

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C08G 61/00 C09K 11/06	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년08월25일 10-0510057 2005년08월17일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-0064323	(65) 공개번호	10-2004-0034232
(22) 출원일자	2002년10월21일	(43) 공개일자	2004년04월28일

(73) 특허권자 한국과학기술연구원
 서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 조현남
 서울특별시양천구신정동312목동신시가지아파트925-1501

진성호
부산광역시해운대구좌동1302번지동신아파트102동902호

정성현
서울특별시강북구미아동258-40(1층1호)

박혜진
경상남도함안군가야읍도항리242-2번지

(74) 대리인 박장원

심사관 : 성영환

(54) 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 전기발광고분자 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 발광 고분자의 주쇄에 다양한 형태의 치환기를 도입하여 밴드 갭(band gap)을 조절함으로써 발광색이 조절될 수 있는, 전기광학 특성이 우수한 새로운 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 전기발광 고분자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 전기 발광 고분자는 그 주쇄에 다양한 입체적 장애를 가져올 수 있는 치환기가 도입된 실릴페닐기 또는 전자 주개(electron donor) 치환기인 알콕시기가 도입되어 있는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 전기발광 고분자는 유기 용매에 대한 용해성, 전극과의 계면 접촉력, 박막 특성, 전계에 대한 안정성 등이 우수하므로, 전기 발광 다이오드의 발광층으로 사용될 수 있다.

대표도

도 6

색인어

전기발광 고분자, 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계, 공중합체, 전기발광 소자, 발광색 조절

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 10, 11, 12에서 제조된 발광 고분자의 정제 공정도.

도 2는 본 발명의 발광 고분자 다이오드 단면도.

도 3은 본 발명의 실시예 11의 이원 공중합 발광 고분자 PFV-co-m-SiDoPh-PPV (0.7:0.3)를 포함하는 ITO/PEDOT/발광 고분자/금속 다이오드의 전류-전압-휘도 특성.

도 4는 본 발명의 실시예 12의 삼원 공중합 발광 고분자 PFV-co-m-SiDoPh-PPV-co-MEH-PPV (1.0:0.3:0.7)를 포함하는 ITO/PEDOT/발광 고분자/금속 다이오드의 전류-전압-휘도 특성.

도 5는 본 발명의 실시예 11의 이원 공중합 발광 고분자 PFV-co-m-SiDoPh-PPV (0.7:0.3)를 포함하는 ITO/PEDOT/발광 고분자/금속 다이오드의 휘도-발광효율 특성.

도 6은 본 발명의 실시예 10과 11의 이원 공중합 발광 고분자 PFV-co-m-SiOrPh-PPV (0.5:0.5 및 0.7:0.3) 및 PFV-co-m-SiDoPh-PPV (0.5:0.5)를 포함하는 ITO/PEDOT/발광 고분자/금속 다이오드의 전기발광 스펙트럼.

도 7은 본 발명의 실시예 12의 삼원 공중합 발광 고분자 (PFV-co-m-SiDoPh-PPV-co-MEH-PPV (1.0:0.3:0.7)를 포함하는 ITO/PEDOT/발광 고분자/금속 다이오드의 전기발광 스펙트럼.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 전기발광 고분자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

현대 정보 전자산업에 있어서 광 에너지와 전기에너지 사이의 상호변환을 이용하는 광전자 소자 (optoelectronic device)는 매우 중요하다. 이러한 반도체 광전자 소자는 크게 전기발광 소자, 반도체 레이저 소자, 수광 소자 등으로 분류할 수 있다.

평판 디스플레이(Flat Panel Display)란 기존의 CRT 방식에 의한 화상구현의 불편함을 해소하여 경박 단순화하며, 기술적으로는 CRT 수준 또는 그 이상의 표현 가능성을 지닌 소자를 총칭한다. 초기에 평판 디스플레이는 모니터와 벽걸이 TV에 주로 사용되었지만, 21세기 정보화, 멀티미디어시대를 맞이하여 노트북 PC, PDA 또는 휴대폰 단말기 등 많은 용도가 개발되었다.

CRT 및 LCD와 같이 현재 가장 많이 사용되고 있는 디스플레이 형태는 수광형이다. 그러나, 최근에는 응답 속도가 빠르고, 자기 발광형이어서 백라이트(backlight)가 필요 없고, 휘도 특성이 우수하다는 장점 때문에, 자가 발광형인 전기발광 다이오드(light emitting diode)에 대하여 많은 연구가 진행중이다.

무기물을 발광 물질로 사용하는 발광 다이오드의 경우에는 교류 200V 이상의 구동전압이 필요하고, 소자가 진공 증착법으로 제작되므로 대형화하기 어려우며, 가격 또한 고가라는 단점이 있다.

1987년 이스트만 코닥(Eastmann Kodak)사에 의하여 알루미늄퀴놀레이트 (Aluminumquinolate)이라는 π -공액 구조를 갖는 색소로 제작된 전기발광 다이오드가 발표된 이후로, 유기 물질을 이용한 전기발광 다이오드의 연구가 활발해졌다. 유기 물질의 경우 합성 경로가 간단하여 다양한 구조를 갖는 물질 합성이 용이하고, 발광색 조절이 가능하다는 장점이 있는 반면에, 기계적 강도가 낮고, 열에 의한 결정화가 일어난다는 단점이 있다.

이에 따라, 이를 보완한 고분자 구조를 갖는 고분자 전기발광 다이오드로의 대체가 진행되고 있다. 발광 고분자의 경우, 고분자 주쇄에 존재하는 π -전자 파동함수의 중첩에 의하여 에너지 준위가 전도대와 가전도대로 분리되고, 그 에너지 차이에 해당하는 밴드 갭 에너지에 의하여 고분자의 반도체적 성질이 결정된다. 이러한 고분자를 “ π -전자 공액 고분자(π -conjugated polymer)”라고 한다.

고분자의 전기발광에 대한 연구로서, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)가 높은 전기장에서 전기발광을 한다는 것이 1974년 케이치-카네토(Keiichi Kaneto) 그룹에 의하여 발표되었다. 그러나 그 이후 연구가 활발히 진행되지 못하다가 1990년에 폴리(파라페닐렌비닐렌)(이하, "PPV"라 한다)으로 제작된 발광 다이오드가 발표되면서 π -전자 공액 고분자를 이용한 전기발광 다이오드에 관한 연구가 집중적으로 진행되고 있다. 대표적으로 사용되는 발광 고분자로는 폴리(파라페닐렌비닐렌), 폴리(티오펜), 폴리(플로렌) 등의 공액 이중결합 구조를 갖는 고분자 유도체가 있다.

그러나, 대표적인 전기발광 다이오드의 발광재료인 폴리(파라페닐렌비닐렌)계 유도체의 경우, 유기 용매에 대한 용해도가 나쁘고, 중합시간이 길며, 중합 수율이 낮아 대량 생산이 어렵다는 한계점을 가지고 있다. 폴리(파라페닐렌비닐렌)계 전구체인 폴리술포늄 전구체의 경우 중합시간이 길고, 수율이 매우 낮으며, 비용이 많이 든다. 완전한 폴리(파라페닐렌비닐렌)계 유도체를 만들기 위해서는 반응하지 않은 술포늄염을 제거해야 하지만, 이를 완벽하게 제거하는 것이 어렵다. 따라서 박막(1000 Å)으로 형성할 경우 미반응의 술포늄염이 서서히 제거되면서 핀홀(pin hole) 등이 생기므로 막의 균일성이 좋지 않다. 가용성의 폴리(파라페닐렌비닐렌)계를 합성할 수도 있지만 중합조건이 매우 까다롭다.

대부분의 전기발광 고분자의 경우 폴리(파라페닐렌비닐렌), 폴리(플로렌) 또는 폴리(티오펜) 구조를 기본으로 하는 것으로서, 종래에 다양한 합성법을 통하여 이들을 합성하는 방법이 제시되었다. 그러나, 이들은 합성 방법뿐 아니라 고분자 발광 소자의 성능 면에 있어서도 재현성이 부족하고, 대량 생산과 발광 고분자의 순도를 높이기 어렵다는 단점들이 있다.

