 상기와 동일농도인 10 ㎍/L가 되도록 분자상태의 PTPS와 PMPS의 비율을 10:1로 혼합하여 톨루엔에 녹인 후, 발광파장을 측정하였다.

<108> 그 결과, 톨루엔에 완전히 용해된 두 고분자는 응집되지 않은 분자상태에서 각각 독립적인 발광밴드가 얻어졌다. 즉, 520 nm에서 PTPS의 발광밴드 및 350 nm에서의 PMPS 발광밴드와 일치하므로 두 고분자 사이에는 에너지 전이가 일어나지 않음을 확인하였다.

<109> 단계 4: 나노응집체상의 폴리테트라페닐실올(PTPS)/페닐메틸폴리실란(PMPS)의 광발광성 측정

<110> 실시예 1에서 제조된 PTPS/PMPS의 나노응집체를 테트라하이드로퓨란 및 물의 혼합비율이 10:90 중량비로 조성된 용매에 용해시킨 후, 광학기기(Ocean Optics 2000 spectrometer)를 이용하여 발광파장을 측정하여 그 결과를 도 2에 기재하였다.

<111> 도 2의 나노응집체상의 PTPS/PMPS에 대한 광발광 스펙트럼에서는 360 nm에서 관찰된 PMPS 나노응집체 상태의 최고발광파장이 거의 감소되었고 520 nm에서 나오는 PTPS/PMPS 나노응집체 상태의 발광밴드는 PTPS 나노응집체 상태의 발광밴드와 동일한 파장에서 약 3배정도로 증가되었다. 따라서, PMPS 및 PTPS가 혼합된 나노응집체는 PMPS의 발광 에너지가 PTPS로 전이 흡수되어, 발광효율이 증가됨을 확인하였다.

<112> 또한, 분자상태 폴리테트라페닐실올(PTPS) 및 나노응집체 상태의 PTPS간의 발광성능을 비교하기 위하여, 자외선 조건 하에서 관찰한 결과(도 3), 육안적으로 나노응집체 상태의 PTPS가 현저히 우수한 발광효율을 보이는 것으로 확인하였다.

<113> **<실험예 2> 용매에 따른 광발광성 변화측정**

<114> 상기 실시예 1에서 제조된 PTPS/PMPS의 나노응집체가 용해된 테트라하이드로퓨란 및 물의 혼합비율에 따른 광발광성 변화를 측정하였다.

<115> 이때 사용되는 테트라하이드로퓨란 및 물로 이루어진 혼합용매의 혼합비율을 테트라하이드로퓨란에 대한 물의 혼합비를 0, 10중량%, 20중량%, 30중량%, 40중량%, 50중량%, 60중량%, 70중량%, 80중량% 및 90중량%로 조성비를 변화하여 실시한 결과를 도 4에 기재하였다.

<116> 도 4로부터, 바람직한 용매의 혼합조성비가 테트라하이드로퓨란 10 내지 40 중량% 및 물 60 내지 90 중량%로 이루어질 때, 광발광성이 우수하였으며, 가장 바람직하게는 테트라하이드로퓨란 10중량% 및 물 90 중량%로 이루어진 용매조건에서 가장 우수한 광발광성을 확인하였다.

<117> **<실험예 3> PTPS/PMPS의 나노응집체 간의 중량비율에 따른광발광성 변화측정 1**

<118> 상기 실시예 1에서 제조된 PTPS/PMPS의 나노응집체간의 중량비율에 따른 광발광성 변화를 측정하였다.

<119> 우선 PTPS의 중량을 10으로 고정하고 PMPS의 중량을 0, 10, 20, 30, 40 순으로 증가시켜 광발광성을 비교하였다. 이때, PTPS 및 PMPS의 고분자간의 중량비율이 1:1일 때, 가장 우수한 광발광성을 보였으며, 이는 에너지 전이가 상기 PTPS 및 PMPS의 고분자간의 중량비율이 1:1일 때, 가장 효율적으로 일어나고, PMPS의 양을 더 증가할수록 효율이 감소되었다(도 5).

