(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 38/02

(45) 공고일자 2001년07월03일
(11) 등록번호 10-0295284
(24) 등록일자 2001년04월26일

(21) 출원번호 10-1999-0001056
(22) 출원일자 1999년01월15일

(65) 공개번호 특2000-0050907
(43) 공개일자 2000년08월05일

(73) 특허권자 한국과학기술연구원
박호군
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 김정엽
서울특별시강남구삼성동78청구아파트101동1403호
조현남
서울특별시영등포구신길동2-3833통9반
김동영
서울특별시동대문구회기동65신현대아파트1동1103호
김영철
서울특별시노원구중계1동청구3차아파트106-505호
홍재민
서울특별시성북구안암동5가159-4
김재경
서울특별시서대문구북아현2동176-125
유재웅
서울특별시서초구반포본동반포아파트104동503호

(74) 대리인 박장원

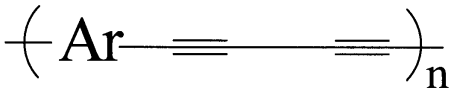
심사관 : 김장강

(54) 발광단을 함유한 디아세틸렌계 중합체 및 이를 이용한 전계발광소자

요약

본 발명에 따라 전계발광 소자의 발광재료로서 사용되는 다음 화학식 1의 발광단을 함유한 디아세틸렌계 중합체가 제공된다. 또한 본 발명에 따라 상기 발광단을 함유한 디아세틸렌계 중합체 발광층의 발광재료로서 사용한 양극/발광층/음극, 또는 필요시 여기에 전달층 및/또는 반사층이 포함되도록 구성된 전계 발광 소자의 구성뿐아니라 본 발명의 상기 중합체들은 여러 범용 고분자와 쉽게 블렌딩할 수 있어 이를 이용한 전계 발광 소자의 구성도 제공된다.

화학식 1



대표도
도 5

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1의 단량체 M-1의 UV-Vis (—) 및 PL (- - -) 스펙트럼 (클로로포름 용액).

도 2는 실시예 3의 단량체 M-3의 UV-Vis (—) 및 PL (- - -) 스펙트럼 (클로로포름 용액).

도 3은 실시예 6의 단량체 M-6의 UV-Vis (—) 및 PL (- - -) 스펙트럼 (클로로포름 용액).

도 4는 실시예 9의 단량체 M-9의 UV-Vis (—) 및 PL (- - -) 스펙트럼 (클로로포름 용액).

도 5는 실시예 12의 중합체 P-1의 ^{1}H-NMR 스펙트럼.

도 6은 실시예 12의 중합체 P-1의 ^{13}C-NMR 스펙트럼.

도 7은 실시예 12의 중합체 P-1 필름의 응력-변형률 (stress-strain) 곡선.

도 8은 실시예 12의 중합체 P-1 필름의 UV-Vis 스펙트럼.

도 9는 실시예 12의 중합체 P-1 필름의 PL 스펙트럼 (폴리비닐카바졸/P-1 ="8/2)." 도 10은 실시예 13 중합체 P-2의 UV-Vis (—) 및 PL (- - -) 스펙트럼 (클로로벤젠 용액).

도 11은 실시예 14 중합체 P-3의 UV-Vis (—) 및 PL (- - -) 스펙트럼.

도 12는 실시예 16 공중합체 C-1의 UV-Vis (—) 및 PL (- - -) 스펙트럼 (클로로벤젠 용액).

도 13은 실시예 17 공중합체 C-2 필름의 UV-Vis (—) 및 PL (- - -) 스펙트럼.

도 14는 실시예 18 공중합체 C-3의 UV-Vis (—) 및 PL (- - -) 스펙트럼 (클로로벤젠 용액).

도 15는 실시예 19 중합체 C-4 UV-Vis (—) 및 PL (- - -) 스펙트럼 (클로로벤젠 용액).

도 16은 실시예 17 공중합체 C-2의 EL 스펙트럼 (폴리비닐카바졸/C-2 ="8/2).

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고분자계 전계발광(Electroluminescence, 이하 EL)소자를 제조할 때 발광재료로서 디아세틸렌기를 함유한 중합체를 사용하는 것을 특징으로 한 것이다.

지금까지 많이 연구된 EL소자로서는 GaAs와 같은 무기계 반도체를 들 수 있는데 이들은 작은 크기, 적은 소모전력 등의 장점으로 현재 작은 면적의 디스플레이, 발광 다이오드(Light Emitting Diode, 이하 LED)램프 및 반도체 레이저 등으로 사용되고 있다. 그러나 이들 소자를 제조하는데는 고 청정의 공정이 필요하고 넓은 면적의 LED제조나 효율이 좋은 청색 광을 얻기가 어렵다. 이 이외에 금속 화합물의 형광이온이 첨가된 무기반도체 및 이들을 고분자에 분산시킨 무기계 EL 소자가 있는데, 이들은 구동 전압이 높을 뿐 아니라 높은 전기장에서 작동되어 반도체의 안정성에 문제점을 갖고 있다.

그러나 최근들어 이러한 문제점을 극복할 수 있는 유기계(Appl. Phys. Lett., 51, p913 (1987)) 및 고분자계 (Nature, 347, p539 (1990), Solid State Phys, 49, p1 (1996)) EL 재료가 개발되면서 이 분야에 대한 연구가 급속도로 진행되고 있다. 즉 유기 염료를 증착하거나 (일본 공개특허 제 6-136360호 및 제 7-26254호) 공액 이중결합을 갖는 고분자 (국제특허 WO92/03491호, WO93/14177호, 및 WO94/15368호)를 양극 및 음극사이에 두고 제조된 EL 소자에 전압을 가하면 일반적으로 양극에서 홀이 그리고 음극에서 전자가 투입되고 이들이 발광층으로 이동하여 재결합하면서 발광하게 되는데 이를 현재의 음극선 튜브, 가스 플라즈마 디스플레이, 액정 디스플레이 등을 대체할 수 있는 LED를 이용한 차세대 평판 컬러 디스플레이 또는 전기화학적 셀, 이미지 센서, 트렌지스터, 레이저, 및 광 커플러 등으로의 응용을 모색하고 있다. 그러나 유기 염료를 증착하여 만든 소자는 이러한 문제점은 어느정도 극복하였지만 아직 상업화하기에는 안정성, 효율 및 수명이 더 요구되고 있다. 가장 대표적인 고분자계 발광재료로서 알려진 것으로는 폴리페닐렌비닐렌 [Poly(phenylenevinylene), 이하 PPV], 폴리티오펜 (Polythiophene, 이하 PTh), 및 폴리페닐렌계 고분자들로서 (Synth. Met., 501(1-3), p491 (1992), alc Adv. Mater., 4, p36 (1992)) 지금까지 주로 이러한 고분자 재료들에 대한 연구가 이루어져 왔으나 최종 물질이 유기 용매에 녹지 않는 단점이 있다. 여기에 적당한 치환기를 도입함으로서 가공성이 향상되고 청색, 녹색, 및 적색의 다양한 빛을 나타내는 PPV나 PTh 유도체(Synth. Met., 62, p35 (1994), Adv. Mater., 4, p36 (1992), 및 Macromolecules, 28, p7525 (1995))들도 알려지고 있으나 제조 공정이 복잡하고 안정성에 문제점을 갖고 있다. 또한 청색 광을 나타내는 플로렌계 고분자도 보고되고 있는데 (Jpn. J. Appl. Phys., 30, pL1941 (1991)) 이는 다양한 공액 이중 결합을 갖는 고분자를 제조할 수 없는 제조 방법을 사용하고 있다. 본 발명자들은 최근에 이러한 문제점을 해결한 공액 이중결합을 갖는 전계 발광 소자용 플로렌계 교대 공중합체를 이미 출원(한국특허출원 제 96-16449호)한 바 있다. 한편, 아세틸렌기를 함유한 고분자들도 발표되고 있는데(Makromol. Chem., 191, p857 (1990), Macromolecules, 27, p562 (1994), J. Chem. Soc., Chem. Commun., p1433 (1995), 및 Macromolecules, 29, p5157 (1996)) 이들은 주로 비선형광학 재료나 광전도성 및 광 발광(Photoluminescence, 이하 PL) 등에 대한 응용 연구가 보고 되고 있으며 (Science, 279, p835 (1998)) 본 발명자에 의해서도 새로운 아세틸렌기를 함유한 고분자를 LED로의 응용에 대하여 최근에 특허 출원(한국특허출원 제 96-82444호)한 바 있다. 또한 디아세틸렌 (Diacetylene)기를 갖는 중합체들도 발표되고 있는데 (Prog. Polym. Sci., 20, p943 (1995), CHEMTECH, October, p32 (1993), 및 Macromolecules, 29, p2885 (1996)) 이들은 상기의 아세틸렌계 고분자보다 더 열이나 빛에 민감하여 쉽게 가교반응이 일어나며 주로 비 선형광학 재료, 내열성 고분자, 편광PL 고분자, 그리고 전기 및 광학활성 고분자로서 응용이 가능하다. 그러나 아직 EL재료로서 응용한 예는 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명자들은 제조방법이 간단하면서도 최종 물질의 구조가 명확하고 유기 용매에 잘 녹는 다양한 종류의 고분자 EL재료를 제조하기 위하여 부단히 연구한 결과 본 발명에 도달하게 되었다.

즉, 본 발명은 고분자계 EL소자를 제조할 때 화학식 1과 같이 디아세틸렌기를 함유하는 중합체를 발광재료로 사용하는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 중합체는 상기에서 언급한 바와 같이 EL소자인 LED등으로의 응용뿐 아니라 광 및 전기적인 활성을 갖고 있어 PL 특성 및 비 선형광학특성 그리고 광 및 전기 전도성 등을 나타내어 이를 이용한 광 스위치나 모듈, 웨이브가이드, 트렌지스터, 레이저 및 광 흡수체, 또는 고분자 분리막 등으로의 응용이 기대된다.

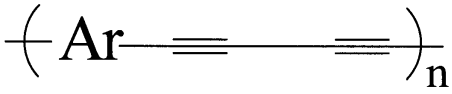
따라서 본 발명의 목적은 새로운 발광단을 함유한 발광재료를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 발광재료를 함유한 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

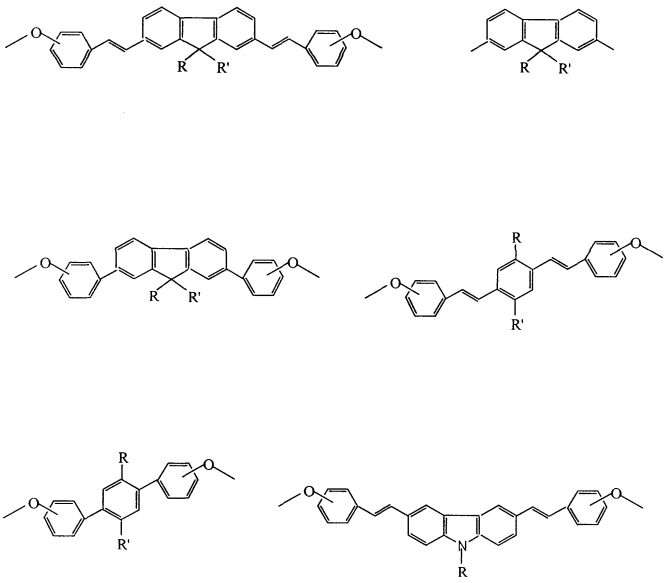
본 발명의 목적은 다음 화학식 1로 표시되는 디아세틸렌계 중합체에 의해 달성된다.

화학식 1



식 중, Ar은 다음의 식으로 표시되는 발광단을 나타내고, 다음 화학식에서, 치환기 R과 R'은 서로 같거나 다르고, 수소, 탄소수 1 내지 22개의 지방족 또는 지환족 알킬기 또는 알콕시기, 탄소수 6 내지 18개의 아릴 또는 아릴옥시기, 규소, 주석 및 게르마늄 등의 알킬 또는 아릴 유도체를 나타내고, n은 1 이상의 정수를 나타낸다:

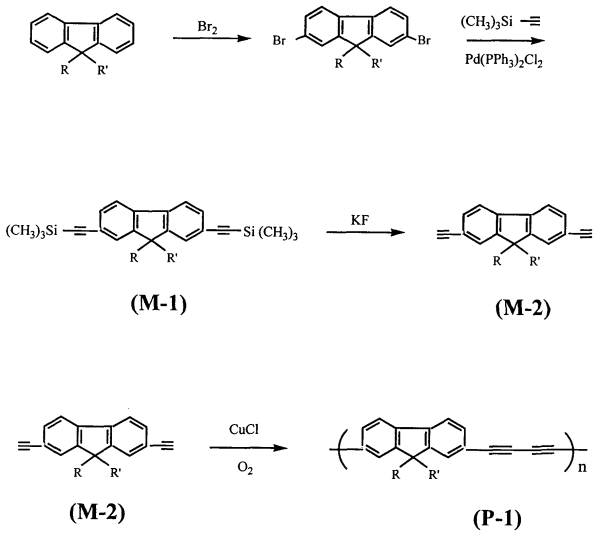
Ar =



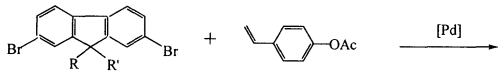
상기 식에서, Ar은 발광단을 함유하는 경우에는 어느 것이든 무방하며 특별히 한정될 필요는 없다. R과 R'의 구체적인 예로는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 페닐, 페녹시, 톨릴, 벤질, 나프틸 및 안트라센기 등을 나타낸다. 또한 실리콘이나 주석 및 게르마늄 등의 알킬이나 아릴유도체들도 여기에 포함되는데 예를 들면, 트리메틸실릴, 트리페닐실릴, 트리부틸틴, 및 트리에틸게르마늄 등을 나타낸다. 트리메틸실릴, 트리페닐실릴, 트리부틸틴, 및 트리에틸게르마늄 등을 나타낸다. 한편 화학식 1에 있어서 n은 1이상의 정수를 나타낸다.

