(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0024757
(43) 공개일자 2014년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0091350
(22) 출원일자 2012년08월21일
심사청구일자 2012년08월21일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78, 611동 2001호 (관평동,대덕테크노밸리6단지아파트)
김종호
대전광역시 서구 계룡로562번길 41, 302호 (괴정동,리더스빌)
(74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 4 항

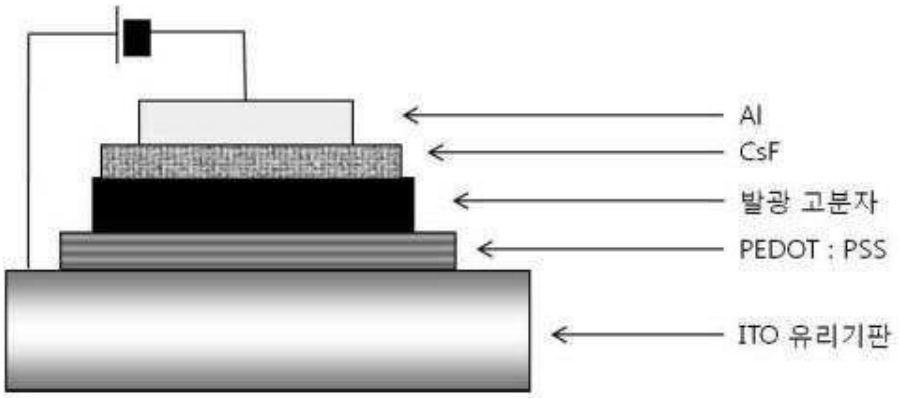
(54) 발명의 명칭 **색상 튜닝이 가능한 벤조싸이아다이아졸계 발광 초분지 공액화 고분자 및 이를 사용한 전기발광소자**

(57) 요 약

본 발명은 벤조싸이아다이아졸 유도체를 포함하는 발광 초분지 공액화 고분자에 관한 것으로, 벤조싸이아다이아졸계 단량체의 조성비 조절에 따라 다양한 색을 발광하는 것을 특징으로 하고 있다. 상기 발광 초분지 공액화 고분자는 초분지 형태를 이루고 있기 때문에 원하지 않는 에너지 전이를 최소화 할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 전기발광소자는 상기의 발광 초분지 공액화 고분자를 발광층으로 사용하였으며, 고분자 주쇄 내에 정공전달체를 포함하고 있기 때문에 정공전달층을 제외하고 전기발광소자를 제작한 것을 특징으로 한다. 상기 전기발광소자는 초분지 형태의 구조적 특성으로 인한 에너지 전이의 최소화를 바탕으로 단일 분자 백색 발광의 구현을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1

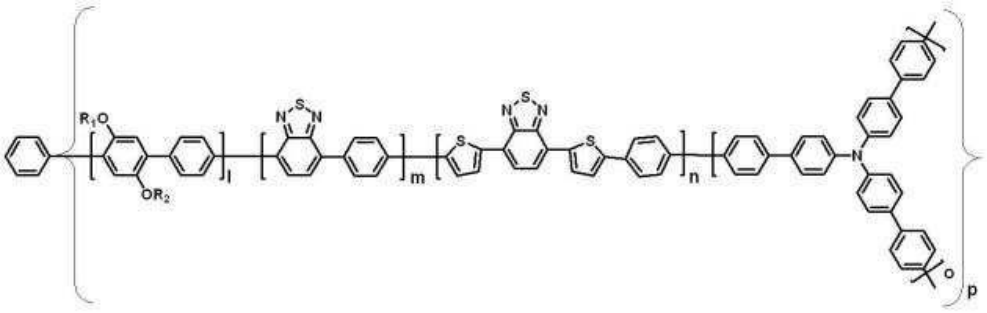


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 벤조싸이아다이아졸계 발광 초분지 공액화 고분자.

[화학식 1]



(상기 화학식 1의 R_1과 R_2는 서로 동일하거나 상이 할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 알콕시기의 구조를 갖으며, l과 o는 1 이상이며 m과 n는 0 이상인 정수이고, p는 10 내지 1000의 정수이다.)