<120> **<실험예 4> PTPS/PMPS의 나노응집체 간의 중량비율에 따른광발광성 변화측정 2**

<121> 상기 실험예 3에서 확인된 가장 우수한 에너지 전이조건인 PTPS 및 PMPS의 고분자간의 중량비율이 10:10인 결과로부터, PTPS 및 PMPS의 중량비율의 바람직한 조건을 탐색하기 위하여, 10:10, 10:9, 10:7, 10:5 및 10:3의 순으로 PMPS의 양을 줄여 중량비율을 변화시킴으로써, 광발광성을 비교하였다.

<122> 그 결과, PTPS와 PMPS의 중량비율이 10:9일 때, 에너지 전이의 효율이 우수하여 우수한 발광효율을 확인하였다(도 6).

<123> 또한, 분자상태의 폴리테트라페닐실올(PTPS), 나노응집체 상태의 PTPS 및 PTPS/PMPS가 혼합된 나노응집체를 동일농도에 대하여, 광발광성을 비교한 결과(도 7), 분자상태인 PTPS보다 나노응집체 상태일 때의 PTPS가 13.7배의 발광효율이 증가되었고, 더욱 바람직하게는 에너지 전이가 가능한 PTPS/PMPS의 나노응집체 상태에서 발광효율이 분자상태의 PTPS보다 24.4배나 더 좋은 발광효율을 보였다.

<124> **<실험예 5> PTPG/PMPS 나노응집체의 광발광성 측정**

<125> 상기 실시예 2에서 제조된 PTPG/PMPS의 나노응집체에 대하여, PTPS와 PTPG의 중량비율을 10:5의 비율로 섞은 후, 상기 실험예 1과 동일하게 수행하여 광발광성을 측정하였다. 그 결과를 도 9에 도시하였다.

<126> 그 결과, 순수한 PMPS 나노응집체의 발광 스펙트럼은 360 nm에서 발광밴드를 관측되었으나, PTPG/PMPS 나노응집체에서는 360 nm에서 나오던 PMPS 나노응집체의 최고발광파장이 거의 감소되었고, 510 nm에서 나오는 PTPG/PMPS 나노응집체의 발광밴드는 PTPS 나노응집체의 발광밴드와 같은 파장에서 약 2배정도로 증가되었다. 이는 PMPS와 PTPG가 혼합된 나노응집체에서는 PMPS의 발광 에너지가 PTPS로 전이 흡수됨으로써 발광효율이 증가되었다는 것을 확인하였다.

<127> **<실험예 6> PTPG/PMPS 나노응집체 간의 중량비율에 따른광발광성 변화측정**

<128> 상기 실시예 2에서 제조된 제조된 PTPG/PMPS의 나노응집체간의 중량비율에 따른 광발광성 변화를 측정하였다.

<129> 우선, PTPG의 중량을 10으로 고정하고, PMPS의 중량비율을 10:0, 10:10, 10:20, 10:30, 10:40 및 10:50로 변화시킨 후, 나노응집체간의 발광효율을 비교하였다.

<130> 그 결과, PMPS의 중량비율이 10일 때, 발광효율이 급격히 증가하며 40이 될 때까지 발광효율이 일정하게 증가하였다. 그러나 PMPS의 중량비율이 50 이상에서는 더 이상 PTPG/PMPS 나노응집체의 발광효율이 증가되지 않았다(도 10).

<131> **<실험예 7> 실올-저몰 공중합체/PMPS 나노응집체 간의 중량비율에 따른광발광성 변화측정**

<132> 상기 실시예 3에서 제조된 실올-저몰 공중합체/페닐메틸폴리실란(PMPS) 나노응집체에 대하여, 공중합체 중량비율을 10으로 고정하고, PMPS의 중량비율을 10:10, 10:20, 10:30, 10:40 및 10:50로 변화시킨 후, 나노응집체간의 발광효율을 비교하였다.