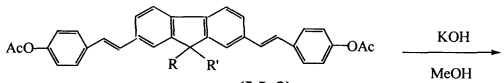
본 발명에 사용한 중합체의 중합도 및 이의 제조방법은 특별히 한정시킬 필요는 없다. 예를 들면, 중합체의 중합도는 유기용매에 가용성이 있어서 스핀코팅이나 캐스팅방법으로 박막이 형성될 수 있는 정도로서 화학식으로 중합도가 1 20 00, 특히 3 1000이 좋으며 화학식 1의 삼중결합이 2개를 갖는 중합체의 제조방법으로는 다음 반응식 1에 나타낸 바와 같이 이미 공지의 방법으로 알려진 아세틸렌화합물을 염화동 존재하에서 산소를 주입함으로서 제조할 수 있다. (Prog. Polym. Sci., 20., 20, p943 (1995), Macromolecules, 29, p2885 (1996)) 이를 좀 더 구체적으로 설명하면 아세틸렌화합물에 의한 중합체의 제조는 1가 또는 2가의 구리화합물로서 주로 CuCl, 또는 $Cu(OAc)_2$을 사용하고 여기에 염기로서 주로 피리딘이나 테트라메틸에틸렌디아민 (Tetramethylethylenediamine, TMEDA)과 같은 아민화합물을o-디클로로벤젠, 클로로벤젠, 또는 피리딘 용매하에서 산소를 버블링하면서 반응시키는 것이다. 본 발명에서는 구체적으로 아세틸렌화합물로서 제조과정, 중합과정 및 그 구조식들을 반응식 1 내지 반응식 4에 나타내었다. 즉, 디에티닐플로렌(diethnylfluorene)(M-2), 2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌(M-9), 3,6-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸(M-10) 및 1,4-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-2,5-디-노말-헥실 옥시 벤젠(M-11)과 같은 단량체를 단일중합(homopolymerization)시키는 예를 나타내었으며 반응식 5에서부터 반응식 8까지에는 공중합(copolymerization)과정을 나타내었다. 하기의 반응식 1 내지 반응식 8에서 R 및 R'은 노말-헥실기(n-hexyl)를 나타내고, m은 n과 동일한 정의를 갖는다. 이들 단량체, 중합체 및 공중합체의 합성방법은 실시예에서 상세히 설명된 바와 같다.

반응식 1

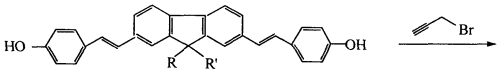


반응식 2

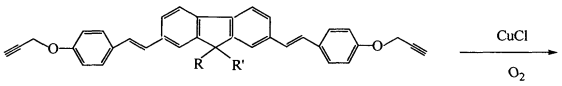




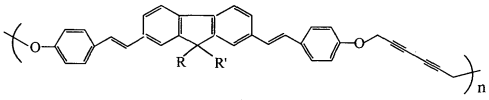
(M-3)



(M-6)

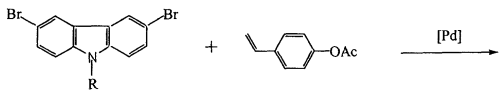


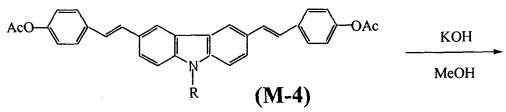
(M-9)



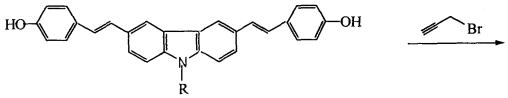
(P-2)

반응식 3

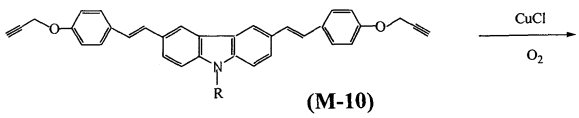




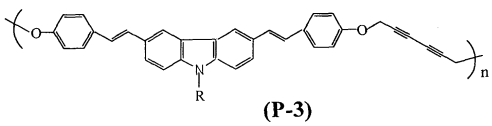
(M-4)



(M-7)

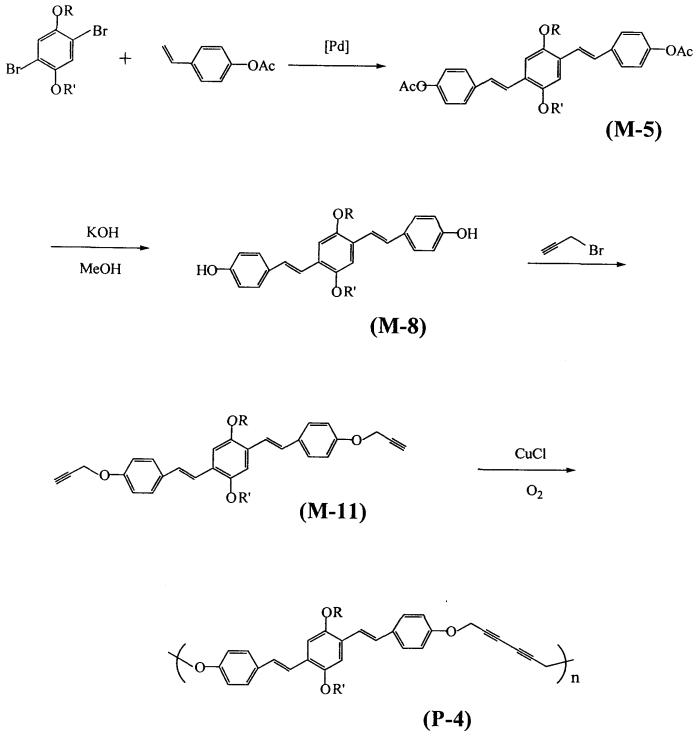


(M-10)

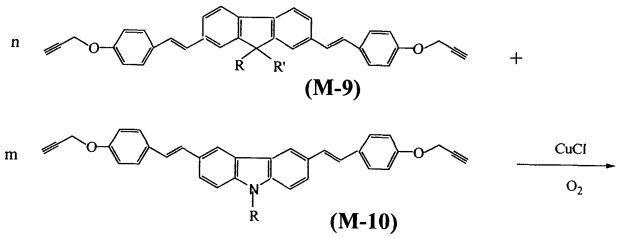


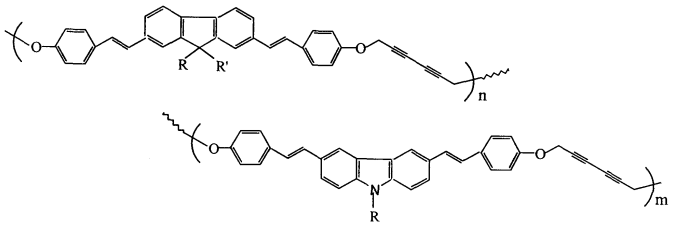
(P-3)

반응식 4

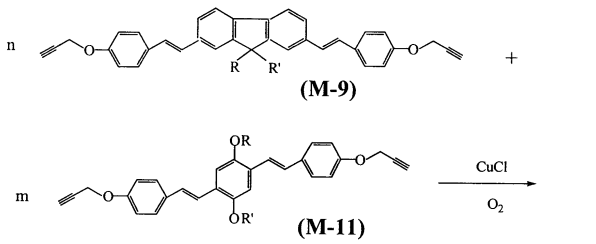


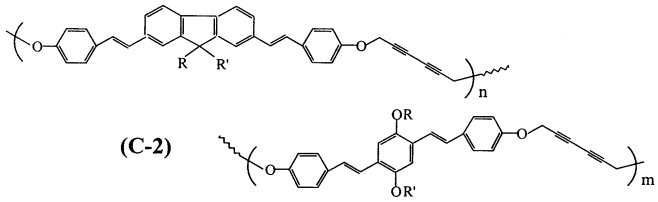
반응식 5



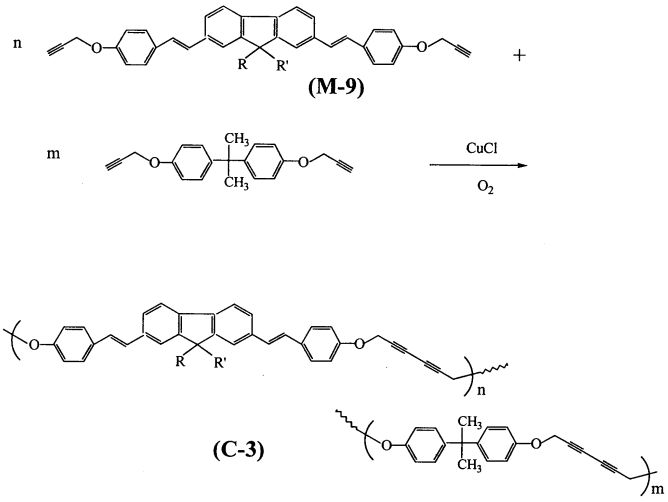


반응식 6

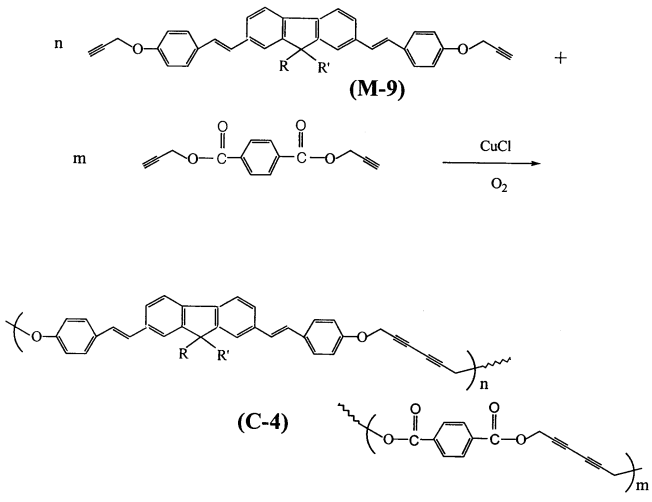

n
R
R'
(M-9)
m
OR
OR'
(M-11)
CuCl
O_2


R
R'
n
(C-2)
OR
OR'
m

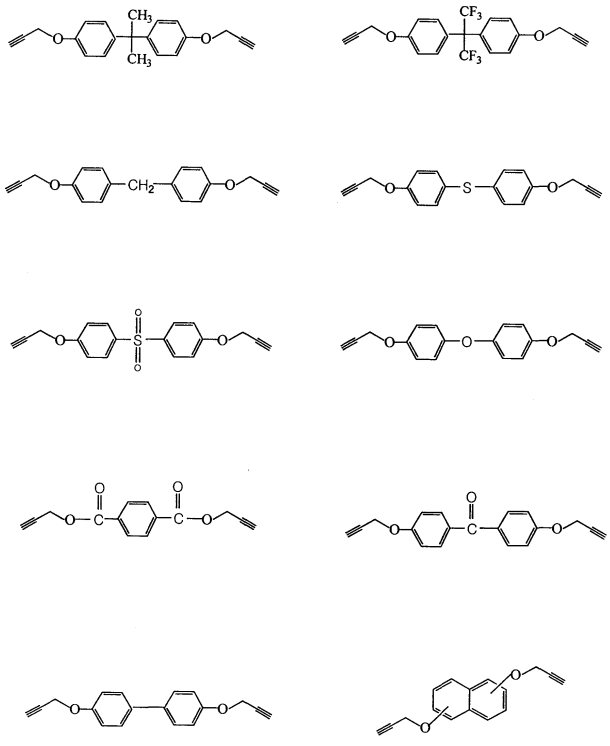
반응식 7


n
R
R'
(M-9)
m
CH_3
CH_3
CuCl
O_2
n
(C-3)
m

반응식 8


n
R
R'
(M-9)
m
CuCl
O_2
n
(C-4)
m

또한, 본 발명의 최소 1개 이상의 디아세틸렌계 공중합체는 다음에 예시된 바와 같은 공지의 여러 아세틸렌화합물과 공중합 또는 그 이상의 상호중합에 의한 공중합체를 형성할 수 있으며 이러한 공중합체도 본 발명의 범위에 포함된다.



한편, 본 발명의 디아세틸렌기를 갖는 발광 고분자를 직접 발광재료로 사용하거나 또는 이를 직접 열로서 가열시키거나 자외선이나 전자선과 같이 빛을 조사시켜 가교된 고분자를 사용할 수 있는데 일반적으로 EL소자의 구성을 발광층인 본 발명의 재료를 양극과 음극사이에 두는 방식 즉, 양극/발광층/음극의 가장 전형적인 소자구성을 포함할 뿐 아니라 이미 공지의 사실인 정공전달층이나 전자전달층 재료(일본 공개특허 제 2-135361호, 제 3-152184호 및 제 6-207170호)를 함께 사용하여 구성될 수 있으며 특별히 한정시킬 필요는 없다. 즉 양극/정공전달층/발광층/전자전달층/음극의 구성도 포함된다. 여기서 양극의 구성으로는 투명한 지지기판으로 유리, 투명플라스틱, 석영 등에 전극물질로 ITO, 금, 구리, 산화주석, 산화아연과 같은 금속 및 금속산화물이나 폴리피롤, 폴리아닐린, 또는 폴리티오펜과 같은 유기 반도체화합물이 보통 10나노미터 1미크론 두께로 입혀진 재료를 사용할 수 있으며 음극으로서는 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 인듐, 은, 금, 구리 등과 같은 금속물질이나 이들의 합금물질도 사용 가능하다. 구체적으로 정공전달층으로는 폴리비닐카바졸, 2,5-비스(4'-디에틸아미노펠닐)-1,3,4-옥사디아졸, 및 N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD) 등을 그리고 전자 전달층으로는 트리스(8-히드록시크놀리네이토)알루미늄, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4'-비페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2,4,7-트리니트로-9-플로레논과 같은 이미 공지의 화합물을 진공 증착법, 스핀코팅, 캐스팅 및 LB법 등 이미 알려진 박막 형성 방법을 이용하여 도포시켜 사용할 수 있다. 한편 본 발명의 발광 중합체를 상기의 정공전달층이나 전자전달층 또는 본 발명의 서로다른 중합체 및 가용성의 PPV나 PTh유도체와 같은 기존의 발광중합체들과 블렌딩하여 사용할 수도 있는데 예를 들면 폴리비닐카바졸이나 폴리(1,4-헥실옥시-2,5-페닐렌비닐렌) 또는 폴리(3-헥실티오펜) 등과 본 발명의 디아세틸렌기를 갖는 고분자를 클로로포름과 같은 유기용매에 녹인후 이를 스핀코팅이나 캐스팅방법등으로 도포시켜 사용할 수 있다. 특별히 한정할 필요는 없지만 농도는 본 발명의 발광 고분자를 폴리비닐카바졸에 대하여 0.001 99퍼센트, 좋게는 0.1 50퍼센트 되도록 그리고 박막 두께는 5나노미터 5미크론, 좋게는 50나노미터 1미크론 되도록 하여 사용할 수 있다. 또한 정공전달층이나 전자전달층은 아니더라도 일반적인 유기용매에 용해되어 박막형성이 가능한 고분자들과도 상기의 농도 및 두께 범위로 블랜딩하여 사용할 수 있는데 예를 들면 사용할 수 있는 고분자들로서 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐부틸알, 폴리비닐아민, 폴리카프로락톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리우레탄, ABS, 폴리설폰, 폴리비닐플로라이드와 같은 열가소성 플라스틱이나 아세탈, 폴리

아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 알키드, 우레아, 퓨란, 나일론, 멜라민, 페놀, 실리콘 및 에폭시와 같은 범용 수지 등이 포함된다.

