

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0102851 (43) 공개일자 2014년08월25일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 61/10 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0016230 (22) 출원일자 2013년02월15일 심사청구일자 2013년02월15일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 권용주 서울특별시 동작구 알마타길 37, 대림e편한세상아파트 104-2002 (대방동) 노승주 대전광역시 서구 정림서로 114 삼성아파트 103동 501호 안행희 전라북도 군산시 미룡로 12 주공아파트1단지 103동 704호 (74) 대리인 김홍균

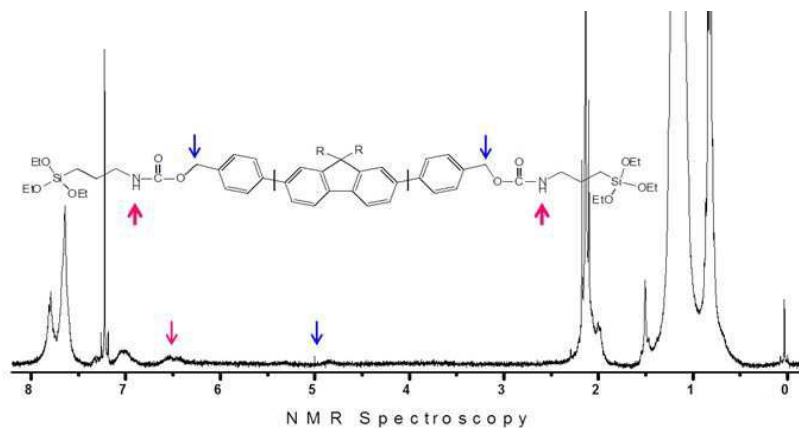
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 탈수축합반응을 통해 구조 안정성을 부여한 폴리플루오렌 유도체 합성법과 그 물질

(57) 요약

본 발명은 폴리플루오렌 유도체 합성에 관한 것으로, 구체적으로 실란기를 가진 형태의 고분자를 합성하여, 열경화 과정을 통해 가교화하여 네트워크 형태의 구조물을 제조하였으며, PLED 청색 발광 소재로 매우 좋은 LED 발광 특성을 가지고 있고 높은 광화학적 안정성을 제공하는 광화학적인 안정성을 부여한 폴리플루오렌 유도체 합성법과 그 물질을 제공에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093204

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발사업

연구과제명 새로운 전자활성물질 개발을 통한 고효율 유기태양전지의 제조

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

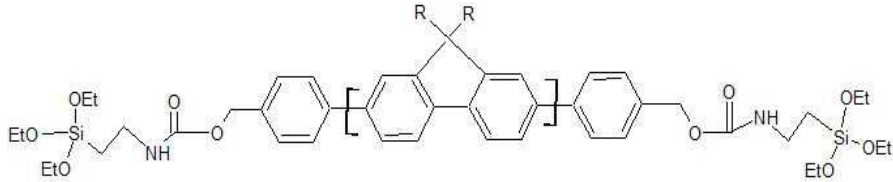
연구기간 2012.09.30 ~ 2013.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

말단에 실란기를 가진 것을 특징으로 하는 고분자 화합물:

<화학식 1>



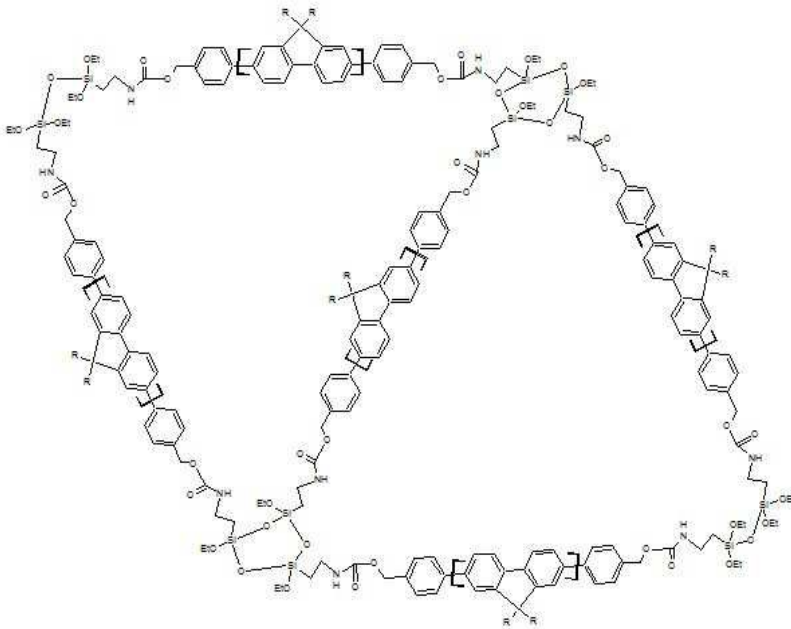
상기 화학식 1에서,

R은 수소, 에틸렌오시기, 알콕옥시드를 나타낸다.

