



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0066675
(43) 공개일자 2014년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 407/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0038530(분할)
(22) 출원일자 2014년04월01일
심사청구일자 2014년04월01일
(62) 원출원 특허 10-2007-0056142
원출원일자 2007년06월08일
심사청구일자 2012년05월31일

(71) 출원인
주식회사 동진세미켄
인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
이종찬
경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35
배호기
경기 평택시 안중읍 안현로서9길 164-9, 105동
1103호 (이화마을건영캐스빌)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
원영호

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 신규한 백색 발광 고분자, 그 제조 방법 및 이를 이용한 전기 발광 소자

(57) 요약

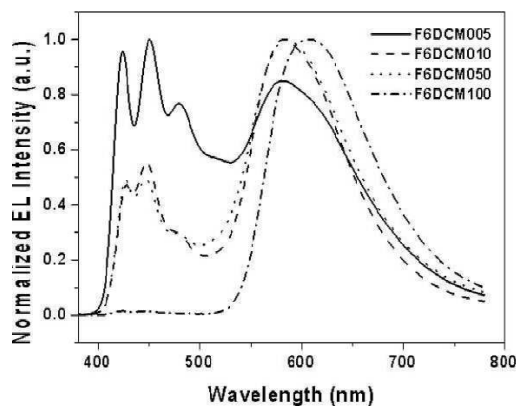
본 발명은 신규한 백색 발광 고분자, 그 제조 방법 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 고분자는 청색과 주황색을 구현하는 단량체들로 구성된 단일 사슬의 백색 발광 고분자로서 플루오렌계 청색 발광 고분자를 주사슬로 하고 여기에 주황색을 나타내는 단량체를 소량 도입한 구조적 특징을 가져 순수한 백색을 안정하게 구현할 수 있으므로, 전기 발광 소자의 백색 발광 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁, R₂, Ar, n 및 m은 각각 발명의 상세한 설명에서 정의한 바와 같다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

박찬석

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35

이상규

대전 유성구 대학로 291, 동측기숙사 4318호 (구성동, 한국과학기술원)

정병준

부산 동구 범일이길20번길 6-1

심홍구

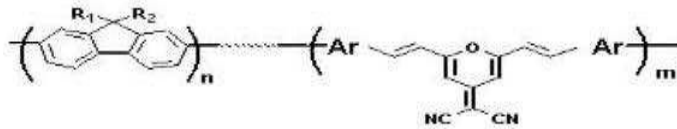
대전 유성구 어은로 57, 132동 1302호 (어은동, 한빛아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자:

[화학식 1]



상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 실릴기, 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 또는 분지형 알킬기이고;

Ar는 플루오렌 유도체, 싸이오펜 유도체 또는 페닐렌 유도체이고;

n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 10000 의 정수이며,

발광고분자의 중량평균 분자량(Mw)은 10,000 내지 100,000이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 n 및 m이 9995/5 ~ 90/10의 n/m 비를 만족함을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 Ar이 2,7-디브로모-9,9'-디옥틸플루오렌, 2,7-디브로모-9,9'-디헥실플루오렌, 2,7-디브로모-9,9'-디헥실플루오렌일-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린, 5,5'-디브로모-2,2'-디싸이오펜 또는 1,4-디브로모 페닐렌임을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고분자가 백색을 발광하는 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 5

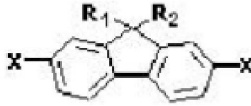
제 1 항에 있어서,

상기 고분자가 5,000 내지 50,000의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

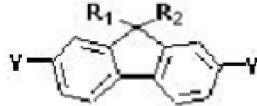
청구항 6

하기 화학식 2의 단량체, 화학식 3의 단량체 및 화학식 4의 단량체를 유기용매 중에서 팔라듐(0) 촉매 존재 하에 공중합시키는 것을 포함하는, 제 1 항의 발광 고분자의 제조 방법:

[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 실릴기, 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 또는 분지형 알킬기이고;

Ar는 플루오렌 유도체, 싸이오펜 유도체 또는 페닐렌 유도체이고;

X는 할로젠 원자이고;

Y는 보론 화합물 유도체를 나타낸다.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 공중합이 60 내지 100 °C의 온도에서 12 내지 90시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 발광 고분자의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 화학식 4의 단량체가 하기 화학식 5의 구조를 갖는 것임을 특징으로 하는 발광 고분자의 제조 방법:

[화학식 5]



청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 발광 고분자를 함유하는 발광층을 포함하는 전기 발광 소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 전기 발광 소자가 기관 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 금속 전극이 순차적으로 적층된 구조를 갖는 것임을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 전기 발광 소자가 기관 상부에 반투명 전극, 발광층 및 금속 전극이 순차적으로 적층된 구조를 갖는 것임을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 발광층이 전자 또는 정공 수송 고분자를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 백색 발광 고분자, 그 제조 방법 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 청색과 주황색을 구현하는 단량체들로 구성된 단일 사슬의 백색 발광 고분자로서 플루오렌계 청색 발광 고분자를 주사슬로 하고 여기에 주황색을 나타내는 단량체를 소량 도입한 구조적 특징을 가져 청색 발광으로부터 고분자 내에 존재하는 주황색 발광 공단량체로의 부분적인 에너지 전이에 의해 백색을 구현하는 신규한 백색 발광 고분자, 그 제조 방법 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 백색계 유기 전기 발광 소자는 LCD의 백라이트 유닛 (BLU)이나 여러 가지 조명 기구로 다양하게 응용되어지고 있는데, 백색은 일반적으로 청색과 주황색을 구현하는 이원색 시스템 내지는 청색, 녹색, 그리고 적색을 구현하는 삼원색 시스템을 통해서 구현될 수 있다. 유기 단분자를 이용하는 백색계 유기 전기 발광 소자의 경우에는 청색, 녹색, 그리고 적색을 구현하는 물질을 각각 적층하여 에너지 전이를 통해서 백색광을 구현하는 방식이 주로 이용되고 있고, 고분자를 이용하는 백색계 유기 전기 발광 소자의 경우에는 청색을 띠는 고분자에, 녹색과 적색, 또는 주황색을 구현하는 유기물질(단분자와 고분자)을 소량 주입한 후 혼합하여 백색광을 구현하는 방식이 주로 이용되고 있다.