이하 본 발명을 실시예에서 보다 상세히 설명하겠지만 본 발명은 그 요지가 국학된 실시예에 한정되지는 않는다.

실시예

단량체 합성

본 발명에 사용할 수 있는 단량체들은 특별히 한정할 필요는 없다. 예를 들어 중합 후 중합체가 화학식 1을 만족하는 중합체인 경우 어떠한 단량체들도 무방하다. 또한 다음에 언급되지 않았더라도 일반적으로 쉽게 합성될 수 있거나 이미 알려진 화합물, 유사 화합물 및 구입이 가능한 단량체들은 공지의 방법 또는 유사한 방법으로 합성 또는 구입하여 중합체 제조에 이용할 수 있다.

실시예 1

2,7-비스[(트리메틸실릴)에티닐]-9,9'-디-노말-헥실 플로렌의 합성 (M-1)

교반기와 온도계 및 환류 콘덴서가 부착된 1리터 3구 플라스크에 질소 분위기하에서 2,7-디브로모-9,9'-디-노말-헥실 플로네 49.2그램 (0.1몰), 비스트리페닐포스핀 팔라듐 디클로라이드[$(PPh_3)_2PdCl_2$] 3.95그램(5밀리몰), 및 요오드화동(CuI) 0.95그램 (5밀리몰)을 피페리딘 400밀리리터에 녹인후 상온에서 트리메틸실릴 아세틸렌 21.6그램(0.22몰)을 서서히 떨어뜨린다. 전부 떨어지면 반응 온도를 서서히 올려 3시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝나면 진공을 용매를 제거한 후 벤젠으로 3회 추출하고 물로 여러번 세척하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 활성탄소를 사용하여 탈색시킨다. 다음에 이를 거른 후 용매를 날리면 미색의 고체가 생성되는데 이를 에탄올로 2회 재결정 시키면 순수한 결정이 얻어진다. 이를 30℃ 진공 오븐에서 충분히 건조 시켜 무게를 잰 결과 42그램(80퍼센트 수율)을 얻었으며 녹는점은 126-128℃였다. ^{1}H-NMR (CDCl3), δ 0.28(s, 18H, $SiCH_3$), 0.52(br, s 6H, CH_3), 0.73-1.12(m, 16H, CH_2), 1.89-1.97(m, 4H, CCH_2), 7.42-7.61(m, 6H, Aromatic). IR(KBr): 2156 cm^{-1} (C C), 852cm^{-1} ($SiCH_3$)

실시예 2

2,7-디에티닐-9,9'-디-노말-헥실 플로렌의 합성 (M-2)

교반기와 온도계가 부착된 250밀리리터 플라스크에 2,7-비스[(트리메틸실릴)에티닐]-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 27.4(52밀리몰)와 포타슘 플로라이드 4.53그램(78밀리몰)을 몰 5밀리리터와 디메틸포름아미드 150밀리리터에 녹인 후 상온에서 6시간동안 반응시킨다. 반응이 종결되면 반응 용액을 500밀리리터의 얼음물에 붓고 에틸에테르로 3회 추출한 다음 추출 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다. 다음에 이를 거른 후 용매를 날리면 점성있는 액체가 얻어지는데 이를 실리카겔 칼럼 (에틸아세테이트/헥산="1/10의" 혼합용매)을 사용하여 정제하고 에탄올로 재결정 시키면 연한 노란색 고체가 17.1그램(86%)얻어졌으며 녹는점은 36-37℃였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.58(br, 6H, CH_3), 0.76-1.13(m, 16H, CH_2), 1.93-1.96(m, 4H, CCH_2), 3.14(s, 2H, CH), 7.46-7.65(m, 6H, Aromatic), ^{13}C-NMR (CDCl3), δ 14.62, 23.24, 24.39, 30.33, 32.18, 40.94, 55.94, 77.99, 85.26, 120.66, 121.63, 127.29, 131.97, 141.72, 151.80 1R(KBr) : 3296cm^{-1} (CH)

실시예3

2,7-비스(파라-아세톡시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌의 합성 (M-3)

질소 분위기하에서 교반기와 온도계 및 환류 콘덴서가 부착된 500밀리리터 3구 플라스크에 2,7-디브로모-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 49.2그램 (0.1몰), 트리에틸아민 22.2그램(0.22몰), 팔라듐(II)아세테이트 224밀리그램(1.0밀리몰), 트리올소토릴포스핀 1.83그램(6.0 밀리몰)을 디메틸포름아미드(DMF) 200밀리리터에 녹인후 100℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 온도를 상온으로 낮추고 반응액을 1.5리터의 2.0노르말 염산 수용액에서 서서히 떨어뜨려 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 거른 후 물과 에틸에테르를 사용하여 추출하였다. 유기층을 분리하여 무수황산 마그네슘으로 건조시키고 용매를 날려보내면 고체가 형성되는데 이를 에틸 아세테이트/헥산(1:2)으로 2회 재결정 시키면 순수한 노란색의 고체가 46.5그램(71% 수율) 얻어 졌으며 녹는점은 149-150℃였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.72-1.07(m, 22H, CH_2 및 CH_3), 1.98-2.06(m-4H, CCH_2), 2.31(s, 6H, $COCH_3$), 7.08-7.68(m, 22H, CH_2 및 CH_3), 1.98-2.06(m, 4H, CCH_2), 2.31(s, 6H, $COCH_3$), 7.08-7.68(m, 18H, Vinyl 및 Aromatic), ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ 13.84, 20.95, 22.43, 23.62, 29.57, 31.33, 40.39, 54.89, 119.95, 120.76, 121.76, 125.67, 126.89, 127.29, 129.55, 135.32, 136.14, 140.68, 149.99, 151.57, 169.38

실시예 4

3,6-비스(파라-아세톡시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸의 합성 (M-4)

질소 분위기하에서 교반기와 온도계 및 환류 콘덴서가 부착된 500밀리리터 3구 플라스크에 3,6-디브로모-N-노말-헥실 카바졸 40.9그램 (0.1몰), 트리에틸아민 22.2그램(0.22몰), 팔라듐(II)아세테이트 224밀리그램(1.0밀리몰), 트리-올소-트릴포스핀 1.83그램(6.0 밀리몰)을 디메틸포름아미드(을) 200밀리리터에 녹인 후 100℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 온도를 상온으로 낮추고 반응액을 1.5리터의 2.0 노르말 염산 수용액에 서서히 떨어뜨려 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 거른 후 물과 에틸아세테이트를 사용하여 추출하였다. 유기층을 분리하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고 용매를 날려보내면 고체가 형성되는데 이를 에틸 아세테이트/헥산(1:1)으로 2회 재결정 시키면 순수한 고체가 38.3그램(67% 수율)얻어 졌으며 녹는점은 170-172℃였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.86-0.89, 1.22-1.31, 1.82-1.86(m, 11H, CH_2 및 CH_3), 2.31(s, 6H, $COCH_3$), 4.21-4.29(t, 2H, NCH_2), 7.08-7.66(m, 16H, Vinyl 및 Aromatic), 8.22(s, 2H, Aromatic), ^{13}C-NMR($CDCl_3$), δ 13.90, 21.06, 22.44, 26.84, 28.90, 31.47, 43.24, 109.10, 118.71, 121.79, 123.29, 124.72, 125.20, 127.13, 128.66, 129.86, 135.85, 140.72, 149.72, 169.61

실시예 5

1,4-비스(파라-아세톡시스티릴)-2,5-디-노말-헥실옥시 벤젠의 합성 (M-5)

실시예 4의 반응 과정중 단지 3,6-디브로모-N-SHAKF-헥실 카바졸 대신에 1,4-디브로모-2,5-디-노말-헥실옥시 벤젠 8.7그램(0.02몰)을 사용하여 같은 방법으로 반응시켜 헥산에 재결정한 결과 순수한 노란색의 고체가 7.2그램(60% 수율) 얻어 졌으며 녹는점은 144-145℃였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.89-0.95, 1.35-1.57, 1.83-1.87(m, 22H, CH_2 및 CH_3), 2.31(s, 6H, $COCH_3$), 4.01-4.07(t, 4H, OCH_2), 7.06-7.51(m, 18H, Vinyl 및 Aromatic), ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ 13.93, 21.06, 22.56, 25.87, 29.39, 31.56, 69.58, 110.73, 121.76, 123.87, 26.89, 127.43, 127.83, 135.87, 149.99, 151.19, 169.57

실시예 6

2,7-비스(파라-히드록시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌의 합성 (M-6)

질소 분위기하에서 교반기와 온도계 및 환류 콘덴서가 부착된 500밀리리터 3구 플라스크에 2,7-비스(파라-아세톡시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 32.7그램 (0.05몰)과 KOH 28.0그램(0.5몰)을 메탄올 200밀리리터에 녹인후 12시간 환류시키면서 반응시켰다. 그 다음 반응 온도를 상온으로 낮추고 반응액을 2.0리터의 2.0 노르말 염산 수용액에 서서히 떨어뜨려 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 거른 후 물로 잘 세척하고 여기에 톨루엔을 첨가한 후 증류시켜 물과 톨루엔을 제거하였다. 생성된 고체를 톨루엔에 2회 재결정 시키면 순수한 노란색의 고체가 27.1그램(95% 수율) 얻어 졌으며 녹는점은 96-97℃였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.67-1.16(m, 22H, CH_2 및 CH_3), 1.96-2.04(m, 4H, CCH_2), 4.92(s, 2H, OH), 6.82-7.66(m, 18H, Vinyl 및 Aromatic), ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ 13.88, 22.47, 23.67, 29.63, 31.38, 40.45, 54.88, 115.73, 119.89, 120.56, 125.41, 127.37, 127.45, 127.92, 130.68, 136.46, 140.40, 151.56, 155.06

실시예 7

3,6-비스(파라-히드록시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸의 합성 (M-7)

3,6-비스(파라-아세톡시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸 28.6그램(0.05몰)을 사용하여 실시예 6과 같은 방법으로 실험한 결과 순수한 미색의 고체가 23.4그램(96% 수율) 얻어 졌으며 녹는점은 196-198℃였다. ^{1}H-NMR (DMSO), δ 0.76-0.85, 1.19-1.24, 1.74-1.77(m, 11H, CH_2 및 CH_3), 4.29-4.37(t, 2H, NCH_2), 6.78-7.67(m, 16H, Vinyl 및 Aromatic), 8.34(s, 2H, Aromatic), 9.49(s, 2H, OH), ^{13}C-NMR (DMSO), δ 13.42, 21.61, 25.75, 28.20, 30.61, 42.05, 109.26, 115.33, 117.65, 122.28, 124.22, 125.51, 125.88, 127.16, 128.47, 128.58, 139.62, 156.64

실시예 8

1,4-비스(파라-히드록시스티릴)-2,5-디-노말-헥실옥시 벤젠의 합성 (M-8)

1,4-비스(파라-아세톡시스티릴)-2,5-디-노말-헥실옥시벤젠 29.9그램(0.05몰)을 사용하여 실시예 6과 같은 방법으로 실험한 결과 순수한 노란색의 고체가 23.9그램(93% 수율)을 얻어 졌으며 녹는점은 185-187℃였다. ^{1}H-NMR (DMSO), δ 0.87-0.90, 1.30-1.54, 1.75-1.85(m, 22H, CH_2 및 CH_3), 4.02(t, 4H, OCH_2), 6.74-6.78, 7.18-7.37(m, 14H, Vinyl 및 Aromatic), 9.55(s, 2H, OH), ^{13}C-NMR (DMSO), δ 12.72, 21.04, 24.38, 27.82, 29.96, 67.80, 109.31, 114.63, 118.64, 125.06, 126.56, 127.55, 127.76, 149.33, 156.27

실시예 9

2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌의 합성 (M-9)질소 분위기 하에서 교반기와 온도계 및 환류 콘덴서가 부착된 250밀리리터 3구 플라스크에 2,7-비스(파라-히드록시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 11.4그램(0.02몰), K_2CO_3 8.3그램(0.06몰), 프로파길 브로마이드(propargyl bromide) 7.1그램(0.06몰), 18-크라운-6(18-crown-6) 0.1그램 및 아세톤 100밀리리터를 넣고 24시간 동안 환류시키면서 반응시켰다. 그 다음 반응 온도를 상온으로 낮추고 용매를 날린 후 남은 반응액을 물과 에틸에테르를 사용하여 추출하였다. 유기층을 분리하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고 용매를 날려보내면 점성있는 오일이 형성되는데 이를 에틸아세테이트/헥산(1:5)혼합 용매에서 실리카겔 칼럼으로 정제한 후 같은 혼합용매로 2회 재결정시키면 순수한 노란색의 고체가 11.0그램(85% 수율) 얻어졌으며 녹는점은 91-92℃였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.71-1.13(m, 22H, CH_2 및 CH_3), 1.97-2.05(m, 4H, CCH_2), 2.54(s, 2H, CH), 4.72(s, 4H, OCH_2), 6.96-7.66(m, 18H, Vinyl 및 Aromatic), ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ 13.90, 22.49, 23.68, 29.66, 31.41, 40.48, 54.89, 55.81, 75.59, 78.50, 115.17, 119.86, 120.57, 125.48, 127.28, 127.65, 127.83, 131.32, 136.46, 140.47, 151.56, 157.19

실시예 10

3,6-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸의 합성 (M-10)

실시예 9의 반응 과정중 단지 2,7-비스(파라-히드록시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 대신에 3,6-비스(파라-히드록시 스티릴)-N-노말-헥실 카바졸 9.7그램(0.02몰)을 사용하여 같은 방법으로 반응시킨 순수한 연한 노란색의 고체가 7.3그램(65% 수율) 얻어졌으며 녹는점은 119-120℃였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.86-0.89, 1.26-1.33, 1.82-1.86(m, 11H, CH_2 및 CH_3), 2.54(s, 2H, CH), 4.22-4.29(t, 2H, NCH_2), 4.72(s, 4H, OCH_2), 6.97-7.66(m, 16H, Vinyl 및 Aromatic), 8.22(s, 2H, Aromatic), ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ 13.88, 22.41, 26.81, 28.87, 31.45, 43.15, 55.82, 75.51, 78.59, 108.98, 115.16, 118.39, 123.25, 124.47, 125.49, 127.36, 128.05, 128.92, 131.74, 140.47, 156.85

실시예 11

1,4-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-2,5-디-노말-헥실옥시 벤젠의 합성 (M-11)