<133> 그 결과, PMPS의 중량비율이 30일 때, 발광효율이 가장 크게 증가하였으며, 다른 조성의 발광효율은 10:40, 10:20, 10:30, 10:50 및 10:10순위로 나타났다. 따라서, PTPG/PMPS 나노응집체의 중량비율이 10:30 이후의 경우는 오히려 발광효율이 감소하였다(도 11).

발명의 효과

<134> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 유기용매에 용해도가 높고, 가시영역의 빛을 발산하는데 안정하고, 양자효율이 높으며, 열에도 안정한 유기 고분자 전자발광 화합물로서, 폴리실올, 폴리저몰, 실올-저몰의 공중합체 및 페닐메틸폴리실란을 합성하고, 상기 유기 고분자 전자발광 화합물간 특정비율로 혼합된 나노응집체가 에너지 전이됨으로써 발광효율이 증진된, LED용 전자발광소재 및 상기 LED용 전자발광소재의 발광효율의 증진방법을 제공하였다.

<135> 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면의 간단한 설명

<1> **도 1**은 본 발명의 폴리테트라페닐실올(이하, "PTPS"라 한다)/페닐메틸폴리실란(이하, "PMPG"라 한다)간의 나노응집체의 SEM 사진이고,

<2> **도 2**는 본 발명의 PTPS/PMPS의 나노응집체에 대한 발광스펙트럼이고,

<3> **도 3**은 분자상태 PTPS 및 나노응집체 상태의 PTPS간의 발광성능을 자외선 조건 하에서 비교한 사진이고,

<4> **도 4**는 본 발명의 PTPS/PMPS의 나노응집체가 용해된 용매의 조성비 변화에 따른 발광스펙트럼이고,

<5> **도 5**는 본 발명의 PTPS/PMPS의 나노응집체에서 PTPS에 대하여 PMPS 중량비율의 증가에 따른 발광스펙트럼이고,

<6> **도 6**은 본 발명의 PTPS/PMPS의 나노응집체에서 PTPS에 대하여 PMPS 중량비율의 감소에 따른 발광스펙트럼이고,

<7> **도 7**은 분자상태의 PTPS, 나노응집체 상태의 PTPS 및 PTPS/PMPS가 혼합된 나노응집체의 광발광성 비교결과이고,

<8> **도 8**은 비교예 1의 PTPS/이프티센 고분자간의 나노응집체에 대한 발광스펙트럼이고,

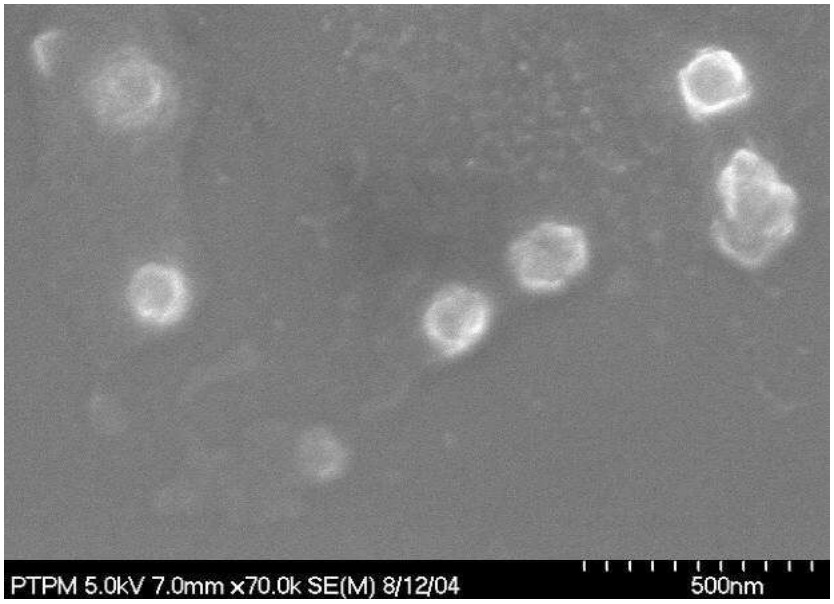
<9> **도 9**는 본 발명의 PTPG/PMPS의 나노응집체에 대한 발광스펙트럼이고,