청구항 2

화학식 2로 표시되는 네트워크(network)형태의 고분자 화합물.

<화학식 2>



청구항 3

청구항 2항에 있어서,

상기 네트워크 형태의 고분자 화합물은 말단에 실란기를 가진 형태의 플루오렌고분자를 합성하는 단계;

열경화 과정을 통해 가교화하여 네트워크 형태의 구조물로 제조단계로 탈수축합반응을 통해 구조 안정성을 부여한 폴리플루오렌 유도체 합성 제조방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 폴리플루오렌 유도체 합성에 관한 것으로, 구체적으로 실란기를 가진 형태의 고분자를 합성하고, 열경화 과정을 통해 가교화하여 네트워크 형태의 구조물을 제조하여, 광화학적 안정성을 부여한 폴리플루오렌 유도체 합성법과 그 물질을 제공에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 정보통신 산업의 발달에 따른 광통신 및 디스플레이 기술이 급속한 속도로 발전하고 있다. 따라서 상기 분야 기술의 급진적인 발달로 인해 우수한 성능을 갖춘 광통신 및 디스플레이용 재료의 개발 요구가 점차 높아지고 있다.
- [0003] 대표적인 평판 디스플레이(flat panel display) 소자인 액정 디스플레이 소자에 비해 유기 전기발광(electroluminescence, 이하 EL) 소자는 능동소자로서 높은 휘도와 넓은 시야각 및 매우 빠른 응답속도를 갖는 초경량초박막 소자로 제작이 가능하므로 최근 차세대 평판 디스플레이 소자로서 많은 관심을 받고 있다.
- [0004] 유기EL 소자는 크게 단분자 유기물질과 고분자 유기물질을 이용하는 소자로 구분할 수 있으며 이중에서 고분자 유기EL 소자는 필름의 제조가 용이하고 기계적강도가 우수하며 열 안정성이 우수하여 많은 관심이 모아지고 있다. 고분자 유기 EL 재료는 넓은 박막의 제조가 용이한 장점이 있어 대형 화면이나 배면광(back light)으로 사용이 가능하며, 또한 전극의 기질(substrate)을 폴리카보네이트나 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 플라스틱으로 제작하여 구부릴 수 있는 유연한 디스플레이(flexible display) 제작이 가능하다.
- [0005] 천연색 디스플레이를 제작하기 위해서는 빛의 삼원색인 적색, 녹색 및 청색의 광원이 필요하나 현재까지는 고효율 청색 EL 소자용 재료 개발이 유기 EL 소자를 상업화하는 문제에 있어서 관건이 된다. 청색 고분자 유기EL 재료로 폴리 파라페닐렌(poly(p-phenylene))과 폴리플루렌(polyfluorene) 및 이들의 유도체가 많이 연구 개발되었다. 그러나 아직까지는 녹색 유기EL 재료에 비해 작동전압이 높고 발광 효율이 매우 낮은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 폴리플루오렌 말단에 실란기를 가진 형태의 고분자를 합성하고, 열경화 과정을 통해 가교화하여 네트워크 형태의 구조물을 제조하여 광화학적 안정성을 부여한 폴리플루오렌 유도체 합성법과 그 물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 네트워크 형태의 고분자 화합물은 말단에 실란기를 가진 형태의 플루오렌고분자를 합성하는 단계; 열경화 과정을 통해 가교화하여 네트워크 형태의 구조물로 제조단계로 탈수축합반응을 통해 구조 안정성을 부여한 폴리플루오렌 유도체 합성 제조방법을 제공한다.
- [0008] 본 발명의 다른 적절한 실시형태에 따르면, 말단기 개질을 통해 가교화가 가능하게 설계된 폴리플루오렌은 높은 광화학적 안정성을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0009] 본 발명에서 폴리플루오렌은 실란기를 가진 형태의 고분자를 합성하여, 열경화 과정을 통해 가교화하여 네트워크 형태의 구조물을 제조하였으며, PLED 청색 발광 소재로 매우 좋은 LED 발광 특성을 가지고 있고 높은 광화학적 안정성을 제공한다.

