

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0029038
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2006년04월04일

(21) 출원번호 10-2004-0078012

(22) 출원일자 2004년09월30일

(71) 출원인 한국전자통신연구원
대전 유성구 가정동 161번지

(72) 발명자 이정익
경기도 수원시 권선구 세류3동 831-7
김미경
대전 유성구 가정동 161
추혜용
대전광역시 유성구 전민동 나래아파트 107-801
황도훈
경북 구미시 고아읍 원호리 대우아파트 106-1401
황치선
대전광역시 대덕구 법2동 보람아파트 113-108
박상희
대전광역시 유성구 전민동 462-5 세종아파트 108-506
양용석
대전광역시 유성구 전민동 나래아파트 110-1103
김덕일
경북 구미시 선산읍 완전리 327번지
김숙경
경북 성주군 월항면 장산2리 1126
이형중
대전 유성구 송강동 한마을아파트 106-202
오지영
대전광역시 중구 문창동 123-25

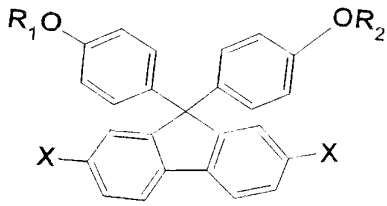
(74) 대리인 신영무

심사청구 : 있음

(54) 전기 발광 고분자 합성용 단량체의 제조방법, 이로부터 얻은 단량체, 이 단량체로부터 얻은 전기 발광 고분자, 이를 포함한 전기 발광 소자 및 이를 이용한 자체 발광 디스플레이

요약

본 발명은 전기 발광 고분자 합성용 경화성 관능기를 갖는 단량체를 저가격의 간단한 합성법으로 제조하는 방법, 이로부터 얻은 단량체, 이 단량체로부터 얻은 전기 발광 고분자, 이를 포함한 전기 발광 소자 및 이를 이용한 자체 발광 디스플레이를 개시하며, 본 발명에 따른 경화성 관능기를 갖는 단량체는 하기와 같은 구조를 갖는다:



상기 식에서, X는 할로젠, 붕산 또는 붕산 에스테르이고, R₁ 및 R₂는 서로 같거나 다르고, 각각 선형 또는 분지형의 C₂-C₂₂ 알킬기 또는 C₂-C₂₂ 알킬기로 치환된 아릴기이며, R₁ 및 R₂는 서로 결합하여 연결될 수 있도록 -O, 또는 -S와 같은 헤테로원자, 이중결합, 또는 삼중결합을 포함한다.

대표도

도 2

색인어

전기 발광 고분자, 플루오렌, 경화성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따라 합성된 단량체의 핵자기 공명 분광기 (¹H-NMR (a)/¹³C-NMR (b)) R구조 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 전기 발광 고분자 소자의 단면도이다.

도 3은 본 발명에 따른 전기 발광 고분자의 포토 패터닝 공정에 관한 순서도이다.

도 4는 본 발명에 따른 전기 발광 고분자의 풀컬러 포토 패터닝 공정에 관한 순서도이다.

도 5는 본 발명의 실시예 3에 따른 전기 발광 고분자 소재의 포토 패터닝 공정 후 패터닝된 고분자 박막의 포토 루미네선스 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 3 내지 5에 따른 전기 발광 고분자 소자의 전기 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 7는 본 발명의 실시예 3 내지 5에 따른 전기 발광 고분자 소자의 전압-전류-휘도 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 3 내지 5에 따른 전기 발광 고분자 소자의 전압-외부양자효율 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

10 기판 20 투명 전극

30 버퍼층 40 고분자층

50 절연층 60 금속 전극층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기 발광 고분자 합성용 단량체의 제조방법, 이로부터 얻은 단량체, 이 단량체로부터 얻은 전기 발광 고분자, 이를 포함한 전기 발광 소자 및 이를 이용한 자체 발광 디스플레이에 관한 것이고, 보다 상세하게는 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체를 간단한 합성법으로 합성하는 방법, 이로부터 얻은 단량체, 이 단량체로부터 제조된 전자 발광 고분자, 이를 포함한 전기 발광 소자 및 이를 이용한 자체 발광 디스플레이에 관한 것이다.

통상적으로 고분자 소재를 이용한 전기발광 소자는 기관상에 투명 전극, 전도성 있는 버퍼층, 발광 고분자층, 절연층 및 금속 전극을 차례로 적층하여 형성된다. 이때, 투명 전극과 금속 전극을 전원의 (+) 단자와 (-) 단자에 각각 연결하면, 정공은 투명 전극을 통하여 발광 고분자층에 공급되고, 전자는 금속 전극을 통하여 발광 고분자층에 공급된다. 발광 고분자층 내로 공급된 정공과 전자는 발광 고분자층 내에서 결합하여 여기자(excitation)를 형성하고, 이 여기자가 바닥 상태로 떨어지면서 발광 고분자의 밴드갭에 해당하는 빛을 방출함으로써 발광하게 된다. 따라서, 발광되는 빛의 색상은 발광 고분자의 밴드갭에 따라서 바뀌게 된다.

유기 전기 발광 소자는 응답 속도가 빠르며, 자체 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요없다. 또한 휘도가 뛰어나 시야각 의존성이 없는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다. 유기 전기 발광 소자로 사용되는 재료에 따라 저분자 및 고분자 전기발광 소자가 있다. 고분자 전기발광 소자는 저분자의 경우에 비해 유기 용매에 대한 용해도가 높아 가공성이 우수하며 구동 전압이 낮아 전력 소모가 낮다는 장점이 있다.

고분자 전기 발광 분야는 1990년 영국의 캠브리지 대학의 프렌드 그룹에 의해 최초로 공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)으로부터 전압을 가하였을 경우 빛이 나온다는 결과를 발표한 이후 전기 발광 고분자 분야에서는 소재와 소자에 대한 꾸준한 개발이 있어왔다.

이에 따라 유럽의 코비온(Covion)사는 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)을 기본 구조로 하여 유기 용매에 녹으면서 높은 효율의 발광을 보이는 재료를 개발한 바 있으며 미국의 다우(Dow)사에서도 폴리(플루오렌)을 기본 구조로 하여 폴리(1,4-페닐렌비닐렌) 보다 화학적 안정성과 발광 효율면에서 우수한 고분자 재료를 개발하였다.

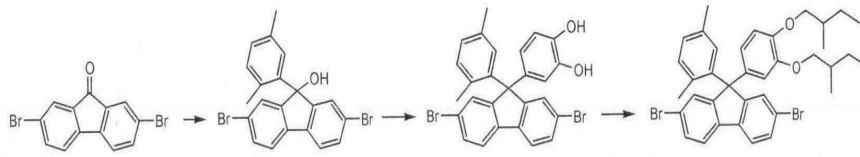
새도우마스크 법을 이용하여 청색, 녹색, 적색의 소자를 독립적으로 제작할 수 있는 저분자 전기 발광 소자 분야와 달리 고분자 전기 발광 소자는 고해상도 패터닝 방법의 한계로 아직까지는 상업화하는 데 어려움이 있다. 이러한 한계로 인해 고분자 패터닝에 대한 관심이 집중되었고, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 포토리소그라피와 리프트 오프에 의한 패터닝 기술, 레이저 열전사 이미징법 등 다양한 방법들이 시도되고 있다.