한편, 전기발광 다이오드를 구동시킬 때의 줄열(Joule heat)을 극복하기 위하여 발광 고분자의 유리전이 온도가 약 100°C 이상이어야 하고, 박막의 기계적 강도를 높이기 위하여 분자량이 큰 전기발광 고분자를 제공하는 것이 필요하다.

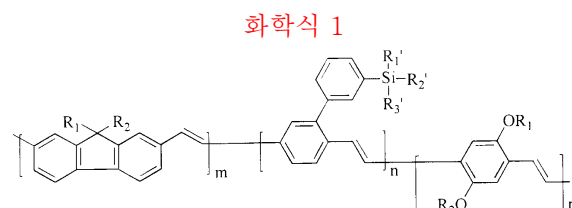
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 상술한 것과 같은 종래의 발광 고분자 및 그 제조방법 상의 문제점을 모두 해결할 수 있고, 고분자 전기발광 다이오드에 응용될 수 있으며, 발광효율이 우수하고, 발광색이 조절될 수 있는 신규의 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 발광 고분자 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 본 발명의 목적은 플로렌비닐렌계 단량체와 다양한 치환기가 도입된 파라페닐렌비닐렌계 단량체 사이의 이원 또는 삼원 공중합체를 탈할로젠수소화 반응을 이용하여 합성하는 것을 통하여 달성된다.

본 발명에 따른 발광 고분자는 아래의 화학식 1에 나타난 것과 같은 플로렌비닐렌계 단량체와 실릴페닐파라페닐렌비닐렌계 단량체의 이원 공중합체, 및 플로렌비닐렌계 단량체, 실릴페닐파라페닐렌비닐렌계 단량체 및 1,4-디알킬옥시-2,5-비스(클로로메틸)벤젠 사이의 삼원 공중합체를 포함한다.

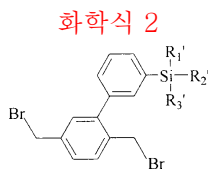


식 중, R_1 , R_2 , R_1' , R_2' 및 R_3' 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 탄소수 1 내지 22개의 지방족이나 지환족 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6 내지 18개의 아릴기 또는 아릴옥시기 등을 나타내고, m , n 및 p 는 각 단량체 사이의 몰비를 나타내는 것으로서, $0 < m \leq 1$ 이고, $0 < n < 1$ 이며, $0 \leq p < 1$ 의 값을 갖는다.

상기 R_1 , R_2 , R_1' , R_2' 및 R_3' 는 보다 구체적으로는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 오르피난일, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 시아노에틸, 카복실메틸이나 페닐, 페녹시, 톨릴, 벤질, 나프틸, 안트라센일 및 이들의 유도체로 구성된 군에서 선택된다.

상기 화학식 1의 발광 고분자는 이하에서 설명하는 방법에 따라 합성될 수 있다. 본 발명에 의한 공중합체는 상기 화학식 1과 같은 구조를 갖는 한, 특별히 제한되지는 않으며, 제조가 용이하고 EL 특성이 우수하면 어떤 것이라도 포함한다.

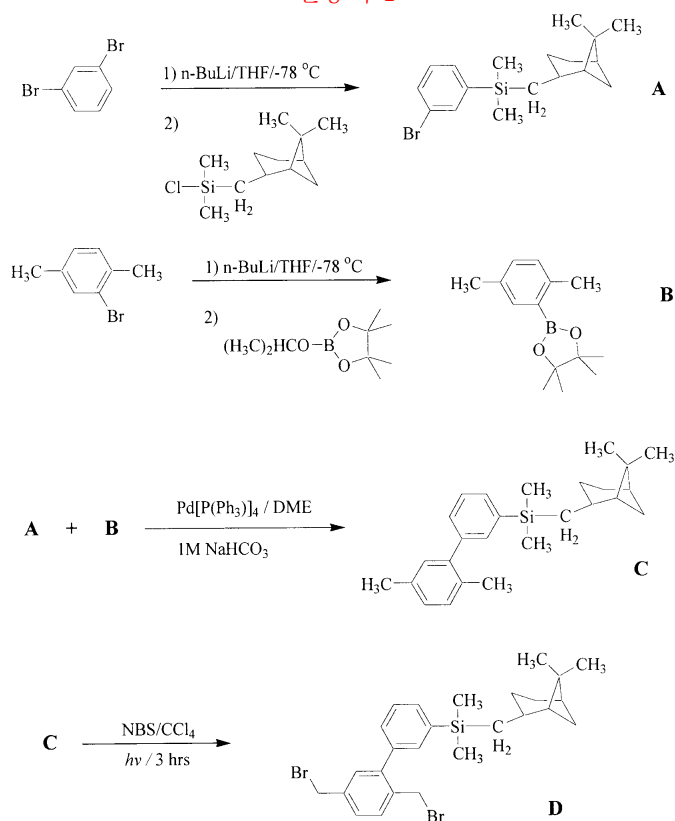
예를 들면, 단량체는 다음과 같은 방법으로 합성될 수 있다. 1,3-디브로모벤젠에 n-부틸리튬을 가한 다음, 이를 R_1' , R_2' , R_3' 가 치환된 클로로실란과 반응시켜, R_1' , R_2' , R_3' 로 치환된 실릴기가 3번 위치에 치환된 1-브로모벤젠을 얻는다. 그 다음으로는, 2-브로모-파라크실렌에 보론산 에스테르기를 도입하고, 이를 앞에서 얻은 R_1' , R_2' , R_3' 로 치환된 실릴기가 3번 위치에 치환된 1-브로모벤젠과 스즈키 커플링 반응시켜 실릴페닐기가 도입된 중간체를 합성한다. 이어서 이 중간체 화합물을 N-브로모숙신이미드(NBS)와 반응시켜 주쇄의 1,4-위치에 브로모메틸기를 도입함으로써, 다음의 화학식 2로 표시되는 실릴페닐파라페닐렌비닐계 단량체 화합물을 얻는다.



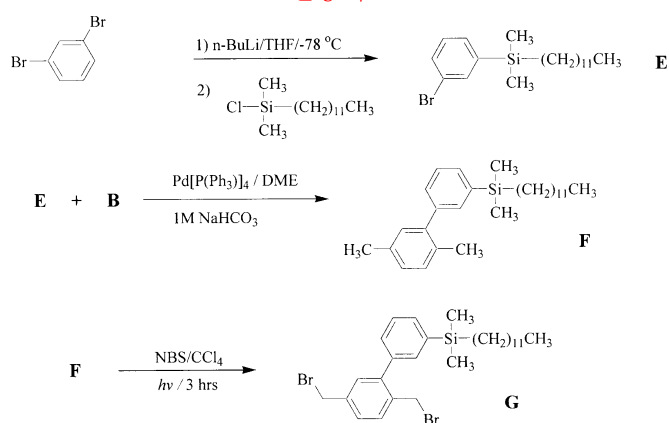
식 중, 치환기 R_1' , R_2' 및 R_3' 는 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.

다음의 반응식 1 및 2는 각각 앞에서 설명한 방법에 따라 파라페닐렌비닐렌계 단량체에 측쇄형 치환기로서 7,7-디메틸 오르피난일메틸 디메틸실릴페닐기가 도입된 단량체 화합물(화합물 D)과 도데실디메틸실릴페닐기가 도입된 단량체 화합물(화합물 G)을 합성하는 과정을 보여준다.