청구항 2

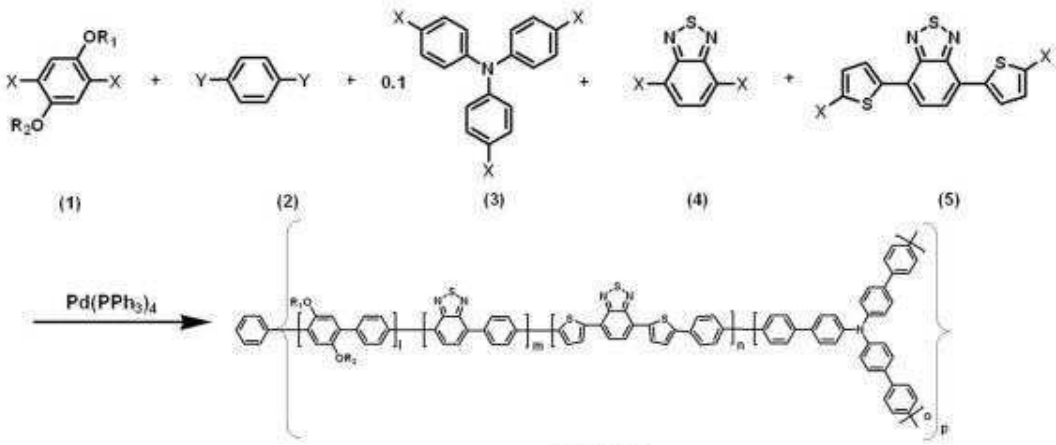
청구항 1에 있어서,

상기 벤조싸이아다이아졸계 발광 초분지 공액화 고분자는 중량평균 분자량이 10,000 내지 500,000이며, 분자량 분포는 1.5 내지 9인 것을 특징으로 하는 벤조싸이아다이아졸계 발광 초분지 공액화 고분자.

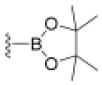
청구항 3

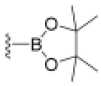
수용성 단량체(1), 방향족 단량체(2), 초분지 단량체(3) 및 벤조싸이아다이아졸계 단량체(4, 5)를 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 존재 하에서 스즈키 커플링 반응을 시키는 하기 반응식 1에 따른 화학식 1의 벤조싸이아다이아졸계 발광 초분지 공액화 고분자를 제조하는 방법.

[반응식 1]



[화학식 1]

(상기 반응식 1에서, X가 Cl, Br 또는 I인 경우 Y는  , 또는 이고, X가

 , 또는 인 경우 Y는 Cl, Br 또는 I이다.)

청구항 4

청구항 1 또는 2에 기재된 벤조싸이아다이아졸계 발광 초분지 공액화 고분자가 발광층의 발광물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 벤조싸이아다이아졸계 단량체의 함량에 따라 다양한 색을 발광하는 발광 초분지 공액화 고분자의 제조 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기발광소자는 발광층 형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다. 통상 갈륨나이트라이드(GaN), 징크설파이드(ZnS) 및 실리콘 카바이드(SiC) 등의 무기물 반도체의 p-n 접합으로 이루어진 무기계 전기발광소자는 높은 효율, 작은 크기, 긴 수명 및 적은 소비전력 등의 장점으로 인하여 작은 면적의 디스플레이, 발광 다이오드(light emitting diode) 램프, 반도체 레이저 등으로 사용되고 있다. 그러나, 무기물로 이루어진 전기발광(EL) 소자의 경우 구동전압이 교류 200 V 이상 필요하고, 소자의 제작방법이 진공 증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고, 고효율의 청색을 얻기가 곤란하다. 이러한 문제점을 극복하기 위한, 유기 전계 발광 현상을 이용한 전기발광소자의 제조방법이 보고되고 있다(Appl. Phys. Letter., 51, p913(1987); Nature, 347, p539(1990)).

[0003] 유기 전계 발광 현상은 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상이다. 이러한 유기물질의 전기발광 현상은 1963년 포프(Pope et al)등에 의하여 보고되었으며, 1987년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak)에서 탕(Tang et al)등에 의하여 알루미나-퀴논 (alumina-quinone)이라는 π-공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10 V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000 cd/㎡의 다층구조를 갖는 발광소자가 보고된 이후 많은 연구가 진행되고 있다. 이들은 합성경로가 간단하여 다양한 형태의 물질합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능한 장점이 있다. 그러나, 가공성이나 열안정성이 낮고 또한 전압을 걸어주었을 때 발광층내의 줄(Joule)열이 발생하여 분자가 재배열됨에 따라 소자가 파괴되어 발광효율이나 소자의 수명에 문제를 야기시키므로 이를 보완한 고분자 구조를 갖는 유기전기발광소자로의 대체가 진행되고 있다.

[0004] 일반적으로 유기막 형성시 저분자를 이용하는 경우, 저분자는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있으므로 발광특성이 우수하다. 그러나, 스핀코팅이 불가능하고, 내열성이 불량하여 소자의 구동시 발생되는 구동열에 의하여 열화되거나 또는 재결정화 되는 문제점이 있다.