[0003] 적층을 통해서 백색광을 구현하는 유기 단분자 소자 방식은 소자의 효율을 크게 개선시킨다는 장점을 가지나, 각 발광층의 두께와 소자 제작에 상당히 많은 시행착오 및 시간적 비용적으로 많은 투자가 필요하다는 단점을 갖는다. 또한 혼합 방식을 통해 백색광을 구현하는 방식은 소자 제작이 편리하다는 장점을 가지나, 시간적 공간적으로 소자의 성능이 변하는 점, 상전이가 일어나는 점, 그리고 전압에 따라서 소자의 색 순도가 변하는 단점을 갖는다.

[0004] 이에 본 발명자들은 기존의 백색광을 구현하는 방식에서 벗어나 주황색을 구현하는 여러 공단량체를 제조하고 이를 단일 사슬로서 청색과 주황색을 공중합을 통해 도입하여 용액 공정을 통해 간단한 소자 제작과 시간적 공간적으로 안정적이면서 상전이와 전압에 따른 소자의 색순도가 변하는 기존의 방식에서 제기되었던 문제점들을 해결하는 새로운 방식의 백색 발광 고분자를 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

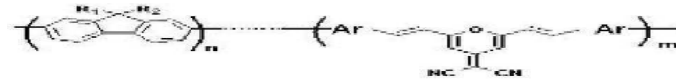
[0005] 따라서, 본 발명은 플루오렌계 청색 발광 고분자를 주사슬로 하고 여기에 주황색을 나타내는 단량체를 소량 도입한 단일 고분자로서 청색 발광에서 주황색 발광으로의 부분적인 에너지 전이를 통해서 백색광을 구현하는 신

규한 발광 고분자 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기의 백색 발광 고분자를 발광층에 포함함으로써, 순수한 백색을 발광할 수 있는 전기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하고자, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 백색 발광 고분자를 제공한다:



[0008] [화학식 1]

[0009] 상기 화학식 1에서,

[0010] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 실릴기, 또는 C₁ ~ C₂₂의 선형 또는 분지형 알킬기이고;

[0011] Ar는 플루오렌 유도체, 싸이오펜 유도체 또는 페닐렌 유도체이고;

[0012] n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 10000 의 정수이다.

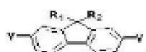
[0013] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2의 단량체, 화학식 3의 단량체 및 화학식 4의 단량체를 유기용매 중에서 팔라듐(0) 촉매 존재 하에 공중합시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 발광 고분자의 제조 방법을 제공한다:

[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] [화학식 3]



[0017]

[0018] [화학식 4]



[0019]

[0020] 상기 화학식 2, 3, 및 4에서,

[0021] R₁, R₂ 및 Ar은 상기에서 정의한 바와 같고;

[0022] X는 할로겐 원자이고;

[0023] Y는 보론 화합물 유도체를 나타낸다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 발광 고분자를 함유하는 발광층을 포함하는 전기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 발광 고분자는 기존의 혼합 또는 적층 방식에서 벗어나 플루오렌계 청색 발광 고분자를 주사슬로 하고 여기에 주황색을 나타내는 단량체를 소량 도입한 특징적인 구조를 가져 순수한 백색을 안정하게 구현할 수 있으므로, 전기 발광 소자의 백색 발광 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 전기 발광 소자의 단면도이고,
 도 2은 본 발명의 실시예 4에서 제조된 발광 고분자들의 UV 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이고,
 도 3은 본 발명의 실시예 4에서 제조된 발광 고분자들의 PL 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이고,
 도 4는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 발광 고분자들을 이용한 발광 소자의 EL 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이고,
 도 5는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 발광 고분자들을 이용한 발광 소자의 전압-전류밀도 특성을 도시한 그래프이고,
 도 6은 본 발명의 실시예 4에서 제조된 발광 고분자들을 이용한 발광 소자의 전압-발광세기 특성을 도시한 그래프이고,
 도 7은 본 발명의 실시예 4에서 제조된 발광 고분자들을 이용한 발광 소자의 전압에 따른 EL 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[부호의 설명]

- 1: 기관 2: 반투명 전극 3: 정공 수송층
- 4: 고분자 발광층 5: 전자 수송층 6: 금속 전극

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명의 백색 발광 고분자는 플루오렌계 청색 발광 고분자를 주사슬로 하고 여기에 주황색을 구현하는 단량체가 소량 도입된 것으로서 플루오렌 단위와 낮은 밴드갭을 갖는 단량체가 불규칙적으로 반복되는 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0029] 상기 화학식 1에서, 바람직하게는, n/m 이 9995/5 ~ 90/10 이나 이에 한정되는 것은 아니고, Ar은 2,7-디브로모-9,9'-디옥틸플루오렌, 2,7-디브로모-9,9'-디헥실플루오렌, 2,7-디브로모-9,9'-디헥실플루오렌일-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린, 5,5'-디브로모-2,2'-디싸이오펜 또는 1,4-디브로모 페닐렌 일 수 있다.

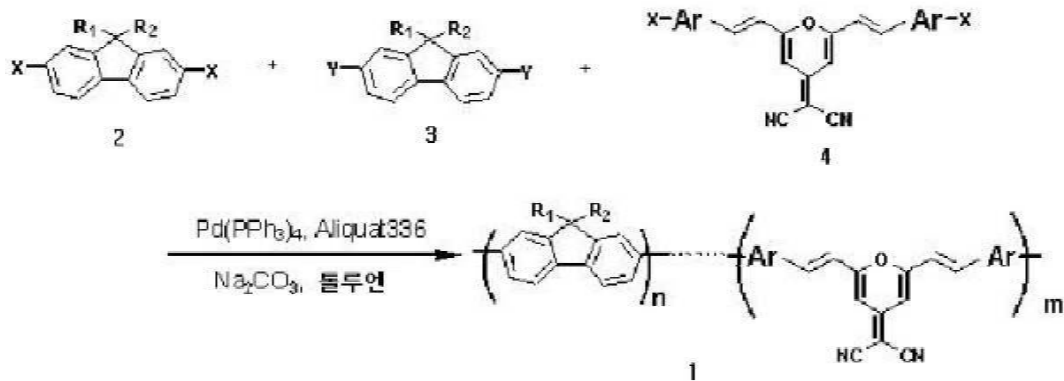
[0030] 본 발명의 발광 고분자는 단량체 1, 2, 그리고 3으로 이루어진 공액화된 구조를 갖는다. 여기에서 플루오렌 골격은 우수한 발광효율을 발휘할 수 있으며 화학식 1의 고분자 골격은 플루오렌 골격에서 전이된 에너지를 받아 공단량체 3의 첨가비에 따라 청색에서 백색을 거쳐 공단량체 3의 첨가비가 더욱 증가하면 적색까지 발광하게 된다. 상기의 발광 과정은 에너지 밴드 갭이 높은 플루오렌 골격에서 고분자 내에 존재하는 상대적으로 낮은 밴드 갭을 갖는 주황색 공단량체 3의 골격으로 부분적인 에너지 전이를 통해서 수행되어진다. 따라서, 본 발명에서는, 기존의 청색 발광 고분자에서의 공단량체 3의 첨가비를 조절함으로써 목적하는 백색 발광 플루오렌계 고분자를 구현할 수 있다.