<10> **도 10**은 본 발명의 PTPG/PMPS의 나노응집체에서 PTPG에 대하여 PMPS 중량비율의 증가에 따른 발광스펙트럼이고,

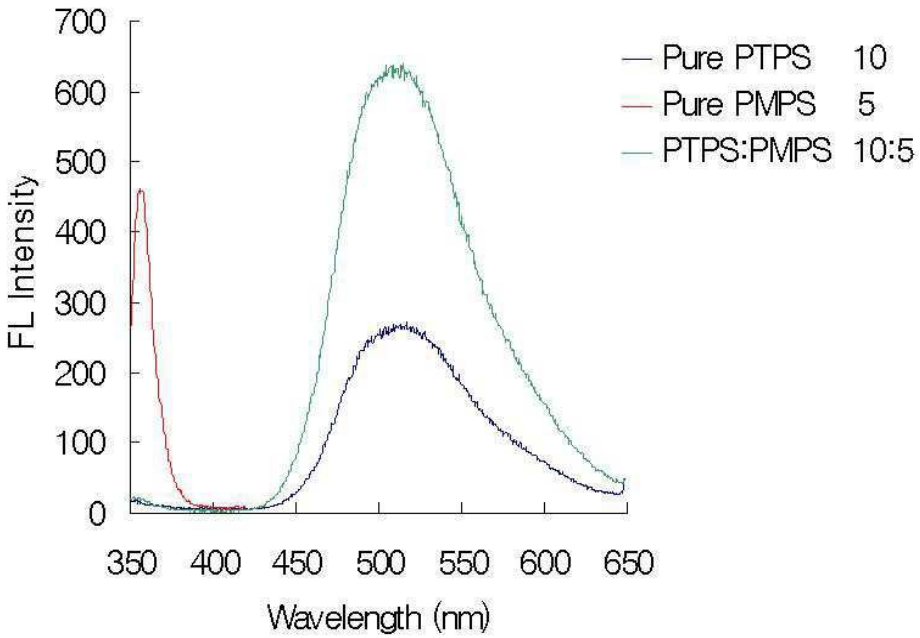
<11> **도 11**은 본 발명의 실올-저몰 공중합체/페닐메틸폴리실란(PMPS) 나노응집체에서 실올-저몰 공중합체에 대하여 PMPS 중량비율의 증가에 따른 발광스펙트럼이다.