[0005] 이에 반하여, 유기막 형성시 고분자를 이용하는 경우, 고분자 주쇄에 있는 π-전자 파동함수의 중첩에 의해 에너지 준위가 전도대와 가전도대로 분리되고 그 에너지 차이에 해당하는 밴드 간격(band gap) 에너지에 의하여 고분자의 반도체적인 성질이 결정되며 완전 색상(full color)의 구현이 가능하다. 이러한 고분자를 " π-전자공액 고분자(π-conjugated polymer)" 라고 한다. 영국 캠브리지 대학의 R. H. Friends 교수팀에 의하여 공액 이중결합을 갖는 고분자인 폴리(p-페닐렌비닐렌) (poly(p-phenylenevinylene): 이하 PPV)을 이용한 전기발광소자가 1990년에 처음으로 발표된 후 유기 고분자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 한편, 초분지(hyperbranched) 고분자는 독특한 물리적, 화학적 성질로 인하여 다양한 응용 범위에서 이상적인 소재로 각광을 받고 있다. 가장 특징적인 성질은 용액이나 용융 상태에서 유사한 선형 고분자에 비하여 낮은 점성도를 갖는다는 점이다. 초분지 고분자가 갖는 분지 성질의 특성으로 이 현상을 설명할 수 있는데, 초분지 고분자는 용액 상태에서 선형 고분자가 갖는 랜덤 코일(random coil)형태를 취하지 않고 구형(globular) 형상을 취한다. 선형 고분자의 경우 일정 분자량 범위에서는 직선적으로 점성도가 증가하나, 그 한계를 넘으면 급격히 점성도가 상승하는 현상이 나타난다. 이는 고분자 쇄의 엉킴 (entanglement) 현상으로 설명되는데, 이러한 현상

은 초분지 고분자에서는 나타나지 않는다. 그렇기 때문에 초분지 고분자는 선형 고분자에 비해 낮은 점성도를 갖는다. 이러한 초분지 고분자의 분지 특성은 각종 용매에 대한 상대적인 용해도에도 영향을 준다. 초분지 고분자는 유사한 선형 고분자에 비하여 화학적 반응성이 크고 용해도가 높다. (J. Feng, Y. Li, M. Yang, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 46, 222, 2008; W. -Y. Lai, R. Xia, Q. -Y. He, P. A. Levemore, W. Huang, D. D. C. Bradley, Adv. Mater. 20, 1, 2008; R. Kikkeri, I. Garcia-Rubio, P. H. Seeberger, Chem. Commun. 235, 2009).

[0007] 더욱이 초분지 고분자는 상기에 서술한 바와 같이 구형 형상을 취하고 있기 때문에 고체화 되었을 때 분자간 에너지 전이 현상을 최소화 할 수 있다. 그렇기 때문에 초분지 고분자는 유사한 선형 고분자에 비하여 같은 함량의 단량체를 함유하고 있어도 다른 형광을 띄고 있으며, 이는 빛의 3원색인 적, 녹, 청색을 모두 발광하기 위한 단량체들이 하나의 고분자 사슬 내에 포함된 경우 더욱 필요한 특성이라 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

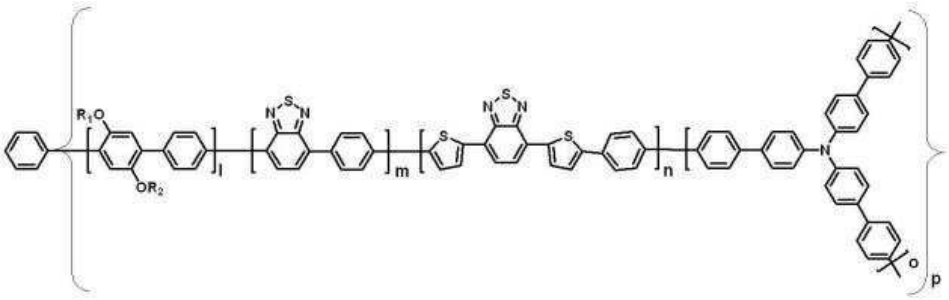
[0008] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 특히 한 고분자 사슬 내에 적, 녹, 청색을 발광할 수 있는 단량체들이 도입되면 고체화된 고분자의 발광색은 에너지 전이에 의해서 원하지 않는 색을 발광하게 되는 문제점을 해결하고자 한다. 이러한 현상을 방지하기 위한 방법으로 적, 녹, 청색을 발광할 수 있는 단량체를 초분지 형태로 고분자 구조에 도입하는 발광 초분지 공액화 고분자의 제조방법 및 같은 단량체들로 구성되어진 고분자임에도 불구하고, 상기 단량체들의 함량에 따라 다양한 색이 발광되는 방법을 제공하는 목적으로 한다.