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 화학식 1에 대한 핵자기공명 분광도를 나타낸 도면.

도2는 본 발명의 화학식 1에 대한 적외선 분광 분석도를 나타낸 도면.

도3은 본 발명의 폴리플루오렌을 중합한 고분자의 시차주사열량(DSC) 측정값을 나타낸 도면.

도4는 본 발명의 폴리플루오렌 중합 물질에 실리카 물질을 말단에 합성 시킨 고분자의 시차주사열량(DSC) 측정값을 나타낸 도면.

도5는 본 발명의 네트워크형태의 폴리플루오렌 고분자 물질의 시차주사열량(DSC) 측정값을 나타낸 도면.

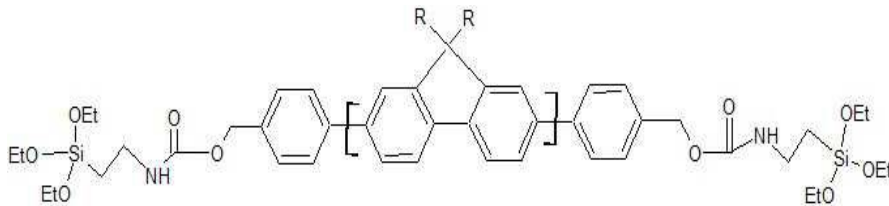
도6은 본 발명의 일반적인 폴리플루오렌 고분자의 광발광 스펙트럼의 스펙트럼도의 도면.

도7은 본 발명의 네트워크 형태의 폴리플루오렌 고분자 물질의 광발광 스펙트럼의 스펙트럼도의 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 발광 고분자 화합물을 제공한다.

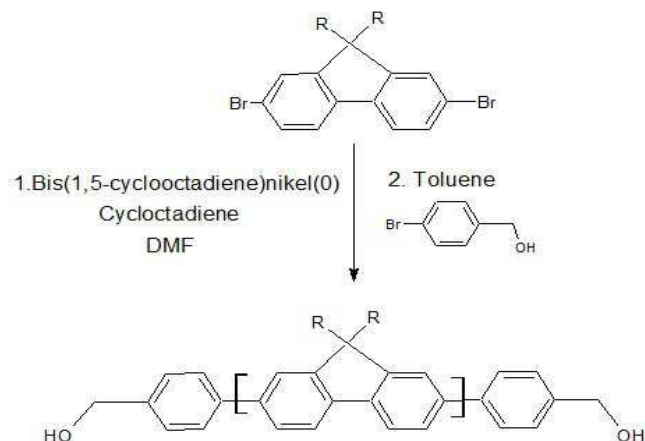
<화학식 1>



상기 화학식 1에서 R은 수소, 에틸렌오시기, 탄소수1~24개의 비치환 또는 알킬기 및 알콕시기, 탄소수3~10개의 비치환 또는 치환된 고리형 알킬기 및 고리형 알콕시기, 탄소수 6~24개의 비치환 또는 치환된 알리기 및 알릴옥시기를 나타낸다.

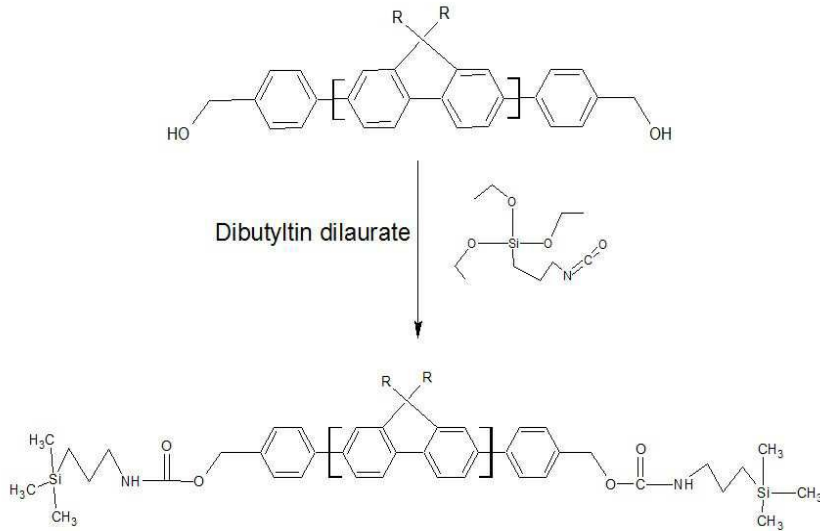
하기한 반응식 1은 본 발명에서 사용된 폴리플루오렌의 중합방법으로 단량체인 9,9-디도데크릴-2,7-디브로모-플루오렌(9,9-Didodecyl-2,7-dibromo-fluorene)를 4-브로모벤젠릴 알콜(4-bromobenzyl alcohol)와 합성하는 단계로 촉매 물질로 비스(1,5-싸클로옥타다이엔)니켈(0)(Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0))을 사용하여 중합하였다.