도면

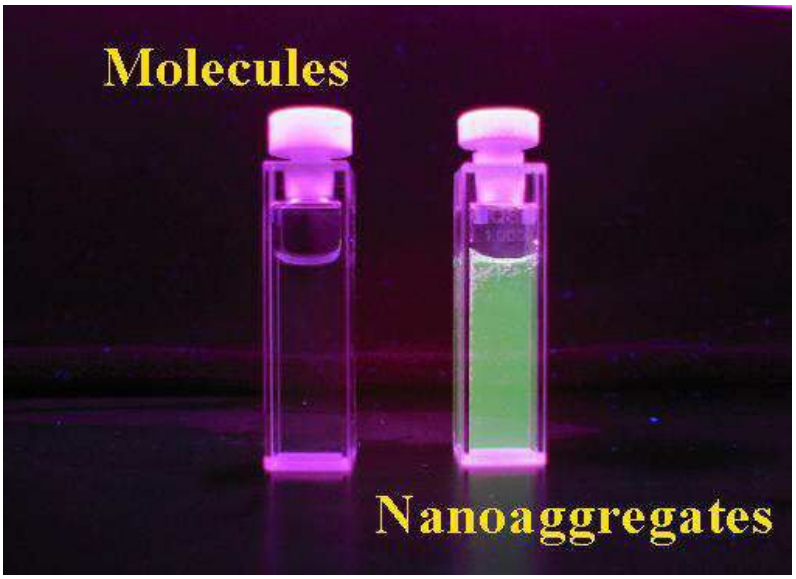
도면1


PTPM 5.0kV 7.0mm x70.0k SE(M) 8/12/04
500nm

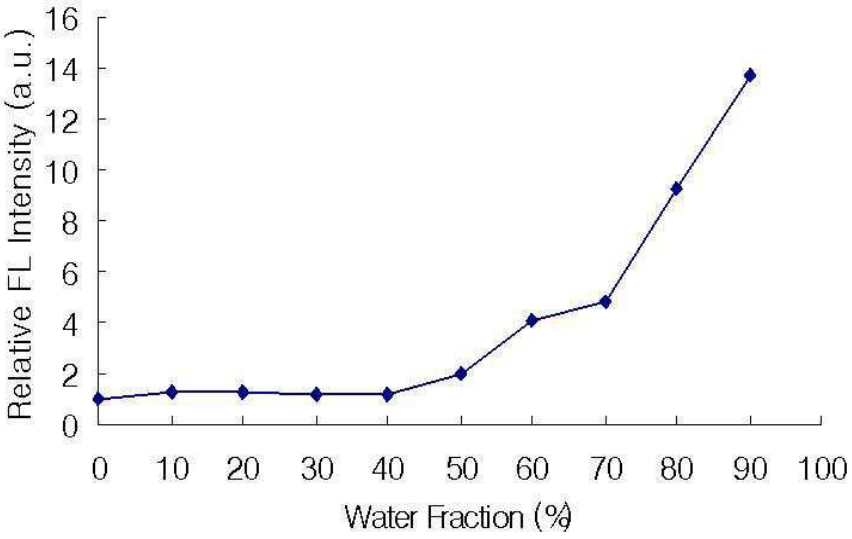
도면2


700
600
500
400
300
200
100
0
FL Intensity
350
400
450
500
550
600
650
Wavelength (nm)
Pure PTPS 10
Pure PMPS 5
PTPS:PMPS 10:5