실시예 9의 반응 과정중 단지 2,7-비스(파라-히드록시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 대신에 1,4-비스(파라-히드록시스티릴)-2,5-디-노말-헥실옥시 벤젠 10.3그램(0.02몰)을 사용하여 같은 방법으로 반응시켜 에틸아세테이트에서 재결정한 결과 순수한 노란색의 고체가 10.5그램(89% 수율) 얻어졌으며 녹는점은 96-96℃였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.89-0.96, 1.25-1.40, 1.83-1.93(m, 22H, CH_2 및 CH_3), 2.54(s, 2H, CH), 4.01-4.07(t, 4H, OCH_2), 4.72(s, 4H, OCH_2), 6.95-7.50(m, 14H, Vinyl 및 Aromatic), ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ 12.34, 20.96, 24.27, 27.82, 29.96, 54.17, 67.92, 73.94, 76.95, 108.90, 113.50, 120.39, 125.24, 126.08, 126.36, 130.19, 149.44, 155.51

중합체의 합성

실시예 12

2,7-디에티닐-9,9'-디-노말-헥실 플로렌의 중합(P-1)

질소 분위기 하에서 교반기가 있는 50밀리리터 플라스크에 2,7-디에티닐-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 1.52그램(4.0밀리몰)과 염화동(CuCl) 0.10그램(10.0밀리몰), 그리고 테트라메틸에틸렌디아민(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) 1.50그램(12.9밀리몰) 및 클로로벤젠(chlorobenzene) 20밀리리터를 넣고 여기에 상온에서 산소를 불어넣으면서(bubbling) 1시간 동안 반응시켰다. 점성이 있는 반응액을 2.0노르말 염산 10밀리리터가 들어있는 1리터의 메탄올 용액에 서서히 떨어뜨리면 중합체가 석출된다. 석출된 고체를 거른 후 이를 클로로포름에 녹이고 다시 메탄올에 재 침전시키면 정제된 고체가 얻어진다. 얻어진 고체를 메탄올로 잘 씻은 후 40℃진공 오븐에서 충분히 건조 시켜 무게를 잰 결과 1.35그램의 노란색 고체를 얻었다. 이 중합체를 테트라히드로퓨란 용매에서 폴리스티렌 기준물질을 사용하여 GPC에 의해 질량평균 분자량 및 분자량 분포를 측정한 결과 각각 202,000 및 3.64였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.5-1.2(br, m, CH_3 및 CH_2), 1.8-2.1(br, s, CCH_2), 7.4-7.7(br, m, Aromatic), ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ 13.92, 22.52, 23.65, 29.57, 31.42, 40.13, 55.22, 74.57, 83.11, 120.32, 120.73, 126.98, 131.78, 141.34, 151.36

실시예 13

2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌의 중합(P-2)

실시예 12의 중합과정중 단지 2,7-디에티닐-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 및 클로로벤젠(chlorobenzene) 20밀리리터 대신에 각각 2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌을 2.58그램(4.0밀리몰) 및 올소-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene) 30밀리리터를 사용하여 같은 방법으로 중합시킨 결과 1.98그램의 노란색 고체를 얻었다. 이 중합체를 테트라히드로퓨란 용매에서 폴리스티렌 기준물질을 사용하여 GPC에 의해 질량평균 분자량 및 분자량분포를 측정한 결과 각각 119,900 및 5.23였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.71-1.25(br, m, CH_3 및 CH_2), 2.03(br, s, CCH_2), 4.77(s, OCH_2), 6.93-7.62(m, Vinyl 및 Aromatic)

실시예 14

3,6-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸의 중합(P-3)

실시예 13의 중합과정중 단지 2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 대신에 3,6-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸을 2.25그램(4.0밀리몰)을 사용하여 같은 방법으로 중합시킨 결과 1.34그램의 노란색 고체를 얻었다. 이 중합체를 클로로포름 용매에서 폴리스티렌 기준물질을 사용하여 GPC에 의해 질량평균 분자량 및 분자량분포를 측정한 결과 각각 47,500 및 3.56였다.1H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.82-1.73(br, m, CH_3 및 CH_2), 4.10(br, s, NCH_2), 4.64(br, s, OCH_2), 6.87-7.42(br, m, Vinyl 및 Aromatic), 8.12(br, s, Aromatic)

실시예 15

1,4-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-2,5-디-노칼-헥실옥시 벤젠의 중합 (P-4)

실시예 13의 중합과정 중 단지 2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 대신에 1,4-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-2,5-디-노말-헥실옥시벤젠을 2,36 그램 (4.0 밀리몰)을 사용하여 같은 방법으로 중합시킨 결과 1.85 그램의 노란색 고체를 얻었다. 이 중합체를 클로로포름 용매에서 폴리스티렌 기준물질을 사용하여 GPC에 의해 질량평균 분자량 및 분자량 분포를 측정한 결과 각각 86,300 및 4.87이었다. ^1H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.90-1.85(br, m, CH_2 및 CH_3), 4.02-4.04(br, t, OCH_2), 4.76(br, s, OCH_2), 6.92-7.48(br, m, Vinyl 및 Aromatic).

실시예 16

2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌과 3,6-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸과의 공중합(C-1)

질소 분위기 하에서 교반기에 있는 50밀리리터 플라스크에 2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌 1.29그램(2.0밀리몰)과 3,6-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸, 1.13그램(2.0밀리몰), 염화동(CuCl) 0.10그램(10.0밀리몰), 및 테트라메틸에틸렌디아민(N,N,N',N'-tetramethylethylene-diamine) 1.50그램(12.9밀리몰)을 올소-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene) 30밀리리터에 넣고 여기에 상온에서 산소를 불어넣으면서(bubbling) 1시간 동안 반응시켰다. 점성이 있는 반응액을 2.0노르말 염산 10밀리리터가 들어있는 1리터의 메탄올 용액에 서서히 떨어뜨리면 중합체가 석출된다. 석출된 고체를 거른 후 이를 클로로포름에 녹이고 다시 메탄올에 재 침전시키면 정제된 고체가 얻어진다. 얻어진 고체를 메탄올로 잘 씻은 후 40℃ 진공 오븐에서 충분히 건조 시켜 무게를 잰 결과 1.95그램의 노란색 고체를 얻었다. 이 중합체를 테트라히드로퓨란 용매에서 폴리스티렌 기준물질을 사용하여 GPC에 의해 질량평균 분자량 및 분자량분포를 측정한 결과 각각 94,600 및 6.79였다. ^1H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.74-1.98(br, m, CH_3 및 CH_2), 4.20(br, s, NCH_2), 4.75(br, s, OCH_2), 6.92-7.59(br, m, Vinyl 및 Aromatic), 8.17(br, s, Aromatic)

실시예 17

2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌과 1,4-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-2,5-디-노말-헥실옥시 벤젠과의 공중합(C-2)

실시예 16의 중합과정 중 단지 3,6-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸 대신에 1,4-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-2,5-디-노말-헥실옥시벤젠 1.18그램(2.0밀리몰)을 사용하여 같은 방법으로 중합시킨 결과 2.12그램의 노란색 고체를 얻었다. 이 중합체를 테트라히드로퓨란 용매에서 폴리스티렌 기준물질을 사용하여 GPC에 의해 질량평균 분자량 및 분자량분포를 측정한 결과 각각 145,000 및 5.01였다. ^1H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.71-1.99(br, m, CH_3 및 CH_2), 4.03(br, t, OCH_2), 4.77(br, s, OCH_2), 6.91-7.61(br, m Vinyl 및 Aromatic)

실시예 18

2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌과 디프로파길 비스 페놀 A와의 공중합(C-3)

실시예 16의 중합과정 중 단지 3,6-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸 대신에 디프로파길 비스 페놀 A 0.61그램(2.0밀리몰)을 사용하여 같은 방법으로 중합 시킨 결과 1.45그램의 노란색 고체를 얻었다. 이 중합체를 테트라히드로퓨란 용매에서 폴리스티렌 기준물질을 사용하여 GPC에 의해 질량평균 분자량 및 분자량분포를 측정한 결과 각각 26,100 및 2.30였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.71-2.01(br, m, CH_3 및 CH_2), 4.70(br, s, OCH_2), 4.77(br, s, OCH_2), 6.81-7.51(br, m, Vinyl 및 Aromatic)

실시예 19

2,7-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-9,9'-디-노말-헥실 플로렌과 디프로파길 테레프탈레이트와의 공중합(C-4)

실시예 16의 중합과정 중 단지 3,6-비스(파라-프로파길옥시스티릴)-N-노말-헥실 카바졸 대신에 디프로파길 테레프탈레이트 0.48그램(2.0밀리몰)을 사용하여 같은 방법으로 중합 시킨 결과 1.23그램의 노란색 고체를 얻었다. 이 중합체를 테트라히드로퓨란 용매에서 폴리스티렌 기준물질을 사용하여 GPC에 의해 질량평균 분자량 및 분자량분포를 측정한 결과 각각 36,900 및 2.37였다. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ 0.70-2.02(br, m, CH_3 및 CH_2), 4.79(br, s, OCH_2), 5.01(br, s, $COOCH_2$), 6.93-7.67(br, m, Vinyl 및 Aromatic), 8.12(br, s, Aromatic)

실시예 20

구조분석, 자외선, 광 발광 및 전계 발광특성

상기 실시예에서 제조된 대표적인 단량체들의 자외선(Ultraviolet-Visible, 이하 UV-Vis) 및 광 발광(Photoluminescence, 이하 PL) 스펙트럼을 도 1에서 도 4 나타내었고 또한 도 5 및 도 6에는 실시예 12에서 제조된 고분자의 수소 및 탄소 핵자기공명 스펙트럼을 나타내었으며 중합체 필름의 기계적 특성과 UV-Vis 및 PL 스펙트럼을 구하여 도 7 내지 도 9에 나타내었다. 고분자 박막의 형성은 상기 중합체 또는 공중합체 0.1그램을 5밀리리터의 클로로포름 용액에 용해시킨 후 0.2미크론의 필터를 사용하여 정제한 다음 박막의 두께가 100나노미터 정도가 되도록 스핀 속도를 제어하면서(보통 900-1200rpm) 스핀코팅 하였다. 코팅된 시료를 상온 건조시킨 후 먼저 UV 스펙트럼을 구한 다음 UV 피크 극대값의 파장을 이용하여 PL 스펙트럼을 구하였다. 이렇게 하여 얻어진 결과들을 도 10 내지 도 15에 나타내었다.

한편 전계 발광(Electroluminescence, 이하 EL) 소자의 구성은 가장 일반적으로 사용되고 있는 ITO/발광층/전극으로 구성되는 소자를 제작하여 EL 특성을 조사하였다. 여기서 발광층은 상기의 실시예에서 제조된 중합체를 그대로 사용하거나 이를 이미 본 발명의 내용에서 설명한 범용 고분자, 예를 들어 폴리비닐카바졸, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌 및 에폭시 수지 등을 클로로포름 용매에서 본 발명의 중합체들과 블렌딩한 것을 사용할 수 있으며 전극으로서는 여기서 알루미늄을 선택하였다. 제작 방법은 상기의 UV-Vis나 PL스펙트럼 측정용 시료제조방법과 같이 ITO유리 기판위에 100나노미터로 스핀 코팅된 발광층위에 알루미늄을 진공 증착시켜 소자를 구성하였다. 대표적으로 폴리비닐카바졸과 블랜딩하여 얻은 실시예 17 공중합체의 EL스펙트럼 결과를 도 16에 나타내었다.

발명의 효과

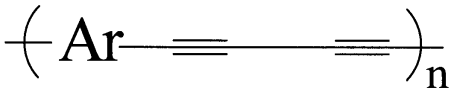
디아세틸렌과 플루오렌으로부터 교대공중합체를 합성함으로서 분자량이 커서 물리적 성질이 우수하고 청록색의 발광효율이 높은 발광 고분자를 얻을 수 있으며 이 재료를 발광체로 하여 제작한 발광 다이오드는 높은 광효율을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

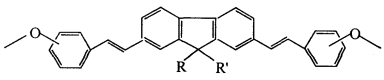
다음 화학식 1의 구조를 갖는 디아세틸렌계 중합체:

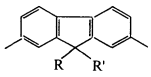
[화학식 1]

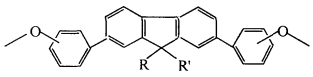


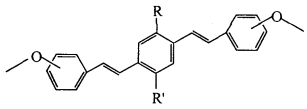
식 중, Ar은 다음의 식으로 표시되는 발광단을 나타내고,

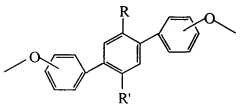
Ar =

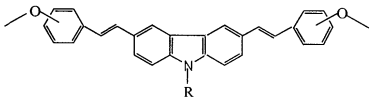












상기 화학식에서, 치환기 R과 R'은 서로 같거나 다르고, 수소, 탄소수 1 내지 22개의 지방족 또는 지환족 알킬기 또는 알콕시기, 탄소수 6 내지 18개의 아릴 또는 아릴옥시기, 규소, 주석 및 게르마늄 등의 알킬 또는 아릴 유도체를 나타내고, n은 1 이상의 정수를 나타낸다.

청구항 2.

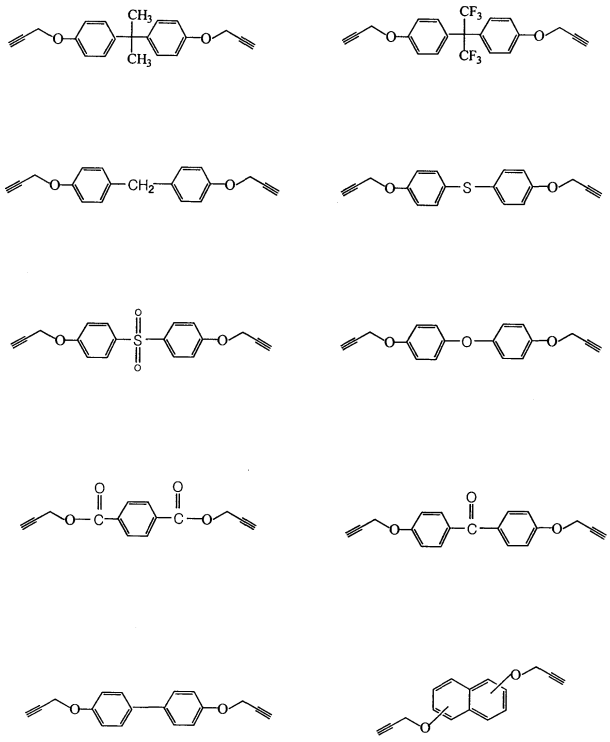
제 1항에 있어서, R과 R'이 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 페닐, 페녹시, 톨릴, 벤질, 나프틸, 안트라센, 트리메틸실릴, 트리페닐실릴, 트리부틸틴 및 트리에틸게르마늄 중에서 독립적으로 선택되고 n은 1 내지 2000의 정수인 것이 특징인 디아세틸렌계 중합체.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, R과 R'이 노말-헥실기이고 n은 3 내지 1000의 정수인 것이 특징인 디아세틸렌계 중합체.