이들 중 잉크젯 프린팅 방법이 실온에서 적색, 녹색, 청색 발광 재료로부터 선택적인 위치에서 박막을 만들 수 있다는 장점으로 유력한 고분자 패터닝 기술로 인정받고 있으며, 세이코-엡손, 도시바, 필립스 사 등 많은 대기업에서 연구 개발 하고 있다. 하지만 잉크젯 프린팅 방법은 고분자 용액의 휘발성 문제로 증기압이 높은 용매를 선택해야 하므로 잔존 용매에 의한 수명 저하 등의 문제가 기존의 스핀코팅기술보다 심각할 수 있으며, 픽셀 내 균일도 확보가 어렵다는 것이 문제로 지적되고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해서, 최근에는 새로운 패터닝 기술로서 포토리소그라피법과 같은 화학적인 반응을 통한 공액 고분자의 포토 패터닝 기술에 관심이 모아지고 있다. 이 기법은 고분자의 전기 발광 특성을 유지하기 위해 결사슬에 경화성 관능기를 도입하여 공액 고분자를 합성한 후, 고분자 스핀 코팅 후 포토마스크를 통해 광분해에 의한 개시제의 발생을 통하여 광이 노출된 부분과 그렇지 않은 부분간의 용해도 변화를 응용한 것으로 다른 패터닝 방법들에 비해 고해상도가 가능하다는 커다란 장점을 가지고 있다.

WO 02/077060에는 플루오렌 유도체인 단량체들의 합성법과 그 단량체를 포함하는 발광 고분자 소자가 개시되어 있으며, 상기 문헌에서 개시된 단량체들은 다음과 같은 반응식 1을 통해 합성된다.

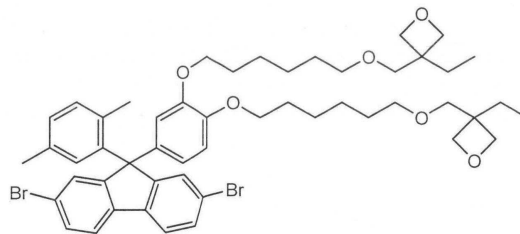
반응식 1



그러나, 상기 문헌에 공개된 플루오렌 유도체의 합성법에서 플루오렌 9번 위치에 치환체를 도입하기 위해서는 3단계의 합성경로를 거쳐야 하기 때문에 합성이 복잡하다는 단점을 가지며, 반응식 1을 통해 얻은 플루오렌 유도체는 포토 패터닝이 가능하지 않다.

또한, 뮌헨 대학의 뮐러와 공동연구자들은 포토리소그래피가 가능한 전기발광 고분자 소자를 제작하기 위하여 옥세탄기를 갖는 플루오렌 단량체(화학식 1)를 합성하고 이를 포함하는 폴리플루오렌계의 고분자를 합성하였다. (*Nature*, vol 421, pp 829-833)

화학식 1



이와 같이 합성된 단량체로부터 합성된 고분자를 이용하여 패터닝 전의 소자와 비교하여 효율의 감소없이 청색, 녹색, 적색의 소자를 한 기관에 독립적으로 제작할 수 있었다. 그러나, 여기서 사용한 옥세탄기를 포함하는 플루오렌계의 단량체 역시 합성법이 복잡하며 비용이 비싸다는 단점이 있었다.

이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해소하기 위하여 기존의 합성법보다 간단하게 경화성 관능기를 포함하는 플루오렌 유도체를 합성할 수 있는 방법을 연구하면서, 2단계의 합성경로를 거쳐 경화성 관능기를 포함하는 플루오렌 유도체를 합성할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 간단한 합성경로에 의해 경화성 관능기를 포함하는 플루오렌 단량체의 합성방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 합성방법에 의해 합성된 경화성 관능기를 포함하는 플루오렌 단량체를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 경화성 관능기를 포함하는 플루오렌 단량체로부터 중합된 전기 발광 고분자를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 전기 발광 고분자를 이용하여 전기 발광 소자를 제공하는 것이다.

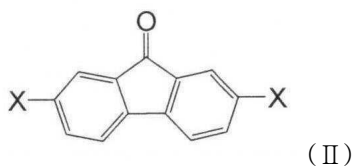
본 발명의 또 다른 목적은 상기 전기 발광 소자를 이용한 자체 발광 디스플레이를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

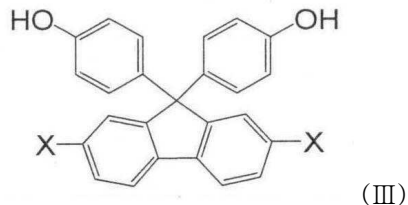
상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,

하기 식(Ⅱ)의 화합물을 페놀과 반응시켜 하기 식(Ⅲ)을 얻는 단계; 및

화학식 2



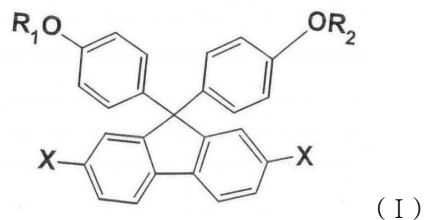
화학식 3



상기 식에서 X는 할로젠, 붕산 또는 붕산 에스테르이며;

상기 식(III)의 화합물을 R_1X 및 R_2X 와 반응시켜 하기 식(I)의 구조를 갖는 화합물을 얻는 단계를 포함하는 전기 발광 고분자 합성용 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체의 제조방법을 제공한다:

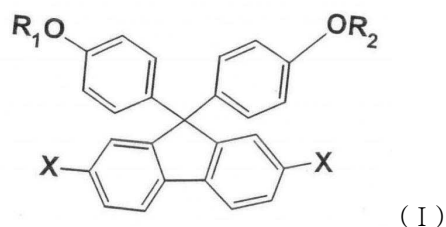
화학식 4



상기 식에서, X는 할로젠, 붕산 또는 붕산 에스테르이고, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르고, 각각 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, 식(I)에서 R_1 및 R_2 는 서로 결합하여 연결될 수 있도록 -O, 또는 -S와 같은 헤테로원자, 이중결합, 또는 삼중결합을 포함한다.

상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 식(I)의 구조를 갖는 전기 발광 고분자 합성용 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체를 제공한다:

화학식 5



상기 식에서, X는 할로젠, 붕산 또는 붕산 에스테르이고, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르며, 각각 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, R_1 및 R_2 은 서로 결합하여 연결될 수 있도록 -O, 또는 -S와 같은 헤테로원자, 이중결합, 또는 삼중결합을 포함한다.

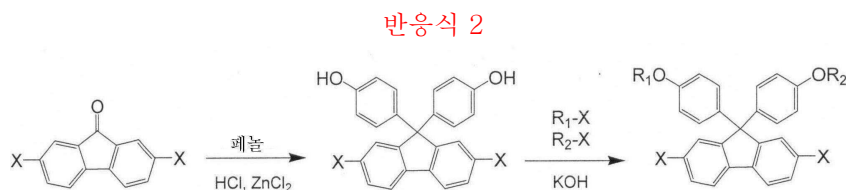
상기 또 다른 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 상기 식(I)의 플루오렌 단량체를 중합시킨 전기 발광 고분자를 제공한다.

상기 또 다른 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 상기 식(I)의 단량체로부터 중합된 전기 발광 고분자를 함유하는 고분자층을 포함하는 전기 발광 소자를 제공한다.

상기 또 다른 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 상기 식(I)의 단량체로부터 중합된 전기 발광 고분자가 사용된 전기 발광 소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 자체 발광 디스플레이를 제공한다.