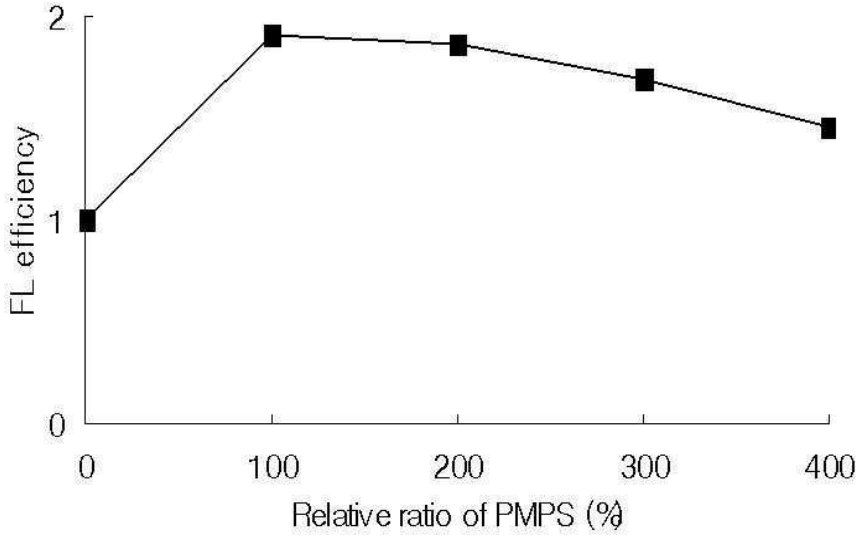
도면3


Molecules
Nanoaggregates

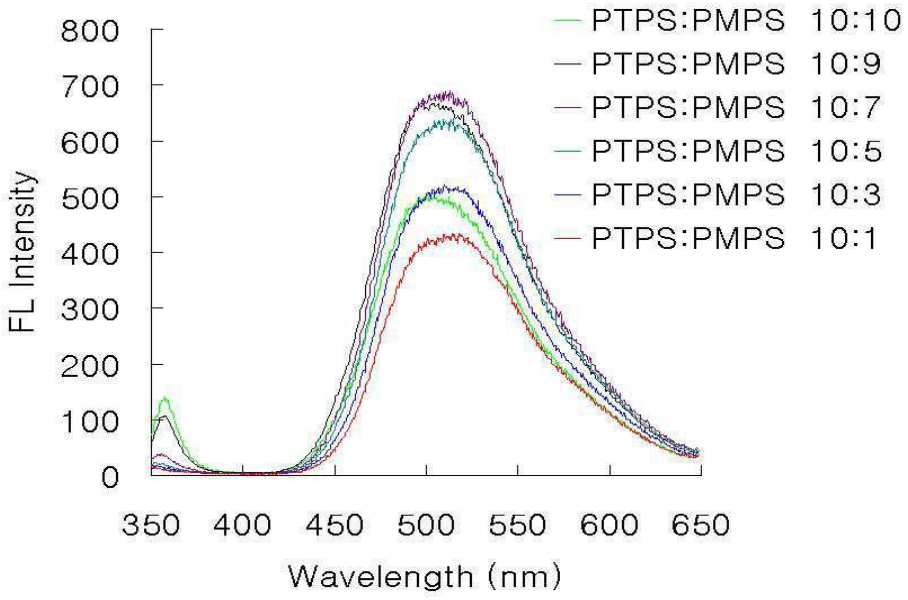
도면4


Relative FL Intensity (a.u.)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Water Fraction (%)

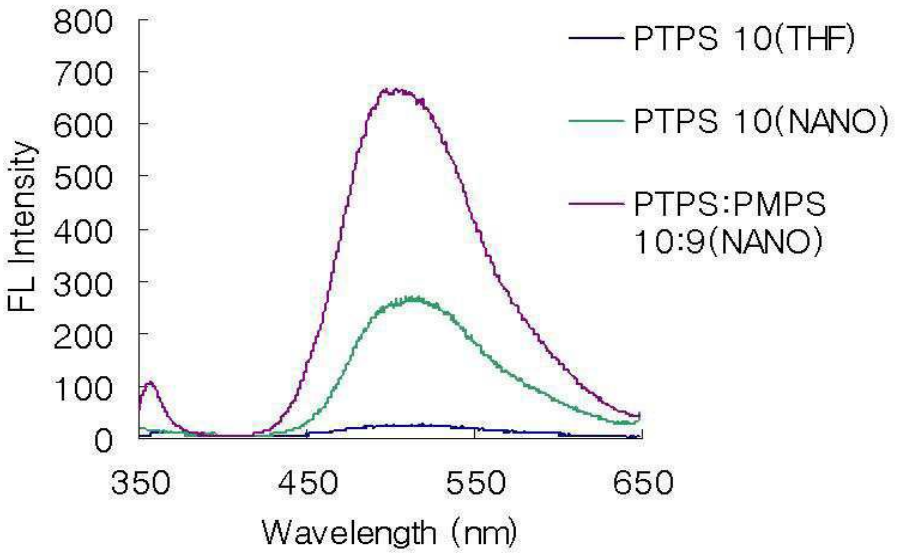
도면5


FL efficiency
2
1
0
0
100
200
300
400
Relative ratio of PMPS (%)