청구항 5.

제 1항에 따른 디아세틸렌계 중합체와 다음 중에서 선택된 아세틸렌계 화합물과의 공중합체.



청구항 6.

발광층의 발광재료가 제 1항에 따른 화학식 1의 디아세틸렌계 중합체인 것이 특징인 양극/발광층/음극, 또는 양극/정공전달층/발광층/음극으로 구성된 전계 발광소자.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 디아세틸렌계 중합체를 열 또는 빛에 의해 가교시킨 것이 특징인 전계발광 소자.

청구항 8.

제 6항에 있어서, 발광층이 화학식 1의 디아세틸렌계 중합체와 범용고분자가 블렌딩된 것이 특징인 전계발광 소자.

청구항 9.

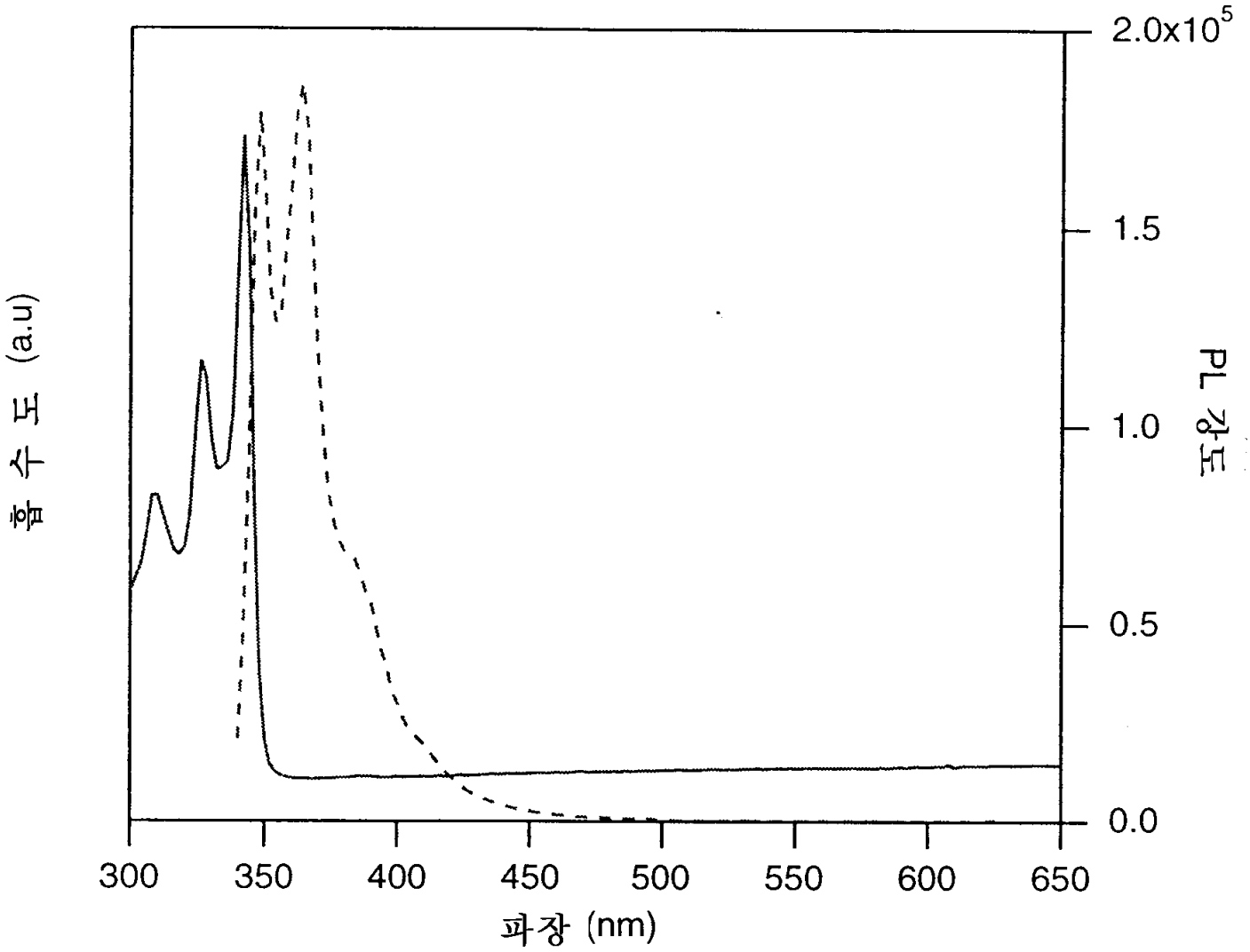
제 8항에 있어서, 범용고분자가 폴리비닐카바졸, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐부틸알, 폴리비닐아민, 폴리카프로락톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리우레탄, ABS, 폴리설폰, 폴리비닐플로라이드, 아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 알키드, 우레아, 퓨란, 나일론, 멜라민, 페놀, 실리콘 및 에폭시 중에서 선택된 것이 특징인 전계발광 소자.

청구항 10.

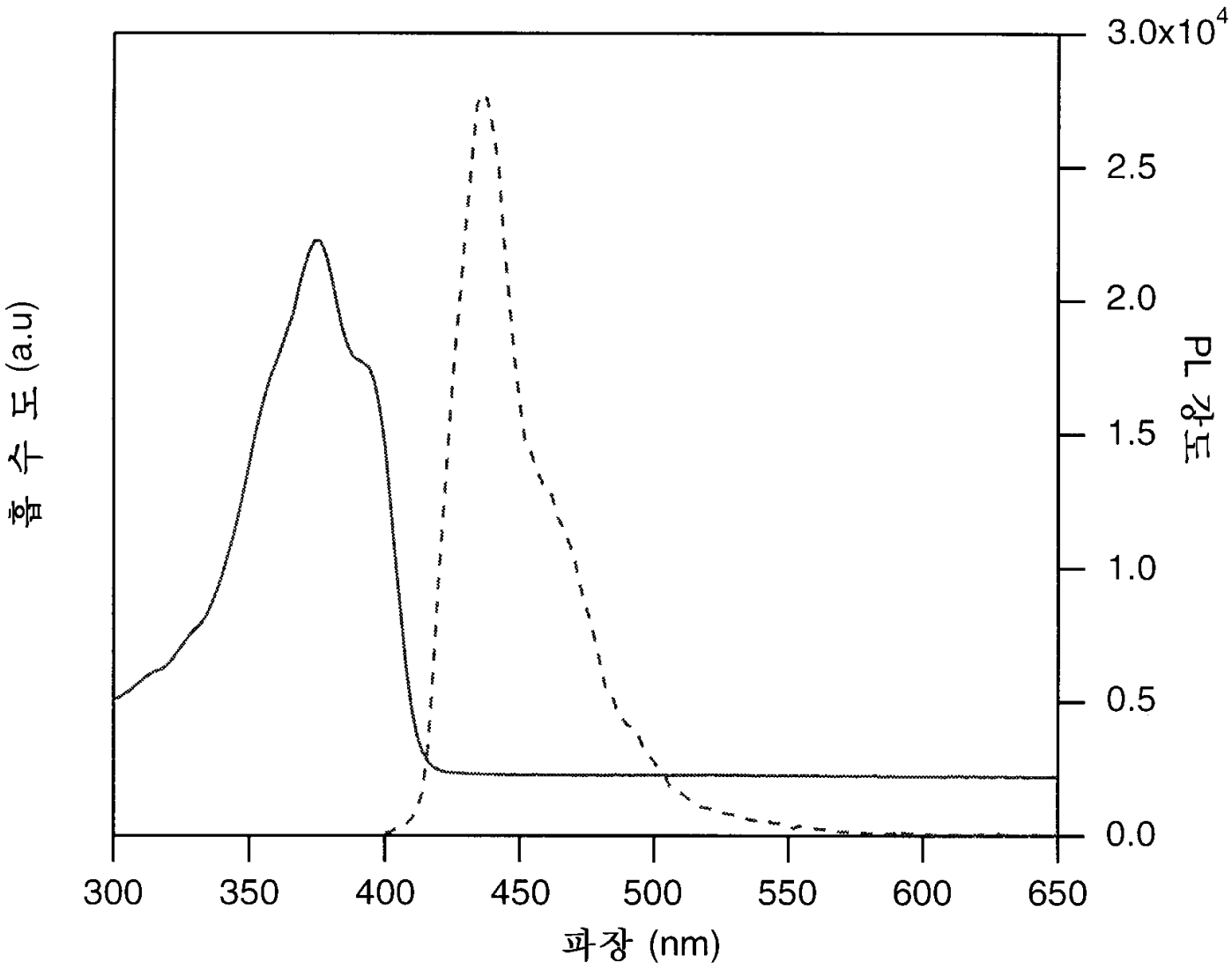
제 8항 또는 9항에 있어서, 화학식 1의 디아세틸렌계 중합체가 범용고분자에 대해 0.1 내지 99.9 중량%의 양으로 블렌딩 된 것이 특징인 전계발광 소자.

도면

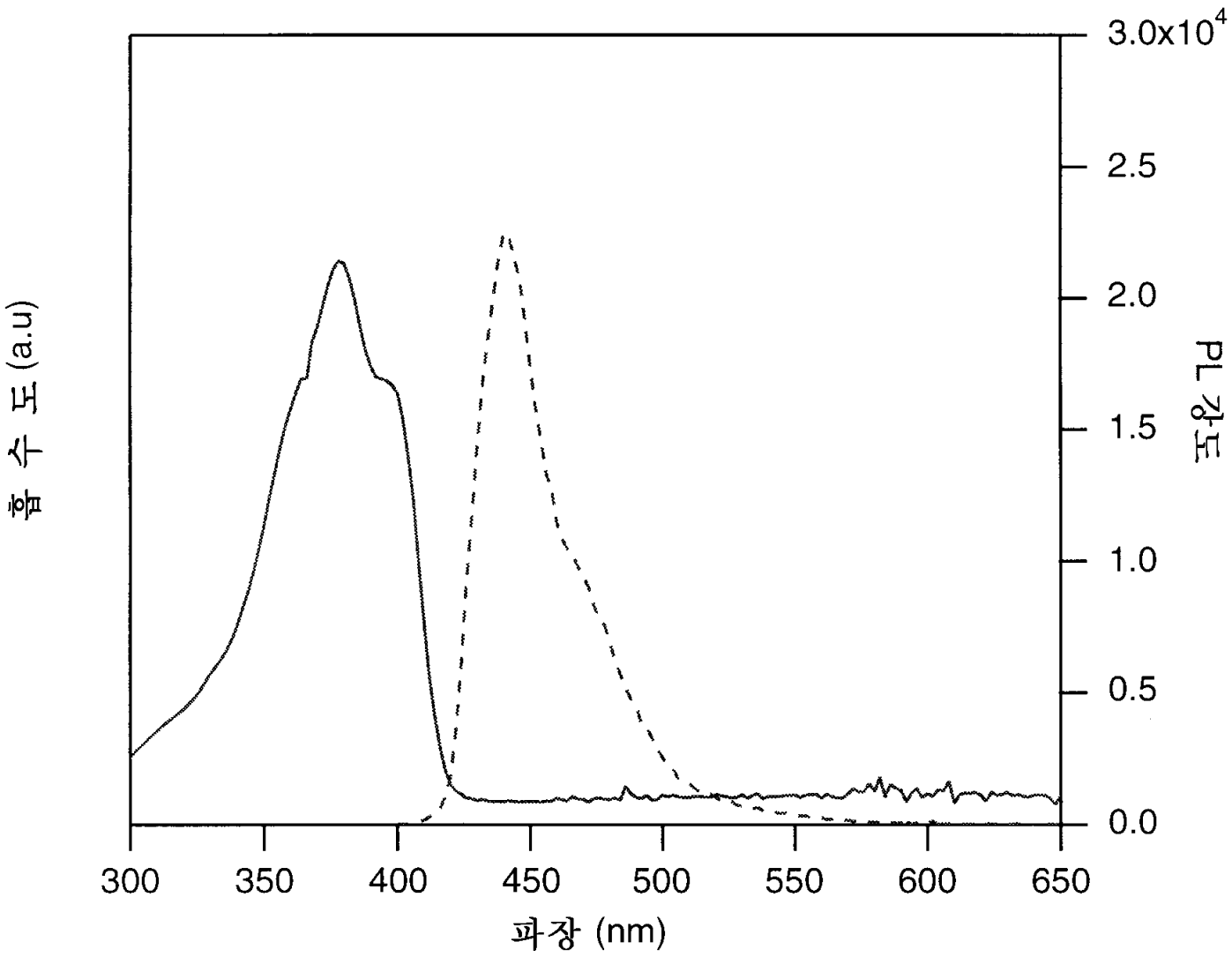
도면 1



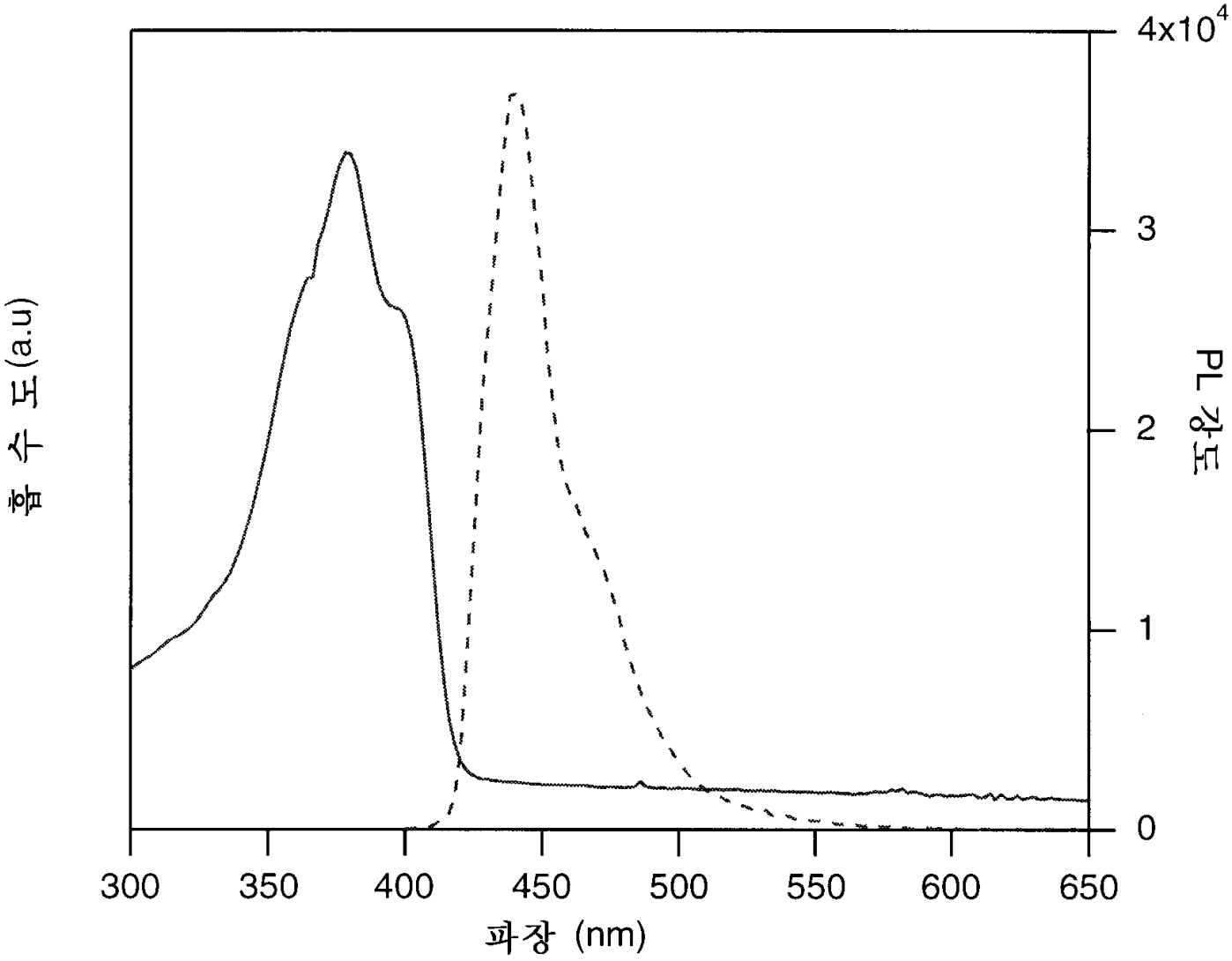
도면 2


흡수도 (a.u)
PL 강도
3.0x10^4
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
300
350
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