[0031] 본 발명의 발광 고분자는 5,000 내지 50,000의 수평균 분자량(Mn) 및 10,000 내지 100,000의 중량평균 분자량(Mw)을 가질 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 화학식 1의 발광 고분자는 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이 화학식 2의 단량체, 화학식 3의

단량체 및 화학식 4의 단량체를 톨루엔과 같은 유기용매 중에서 팔라듐(0) 촉매 존재 하에 공중합시킴으로써 제조될 수 있다.

[0033] [반응식 1]



[0034]

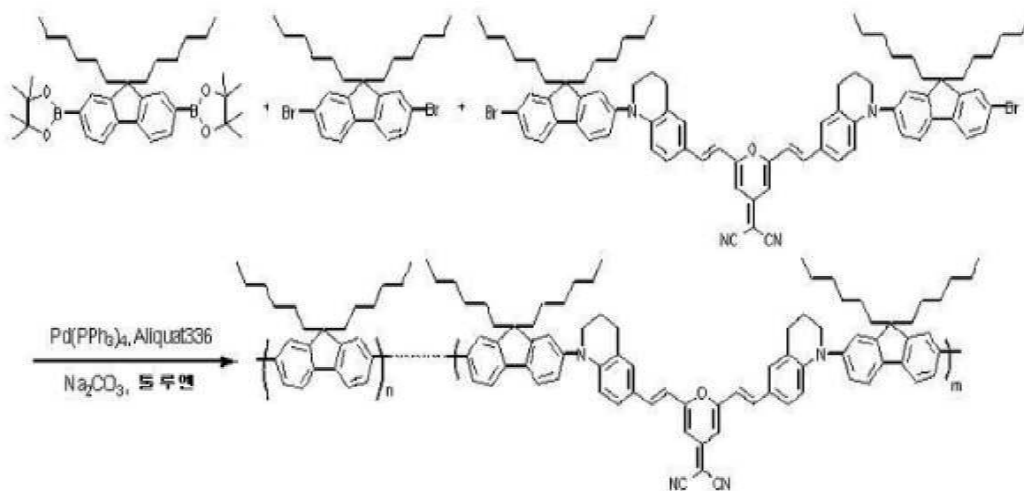
[0035] 상기 반응식 1에서,

[0036] R_1 , R_2 , Ar, n, m, X 및 Y는 상기에서 정의한 바와 같다.

[0037] 상기 공중합 반응은 60 내지 100°C의 온도에서 12 내지 90시간 동안 수행될 수 있으며, 화학식 2의 단량체, 화학식 3의 단량체 및 화학식 4의 단량체의 사용량은 중합되는 고분자 생성물의 목적하는 n 및 m값에 따라 적절히 조절할 수 있다.

[0038] 구체적인 예로서, 하기의 반응식 2와 같이, R_1 와 R_2 가 헥실기로 치환된 2,7-디브로모-9,9-디헥실플루오렌, 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥살보로란-2-일)-9,9-디헥실플루오렌, 그리고 플루오렌 유도체로 치환된 단량체 2-(2,6-비스-{2-[1-(7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린-6-일]-비닐}-과란-4-일라이딘)-말로노나이트릴을 유기용매 중에서 팔라듐(0) 촉매를 이용하여 공중합시킴으로써 본 발명의 발광 고분자(F6DCMs)를 얻을 수 있다.

[0039] [반응식 2]



[0040]

[0041] 구체적으로 실시예 부분에서도 하기 플루오렌 유도체가 치환된 화학식 5의 단량체를 예시하나, 이는 본 발명의 내용을 설명하기 위해 필요에 따라 선택된 것으로 본 발명의 내용이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0042] [화학식 5]



[0043]

[0044] 상기 화학식 5의 플루오렌 유도체는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

[0045] 먼저, 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이, 2,7-디브로모-9,9-디헥실플루오렌과 1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린을 팔라듐(0) 촉매 존재 하에서 반응시켜 플루오렌으로 치환된 퀴놀린 단량체를 얻는다.

[0046] [반응식 3]



[0047]

[0048] 다음으로, 하기 반응식 4에서와 같이, 빌스마이어 (Vilsmeier) 반응을 통해서 상기 반응식 3에서 제조된 1-(7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린에 알데히드 그룹을 도입시켜서 플루오렌 유도체로 치환된 퀴놀린-카바알데히드 단량체를 얻는다.

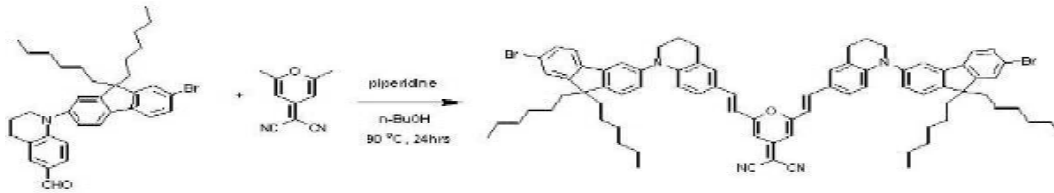
[0049] [반응식 4]



[0050]

[0051] 다음으로, 하기 반응식 5에서와 같이, 상기 반응식 4에서 제조된 1-(7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린-6-카바알데히드와 (2,6-다이메틸-4H-피란-4-일라이딘)프로판다이티릴을 피페리딘과 함께 노브나겔 (Knoevenagel) 반응을 통해서 2-(2,6-비스-{2-[1-(7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린-6-일]-비닐}-피란-4-일라이딘)-말로노다이티릴 (이하 DCMF)을 얻을 수 있다.