반응식 1

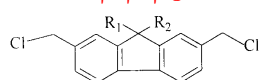


반응식 2



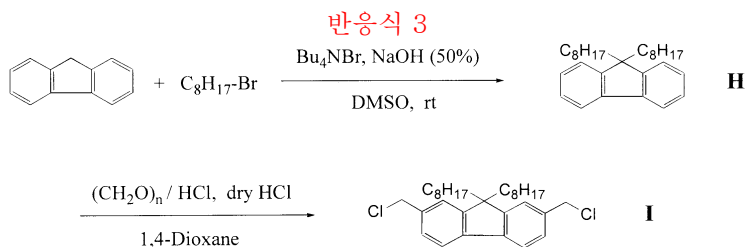
한편, 발광색 및 전기광학 특성을 조절할 수 있는 플로렌계 단량체는 플로렌과 알킬 브로마이드를 상전이 촉매 존재 하에서 반응시켜 플로렌의 9번 위치에 두 개의 치환기 R_1 과 R_2 를 도입하고, 이어서 플로렌의 2번과 7번 위치에 클로로메틸기를 도입하는 것을 통하여 얻을 수 있으며, 이러한 방법으로 얻은 플로렌계 단량체 화합물은 다음의 화학식 3에 표시된 것과 같은 구조를 갖는다.

화학식 3

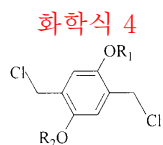


식 중, 치환기 R₁ 과 R₂는 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.

아래의 반응식 3은 이와 같은 방법으로 2,7-비스(클로로메틸)-9,9-디옥틸플로렌 단량체 화합물(화합물 I)을 합성하는 과정을 보여준다.

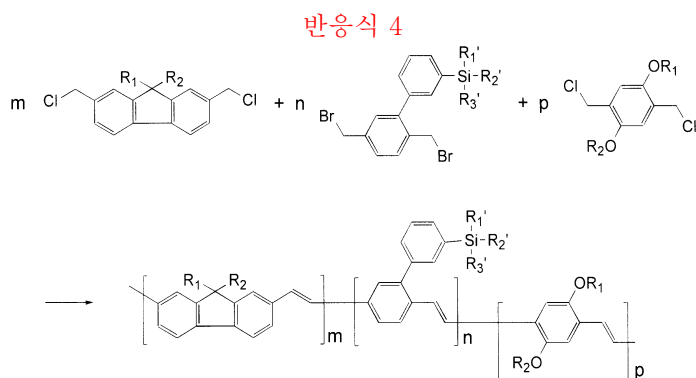


본 발명에 따른 삼원 공중합 전기발광 고분자의 세 번째 단량체 화합물은 다음의 화학식 4에 나타난 것과 같은 구조를 갖는다.



식 중, 치환기 R₁ 과 R₂는 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.

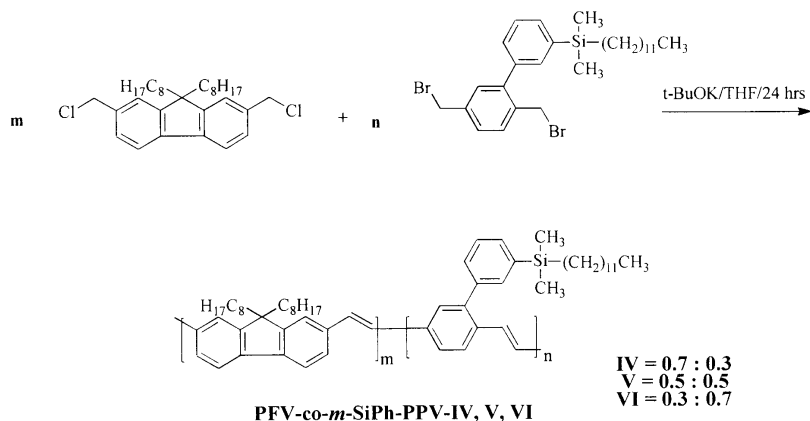
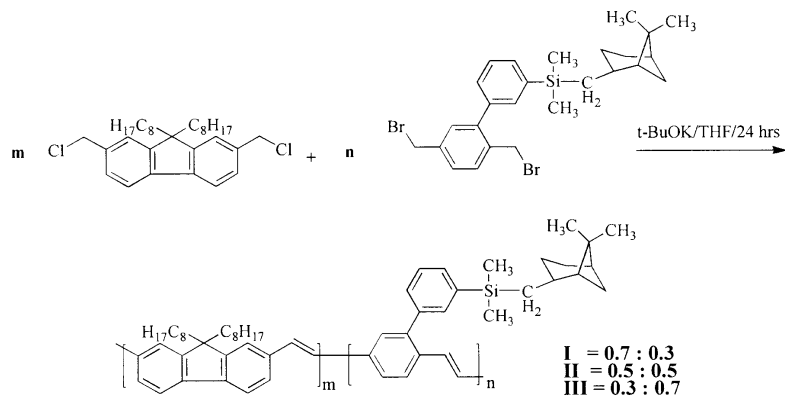
이상에서 설명하는 방법에 따라 합성된 실릴페닐파라페닐렌비닐계 단량체, 플로렌계 단량체 및 1,4-디알킬옥시-2,5-비스(클로로메틸)벤젠을 출발물질로 사용하고, 염기로서 과량의 포타슘 t-부톡시드를 사용하여 탈할로젠수소화 반응시킴으로써, 다음의 반응식 4에 나타난 것과 같은 방법으로 이원 또는 삼원 공중합체를 합성할 수 있다.



식 중, 치환기 R₁, R₂, R₁' , R₂' 및 R₃' 와, 단량체 사이의 몰비 m, n 및 p는 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.

다음의 반응식 5는 상기 반응식 3에 따라 합성된 화합물 I를 반응식 1에 따라 합성된 화합물 D 또는 반응식 2에 따라 합성된 화합물 G와 중합시켜, 폴리(플로렌비닐렌-실릴페닐파라페닐렌비닐렌)계 이원 공중합 발광 고분자를 합성하는 과정을 보여준다.

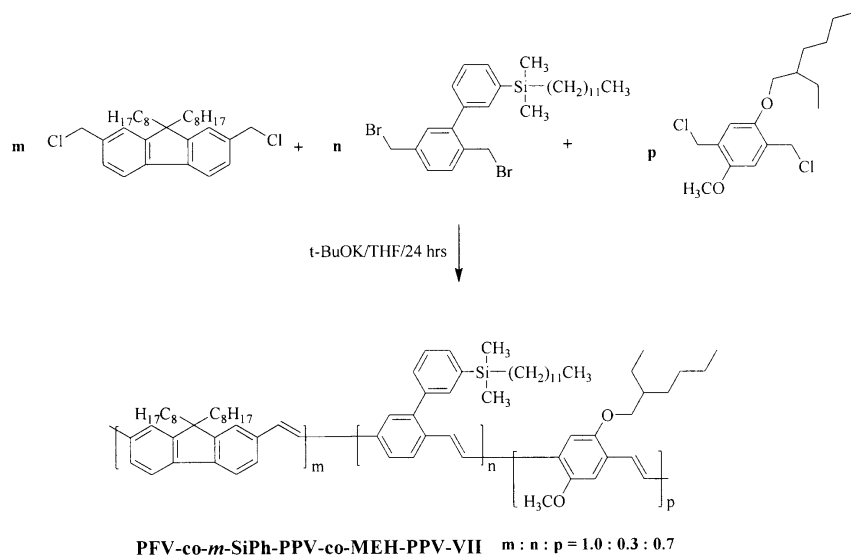
반응식 5



식 중, 중합체 I 과 IV 는 m:n 이 0.7:0.3 이고, 중합체 II 와 V 는 m:n 이 0.5:0.5 이며, III 과 VI는 m:n 이 0.3:0.7인 경우에 해당한다.

다음의 반응식 6은 반응식 2 및 3에 따라 합성된 화합물 G, 화합물 I 및 2,5-비스(클로로메틸)-4-(2-에틸헥실옥시)아니솔을 중합시켜, 폴리(플로렌비닐렌-알킬디메틸페닐실릴파라페닐렌비닐렌-디알콕시파라페닐렌비닐렌)계 삼원 공중합 발광 고분자를 합성하는 과정을 보여준다.