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 유도체는 하기 반응식 2와 같이 하기 식(II)의 화합물을 페놀과 축매 존재 하에서 반응시켜 하기 식(III)을 얻는 단계(i); 및 하기 식(III)의 화합물을 R_1X 및 R_2X 와 반응시켜 하기 식(I)을 얻는 단계(ii)를 거쳐 합성된다.



(II) (III) (I)

상기 식에서, X는 할로젠, 붕산 또는 붕산 에스테르이고, R_1 및 R_2 는 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 의 알킬기 또는 C_2-C_{22} 의 알킬기로 치환된 아릴기를 포함하며, 식(I)에서 R_1 및 R_2 는 서로 결합하여 연결이 가능하다.

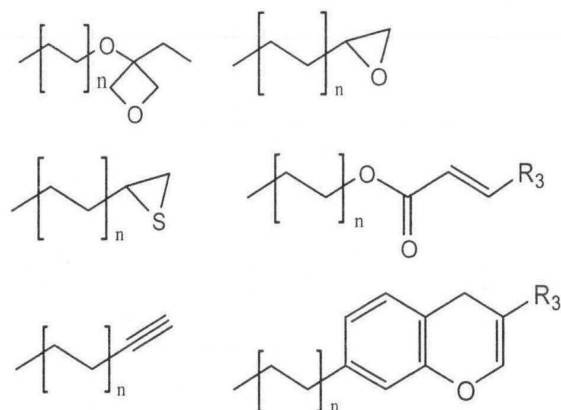
상기 단계 (i)에서, 식(II)의 화합물은 염산의 존재하에서 페놀과 1:2 내지 1:8의 몰비로 반응되며, 이때 축매로는 이 분야에 통상적으로 사용되는 축매가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 ZnCl₂가 사용될 수 있다. 이 반응은 상온 내지 100℃의 온도에서 진행되는 것이 바람직하다.

상기 단계 (ii)에서는 상기 단계(i)에서 얻어진 식(III)의 화합물을 R_1X 및 R_2X 와 반응시킨다. 이때 식(III)의 화합물에 대해 R_1X 및 R_2X 전체는 1:2 내지 1:8의 몰비로 반응되며, R_1X 및 R_2X 는 등몰로 사용되고, 이 반응은 불활성 분위기하 상온 내지 80℃에서 진행되는 것이 바람직하다.

상기 반응식 2에 의해서 얻어지는 식(I)의 플루오렌 단량체는 경화반응을 일으키는 관능기를 결가지에 포함하고 있으며, 이것이 포토패터닝 가능한 전기 발광 고분자를 제조하게 한다.

상기 식(I)의 플루오렌 단량체에서 경화반응을 일으키는 관능기를 갖는 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르며, 각각 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, R_1 및 R_2 는 서로 결합하여 연결될 수 있도록 -O, 또는 -S와 같은 헤테로원자, 이중결합, 또는 삼중결합을 포함하고, 바람직하게는 하기와 같은 구조의 기로부터 선택되는 것이다:

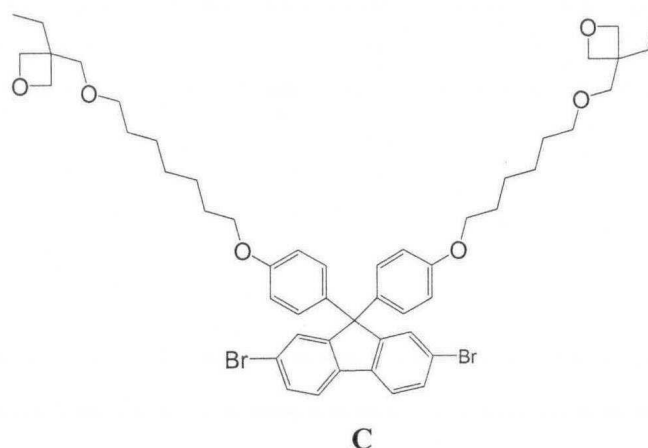
화학식 6



상기 식에서, R_3 는 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, n 은 1 내지 10의 정수이다.

상기 플루오렌 단량체는 하기와 같은 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다.

화학식 7

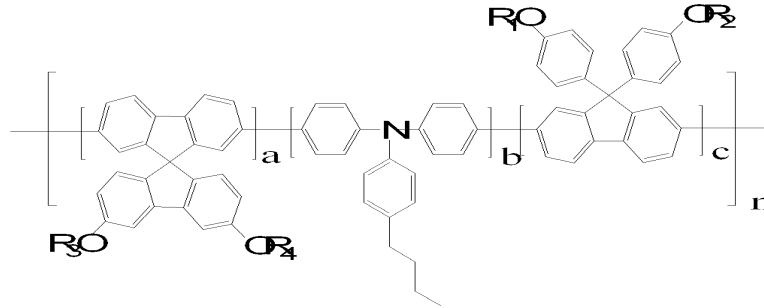


상기 식 (I)의 구조를 갖는 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체를 중합시켜 전기 발광 고분자를 얻을 수 있으며, 이렇게 얻은 전기 발광 고분자는 그안의 경화성 관능기에 의해 포토 패터닝이 가능하다.

상기 단량체를 중합시키는 방법은 상기 단량체를 단독 중합하거나 또는 다른 단량체와 공중합하거나 또는 N-비스(4-브로모페닐)-N-(4-부틸페닐)벤즈아민(이하, TPA라 함)과 다른 단량체와 공중합하여 경화성 관능기를 갖는 단량체가 함유된 전기 발광 고분자를 얻는다. 이때 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체는 전체 고분자 중량을 기초하여 1중량% 이상 함유되는 것이 바람직하다. 이때 중합된 고분자의 분자량(M_n)은 10,000 내지 1,000,000 인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 전기 발광 고분자의 일예를 식으로 나타내면 다음과 같다. 이것은 고분자의 일예를 나타내었을 뿐 이것으로 한정되는 것은 아니다.

화학식 8



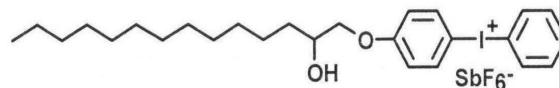
상기 식에서, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르며, 각각 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, R_1 및 R_2 는 서로 결합하여 연결될 수 있도록 -O, 또는 -S와 같은 헤테로원자, 이중결합, 또는 삼중결합을 포함하고, R_3 및 R_4 는 서로 같거나 다르며, 각각 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, a는 0.01 내지 1이고, b는 0.01 내지 1이고, c는 0.01 내지 1이며, $a + b + c = 1$ 이고, n는 3 내지 10000의 정수이다. 상기 식에서 TPA는 정공자 이동도를 높이기 위해 사용될 수 있다.

상기 경화성 관능기를 갖는 전기 발광 고분자를 함유한 고분자층을 양극과 음극 사이에 개재시켜 전기 발광 소자를 얻는다.

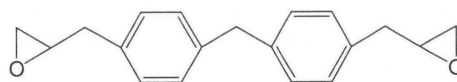
상기 전기 발광 소자에서 양극과 음극은 이 분야에서 일반적인 것들이 사용될 수 있고, 고분자층은 상기 식(I)의 단량체로부터 중합된 전기 발광 고분자 이외에 경화성 관능기의 종류에 따른 광산개시제, 광염기개시제 및 광라디칼개시제와 고분자의 가교를 증가시키기 위한 경화첨가제의 혼합물로부터 제조될 수 있다. 바람직하게는 고분자층은 전기 발광 고분자의 중량을 기준으로 0 내지 10중량% 광개시제, 0 내지 30중량% 경화첨가제 및 나머지는 용매를 포함하는 고분자 혼합용액으로부터 형성된다.