[0052] [반응식 5]



[0053]

[0054] 또한 본 발명은 상기 발광 고분자를 함유하는 발광층을 포함하는 전기 발광 소자가 제공하며, 구체적인 예로서 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 전기 발광 소자를 도 1에 나타내었다.

[0055] 본 발명의 전기 발광 소자는 소정의 기판(1) 상부에 반투명 전극(2), 정공 수송층(3), 고분자 발광층(4), 전자 수송층(5) 및 금속 전극(6)을 순차적으로 적층하거나, 보다 간단하게는 기판(1) 상부에 반투명 전극(2), 고분자 발광층(4) 및 금속 전극(6)을 순차적으로 적층시켜 형성할 수 있다. 이때, 상기 고분자 발광층(4)은 본 발명의 발광 고분자를 포함하며, 필요에 따라 PVK(폴리비닐카바졸)와 같은 전자 또는 정공 수송이 용이한 고분자를 추가로 포함할 수도 있다.

[0056] 이와 같이, 본 발명의 발광 고분자는 기존의 혼합 또는 적층 방식에서 벗어나 플루오렌계 청색 발광 고분자를 주사슬로 하고 여기에 주황색을 나타내는 단량체를 소량 도입한 특징적인 구조를 가져 순수한 백색을 안정하게 구현할 수 있으므로, 전기 발광 소자의 백색 발광 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0057] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예들은 본 발명을 예시하는 것으로서 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0058] **실시예 1 : 1-7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린의 제조**

[0059] 테트라(디벤질리텐아세톤) 디팔라듐(0) (0.103 g, 0.112 mol), 1,1'-비스(디페닐포스포노)페로센 (0.096 g, 0.173 mmol)과 2,7-디브로모-9,9-디헥실플루오렌 (5.42 g, 11 mmol)을 톨루엔에 녹여 15분 동안 교반시킨 후, 소듐 t-부톡사이드(1.08 g, 11.2 mmol)와 1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린 (1.0 g, 7.5 mmol)을 첨가하여 100 °C에서 24시간 반응시켰다. 반응용액을 에틸렌 아세테이트로 추출하고, 얻어진 유기층을 MgSO₄ 로 건조한 후 용매를 제거하였다. 얻어진 물질을 헥산/에틸렌 아세테이트 (10:1) 전개용매로 컬럼크로마토그래피하여 결과물 (2.04 g, 50 %)을 수득하였다.

[0060] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.70(d,1H), 7.68(s,1H), 7.55(d,1H), 7.45(d,1H), 7.44(s,1H), 7.33(d,1H), 7.19(m,1H), 7.18(d,1H), 6.53(q,1H), 6.50(d,1H), 3.74(t,2H), 2.91(t,2H), 2.12(m,2H), 1.89(m,4H), 1.10(m,8H), 1.03(m,4H), 0.78(m,6H), 0.64(m,4H).

[0061] ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃) δ(ppm): 153, 152.3, 150.5, 145.6, 139.3, 138.2, 131.2, 130.1, 126.3, 126.1, 125.4, 122.4, 121.2, 121.1, 121, 120, 118.1, 113.1, 55.5, 51.8, 40.1, 31.4, 29.5, 27.7, 23.7, 22.5, 21.9, 13.9.

[0062] 원소분석. C₃₄H₄₂BrN에 대한 이론치: C,74.98; H,7.77; N,2.57. 측정치: C,74.36; H,7.59; N,2.51.

[0063] **실시예 2 : 1-(7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린-6-카바알데히드의 제조**

[0064] 0 °C에서 15 mL의 DMF가 들어가 있는 플라스크에 POCl₃ 1 mL (10.7 mmol)를 적하시킨 다음, (1-7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린 (4.8 g, 8.8 mmol)을 첨가한 후 90 °C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응용액을 상온으로 식힌 후, 얼음물에 담그고 수산화나트륨 용액을 넣어 pH 6-7로 중화시킨 다음

에틸렌 아세테이트로 추출하고, 얻어진 유기층을 MgSO₄ 로 건조한 후 용매를 제거하였다. 얻어진 물질을 헥산/에틸렌 아세테이트 (30:1) 전개용매로 컬럼크로마토그래피하여 결과물 (3.93 g, 78 %)을 수득하였다.

[0065] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 9.67(s,1H), 7.70(d,1H), 7.68(s,1H), 7.55(d,1H), 7.45(d,1H), 7.44(s,1H), 7.33(d,1H), 7.19(s,1H), 7.18(d,1H), 6.50(d,1H), 3.74(t,2H), 2.91(t,2H), 2.12(m,2H), 1.89(m,4H), 1.10(m,8H), 1.03(m,4H), 0.78(m,6H), 0.64(m,4H).

[0066] ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃) δ(ppm): 190.2, 153, 152.3, 150.5, 145.6, 139.3, 138.2, 131.2, 130.1, 126.3, 126.1, 125.4, 122.4, 121.2, 121.1, 121, 120, 113.1, 55.5, 51.8, 40.1, 31.4, 29.5, 27.7, 23.7, 22.5, 21.9, 13.9.

[0067] 원소분석. C₃₅H₄₂BrNO에 대한 이론치: C,73.41; H,7.39; N,2.45. 측정치: C,73.14; H,7.53; N,2.41.

[0068] **실시예 3 : 2-(2,6-비스-{2-[1-(7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린-6-일]-비닐}-파란-4-일라이딘)-말로노나이트릴의 제조**

[0069] 실시예 2에서 합성한 1-(7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린-6-카바알데히드 (6.87 g, 12 mmol), (2,6-디메틸-4H-피란-4-일라이딘)말로노나이트릴 (0.94 g, 5.5 mmol), 피페리딘 (0.6 mL) 및 n-부탄올 30mL로 구성된 용액을 120 °C에서 24 시간동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후, 상온까지 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 얻었다. 얻어진 적색 고체를 여과하여 건조시킨 후, 메틸렌클로라이드에 녹여 메탄올에 떨어뜨려 재결정하여 적색 고체 물질 (5.73 g, 77 %)을 수득하였다.

[0070] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.67(d,2H), 7.51(d,2H), 7.45(m,4H), 7.38(s,2H), 7.34(s,2H), 7.26(m,4H), 7.19(d,2H), 6.60(d,2H), 6.53(s,2H), 6.48(d,2H), 3.71(t,4H), 2.91(t,4H), 2.14(q,4H), 1.89(m,8H), 1.08(m,16H), 1.05(m,8H), 0.78(t,12H), 0.66(m,8H).