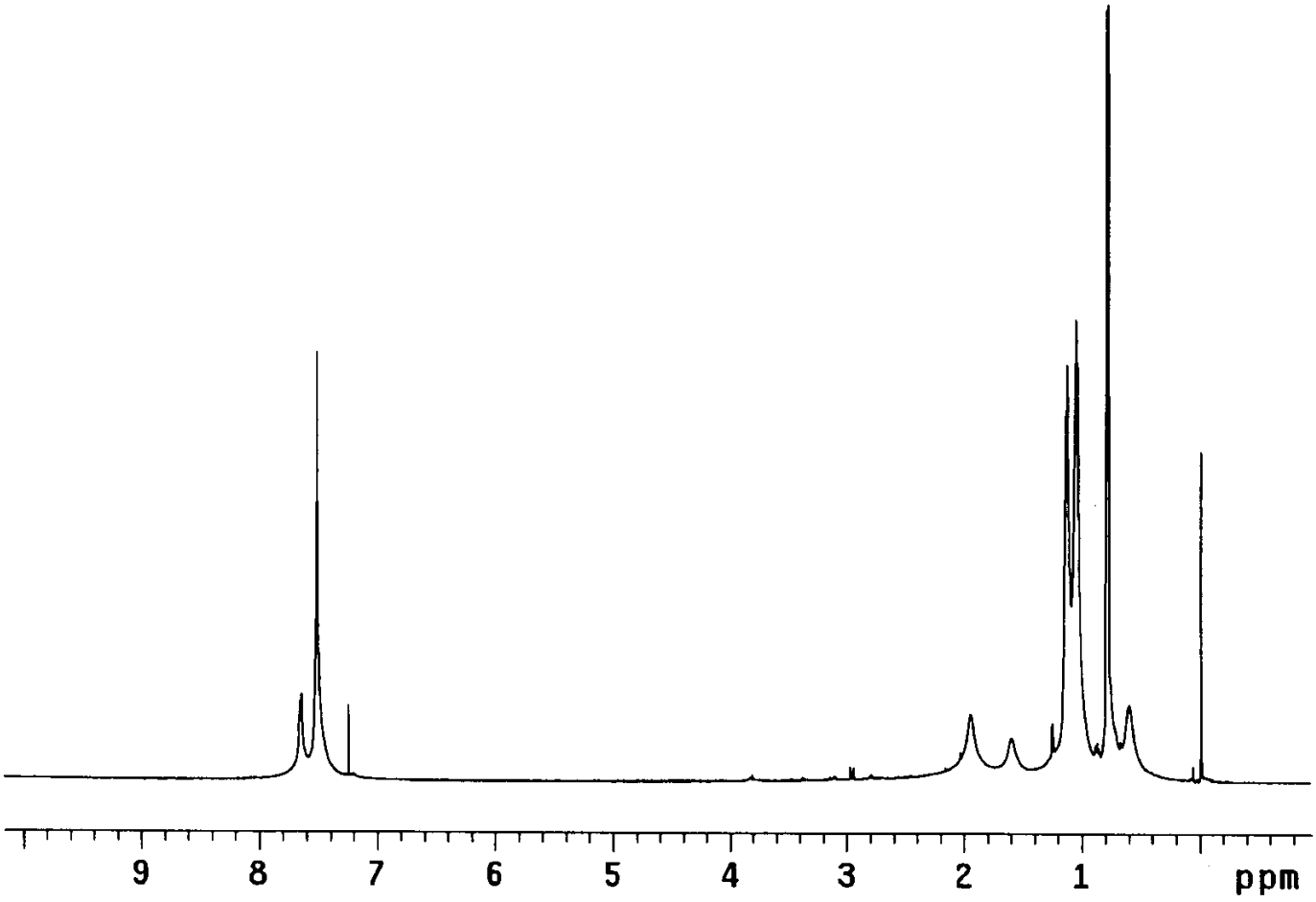
도면 3


흡수도 (a.u)
PL 강도
3.0x10^4
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
300
350
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