반응식 6



상기와 같은 방법으로 합성된 본 발명에 따른 대표적인 발광 고분자는 이원 공중합체인 폴리[9,9-디옥틸플로렌-2,7-비닐렌-코-2-(3'-디메틸-(7",7"-디메틸오르피난일)메틸실릴페닐)-1,4-페닐렌비닐렌] ("PFV-co-m-SiOrPh-PPV") 및 폴리[9,9-디옥틸플로렌-2,7-비닐렌-코-2-(3'-디메틸도데실실릴페닐)-1,4-페닐렌비닐렌] ("PFV-co-m-SiDoPh-PPV"), 삼원 공중합체인 폴리[9,9-디옥틸플로렌-2,7-비닐렌-코-2-(3'-디메틸도데실실릴페닐)-1,4-페닐렌비닐렌-코-2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌] ("PFV-co-m-SiDoPH-PPV-co-MEH-PPV")을 포함한다.

본 발명에 따른 상기 화학식 1 또는 2의 폴리(플로렌비닐렌-실릴페닐파라페닐렌비닐렌)계 이원 또는 삼원 공중합체는 양극/발광층/음극 또는 양극/버퍼 층/발광층/음극으로 구성된 발광 다이오드에 발광층으로 사용될 수 있으며, 상기 버퍼 층은 폴리티오펜 또는 폴리아닐린 유도체를 포함한다.

실시예

이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

단량체 합성

실시예 1

1-브로모-3-[(디메틸실릴)메틸-7,7-디메틸오르피난]벤젠 (화합물 A)의 합성

250 ml 3구 플라스크에 1,3-디브로모벤젠 (10.23 g, 43 mmol)과 정제한 THF(180 ml)를 넣고, 질소 분위기 하에서 -78 °C 까지 온도를 내리면서 교반하였다. 그 동안 n-BuLi (27.12 ml, 1.6M n-헥산 용액)을 서서히 적가하였다. 온도를 -78 °C로 유지하면서 약 2시간 동안 교반한 다음 (디메틸클로로실릴)메틸-7,7-디메틸오르피난 (10 g, 43 mmol)을 천천히 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물의 온도를 실온까지 올라가게 한 다음, 실온에서 3시간 가량 더 교반하였다. H₂O로 반응을 종결시키고, 수층을 에테르로 추출한 후, 용매를 제거하였다. 목적 화합물을 헥산을 전개용매로 사용하여 크로마토그래피로 분리하였다. (수율: 75 %)

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 0.28 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.88 및 1.11 (s, 6H, -CH₃), 1.36 (d, 2H, SiCH₂), 1.52~2.18 (m, 9H, -CH, -CH₂ 오르피난), 7.14 (s, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.6 (s, 1H)

실시예 2

2-(4',4',5',5'-테트라메틸-2'-이소프로폭시디옥사보롤라닐)-1,4-크실렌 (화합물 B)의 합성

250 ml 3구 플라스크에 2-브로모-p-크실렌 (10.18 g, 54mmol)과 정제한 THF (180 ml)를 넣고, 질소 분위기 하에서 -78 °C 까지 온도를 내리면서 교반하였다. 충분히 교반한 후 n-BuLi (35.14 ml, 56 mmol, 1.6M n-헥산 용액)을 서서히 가하였다. 온도를 계속 유지하면서 2시간 가량 교반한 후, 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 (12.20 g, 64 mmol)을 천천히 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물의 온도를 실온까지 올라가게 한 다음, 실온에서 8 시간 더 교반하였다. H₂O로 반응을 종결시키고, 수층을 에테르로 추출한 후, 용매를 제거하였다. 목적 화합물을 헥산/에틸 아세테이트 (25:1)를 전개용매를 사용하여 크로마토그래피로 분리하였다. (수율: 85 %)

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.34 (s, 12H, -CH₃), 2.31 및 2.50 (s, 6H, 방향족 고리상의 2CH₃), 7.12 (d, 1H), 7.15 (d, 1H), 7.6 (s, 1H)

실시예 3

1,4-디메틸-2-[3'-((디메틸실릴)메틸-7,7-디메틸오르피난)페닐]벤젠 (화합물 C)의 합성

500 ml 3구 플라스크에 실시예 1에서 합성된 1-브로모-3-[(디메틸실릴)메틸-7,7-디메틸오르피난]벤젠 (화합물 A) (8.79 g, 25mmol), 1,2-디메톡시에탄 (DME, 250 ml) 및 촉매로서 $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]_4$ (0.433 g, 0.375mmol)를 넣고, 실온에서 교반하였다. 30분 정도 교반 후 실시예 2에서 합성된 2-(4',4',5',5'-테트라메틸-2'-이소프로폭시 디옥사보톨라닐)-1,4-크실렌 (7.05 g, 30 mmol) (화합물 B)를 서서히 첨가한 다음, 약 10분 동안 교반하였다. 마지막으로, 1M NaHCO_3 수용액 (7.73 g)을 상기 반응 혼합물에 적하한 다음, 8시간 동안 환류시켰다. 반응 종결 후 촉매를 걸러내고, 수층을 에테르로 추출한 후, 용매를 제거하고, 목적 화합물을 헥산을 전개용매로 사용하여 크로마토그래피로 분리하였다. (수율: 84 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 0.28 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.88 및 1.11 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.36 (d, 2H, SiCH_2), 1.52~2.18 (m, 9H, $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ 오르피난), 2.2 및 2.38 (s, 6H, 방향족 고리상의 2CH_3) 7.06~7.48 (m, 7H, 방향족 수소)

실시예 4

1,4-비스(브로모메틸)-2-[3'-((디메틸실릴)메틸-7,7-디메틸 오르피난)페닐]벤젠 (화합물 D)의 합성

500 ml 3구 플라스크에 1,4-디메틸-2-[3'-((디메틸실릴)메틸-7,7-디메틸오르피난)페닐]벤젠 (화합물 C) (8.00 g, 12 mmol), N-브로모숙신이미드 (8.32 g, 47 mmol) 및 CCl_4 (250 ml)를 넣고, 300 W 텅스텐 램프로 빛을 조사하면서 약 3시간 동안 교반하였다. 그 후에 숙신이미드를 걸러내고 용매를 제거한 다음, 목적 화합물을 헥산을 전개용매로 사용하여 크로마토그래피로 분리하였다. (수율: 27 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 0.28 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.88 및 1.11 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.36 (d, 2H, SiCH_2), 1.52~2.18 (m, 9H, $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ 오르피난), 4.38 및 4.49 (s, 4H, $2\text{CH}_2\text{Br}$) 7.06~7.61 (m, 7H, 방향족 수소)

실시예 5

1-브로모-3-(디메틸도데실실릴)벤젠 (화합물 E)의 합성

250 ml 3구 플라스크에 1,3-디브로모벤젠 (4.62 g, 19 mmol)과 정제한 THF (150 ml)를 넣고, 질소 분위기 하에서 교반하면서 온도를 -78°C 까지 내렸다. 그 동안 n-BuLi (11.9 ml, 1.6M n-헥산 용액)을 서서히 적가하였다. 온도를 -78°C 로 유지하면서 약 2시간 동안 더 교반한 후 클로로도데실 디메틸실란 (5.00 g, 19 mmol)을 천천히 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물을 실온에서 3시간 가량 더 교반하였다. H_2O 로 반응을 종결시키고, 수층을 에테르로 추출한 후, 용매를 제거하였다. 목적 화합물을 헥산을 전개용매로 사용하여 크로마토그래피로 분리하였다. (수율: 74 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.27 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.77 (t, 2H, SiCH_2), 0.92 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.27 (m, 20H, $(\text{CH}_2)_{10}$), 7.21 및 7.49 (d, 4H, 방향족 수소)