상기에서, 바람직한 광개시제의 일예로는 하기 구조를 갖는 {4-[(2-히드록시 테트라데실)-옥실]-페닐}-페닐리도도니움 헥사플루오르안티몬네이트이며, 또한 바람직한 경화첨가제의 일예로는 하기 구조를 갖는 비스-페놀 Fr계 에폭시이다.

화학식 9



화학식 10



상기 전기 발광 소자는, 도 2에 나타난 바와 같이, 기판(10)위에 투명 전극(20)이 패터닝화 되어 있고, 투명 전극(20) 위에 전도성 물질로 형성된 버퍼층(30)이 형성되며, 버퍼층(30) 위에 고분자 혼합용액을 스핀 코팅하여 고분자층(40)을 형성하고, 그 위에 절연층(50) 및 금속 전극층(60)이 형성되어 있는 구조를 갖는다.

상기 기판(10)으로는 유리가 주로 사용되지만, 이외에도 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌나프탈레이트가 사용될 수 있다. 또한 투명 전극(20)은 산화인듐, 산화주석, 산화아연 또는 이들의 혼합물을 이용하여 형성하는 것이 가능하다. 상기 투명 전극(20)은 투명 전극에서 요구되는 투과율 및 전도성에 따라 상기 예시한 물질들을 적정 비율로 혼합하여 스퍼터링 방법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 버퍼층(30)은 상기 투명 전극(20)과 상기 고분자층(40)간의 계면특성을 향상시키기 위하여 형성되는 것이며, 예를 들어 폴리티오펜 또는 폴리아닐린으로 형성될 수 있다. 상기 절연층(50)은 MgO 또는 Li_2O 와 같은 금속 산화물 또는 LiF 와 같은 불소 화합물로 형성될 수 있으며, 금속 전극층(60)은 Al 을 사용하여 형성될 수 있다.

상기와 같은 구조의 전기 발광 소자는 도 3에 나타난 바와 같은 단계를 거쳐 패터닝화된다. 즉, 투명 전극이 패터닝되어 있는 기판을 세척하는 단계(S11); 투명 전극위에 전도성 물질을 도포하여 버퍼층을 형성한 후, 그위에 고분자 혼합용액을 스핀 코팅하여 고분자층을 형성하는 단계(S12); 포토마스크를 이용하여 광조사하는 단계(S13); 용매로 세척하고, 광개시제를 제거하는 단계(S14) 및 상기 고분자층 위에 전극을 증착시키는 단계(S15)를 거친다.

또한, 상기 전기 발광 소자는 청색, 녹색 및 적색의 전기 발광 고분자층을 동시에 포함할 수도 있다. 이는 도 4에 나타난 바와 같은 반복적인 패터닝화 공정을 통해 가능하다. 즉, 투명 전극이 패터닝화된 기판위에 고분자층을 형성(S21)하고, 적절한 포토마스크를 이용하여 광조사(S22)한 후 용매 세척/광개시제 제거를 통해 청색의 고분자층(S23)을 합성하고, 이어서 형성된 청색의 고분자층 사이 사이에 고분자 혼합용액을 스핀 코팅(S24)한 후 적절한 포토마스크를 이용하여 광조사(S25)한 후 용매 세척/광개시제를 제거를 통해 녹색의 고분자층을 합성한 후, 이와 같은 과정을 반복(S26)하여 청색, 녹색 및 적색의 전기 발광 고분자층을 동시에 포함한 전기 발광 소자를 얻을 수 있다.

상기 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같은 패터닝화 공정을 통해 패터닝된 전기 발광 소자를 이용하여 풀컬러 디스플레이를 제작할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

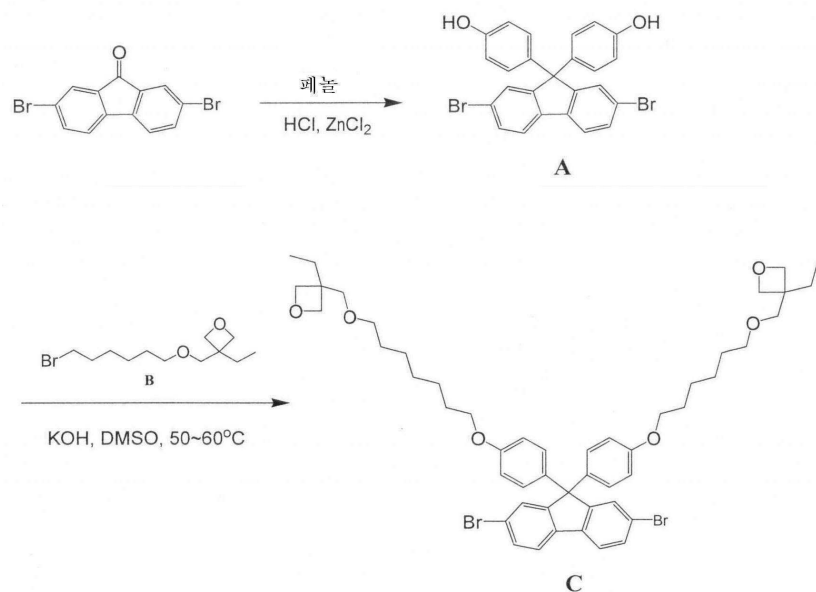
9,9-비스(4-히드록시페닐)-2,7-디브로모플루오렌의 제조

250ml 삼구 둥근 플라스크에 2,7-디브로모플루오렌 (18g, 53 mmol), 페놀 (20g, 214 mmol) 및 ZnCl_2 (3g, 22 mmol)를 넣고, 마른 염산 50ml를 60°C에서 격렬한 교반을 해주면서 1시간 동안 넣어 반응시켰다. 반응 혼합물을 톨루엔으로 씻어 준 후 거름종이에 거르고 진공건조를 통하여 25g의 생성물(A)을 얻을 수 있다. (수율: 92 %). $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO-d_6) : δ 6.70 (d, 4H, $J = 6$ Hz), δ 6.93(d, 4H, $J = 6.6$), δ 7.55 (m, 4H), δ 7.87 (d, 2H), δ 9.48 (broad, s, 4H)
Anal.Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$ C: 59.08, H 3.17; Found. C 59.59, H 3.49.(하기 반응식 3 참조)

경화성 관능기인 옥시테인기를 포함한 단량체의 제조

250ml의 둥근 바닥 플라스크에 상기 단계로부터 얻은 생성물(A) 3.5g (7.48mmol)을 넣고 질소분위기하에서 45~50ml의 디메틸설폭사이드(DMSO)를 넣었다. 이 용액을 완전히 녹인 후, 7.7g (30mmol)의 B를 첨가하여 몇 분간 교반하였다. 급게 갈아둔 1.75g (34mmol)의 KOH를 상기 반응기에 가하여 50~60°C, 5시간 반응시키면서 에틸아세테이트(EA):헥산(Hx) = 1:2의 용매로 얇은층크로마토그래피(TLC)법에 의해 반응완결 여부를 확인하였다. 상온으로 식힌 후, 200ml 이상의 증류수를 가하여 메틸렌클로라이드나 에틸아세테이트로 유기 용액 부분을 추출하여 관크로마토그래피법에 의해 정제하여 얻어진 물질을 진공하에서 건조시켜 단량체(C)를 4.4g의 얻었다. 얻어진 단량체 화합물 구조는 핵자기 공명분광기와 질량 분광기에 의해 확인하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다. HRMS (m/e): $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$ 의 이론값은 904.81이며, 측정값은 904.30으로 관찰 되었다. (수율: 65%).(하기 반응식 3 참조)