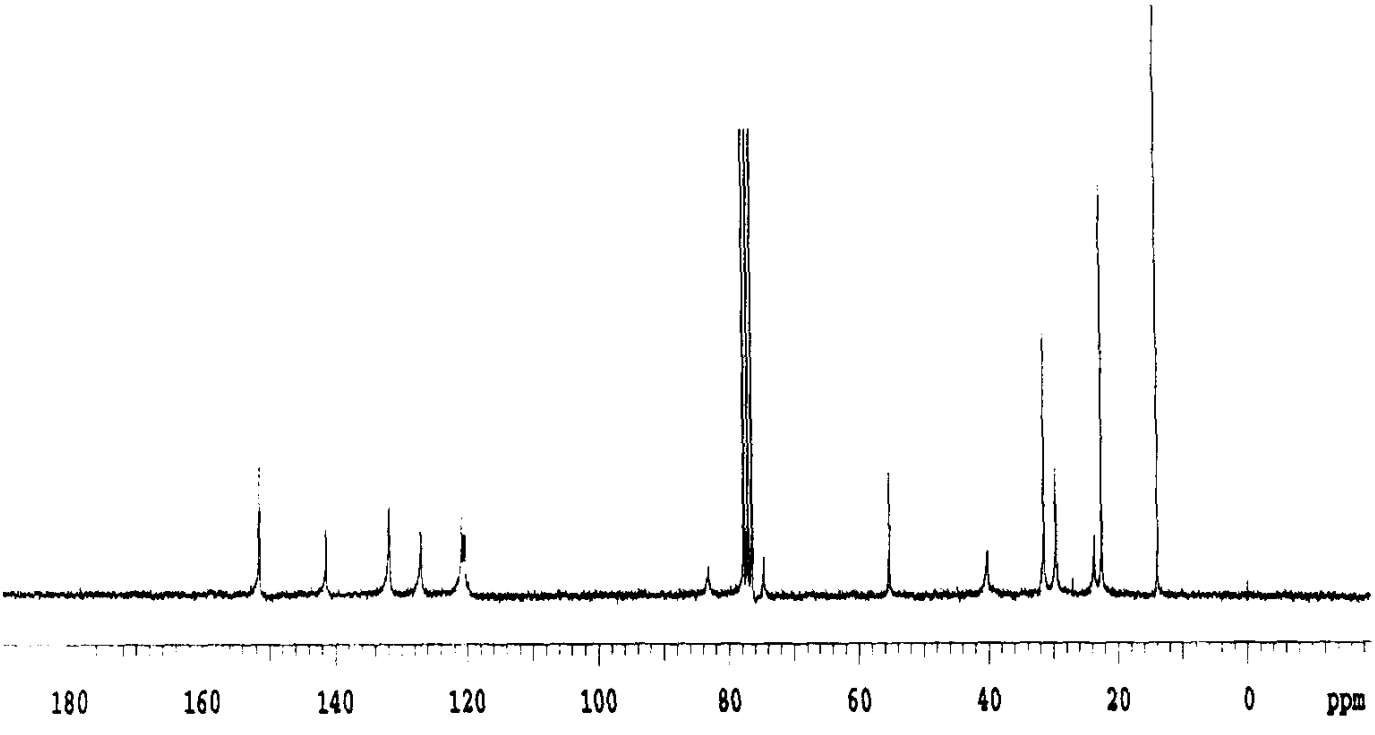
도면 4



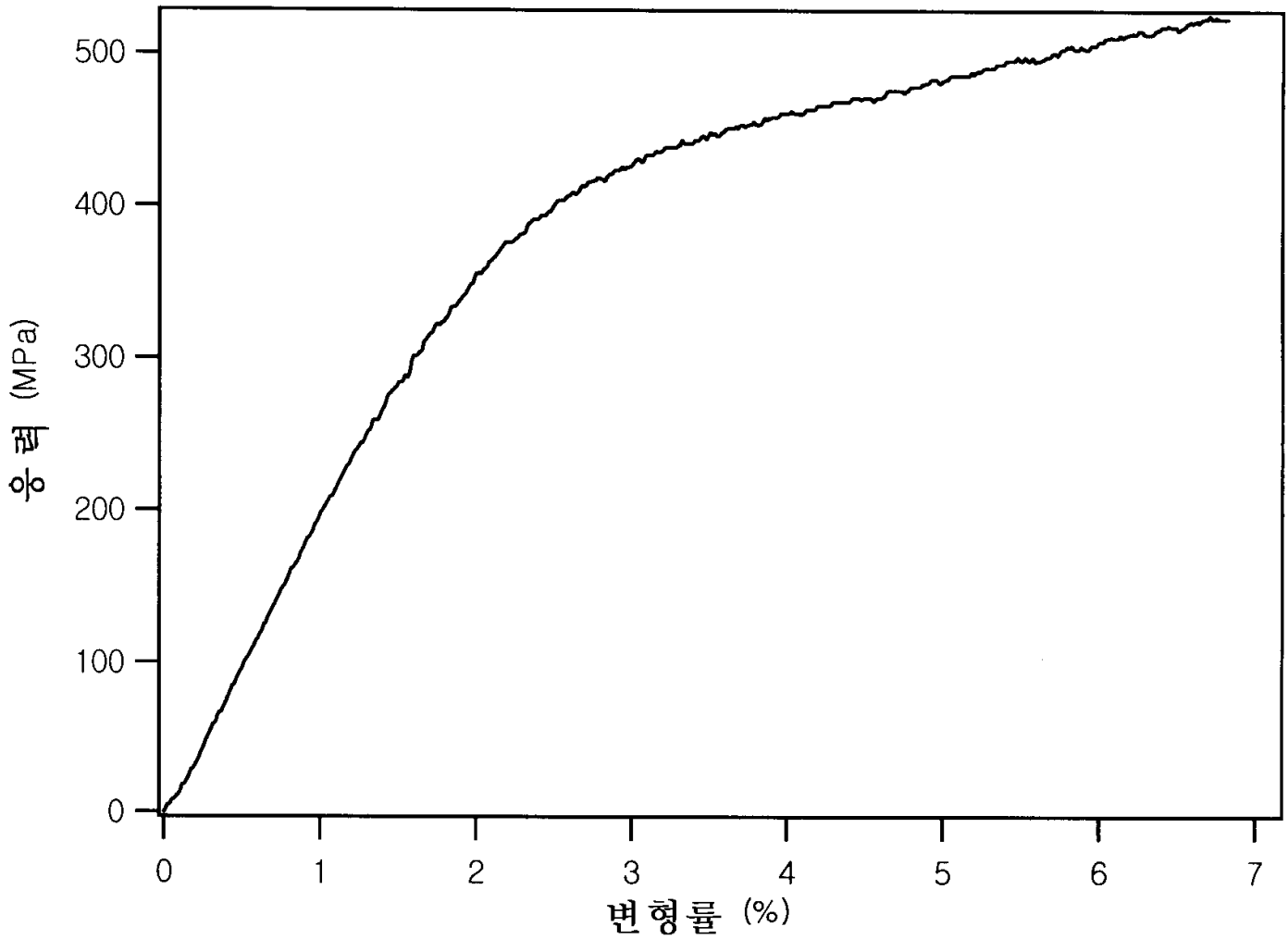
도면 5



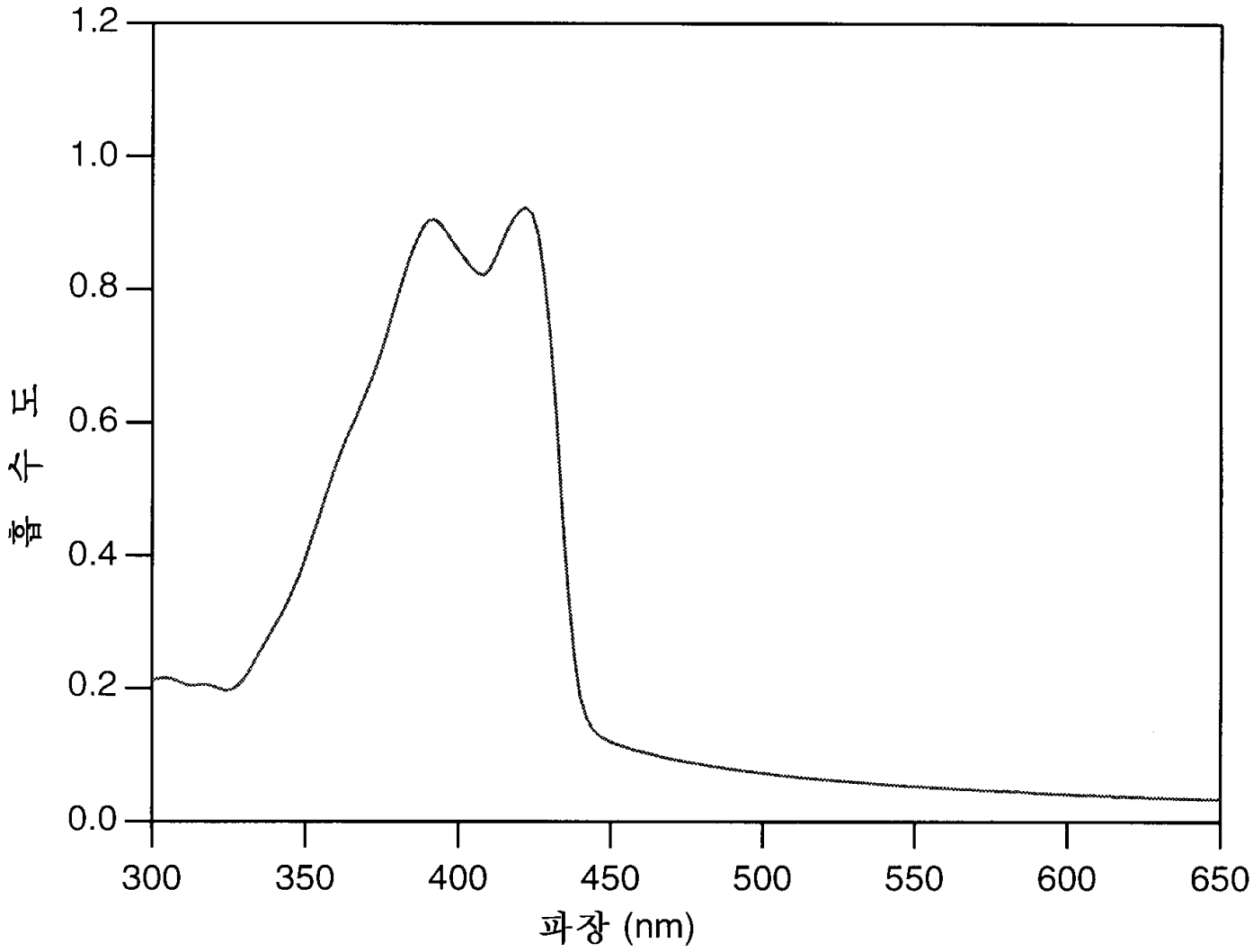
도면 6



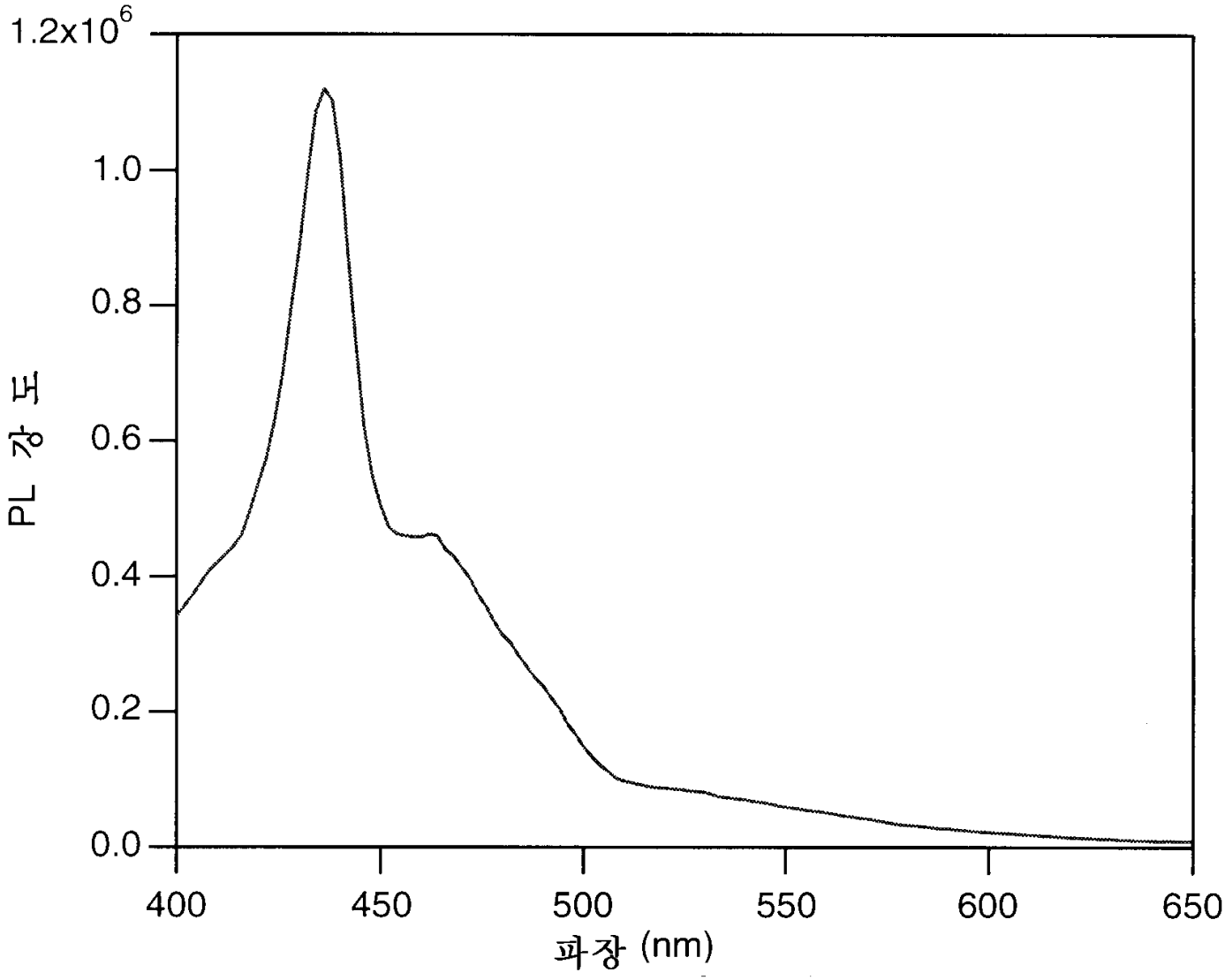
도면 7



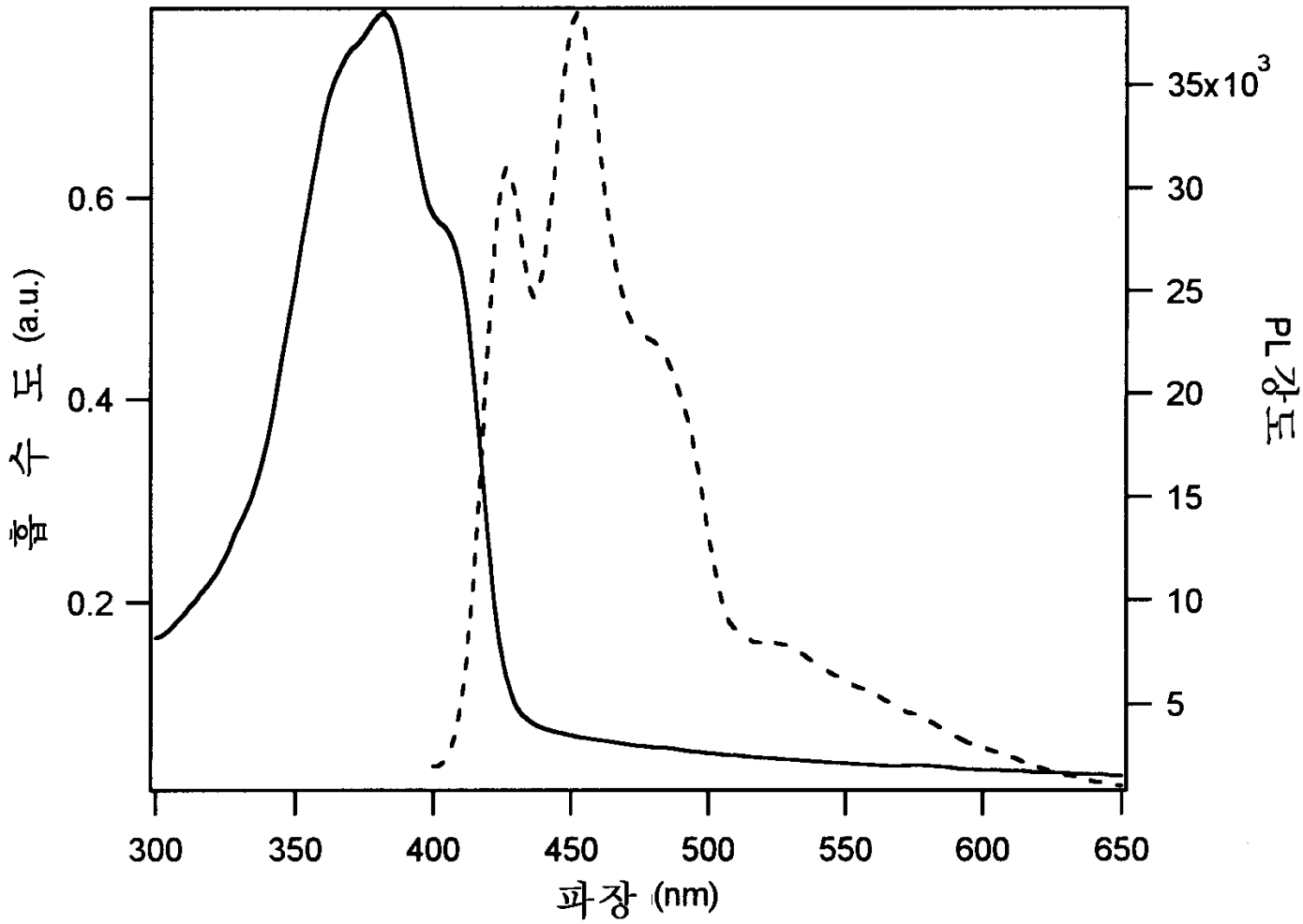
도면 8



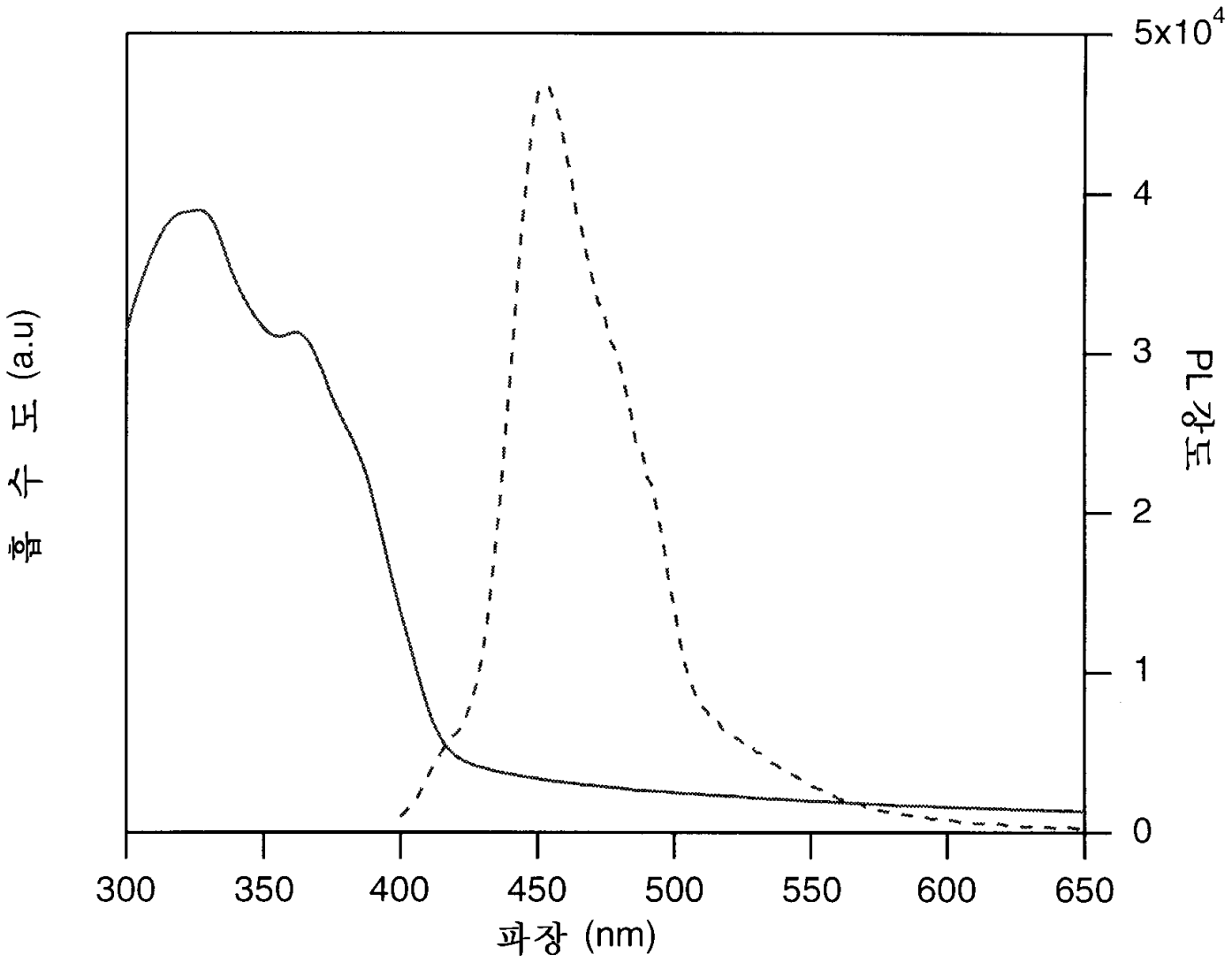
도면 9



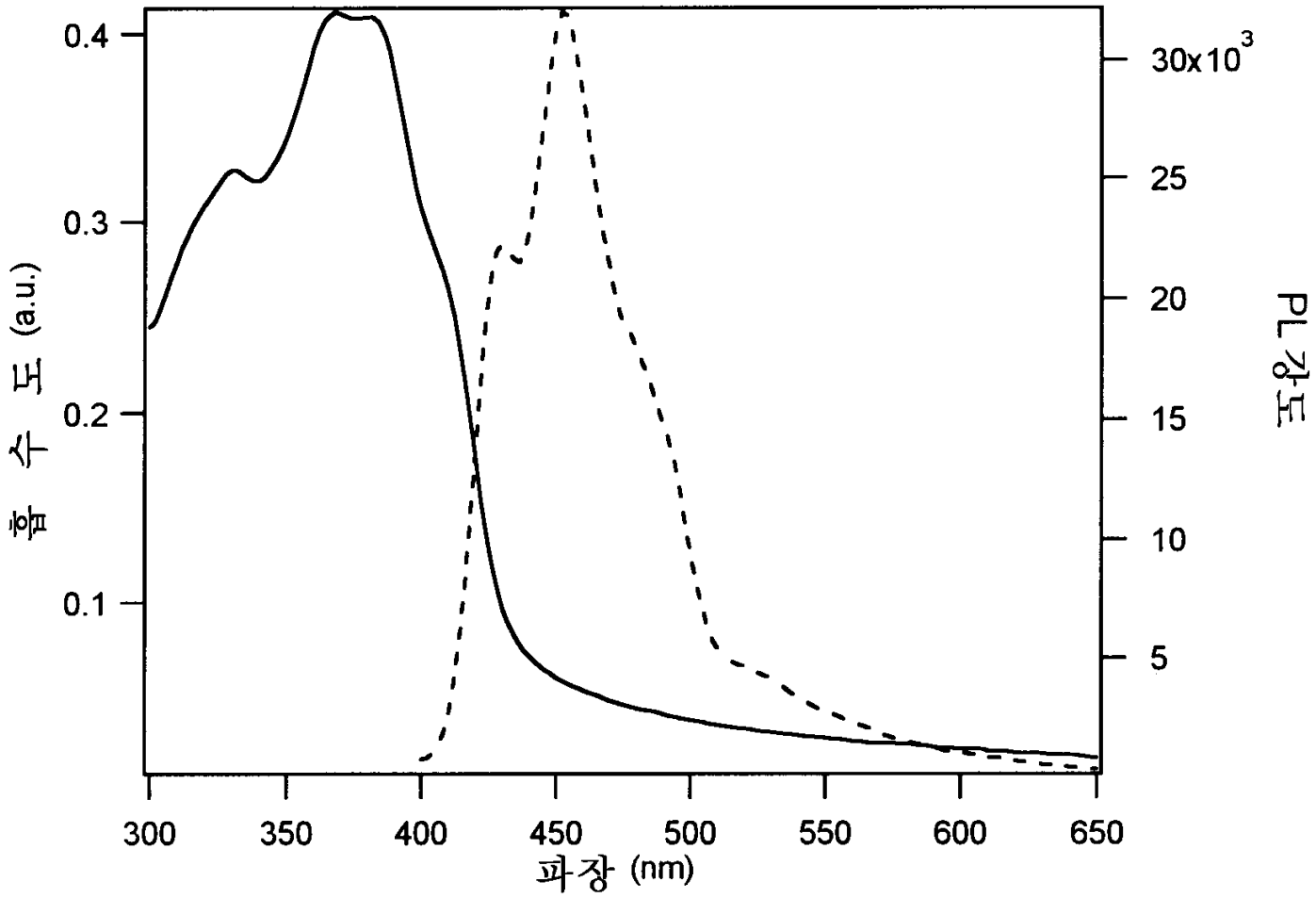
도면 10


흡수도 (a.u.)
0.6
0.4
0.2
35x10^3
30
25
20
15
10
5
PL강도
300
350
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

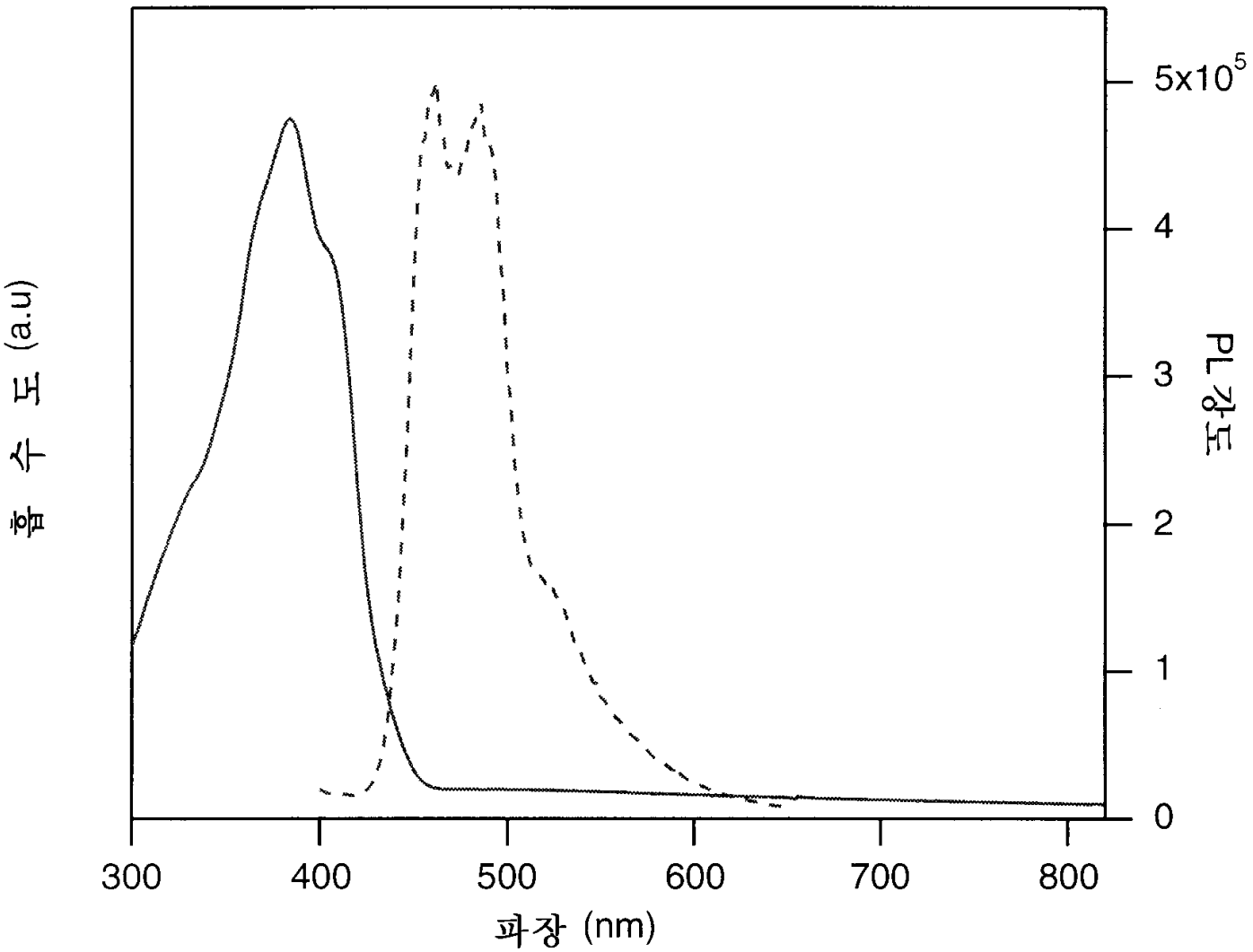
도면 11