[0071] ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃) δ(ppm): 159.2, 156, 153, 152.2, 147.2, 146.2, 139.5, 137.9, 137.5, 130, 129.2, 127.1, 126.1, 124.7, 124, 123.6, 121, 120.88, 120.85, 120.84, 120.5, 116.1, 114.5, 113.6, 105.5, 55.5, 51.5, 40.1, 31.4, 29.5, 27.8, 23.7, 22.5, 22.2, 14.0.

[0072] 원소분석. C₈₀H₈₈Br₂N₄O에 대한 이론치: C,74.99; H,6.92; N,4.37. 측정치: C,75.96; H,7.21; N,4.74.

[0073] **실시예 4 : 발광 고분자의 제조**

[0074] 단량체 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥살보로란-2-일)-9,9-디헥실 플루오렌, 2,7-디브로모-9,9-디헥실 플루오렌 및 실시예 3에서 얻어진 2-(2,6-비스-{2-[1-(7-브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일)-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린-6-일]-비닐}-파란-4-일라이딘)-말로노나이트릴을 사용하되, 하기 표 1에 기재된 n/m 비를 만족하도록 그 사용량을 달리하면서 반응을 실시하였다. 이들 단량체들과 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 (1 mol%)을 톨루엔에 녹인 후에 상전이촉매인 Aliquat 336과 K₂CO₃를 첨가하여 60 시간동안 90 °C에서 반응시켰다. 여기에 말단 캡핑(end capping)을 위해 소량의 브로모벤젠을 톨루엔에 녹여 주입하고, 12 시간 후에 페닐보론산을 톨루엔에 녹여 주입하였다. 12 시간 후, 반응이 끝난 후에 이 용액을 염산과 메탄올의 혼합용액에 천천히 떨어뜨려 고분자를 얻었다. 재침전과 속슬렛(Soxhlet) 추출기로 3일 동안 정제하여 순수한 고분자를 합성하였다 (반응식 2 참조).

[0075] 상기 실시예 4를 통해 제조된 발광 고분자들은 여러 유기 용매에 쉽게 용해될 수 있고, 겔투과 크로마토그래피를 이용하여 측정된 수평균 분자량 (Mn)이 12,000에서 39,000 사이 이었으며 분산도(Mn/Mw)는 1.7에서 3.3의 범위를 보였다. 이와 같은 중합 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0076]

표 1

공중합체	F6DCM005	F6DCM010	F6DCM050	F6DCM100
수평균분자량 (Mn)	30,000	17,000	12,000	39,000

질량평균분자량 (Mw)	72,000	29,000	40,000	74,000
분산도 (Mn/Mw)	2.4	1.7	3.3	1.9
수율 (%)	70	73	70	78
첨가비율(n/m)	9995/5	9990/10	9950/50	9900/100

[0077] 이어, 제조된 고분자들을 클로로포름에 녹여 석영판에 공지의 스핀코팅법을 이용해 고분자 필름을 제조한 후 UV 흡수와 광발광 특성을 측정하여 각각 도 2 및 3에 나타내었다.

[0078] 도 2의 그래프로부터, 필름상 고분자의 UV 최대 흡수 파장이 384 nm에서 나타나고, 장파장 영역의 흡수대가 공단량체(3)의 첨가비가 증가함에 따라 상승함을 알 수 있다.

[0079] 도 3의 그래프로부터, 제조된 필름상 고분자들은 공단량체(3)의 첨가비가 증가함에 따라 주황색 파장에서도 광발광이 나타나면서, 첨가비가 증가함에 따라 청색 영역의 스펙트럼에서 주황색 영역의 스펙트럼이 더 많이 나타나는 현상을 보였다. 예를 들면, 0.05 mol%의 공단량체(3)가 첨가되면 I_{max}는 423 nm에서 나타나며, 575 nm에서 광발광이 서서히 나타나다가 공단량체가 1 mol%로 첨가되면 청색영역의 스펙트럼은 상당히 줄어들고 최대 광발광 파장이 600 nm에서 나타남을 볼 수 있었다.

[0080] 나아가, 상기 실시예 4에서 제조된 발광 고분자들을 발광층으로 하는 발광 소자를 제조하였다. 구체적으로, 유리 기판에 ITO가 100 nm 적층된 시판품을 사용하여, ITO 층 상에 우선 피닷(PEDOT:PSS)을 스핀코팅한 후 100 nm의 발광층을 형성하고, 칼슘을 적층한 후 음극으로 상용되는 알루미늄을 500 nm 적층하여 발광 소자를 제조하였다. 제조한 발광 소자의 전기 발광 스펙트럼은 도 4에, 전압-전류 특성은 도 5에, 그리고 전압-발광 세기 특성은 도 6에 나타내었다.

[0081] 도 3과 도 4의 그래프를 비교해 보면 전기 발광 스펙트럼과 광 발광 스펙트럼이 상당히 많은 차이를 보임을 알 수 있다. 즉, 필름상태에서의 광발광 스펙트럼과 비교했을 때 전기 발광 스펙트럼에서는 주황색 영역이 강하게 나타남을 알 수 있다. 이와 같이 광발광 스펙트럼과 전기 발광 스펙트럼에서 청색 영역과 주황색 영역이 큰 차이를 보이는 것은 단일 고분자를 이용한 백색계 발광 소자에서 일반적으로 나타나는 현상이며, 이러한 현상은 전기 발광 구동 시에 낮은 에너지 밴드갭을 가지는 DCM 유도체에 홀과 전자가 붙잡혀 축적되기 때문이다.

[0082] 백색광을 구현하는 기존 방식들은 전압에 따라서 색좌표가 변하여 색순도가 떨어져 디스플레이에 응용하기에 어려움이 있었는데 반해, 단일 고분자를 통해서 제작된 본 발명의 발광 소자는 전압에 따라서 안정한 색좌표를 나타냄으로써 디스플레이에의 응용에 상당히 유리한 장점을 가짐을 알 수 있다(도 7 참조). 이러한 결과를 하기 표 2에서 나타내었으며, 이때 표준물질로서 묽은 퀴닌 설페이트 (1 X 10⁻⁵ M in 황산)를 이용하여 상기 실시예 4에서 제조된 고분자들 각각의 액상(클로로포름 용액)에서의 광발광 효율을 측정하였다.