실시예 6

1,4-디메틸-2-(3'-디메틸도데실실릴페닐)벤젠 (화합물 F)의 합성

500 ml 3구 플라스크에 1-브로모-3-(디메틸도데실실릴)벤젠 (14 g, 37mmol) (E), DME (250 ml) 및 촉매로서 $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]_4$ (0.64 g, 0.55mmol)를 넣고, 실온에서 교반하였다. 30분 정도 교반 후 2-(4',4',5',5'-테트라메틸-2'-이소프로폭시 디옥사보톨라닐)-1,4-크실렌 (9.3g, 40 mmol) (화합물 B)를 서서히 첨가하였다. 다 첨가된 후에 10분 동안 더 교반하고, 마지막으로 1 M NaHCO_3 수용액 (11.4 g)을 적하한 다음, 8시간 동안 환류시켰다. 반응 종결 후 촉매를 걸러내고, 물을 부은 다음 수층을 에테르로 추출한 후, 용매를 제거한 다음, 목적 화합물을 헥산을 전개용매로 사용하여 크로마토그래피로 분리하였다. (수율: 82 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.31 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.77 (t, 2H, SiCH_2), 0.93 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.56 (m, 20H, $(\text{CH}_2)_{10}$), 2.28 및 2.4 (s, 6H, 방향족 고리상의 2CH_3), 7.05~7.55 (m, 7H, 방향족 수소)

실시예 7

1,4-비스(브로모메틸)-2-(3'-디메틸도데실실릴페닐)벤젠 (화합물 G)의 합성

500 ml 3구 플라스크에 1,4-디메틸-2-(3'-디메틸도데실실릴페닐) 벤젠 (화합물 F) (10 g, 24 mmol), N-브로모숙신이미드 (9.6 g, 54 mmol) 및 CCl_4 (250 ml)를 넣고, 300 W 텅스텐 램프로 빛을 조사하면서 약 3시간 동안 교반하였다. 그 후에 숙신이미드를 걸러내고 용매를 제거한 다음, 목적 화합물을 헥산을 전개용매로 사용하여 크로마토그래피로 분리하였다. (수율: 28 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 0.29 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.79 (t, 2H, SiCH_2), 0.91(t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.31 (m, 20H, $(\text{CH}_2)_{10}$), 4.47 및 4.52 (s, 4H, 2- CH_2Br) 7.29~7.62 (m, 7H, 방향족 수소)

실시예 8

9,9'-디옥틸플로렌 (화합물 H)의 합성

250ml 3구 플라스크에 용매로 디메틸설폭사이드(DMSO) 100ml를 넣고 여기에 플로렌 3g (18.04 mmol), 수산화나트륨 수용액 4.3g(108.29 mmol, 50%w/w) 및 상전이 촉매로서 소량의 테트라부틸암모늄 브로마이드(TABA)를 넣어 교반하였다. 여기에 옥틸 브로마이드 8.012 ml(45.1 mmol)를 천천히 첨가하고, 실온에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 물과 에틸 아세테이트로 추출하고, 유기층을 무수 MgSO_4 로 건조시키고 여과한 후에 용매를 제거하였다. 생성물을 TLC (전개액: 헥산)로 확인하여 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, 전개액: 헥산)로 정제하였다. 수율은 70% 이었고, 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) 7.62(t, 2H), 7.40~7.18 (m, 6H), 1.90 (m, 4H), 1.26~1.05(m, 12H), 0.83(t, 6H), 0.58(m, 4H)

실시예 9

2,7-비스-클로로메틸-9,9'-디옥틸플로렌 (화합물 I)의 합성

250ml 3구 플라스크에 용매로서 1,4-디옥산을 넣고, 여기에 9,9'-디-옥틸플로렌 4g (10.24mmol), 진한 염산 50 ml 및 포름알데히드 15g (과량)을 넣은 다음, 반응 혼합물을 90℃에서 72시간 정도 반응시켰다. 반응이 종결되면 물과 에틸 아세테이트로 추출하고 용매를 제거한 다음, 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 수율은 70% 이었고 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 통하여 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) 7.69(d, 2H), 7.38(d, 4H), 4.7(s, 4H), 1.90(m, 4H), 1.26~1.05(m, 12H), 0.83(t, 6H), 0.58(m, 4H)

중합체 합성실시예 10

PFV-co-m-SiOrPh-PPV (중합체 I, m = 0.7, n = 0.3, 70:30 mol%)의 합성

100 ml 중합 플라스크에 2,7-비스-클로로메틸-9,9'-디옥틸플로렌 (화합물 I) (0.377 g, 0.873 mmol)과 1,4-비스(브로모메틸)-2-[3'-(디메틸실릴)메틸-7,7-디메틸오르피난]페닐 (화합물 D) (0.200 g, 0.374 mmol)를 넣고, 진공라인 (Schlenk line)으로 수분을 완전히 제거하였다. 그 후 정제된 THF 50 ml를 첨가하여 얼음 중탕에서 약 30분 동안 교반하였다. 온도가 충분히 내려가면 포타슘 터셔리-부톡사이드 (7.48 ml, 1.0 M THF 용액, 7.48 mmol)를 30분 동안 적가한 다음, 반응 혼합물을 실온에서 18 시간 동안 교반하였다. 반응 완결 후에, 500 ml의 메탄올에 교반하면서 반응 생성물을 스

포이드로 서서히 떨어뜨려 침전시켰다. 텀블 필터(Thimble Filter)로 침전된 고분자를 걸러내고, 걸러진 고분자를 250 ml의 메탄올에 넣어 12시간 동안 속슬렛(S Soxhlet) 추출로 불순물과 올리고머를 제거하여 발광 고분자를 1차로 정제하였다. 그 다음, 고분자를 다시 250 ml의 클로로포름에 용해시키고, 메탄올에 재침전시켜 여과하였다. 걸러진 고체를 최소량의 클로로포름에 다시 용해시켜 멤브레인 튜브에 주입하고, 고분자 커팅(cutting) 과정을 4일 동안 실시하여 분자량이 작은 물질을 제거하였다. 그 다음, 고분자를 다시 500 ml의 메탄올에 침전시키고 감압 여과하여 순수한 발광 고분자를 얻었다. (수율: 65%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.76 - 7.28$ (m, 방향족), $7.19 - 6.98$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), $2.01 - 0.14$ (m, 지방족), 0.10 (s, CH_3 -Si- CH_3)

이와 동일한 방법으로 PFV의 조성비를 각각 50 mol%와 30 mol%로 조절하여, 발광 고분자 PFV-co-m-SiOrPh-PPV (중합체 II, m, n = 0.5, 50:50 mol%)와 PFV-co-m-SiOrPh-PPV (중합체 III, m = 0.3, n = 0.7, 30:70 mol%)를 합성하였다.

실시예 11

PFV-co-m-SiDoPh-PPV (중합체 IV, m = 0.7, n = 0.3, 70:30 mol%)의 합성

100 ml 중합 플라스크에 2,7-비스-클로로메틸-9,9'-디옥틸플로렌 (화합물 I) (0.356 g, 0.824 mmol)과 1,4-비스(브로모메틸)-2-(3'-디메틸도데실실릴페닐)벤젠 (화합물 G) (0.200 g, 0.353 mmol)을 넣고, Schlenk line으로 수분을 완전히 제거하였다. 여기에, 정제된 THF 50 ml를 첨가하고, 혼합물을 얼음 중탕에서 약 30분 동안 교반하였다. 충분히 온도가 내려간 다음, 과량의 포타슘 t-부톡사이드 (7.10 ml, 1.0 M THF 용액, 7.10 mmol)를 30분 동안 적가하였다. 실온에서 18시간 동안 교반하고, 중합된 고분자 혼합물을 500 ml의 메탄올에 교반하면서 스포이드로 서서히 떨어뜨려 침전시켰다. 텀블 필터로 침전된 고분자를 걸러내고, 걸러진 고분자를 250 ml의 메탄올에 넣어 12시간 동안 속슬렛 과정으로 정제하고, 다시 발광 고분자를 250 ml 클로로포름에 용해시켰다. 고분자를 메탄올에 재침전시키고, 최소량의 클로로포름에 녹인 다음, 멤브레인 필터에 주입하고, 저분자량의 발광 고분자를 제거하기 위해서 고분자 커팅 과정을 4일 동안 실시하였다. 그 다음, 고분자를 500 ml의 메탄올에 처음 침전시킨 방법과 동일하게 재침전시키고 감압 여과하여 순수한 발광 고분자를 얻었다.