<반응식 1>



[0018] 하기한 반응식 2은 반응식 1에서 합성된 폴리플루오렌 중합물질을 말단기에 실란기를 가진 물질인: 3-(트리에토실린)프로필 이소사이어네이트(3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate)과 합성시키는 것으로 촉매 물질은 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate)을 사용하여 화학식 1을 제조하였다.

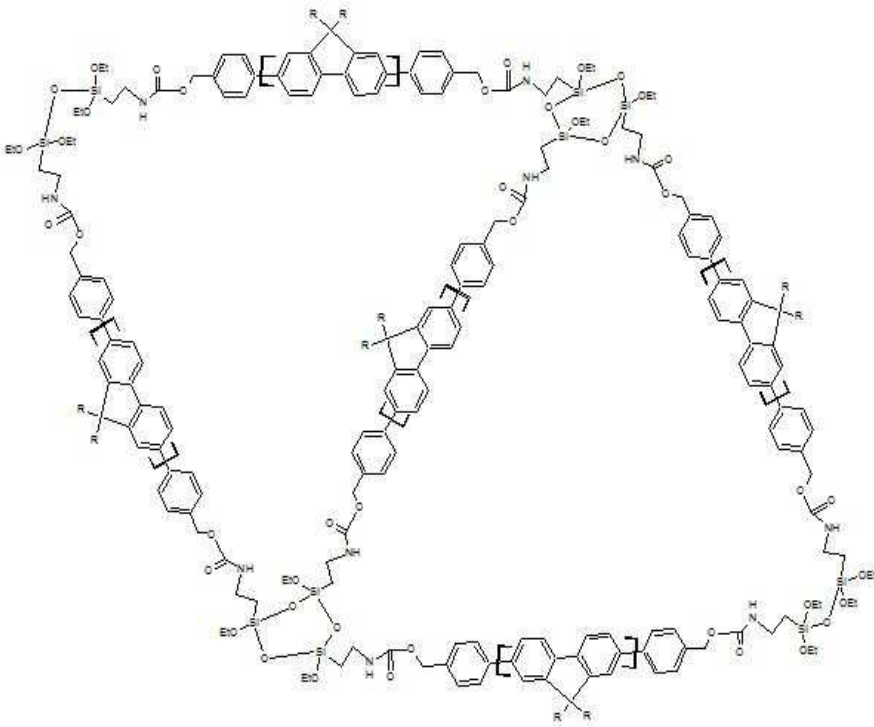
[0019] <반응식 2>



[0020]

[0021] 상기 화학식 1의 고분자를 열경화 과정을 통해 가교화 하여 화학식 2을 제조하였다

[0022] <화학식 2>



[0023]

[0024] 상기 화학식 2는 네트워크 형태로 열경화 과정에서 공기중 수분에 의한 알콕시 간의 탈수축합반응이 일어나어 생성되는 형태로 광화학적 안정성이 높은 것을 특징으로 한다.

[0025] [실험예 1]

[0026] 상기 화학식 1을 핵자기공명 분광법(NMR)과 적외선 분광 분광기(FT-TR)를 사용하여 말단기를 확인 한것으로 도

1과 도 2에서 나타낸다. 도 2를 보면 3300cm⁻¹에서 -OH기 하이드로시 트리나미네이트 폴리플루오렌, 1750cm⁻¹에서 C=O, 1100cm⁻¹에서 Si-O 스트레치 본드, 1250cm⁻¹에서 Si-C 스트레치 본드 스펙트럼을 확인 할 수 있다.