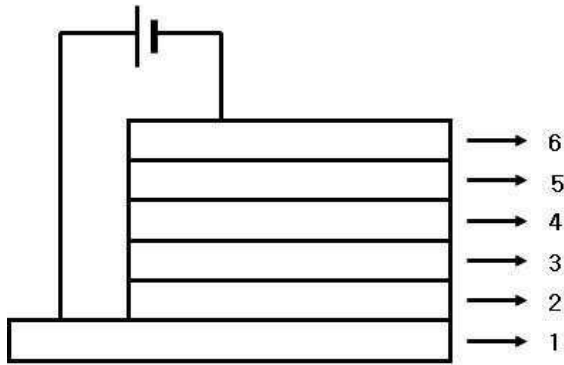
표 2

공중합체	최대 파장(I _{max})			광발광 양자효율 (용액)
	UV 흡수	광발광	전기발광	
F6DCM005	382	423, 448	423, 450, 580	0.95
F6DCM010	384	423, 448, 575	426, 448, 584	0.85
F6DCM050	384	423, 448, 575	426, 448, 584	0.81
F6DCM100	384	421, 445, 602	608	0.60

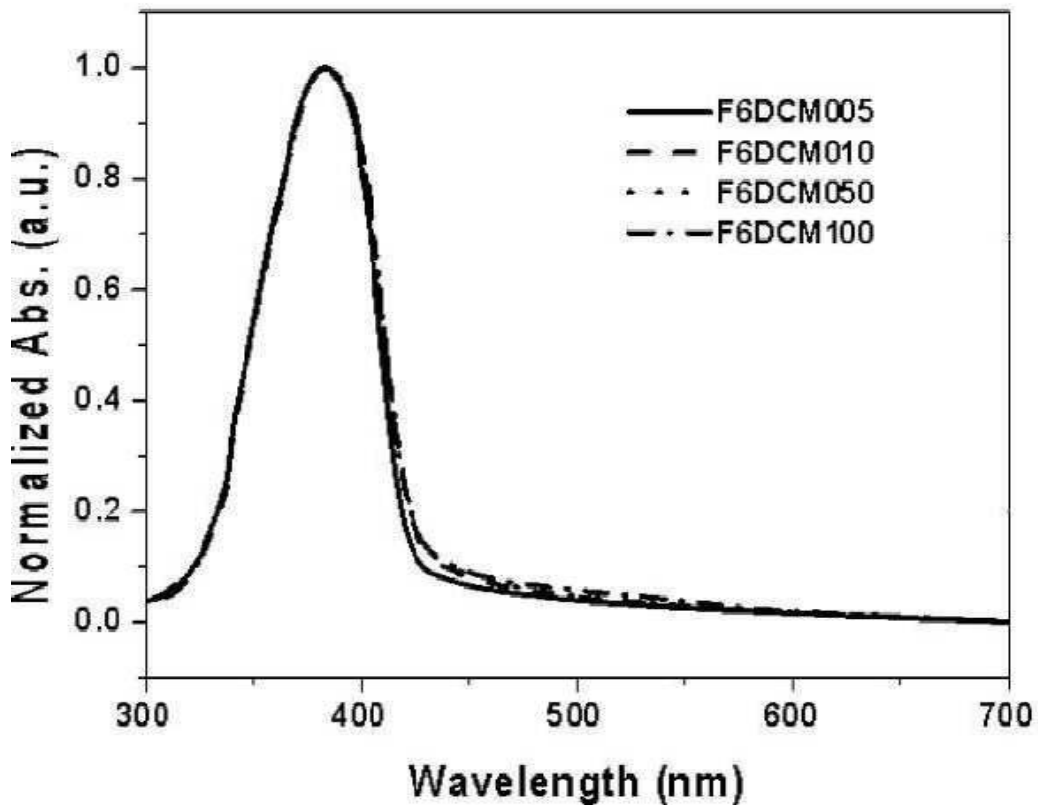
[0084] 이상의 설명에서와 같이 본 발명은 특정의 실시예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 본 발명의 기재에 따라 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