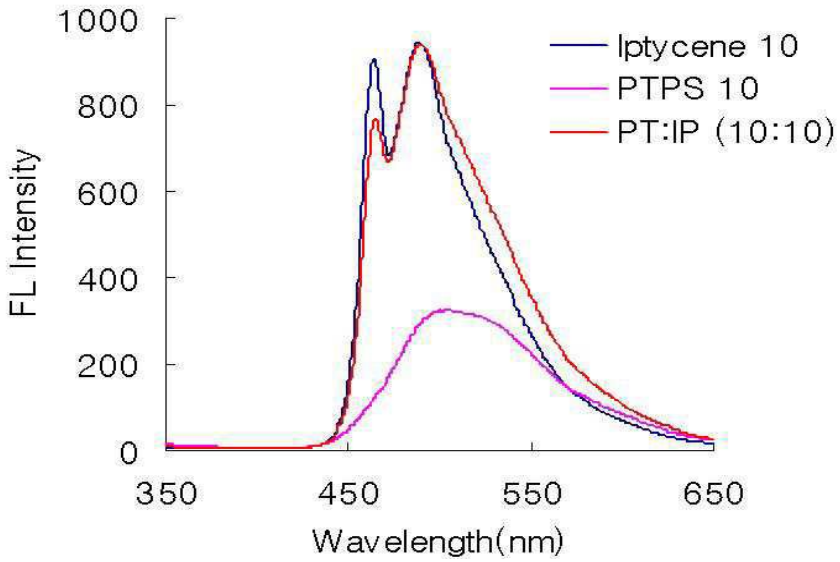
도면6


FL Intensity
800
700
600
500
400
300
200
100
0
350
400
450
500
550
600
650
Wavelength (nm)
PTPS:PMPS 10:10
PTPS:PMPS 10:9
PTPS:PMPS 10:7
PTPS:PMPS 10:5
PTPS:PMPS 10:3
PTPS:PMPS 10:1

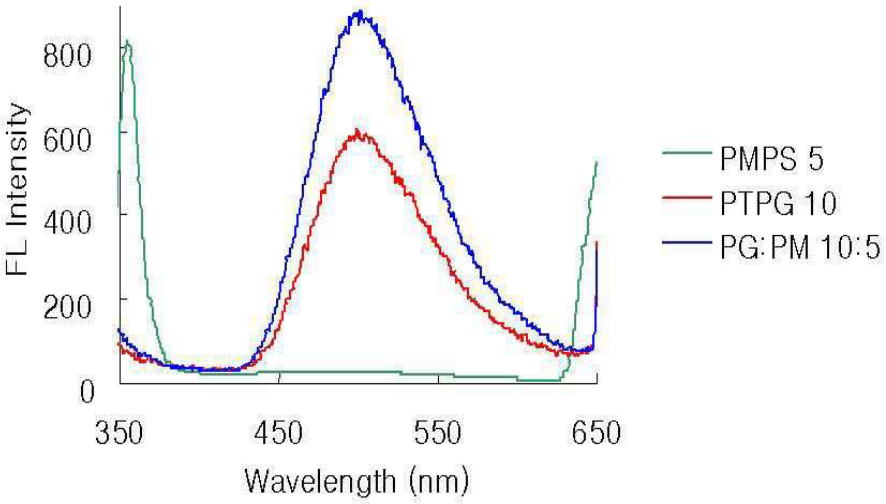
도면7


800
700
600
500
400
300
200
100
0
FL Intensity
350
450
550
650
Wavelength (nm)
PTPS 10(THF)
PTPS 10(NANO)
PTPS:PMPS
10:9(NANO)

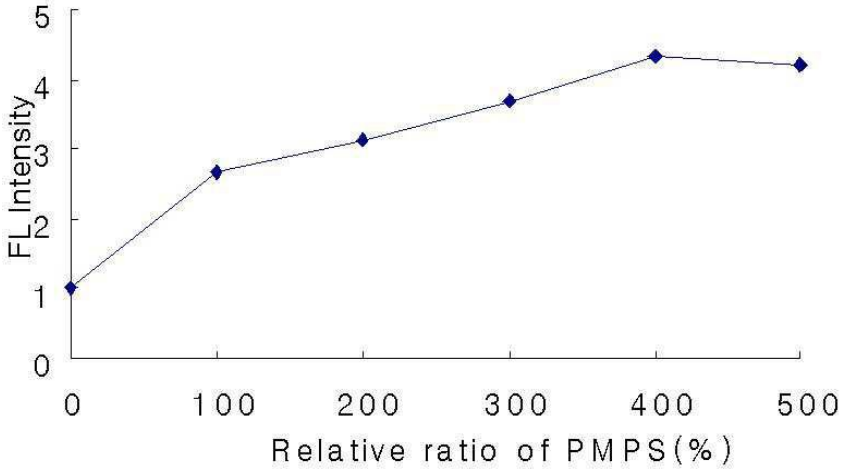
도면8


1000
800
600
400
200
0
FL Intensity
350
450
550
650
Wavelength(nm)
Iptycene 10
PTPS 10
PT:IP (10:10)

도면9



도면10



도면11