[0027] [실험예 2]

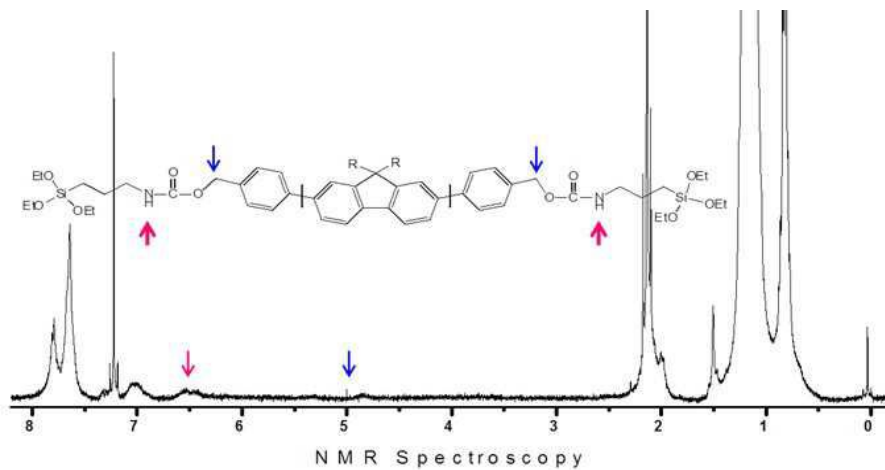
[0028] 상기 화학식 2을 제조하는 단계에 따른 고분자 각각의 유리전이온도(Tg)를 질소분위기 하에서 시차주사열량 (DSC) 측정법으로 측정되었다. 측정된 유리 전이 온도는 도3, 4, 5에 나타내었다. 도3은 폴리플루오렌 중합단계로 55도 부근에서 흡열 피크가 나타나는 것을 확인 할수 있으며 이것은 말단기의 탈수축합반응에 의한 것이다. 도 4는 폴리플루오렌 중합 물질에 실리카 물질을 말단에 합성 시키는 단계로 68도 부근에서 유리전이온도를 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 도5는 실리카 말단기를 가진 폴리플루오렌 고분자를 열경화 시켜 네트워크 형태로 만드는 단계로 도4와 같은 유리전이온도의 값을 확인 할 수 있으며 이것을 보다 안정한 가교 구조를 형성했다고 확인 할 수 있다.

[0029] [실험예 3]

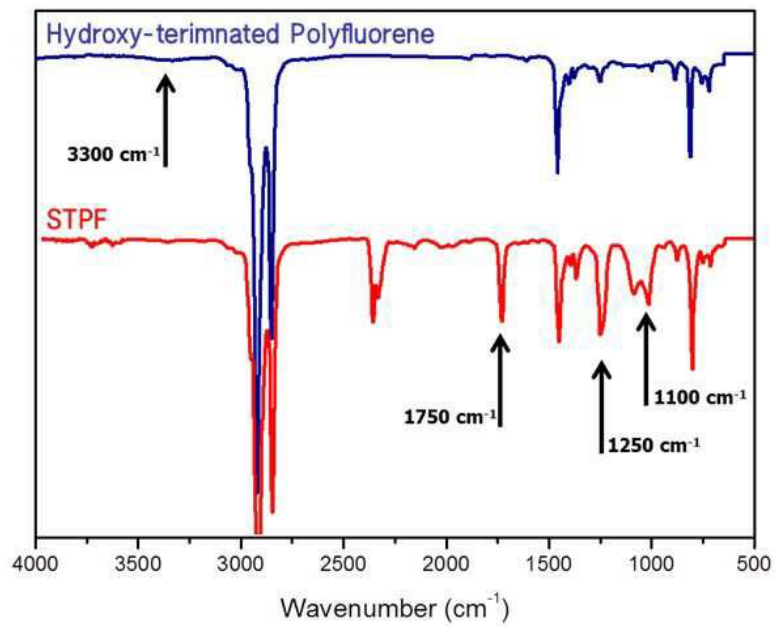
[0030] 본 발명에서 제조된 고분자를 필름 상태에서 120℃에서 2시간동안 어닐링 한후 광발광 스펙트럼을 측정하여 광화학적 안정성을 확인 하였다. 도6은 일반적인 폴리플루오렌이며 도7은 크로스링크블 폴리플루오렌으로 말단기 개질을 통해 가교화가 가능하게 설계된 플루오렌의 광화학적 안정성이 기존의 플루오렌보다 월등히 향상된 것을 확인 할 수 있다.