이와 동일한 방법으로 PFV의 조성비를 각각 50 mol%와 30 mol%로 조절하여, 발광 고분자 PFV-co-m-SiDoPh-PPV (중합체 V, m, n = 0.5, 50:50 mol%)와 PFV-co-m-SiDoPh-PPV (중합체 VI, m = 0.3, n = 0.7, 30:70 mol%)를 합성하였다. (수율: 71%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.75 - 7.26$ (m, 방향족), $7.20 - 6.96$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), $2.11 - 0.15$ (m, 지방족), 0.10 (s, CH_3 -Si- CH_3)

실시예 12

PFV-co-m-SiDoPh-PPV-co-MEH-PPV (중합체 VII, m = 1.0, n = 0.3, p = 0.7)의 합성

100 ml 중합 플라스크에 2,7-비스-클로로메틸-9,9'-디옥틸플로렌 (화합물 I) (0.381 g, 0.883 mmol), 1,4-비스(브로모메틸)-2-(3'-디메틸도데실실릴페닐)벤젠 (화합물 G) (0.150 g, 0.265 mmol) 및 1,4-비스(클로로메틸)-2-(2'-에틸헥실옥시)-5-메톡시벤젠 (0.206 g, 0.618 mmol)을 넣고, Schlenk line으로 수분을 완전히 제거하였다. 그 후 정제된 THF 75 ml를 첨가하고, 혼합물을 얼음 중탕에서 약 30분 동안 교반하였다. 충분히 온도가 내려간 다음, 포타슘 t-부톡사이드 (10.6 ml, 1.0 M THF 용액, 10.6 mmol)를 30분 동안 적가하였다. 포타슘 t-부톡사이드가 모두 주입된 다음, 실온에서 반응 혼합물을 18시간 동안 교반하였다. 중합된 고분자 혼합물을 500 ml의 메탄올에 교반하면서 스포이드로 서서히 떨어뜨려 침전시켰다. 텀블 필터로 침전된 고분자를 걸러내고, 걸러진 고분자를 250 ml의 메탄올에 넣어 12시간 동안 속슬렛 과정으로 정제한 다음, 다시 250 ml 클로로포름에 용해시켰다. 고분자를 메탄올에 재침전시키고, 최소량의 클로로포름에 녹여서 멤브레인 튜브에 주입하고, 저분자량의 발광 고분자를 제거하기 위해서 고분자 커팅 과정을 4일 동안 실시하였다. 그 다음, 고분자를 500 ml의 메탄올에 처음 침전시킨 방법과 동일하게 재침전시키고 감압 여과하여 순수한 발광 고분자를 얻었다. (수율: 67%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.76 - 7.27$ (m, 방향족), $7.19 - 6.99$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), $3.80 - 3.73$ (m, $-\text{O}-\text{CH}_2$, $-\text{O}-\text{CH}_3$), $2.16 - 0.14$ (m, 지방족), 0.10 (s, $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3$)

도 1은 상기 실시예 10, 11 및 12 에서 합성된 발광 고분자 PFV-co-m-SiOrPh-PPV, PFV-co-m-SiDoPh-PPV 및 PFV-co-m-SiDoPh-PPV-co-MEH-PPV의 정제 과정에 관한 모식도를 보여주는 것이다. 이러한 정제 과정은 중합반응이 완결된 후에 중합 반응 혼합물을 전자 재료용의 고순도 메탄올 내에서 교반 및 침전시킴으로써, 반응 혼합물 중에 포함되어 있는 과량의 염기와 중합과정에서 부가적으로 생성되는 염 및 고분자화하지 않은 올리고머 또는 분자량이 작은 고분자를 제거하기 위한 것이다. 그 과정을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

메탄올 내에 침전된 고분자를 텀블 필터로 여과하고, 다시 전자 재료용의 고순도 메탄올 내에서 24시간 이상 속슬렛 추출하여 불순물을 제거한다. 이 과정을 거친 후 텀블 필터에 있는 발광 고분자를 클로로포름에 다시 용해시킨다. 이 과정은 유기 용매에 용해성이 있는 고분자만을 얻기 위한 것이다. 용매에 완전히 용해된 고분자들은 텀블 필터를 통과하여 플라스크에 도달하게 되고 용해성이 없는 고분자들은 텀블 필터에서 걸러지게 된다. 이 과정에서 더 이상 녹아 나오는 고분자가 없을 경우 속슬렛 추출을 종결시키고, 유기층을 초 순수 증류수로 씻어주고, 유기층에 존재하는 고분자를 메탄올에 다시 침전시킨다. 이러한 과정을 거치면서 발광 고분자는 어느 정도 정제된다.

마지막으로 일정한 분자량의 발광 고분자를 얻기 위하여, 멤브레인 튜브를 사용하여 삼투압 원리를 이용하여 저 분자량의 고분자를 완전히 제거하게 된다. 즉, 메탄올에 재침전된 발광 고분자를 여과하고, 최소량의 클로로포름에 다시 용해시켜 멤브레인 튜브에 넣고, 일주일 정도 삼투압법으로 투석하게 되면 일정 분자량 이상의 고분자만 남게 되는데, 이를 메탄올에 다시 침전시켜 고순도의 발광 고분자를 얻는다.

실시예 13

고분자 전기발광 다이오드의 제작

위의 실시예 10, 11 및 12에서 합성된 발광 고분자 PFV-co-m-SiOrPh-PPV, PFV-co-m-SiDoPh-PPV 및 PFV-co-m-SiDoPh-PPV-co-MEH-PPV를 각각 사용하여 전기발광 다이오드를 제작하였다. 제작된 전기발광 다이오드의 구조는 도 2에 나타난 것과 같다. 이러한 구조의 전기 발광 다이오드는 ITO(인듐-주석 산화물)가 유리 기판 위에 코팅된 투명 전극 기판을 깨끗이 세정하고, 감광성 수지(photoresist resin)와 에천트를 사용하여 미세 가공 공정으로 ITO 유리에 전극을 형성한 다음, 이를 다시 깨끗이 세정하는 것을 통하여 제작되었다.

구동전압과 발광효율은 ITO 표면의 균일성, 양극과 발광 고분자의 계면 접착 능력 및 운반자(정공 또는 전자)의 균형에 의하여 많은 영향을 받는다. 이러한 요소들에 의하여 발생할 수 있는 문제점을 최소화하기 위하여, 전도성 고분자인 폴리티오펜 유도체 PEDOT를 ITO 유리 표면 위에 정공 주입층으로서 약 $100\text{\AA}$ 의 두께로 코팅하고, 110°C 에서 약 1시간 진공 건조하였다. 그 다음으로, 클로로벤젠에 용해시킨 발광 고분자 용액을 스핀 코팅(spin coating)하고, 경화 처리한 다음, 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거하여 기판 상에 고분자 박막을 형성시켰다. 고분자 용액을 $0.2\ \mu\text{m}$ 필터로 여과하여 스핀 코팅 하였으며, 고분자 박막 두께는 고분자 용액의 농도와 스핀 속도(spin rate)를 조절하는 것을 통하여 조절하였다. 바람직한 발광 고분자의 두께는 약 $50 \sim 200\ \text{nm}$ 범위이며, $100\ \text{nm}$ 인 것이 가장 바람직하다. 그 다음, 진공 증착기(thermoevaporator)로 진공도를 4×10^{-6} 토르 이하로 유지하면서 발광고분자 위에 알루미늄을 증착시켜 금속 전극을 형성시켰다. 발광 면적은 $4\ \text{mm}^2$ 이었고, 구동전압은 직류전압으로 순방향 전압(forward bias voltage)를 사용하였다.

실시예 14

전기발광 (EL) 스펙트럼 측정 및 전기적 특성 평가

실시예 13에서 설명한 것과 같은 방법으로 제작된 고분자 전기발광 다이오드의 전기발광 특성을 평가하였다. 도 3 및 4에서 확인할 수 있는 것과 같이, 실시예 11과 12에서 합성된 발광 고분자 PFV-co-m-SiDoPh-PPV와 PFV-co-m-SiDoPh-PPV-co-MEH-PPV를 각각 발광층으로 사용한 ITO/PEDOT/고분자/금속 구조의 적층형 전기발광 다이오드는 모두 전형적인 다이오드 특성을 나타내었다. PFV-co-m-SiDoPh-PPV와 PFV-co-m-SiDoPh-PPV-co-MEH-PPV를 발광층으로 사용한 전기발광 다이오드의 구동전압은 각각 약 $6 \sim 8\ \text{V}$ (도 3 및 4 참조)에서 시작되었으며, 전압이 증가함에 따라 주입되는 운반자의 양이 증가하고, 그 결과 전류도 기하급수적으로 증가하였다.