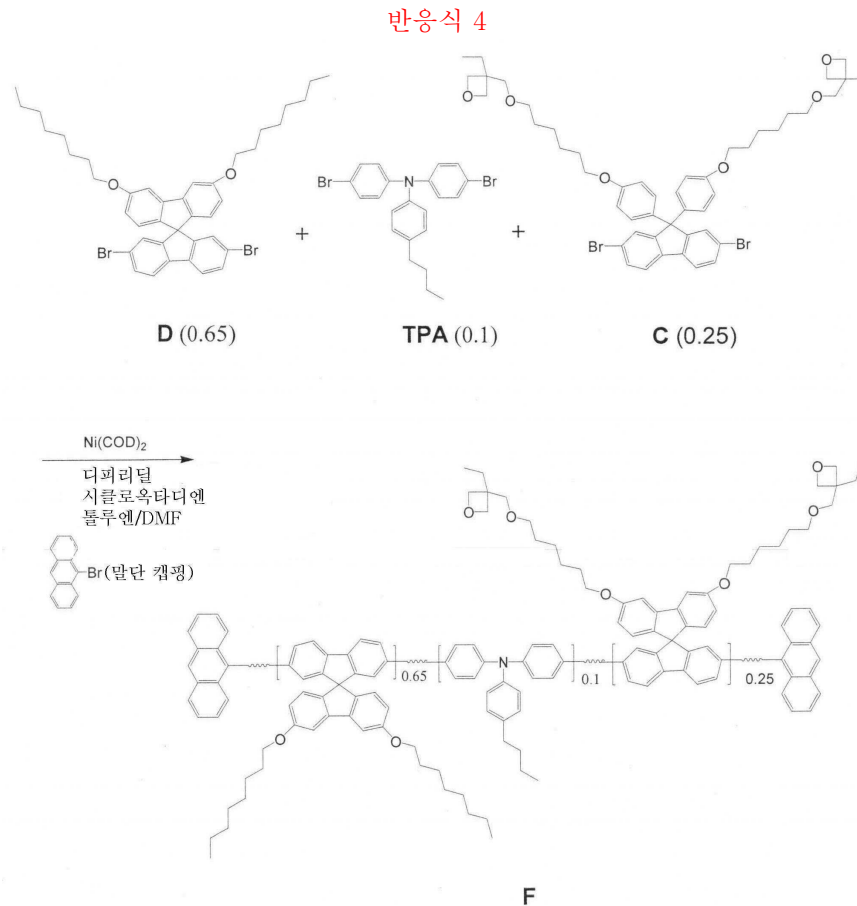
반응식 3



실시예 2

전기 발광 고분자의 제조

100mL의 쉬링크 플라스크에 1238 mg(4.5 mmol)의 Ni(COD)₂와 703 mg(4.5 mmol)의 2,2-디피리딜을 넣고, 6mL의 톨루엔과 6mL의 디메틸포름아마이드를 넣었다. 1,5-썬클로옥타디엔 0.4 mL를 넣고 30분간 80°C에서 반응시켰다. 742mg (0.975mmol)의 실시예 1로부터 합성된 단량체 C와 69mg(0.15mmol)의 N-비스(4-브로모페닐)-N-(4-부틸페닐)벤지아민(TPA)와 340mg의 화합물(D)를 6mL의 톨루엔에 녹인 후, 상기 반응기에 가하여 24시간 중합시켰다. 9-브로모안트라센 50 mg을 3mL의 톨루엔에 녹인 후 상기 반응기에 가하여 12시간 더 반응시켰다. 각각 150mL의 아세톤과 메탄올을 섞은 삼각플라스크에 교반을 해주면서 반응 용액을 가하고, 1시간 교반해 주었다. 얻어진 고분자를 아세톤과 메탄올을 1:1로 섞은 혼합용매를 사용하여 여러 번 재침전시키고, 얻어진 침전을 진공하에서 건조시켜 고분자 생성물을 0.6g 얻었다. 얻어진 고분자의 분자량(M_n)은 약 16,000이었다.(하기 반응식 4 참조)



실시예 3

전기 발광 소자의 제조

실시예 2를 통해 얻어진 경화성 관능기를 가지는 전기 발광 고분자 소재(반응식 4의 F)의 소자 특성을 조사하기 위하여 패터닝 공정 전후의 고분자 소자를 도 2와 같이 단층(single layer)형태의 소자로 제작하였다. 그 소자 제작을 구체적으로 설명하면, 상면위에 인듐틴옥사이드 투명전극이 패터닝된 유리 기판을 습식 세척한 후, UV 오존에 의해 건식 세척을 하였다. 그런 다음, 전도성을 갖는 버퍼층(conductive buffer layer)으로서 베이어(Bayer)사의 Batron P 4083을 약 40 nm의 두께로 코팅한 후 120°C에서 5분간 가열하였다. 고분자 혼합용액(제조된 고분자 소

재와 그 고분자 소재의 중량을 기준으로 0 내지 10중량% 광개시제, 0 내지 30중량% 경화첨가제 및 나머지 용매인 파라-자일렌 (p-xylene))을 각각 상기의 기판에 약 60 nm의 두께로 스핀 코팅하고 질소분위기하에서 그 위에 포토마스크를 올려 UV (Hg arc lamp, 365nm)에 10분간 노출하였다. 이 때 사용한 광개시제는 화학식 IV로 나타낸 {4-[(2-히드록시 테트라데실)-옥실]-페닐}-페닐리도도니움 헥사플루오르안티몬네이트이고, 경화첨가제는 화학식 V에 나타낸 비스-페놀 Fr계 에폭시이다. 그 경화 반응을 촉진하기 위해서 경화첨가제 유무에 따라 95°C 또는 150°C에서 10분간 가열하였고, 테트라히드로퓨란(THF) 용매에 세척하여 UV 노출되지 않은 부분의 고분자가 녹아 나가는 것을 확인하였다. 이어서, 광개시제의 활성을 제거하기 위해 180°C에서 5분간 가열하였다. 지금까지의 공정을 통해 만들어진 패터닝 박막의 형광 이미지를 도 5에 나타내었다. 마지막으로, 전자주입층 (LiF)와 음극(Al)은 진공 증착 방법을 이용하여 10^{-6} torr이하에서 박막을 제작하여 전기발광 고분자 소자를 제작하였다. 전자 발광 소자의 발광 면적은 4mm² 이다.

실시예 4

상기 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하되, 고분자 혼합용액의 조성을 다음과 같이 변경하는 것만 제외하고 동일하였다.

실시예 2에서 제조된 고분자 20mg

용매(파라-자일렌) 0.6ml

광개시제¹ 0.4mg (고분자 중량을 기초로 0.02%)

경화첨가제² 6mg (고분자 중량을 기초로 0.3%)

1. 화학식 IV로 나타낸 {4-((2-히드록시 테트라데실)-옥실)-페닐}-페닐리도도니움 헥사플루오르안티몬네이트

2. 화학식 V에 나타낸 비스-페놀 Fr계 에폭시.

실시예 5

상기 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하되, 고분자 혼합용액의 조성을 다음과 같이 변경하는 것만 제외하고 동일하였다.