도면

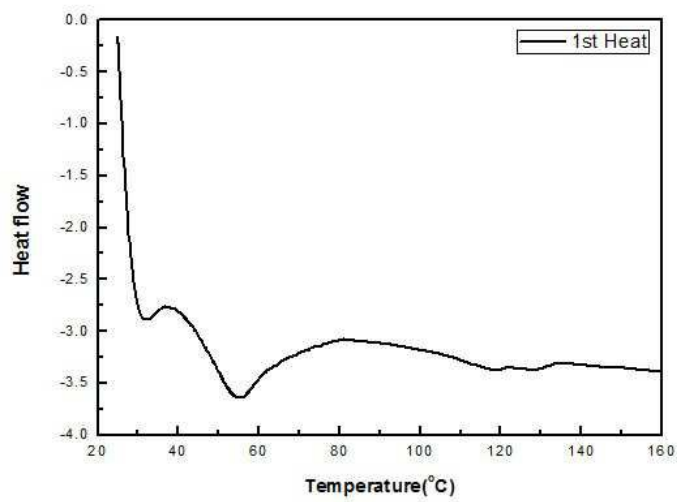
도면1



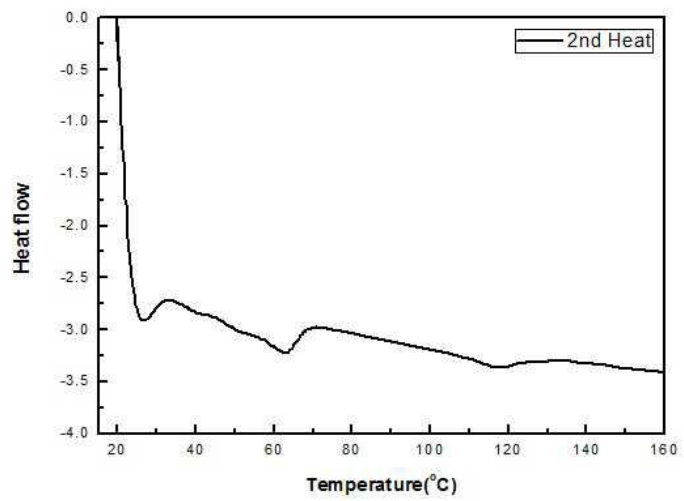
도면2



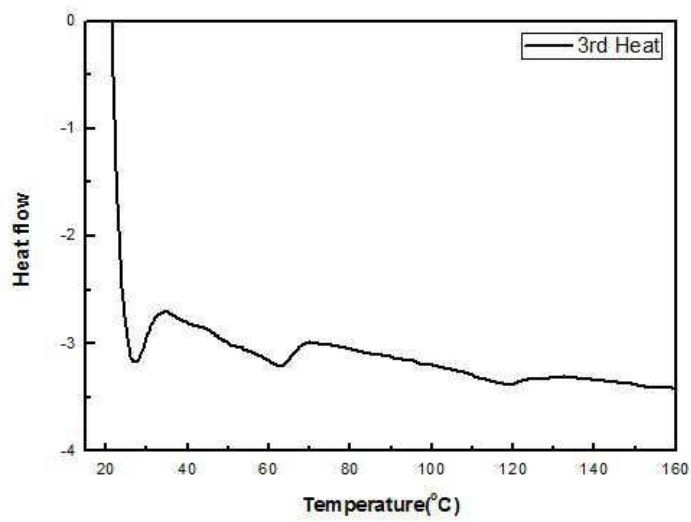
도면3



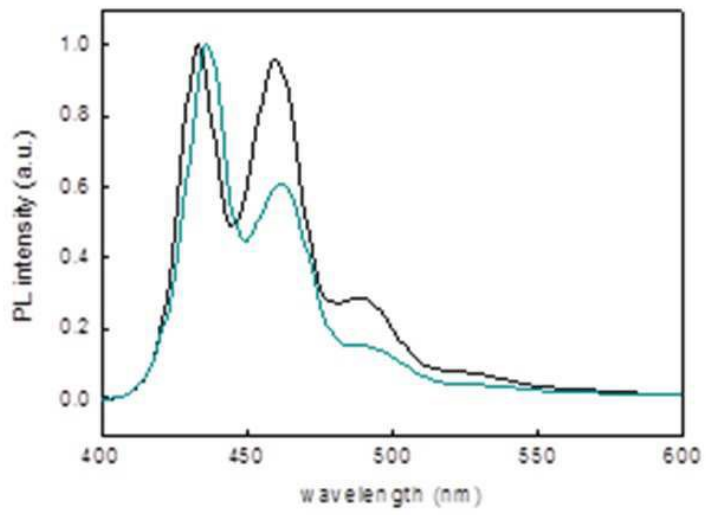
도면4



도면5



도면6



도면7