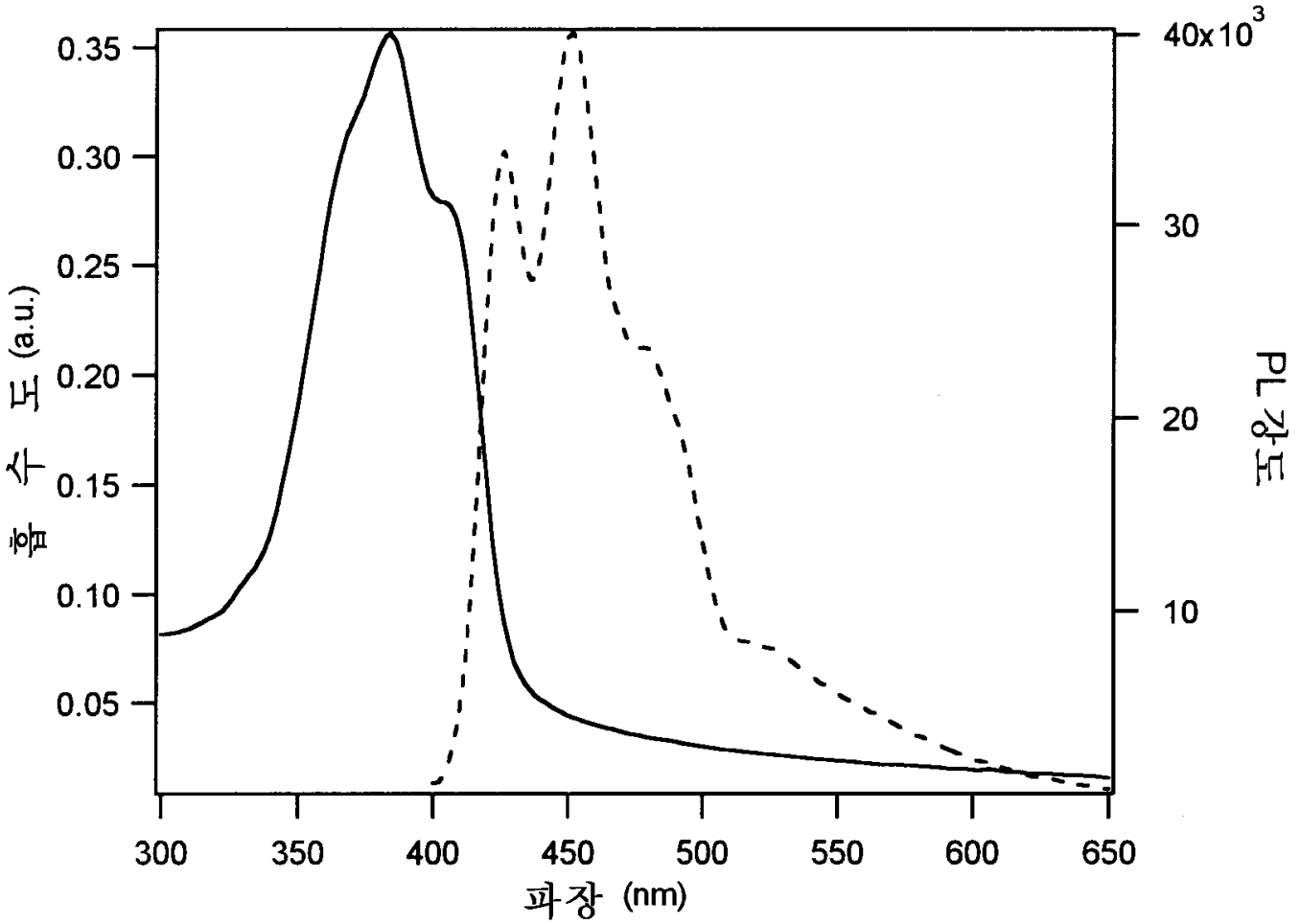
도면 12


0.4
0.3
0.2
0.1
흡수도 (a.u.)
30x10^3
25
20
15
10
5
PL강도
300
350
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

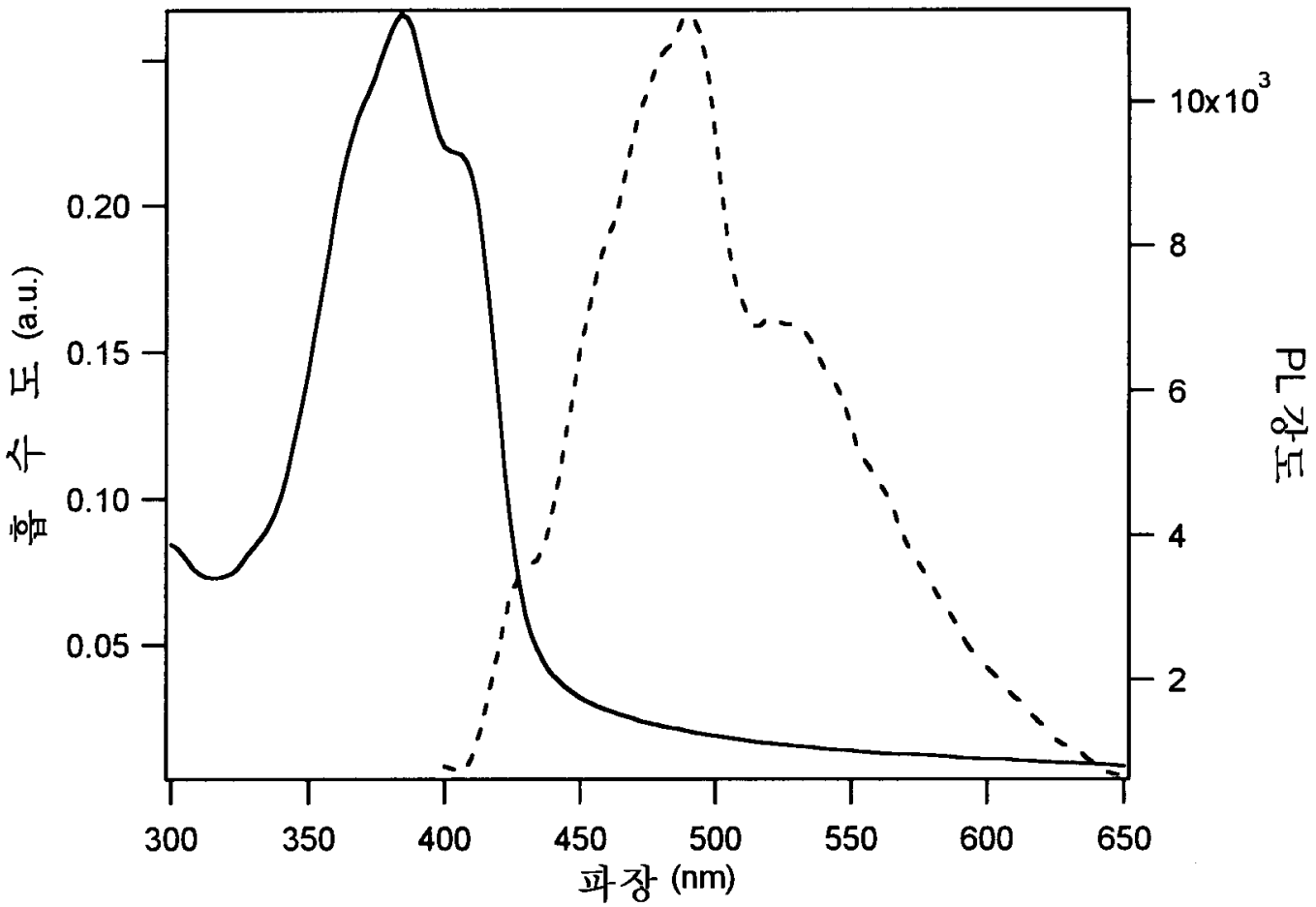
도면 13



도면 14


0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
흡수도 (a.u.)
40x10^3
30
20
10
PL 강도
300
350
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

도면 15


흡수도 (a.u.)
0.20
0.15
0.10
0.05
10x10^3
8
6
4
2
PL강도
300
350
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

도면 16