실시예 2에서 제조된 고분자 20mg

용매(파라-자일렌) 0.6ml

광개시제 0.4mg (고분자 중량을 기초로 0.02%)

실시예 6

전기 발광 특성 평가

실시예 3 내지 5로부터 제조된 유기 전기 발광 고분자 소자의 전기 발광 특성을 평가하였다. 그 결과를 도 6 내지 도 8에 나타내었다. 도 6은 각 소자의 전기 발광 스펙트럼을 보여 주고 있고, 도 7 및 8은 각각 소자의 전압-전류, 전압-휘도, 전압-외부양자효율 스펙트럼을 보여주고 있다.

도 6 내지 도 8의 결과를 보면 경화첨가제가 들어간 고분자 소자(실시예 4)에서만 발광 스펙트럼이 약간 넓어지고, 광개시제만 첨가되었을 경우(실시예 5)에는 순수 고분자 소자의 발광스펙트럼과 거의 같은 결과를 얻을 수 있었다. 실시예 4의 고분자 소자의 패터닝 공정 후 경화 첨가제에 의한 영향으로 경화 반응 속도는 증가하지만 실시예 3의 순수 고분자 소자에 비해 상대적으로 매우 낮은 효율이나 휘도를 나타내었다. 한편, 2%의 광개시제만 혼합된 실시예 5의 고분자 소자의 패터닝 공정 후에는 30% 경화첨가제가 혼합된 실시예 4 경우에 비해 순수 고분자 소재의 효율이나 휘도에 가까운 소자 특성을 얻을 수 있었다.

이상 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

발명의 효과

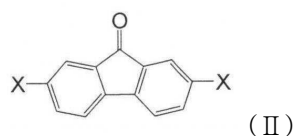
본 발명에 따른 경화성 관능기를 갖는 단량체는 간단한 합성법을 통하여 저가격으로 제조될 수 있다. 따라서, 포토리소그라피법으로 패터닝이 가능한 전기 발광 고분자를 저가격으로 용이하게 제조할 수 있으며, 더 나아가 고해상도로 패터닝된 전기 발광 소자 및 풀컬러 디스플레이를 제작할 수 있다.

(57) 청구의 범위

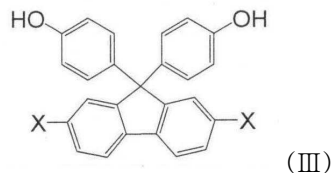
청구항 1.

하기 식(II)의 화합물을 페놀과 반응시켜 하기 식(III)를 얻는 단계; 및

화학식 11



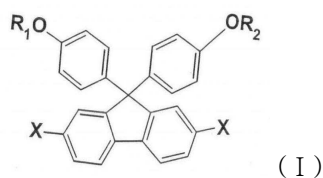
화학식 12



상기 식에서 X는 할로젠, 붕산 또는 붕산 에스테르이며;

상기 식(III)의 화합물을 R_1X 및 R_2X 와 반응시켜 하기 식(I)을 얻는 단계를 포함하는 전기 발광 고분자 합성용 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체의 제조방법:

화학식 13

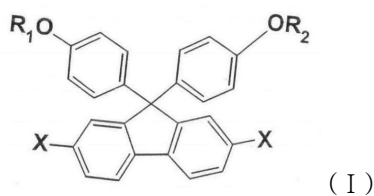


상기 식에서, X는 할로젠, 붕산 또는 붕산 에스테르이고, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르고, 각각 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, 식(I)에서 R_1 및 R_2 는 서로 결합하여 연결될 수 있도록 -O, 또는 -S와 같은 헤테로원자, 이중결합, 또는 삼중결합을 포함한다.

청구항 2.

제 1항에 의해 제조된 하기 식(I)의 구조를 갖는 전기 발광 고분자 합성용 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체:

화학식 14

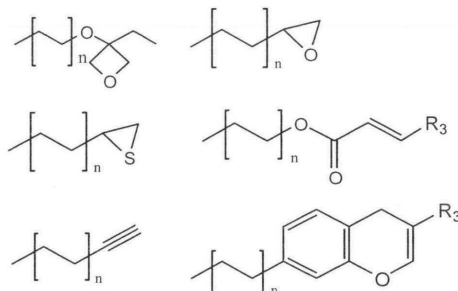


상기 식에서, X는 할로젠, 붕산 또는 붕산 에스테르이고, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르고, 각각 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, R_1 및 R_2 는 서로 결합하여 연결될 수 있도록 -O, 또는 -S와 같은 헤테로원자, 이중결합, 또는 삼중결합을 포함한다.

청구항 3.

제 2항에 있어서, R_1 및 R_2 가 하기와 같은 구조의 기로부터 선택되는 것인 전기 발광 고분자 합성용 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체:

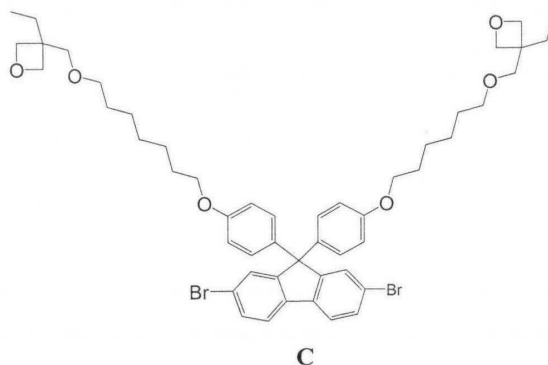
화학식 15



청구항 4.

제 2항에 있어서, 하기와 같은 구조를 갖는 전기 발광 고분자 소재 합성용 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체.

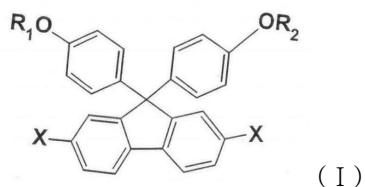
화학식 16



청구항 5.

하기 식(I)의 구조를 갖는 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체를 적어도 1몰%를 포함시켜 중합시킨 전기 발광 고분자:

화학식 17

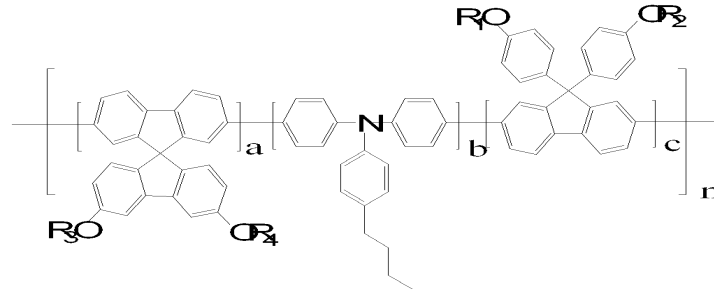


상기 식에서, X 는 할로젠, 붕산 또는 붕산 에스테르이고, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르고, 각각 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, R_1 및 R_2 는 서로 결합하여 연결될 수 있도록 $-O$, 또는 $-S$ 와 같은 헤테로원자, 이중결합, 또는 삼중결합을 포함한다.

청구항 6.

제 5항에 있어서, 상기 전기 발광 고분자는 경화성 관능기를 갖는 플루오렌 단량체, N-비스(4-브로모페닐)-N-(4-부틸페닐)벤지아민(TPA) 및 경화성 관능기를 갖지 않는 플루오렌 단량체가 공중합된 하기와 같은 구조의 고분자인 것인 전기 발광 고분자:

화학식 18



상기 식에서, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르며, 각각 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, R_1 및 R_2 은 서로 결합하여 연결될 수 있도록 -O, 또는 -S와 같은 헤테로원자, 이중결합, 또는 삼중결합을 포함하고, R_3 및 R_4 는 서로 같거나 다르며, 각각 선형 또는 분지형의 C_2-C_{22} 알킬기 또는 C_2-C_{22} 알킬기로 치환된 아릴기이며, a는 0.01 내지 1이고, b는 0.01 내지 1이고, c는 0.01 내지 1이며, $a + b + c = 1$ 이고, n는 3 내지 10,000의 정수이다.