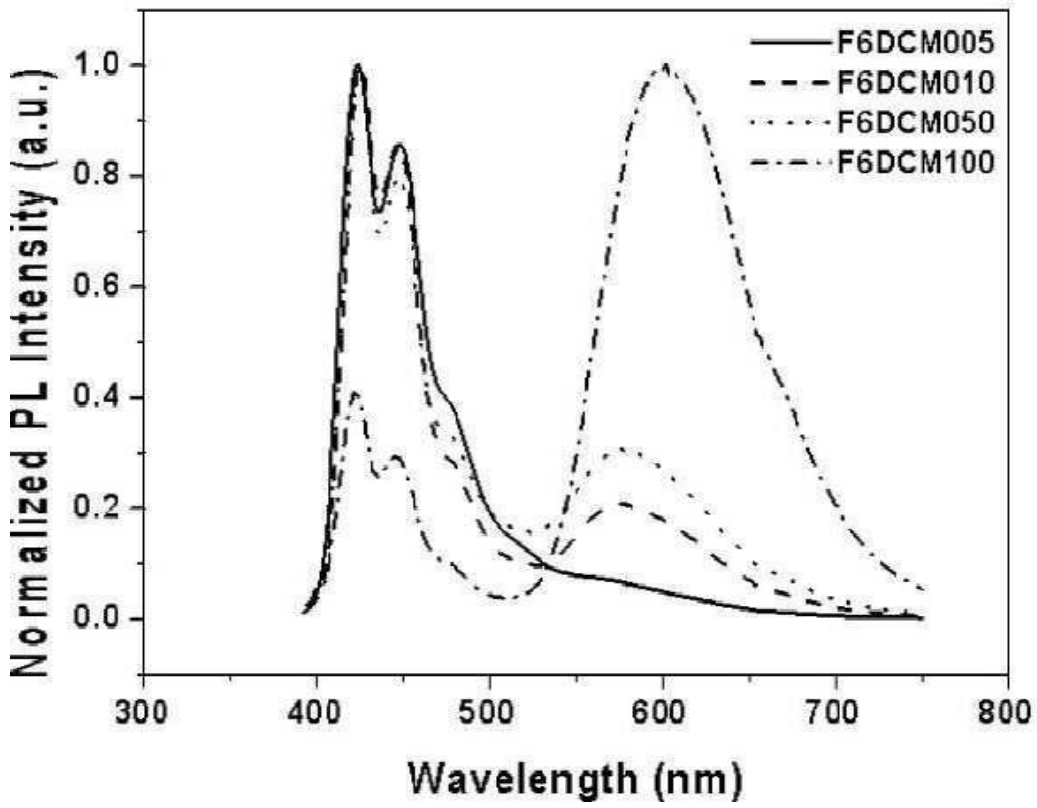
도면1



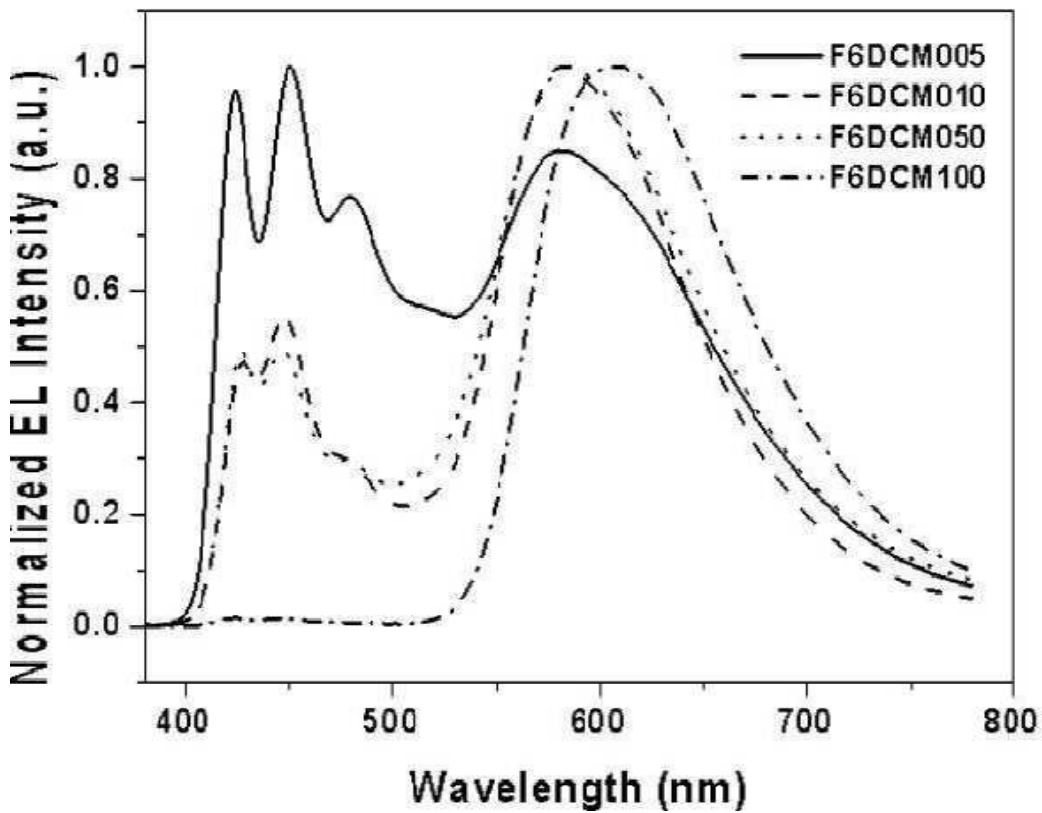
도면2



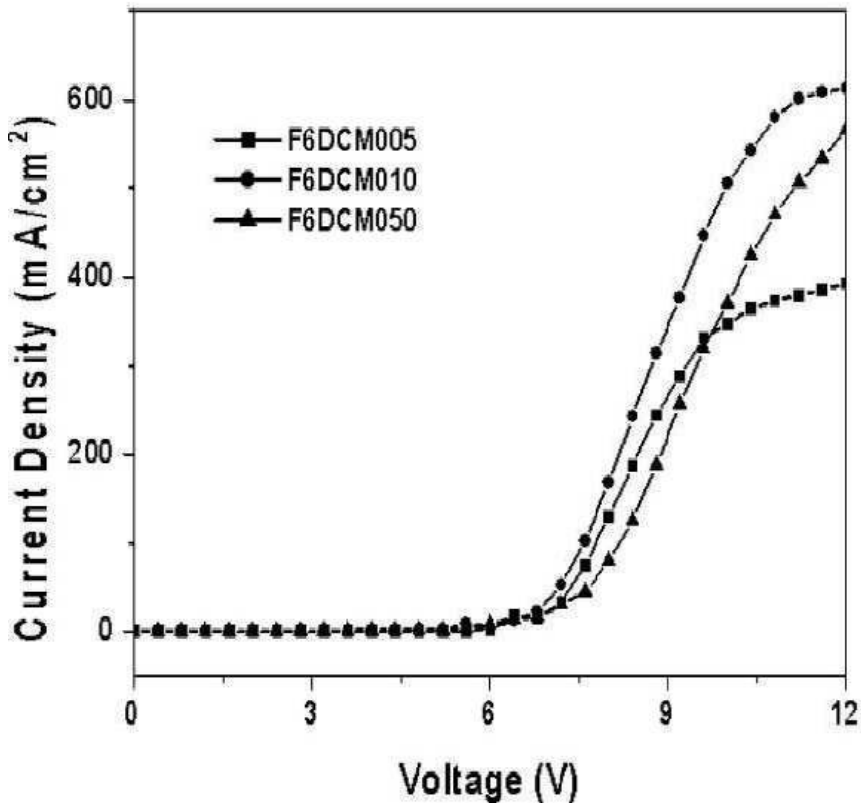
도면3



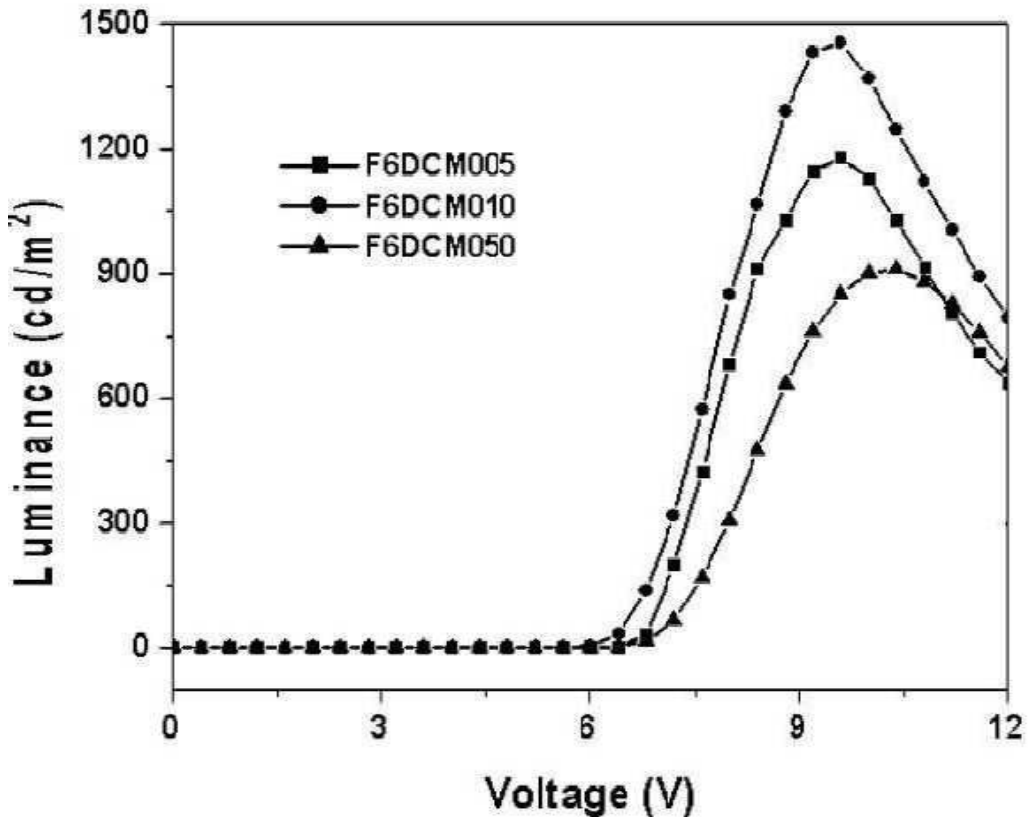
도면4



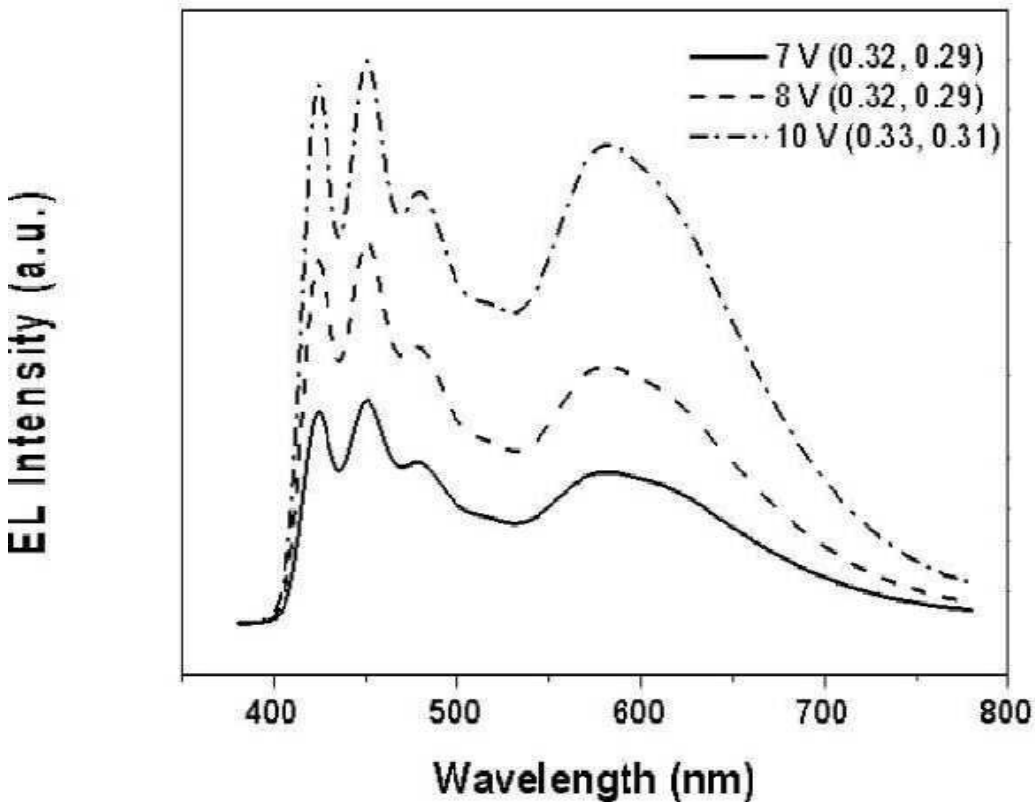
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	一种新型白色发光聚合物，其制备方法和使用该聚合物的电致发光器件		
公开(公告)号	KR102014006675A	公开(公告)日	2014-06-02
申请号	KR1020140038530	申请日	2014-04-01
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东进世美肯 韩国科学技术院		
申请(专利权)人(译)	DONGJIN SEMICHEM CO. , LTD. 韩国高等ISSN : 1672-3910 DONGJIN SEMICHEM CO. , LTD. (KR) ISSN : 1672-3910韩国高等 (KR)		
当前申请(专利权)人(译)	韩国高等ISSN : 1672-3910 DONGJIN SEMICHEM CO. , LTD.		