전압에 대한 발광 휘도의 세기는 PFV-co-m-SiDoPh-PPV의 경우 약 15 V에서 3000 cd/m²이었으며, PFV-co-m-SiDoPh-PPV-co-MEH-PPV의 경우 14V에서 약 1500 cd/m²이었다. PFV-co-m-SiDoPh-PPV의 발광 세기에 대한 최대 발광 효율(luminance efficiency)은 도 5에서 확인할 수 있는 것과 같이 약 0.6 cd/A로 나타났다.

도 6과 7에서 확인할 수 있는 것과 같이, 입체적 장애가 큰 치환기인 [(디메틸실릴)메틸-7,7-디메틸오르피난]페닐기가 도입된 경우에는 PFV의 조성비에 관계없이 약 496 nm에서 최대 발광 피크가 나타났으며, 그 보다 입체적 장애가 적은 도데실디메틸실릴페닐기가 도입된 경우에는 공액 이중결합의 길이가 증가하여 약 529 nm에서 최대 발광 피크가 나타났다. 그러나, 전자 주개(electron donor) 치환기가 도입된 MEH-PPV 반복단위를 포함하는 삼원 공중합체의 경우에는 PFV와 m-SiPh-PPV 골격에서 MEH-PPV로의 내부 에너지 전달 현상에 의하여 574 nm에서 최대의 발광 피크를 나타내었다. 이에 따라, 본 발명에 따른 공중합 발광 고분자를 발광층으로 사용하는 경우 청녹색에서 노란색까지 발광색 조절이 가능하다는 것이 확인되었다.

발명의 효과

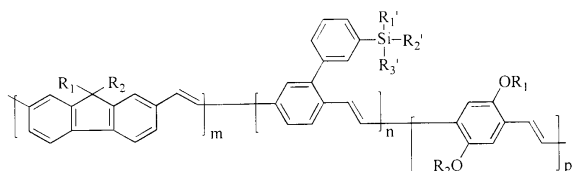
본 발명에 따라 신규한 폴리(플로렌비닐렌-실릴페닐파라페닐렌비닐렌)계 이원 및 삼원 공중합 발광 고분자 및 그 제조방법이 제공되었다. 본 발명에 따른 발광 고분자는 전기광학 특성이 우수하고, 공중합체 중의 단량체 조성비 조절을 통하여 발광색이 조절될 수 있을 뿐 아니라, 전자재료로서 갖추어야 할 광투과성, 내환경성, 기판에 대한 접착력, 박막 형성능력이 우수하다.

또한, 본 발명에 따라 탈할로젠수소화 중합반응을 이용하여 발광 고분자를 제조하는 방법이 제공되었으며, 이 방법은 종래의 폴리(파라페닐렌비닐렌) 유도체 제조방법에 비하여 중합 공정 조건이 간단하며, 생산 수율 또한 높다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음의 화학식을 갖는 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 발광 고분자:



식 중, R₁, R₂, R₁', R₂' 및 R₃'는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 탄소 수 1 내지 22개의 지방족이나 지환족 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소 수 6 내지 18개의 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

0 < m ≤ 1이고, 0 < n < 1이며, 0 ≤ p < 1 이다.

청구항 2.

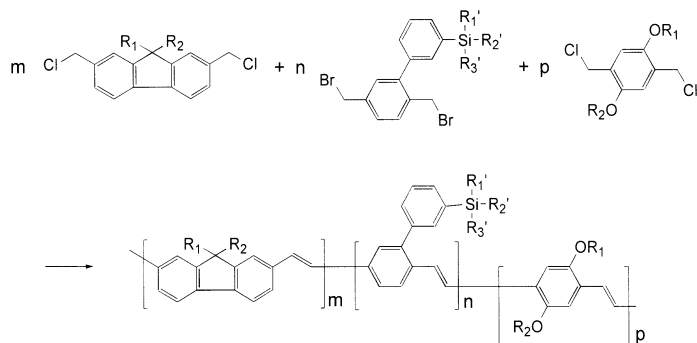
제 1 항에 있어서, 상기 R₁, R₂, R₁', R₂' 및 R₃'가 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 오르피난일, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 시아노에틸, 카복실메틸이나 페닐, 페녹시, 톨릴, 벤질, 나프틸, 안트라센일 및 이들의 유도체로 구성된 군에서 선택되는 것인 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 발광 고분자.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, R_1 및 R_2 가 각각 옥틸기이고, R_1' 및 R_3' 가 각각 메틸기이며, R_2' 가 (7,7-디메틸)오르피난일메틸인 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 발광 고분자.

청구항 4.

아래의 반응식에 따라 플로렌계 단량체, 실릴페닐파라페닐렌비닐계 단량체 및 1,4-디알킬옥시-2,5-비스(클로로메틸)벤젠을 출발물질로 사용하여, 과량의 염기 존재 하에서 탈할로젠수소화 반응시키는 것으로 이루어지는, 제 1 항에 따른 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 발광 고분자의 제조방법:



식 중, R_1 , R_2 , R_1' , R_2' 및 R_3' 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 수소, 탄소 수 1 내지 22개의 지방족이나 지환족 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소 수 6 내지 18개의 아릴기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

$0 < m \leq 1$ 이고, $0 < n < 1$ 이며, $0 \leq p < 1$ 이다.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 염기가 포타슘 t-부톡시드인 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 발광 고분자의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 전기 발광 다이오드의 발광 물질로 사용되는 것인 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 발광 고분자.

청구항 7.

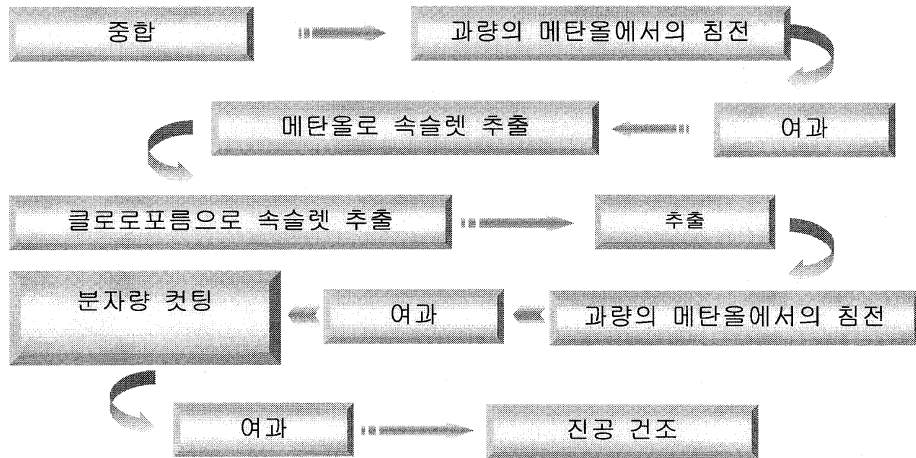
제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 따른 폴리(플로렌비닐렌-파라페닐렌비닐렌)계 공중합 발광 고분자를 발광층의 발광 재료로서 포함하는, 양극/발광층/음극, 양극/버퍼 층/발광층/음극으로 구성된 발광 고분자 다이오드.

청구항 8.