청구항 7.

양극과,

음극과,

상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 제 5항 또는 제 6항에 따른 전기 발광 고분자를 함유하는 고분자층을 포함하는 전기 발광 소자.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 고분자층은 전기 발광 고분자 소재의 중량을 기준으로 0 내지 10중량% 광개시제, 0 내지 30중량% 경화 첨가제 및 나머지는 용매를 포함하는 고분자 혼합용액으로부터 형성되는 것인 전기 발광 소자.

청구항 9.

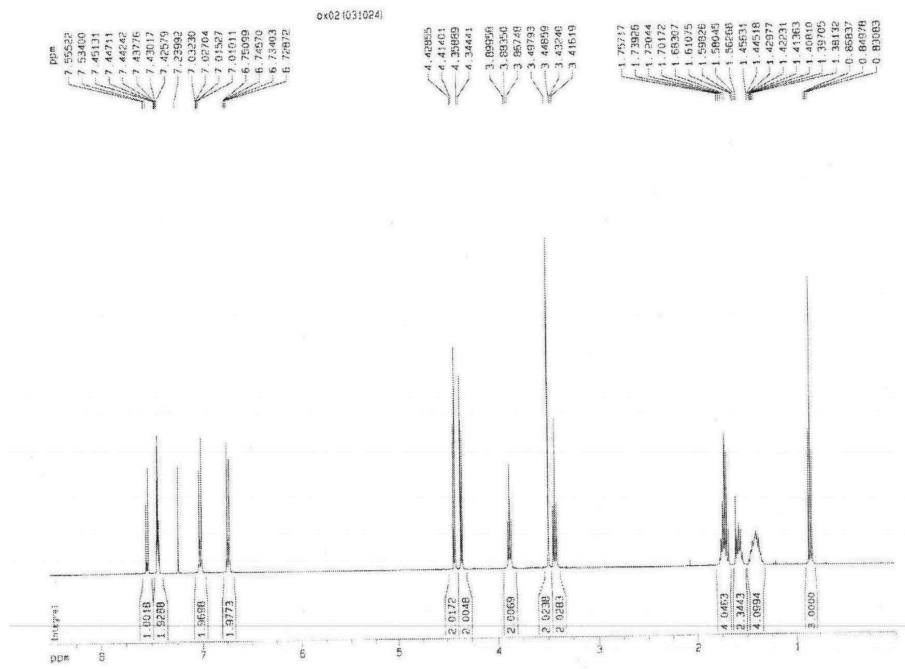
제 7항에 있어서, 청색, 녹색 및 적색의 전기 발광 고분자 층을 동시에 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

청구항 10.

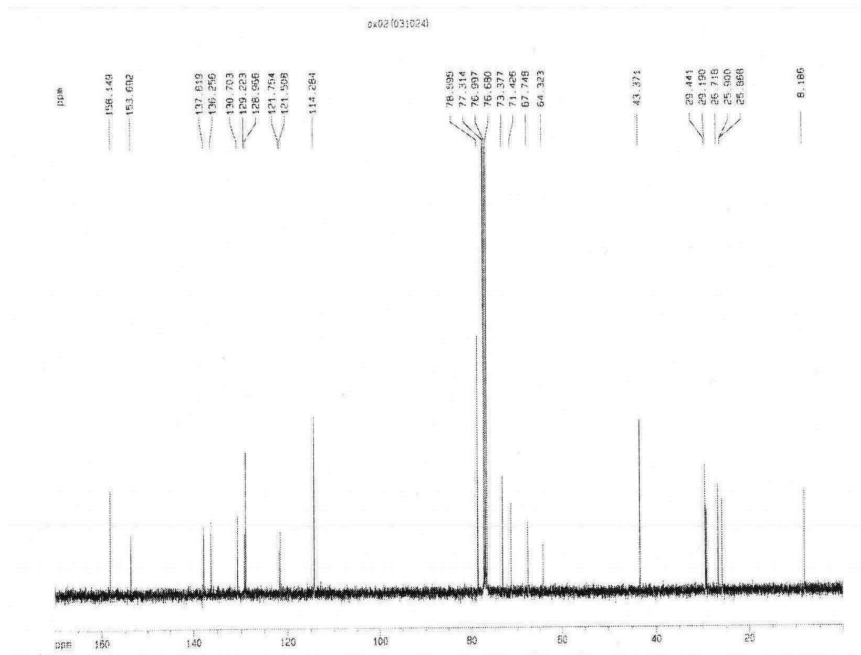
제 7항 내지 제 9항중 어느 하나의 항에 따른 전기 발광 소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 자체 발광 디스플레이.