[标]发明人	LEE CHONG CHAN BAE HO GI PARK CHAN SEOK LEE SANG KYU JUNG BYUNG JUN SHIM HONG KU LEE CHONG CHAN KR BAE HO GI KR PARK CHAN SEOK KR LEE SANG KYU KR JUNG BYUNG JUN KR SHIM HONG KU KR		
发明人	LEE CHONG CHAN BAE, HO GI PARK CHAN SEOK LEE SANG KYU JUNG BYUNG JUN SHIM HONG KU LEE, CHONG CHAN (KR) BAE, HO GI (KR) PARK, CHAN SEOK (KR) LEE, SANG KYU (KR) JUNG, BYUNG JUN (KR) SHIM, HONG KU (KR)		
IPC分类号	C09K11/06 C07D407/00 H01L51/50		
代理人(译)	WON YOUNG HO		
其他公开文献	KR101544415B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种新型白色发光聚合物，其制备方法和使用该聚合物的EL器件。由下式1表示的本发明的聚合物是由实现蓝色和橙色的单体组成的单链白色发光聚合物，并且具有包含基于芴的蓝色发光聚合物作为主链的结构。和少量呈现橙色的单体。本发明的聚合物可以稳定地实现纯白色，并且可以有效地用作白色发光材料。在上述通式1中，R₁，R₂，Ar，n和m与本发明的详细说明中定义相同。