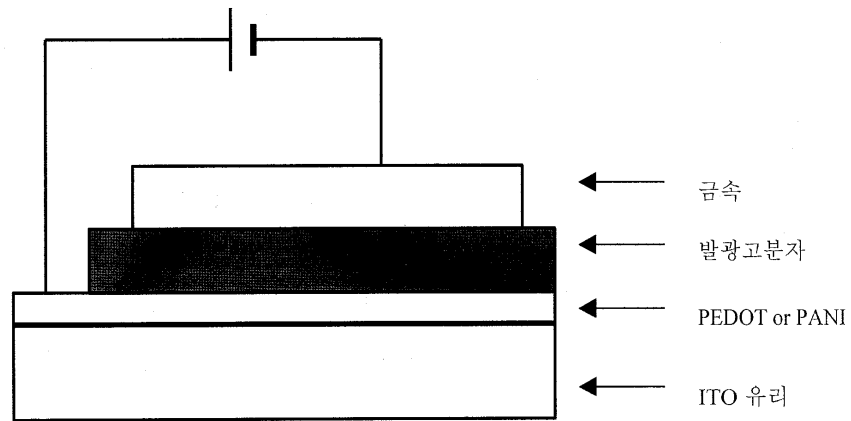
제 7 항에 있어서, 상기 버퍼 층이 폴리티오펜 또는 폴리아닐린 유도체를 포함하는 것인 고분자 발광 다이오드.

도면

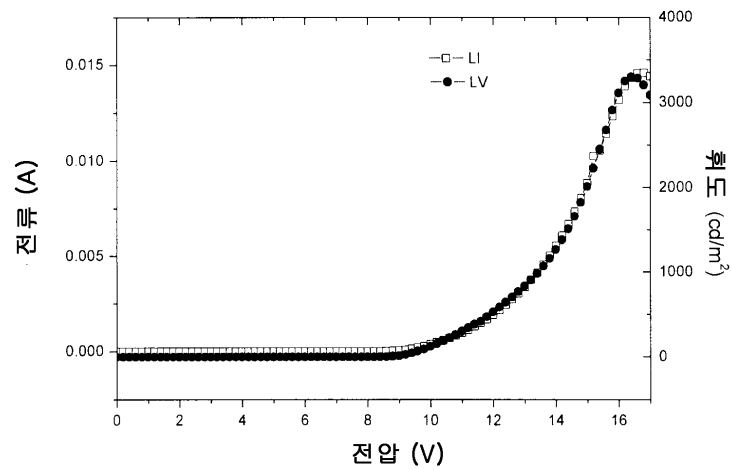
도면1



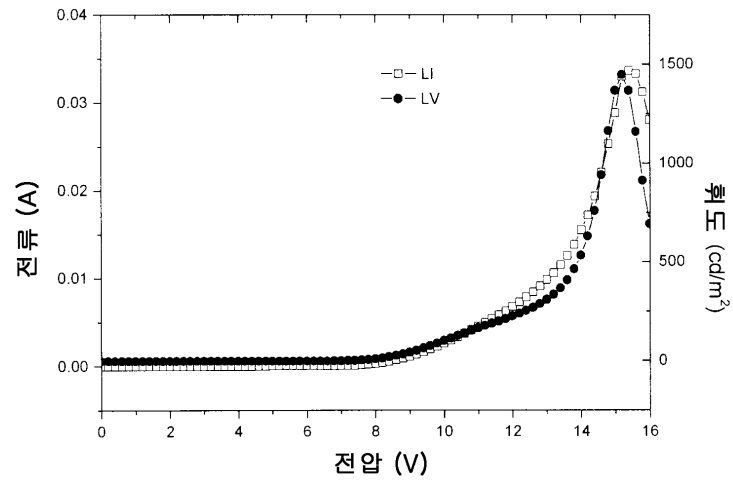
도면2



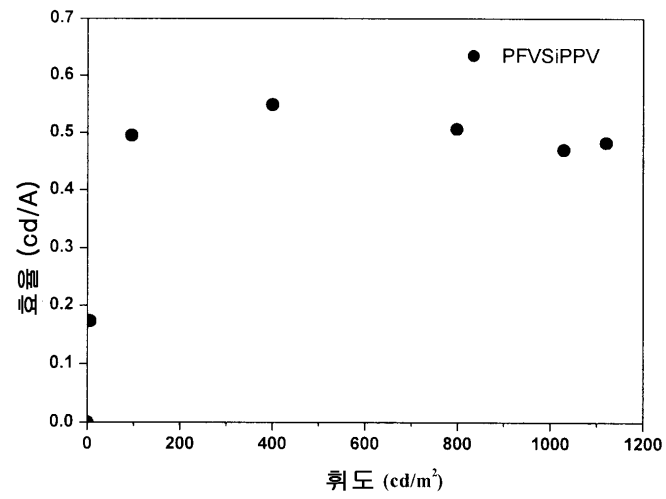
도면3



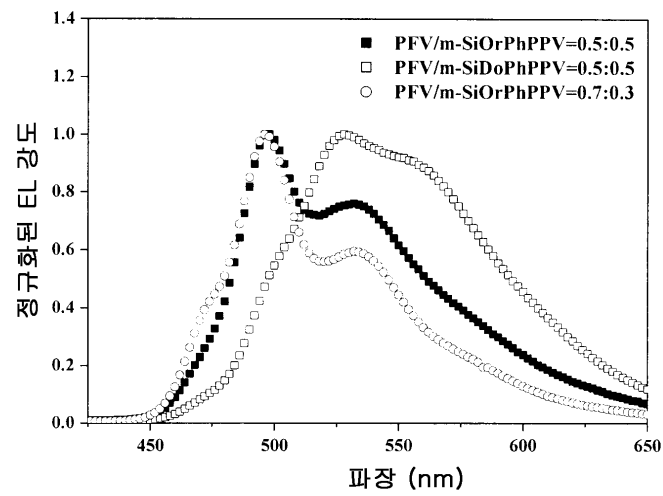
도면4



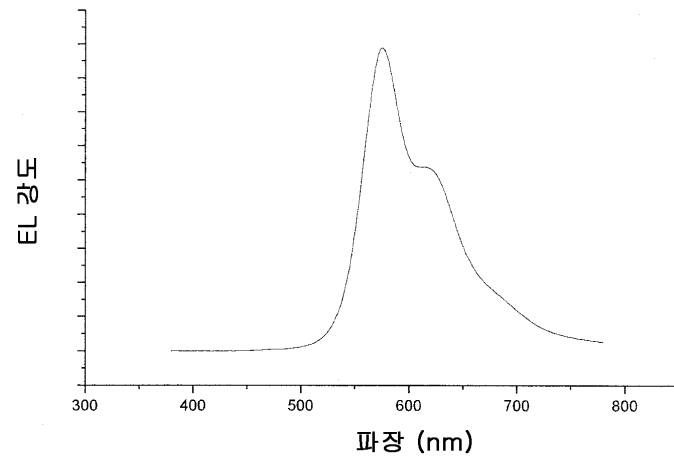
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	聚(芴亚乙烯基 - 对亚苯基亚乙烯基) 基共聚电致发光聚合物及其制备方法		
公开(公告)号	KR100510057B1	公开(公告)日	2005-08-25
申请号	KR1020020064323	申请日	2002-10-21
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术研究院		
申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
当前申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
[标]发明人	CHO HYUN NAM 조현남 JIN SUNG HO 진성호 JUNG SUNGHYUN 정성현 PARK HAE JIN 박해진		
发明人	조현남 진성호 정성현 박해진		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/00		
代理人(译)	PARK , JANG WON		
其他公开文献	KR1020040034232A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种新型聚(芴亚乙烯基 - 对亚苯基亚乙烯基) 基聚合物，它通过控制发光聚合物主链中的各种取代基来控制发光颜色，以控制带隙，共聚物的电致发光聚合物和它们的制备过程。根据本发明的(亚乙烯基弗洛伦西奥 - 对 - 亚苯基亚乙烯基) 共聚物基电致发光聚合物的聚酯是取代基，可导致多种位阻的在主链中引入引入的甲硅烷基苯基或作为电子供体取代基的烷氧基。根据本发明的电致发光聚合物是在相对于溶解性，表面的粘附稳定性，从而优异，电极的薄膜的特性，电场与该有机溶剂，可以用作电致发光二极管的发光层。6 指数方面 电致发光聚合物，聚(亚芴基 - 对亚苯基亚乙烯基) 体系，共聚物，电致发光器件，发光颜色调整