도면

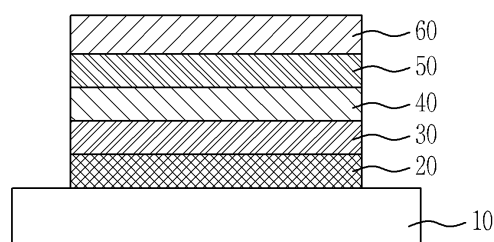
도면1a



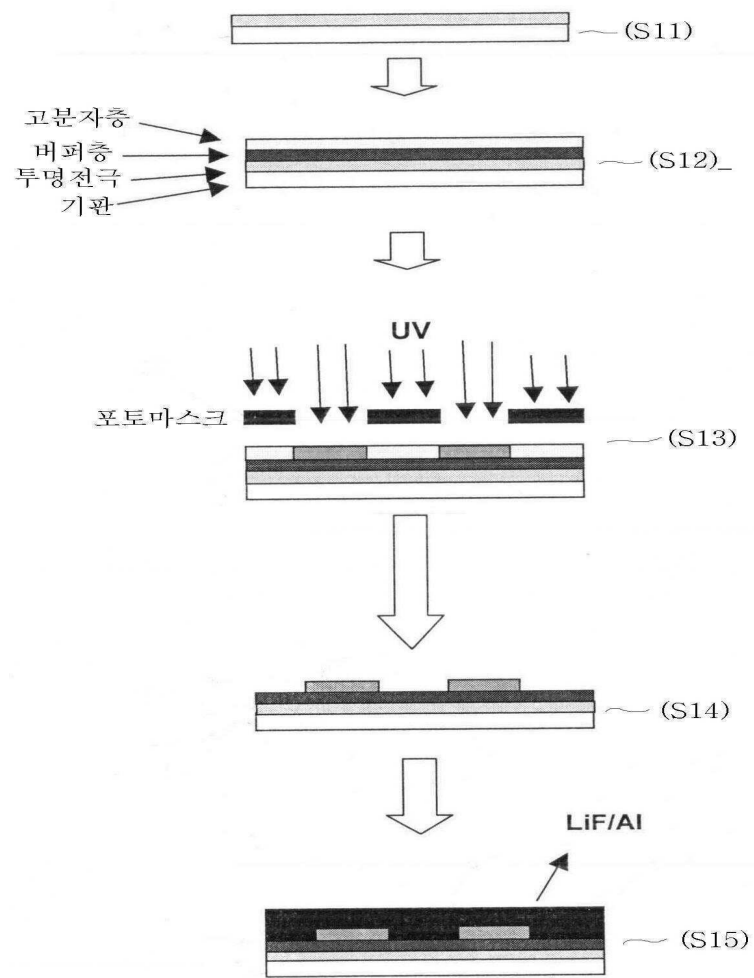
도면1b



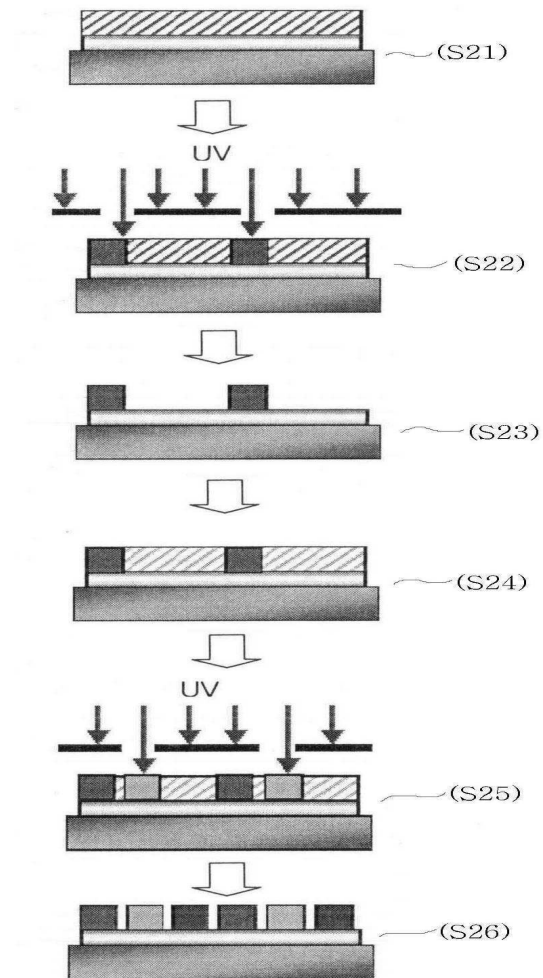
도면2



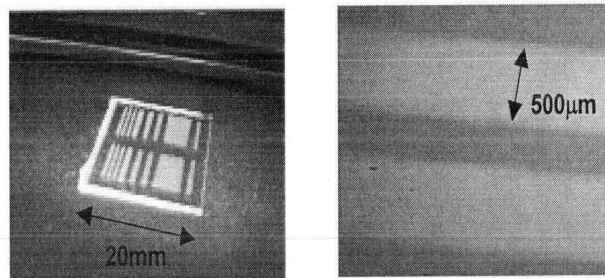
도면3



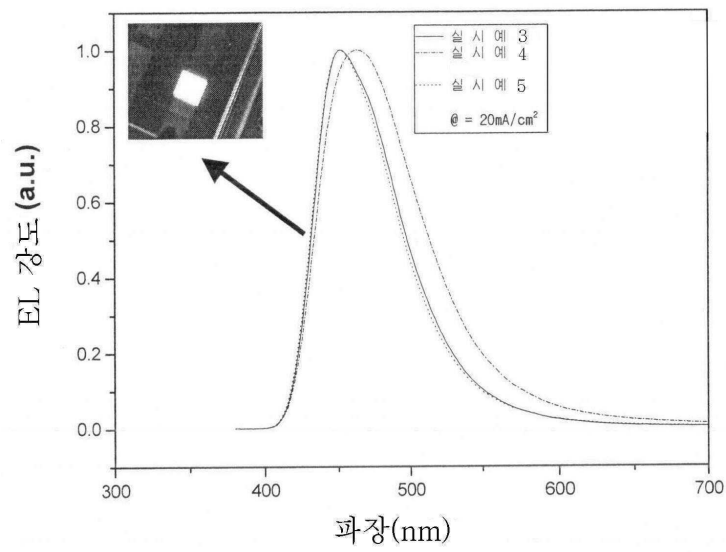
도면4



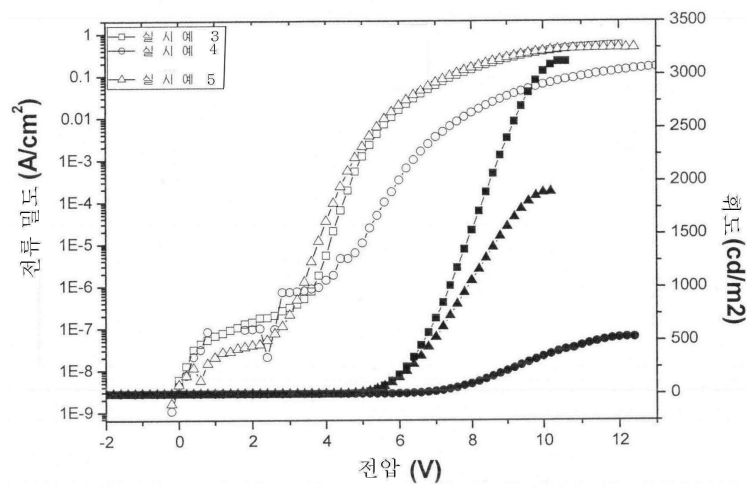
도면5



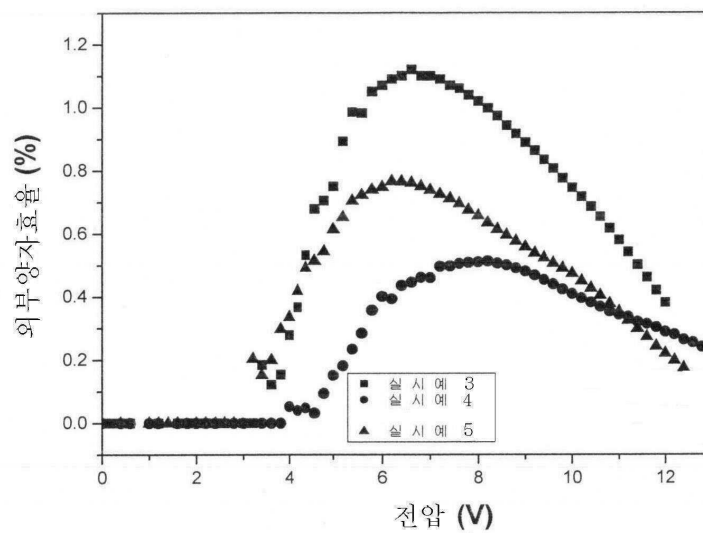
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	一种制备用于合成电致发光聚合物的单体的方法，由其获得的单体和电致发光		
公开(公告)号	KR1020060029038A	公开(公告)日	2006-04-04
申请号	KR1020040078012	申请日	2004-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院		
申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院		
当前申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院		
[标]发明人	LEE JEONGIK 이정익 KIM MIKYUNG 김미경 CHU HYEYONG 추혜용 HWANG DOHOON 황도훈 HWANG CHISUN 황치선 PARK SANGHEE 박상희 YANG YONGSUK 양용석 KIM DUKIL 김덕일 KIM SOOKKYOUNG 김숙경 LEE HYUNGJONG 이형종 OH JIYOUNG 오지영		
发明人	이정익 김미경 추혜용 황도훈 황치선 박상희 양용석 김덕일 김숙경 이형종 오지영		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	SHIN , YOUNG MOO		
其他公开文献	KR100652900B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种苝单体，其制备方法，由该单体得到的电致发光聚合物，含有该聚合物的电致发光器件，以及含有该器件的自发光显示器，以降低单体和聚合物的制造成本，并且提高设备和显示器的分辨率。