[0009] 또한, 상기 발광 초분지 공액화 고분자를 발광층 형성용 물질로 사용하는 전기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 벤조싸이아다이아졸계 발광 초분지 공액화 고분자를 제공한다.

[0011] [화학식 1]

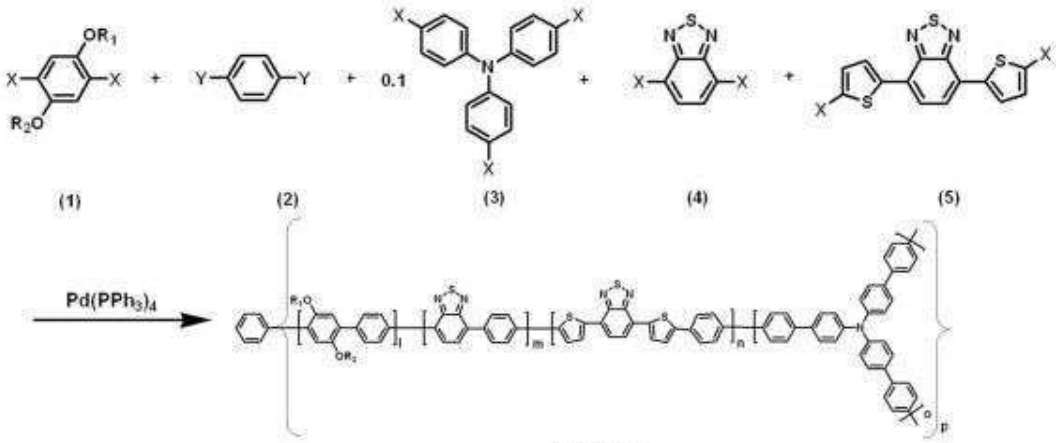
[0012] 

[0013] (상기 화학식 1의 R_1과 R_2는 서로 동일하거나 상이 할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 알콕시기의 구조를 갖으며, l과 o는 1 이상이며 m과 n는 0 이상인 정수이고, p는 10 내지 1000의 정수이다.)

[0014] 상기 벤조싸이아다이아졸계 발광 초분지 공액화 고분자는 중량평균 분자량이 10,000 내지 500,000이며, 분자량 분포는 1.5 내지 9인 것을 특징으로 한다.

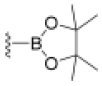
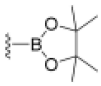
[0015] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 수용성 단량체(1), 방향족 단량체(2), 초분지 단량체(3) 및 벤조싸이아다이아졸계 단량체(4, 5)를 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 존재 하에서 스즈키 커플링 반응을 시키는 하기 반응식 1에 따른 화학식 1의 벤조싸이아다이아졸계 발광 초분지 공액화 고분자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0016] [반응식 1]



[화학식 1]

[0017]

[0018] (상기 반응식 1에서, X가 Cl, Br 또는 I인 경우 Y는  , 또는 이고, X가  , 또는 인 경우 Y는 Cl, Br 또는 I이다.)

[0019] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 벤조싸이아다이아졸계 발광 초분지 공액화 고분자가 발광층의 발광물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 전기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 발광 초분지 공액화 고분자는 공액화 고분자의 합성에 널리 쓰이고 있는 스즈키 커플링 중합법에 의해 합성된 만큼 쉽고 간단하게 중합체를 얻을 수 있으며, 벤조싸이아다이아졸계 단량체의 함량 조절에 따라 다양한 색을 발광하는 특성을 갖는다.

[0021] 또한, 상기 발광 초분지 공액화 고분자는 초분지 고분자의 특성인 구형 형상을 나타내기 때문에 원하지 않는 에너지 전이를 방지할 수 있고, 초분지 형태로 인하여 상대적으로 많은 말단기와 넓은 표면적 특성을 나타내기 때문에 용해도 향상 역시 기대할 수 있으며, 발광 고분자 화합물을 사용한 전기발광소자의 경우 발광층을 스핀코팅으로 박막을 형성하기 때문에 초분지 고분자의 상기와 같은 특성은 용액 공정에 있어서 공정의 용이성을 향상시킬 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 상기 발광 초분지 공액화 고분자를 사용하여 제조한 전기발광소자는 안정적으로 백색 발광을 나타내므로 전기광학 특성이 우수하며, 단량체들의 조성비에 따른 색상 튜닝이 가능하여 전자재료로서 갖추어야할 제조의 용이성과 다양성 등이 우수하다.

도면의 간단한 설명

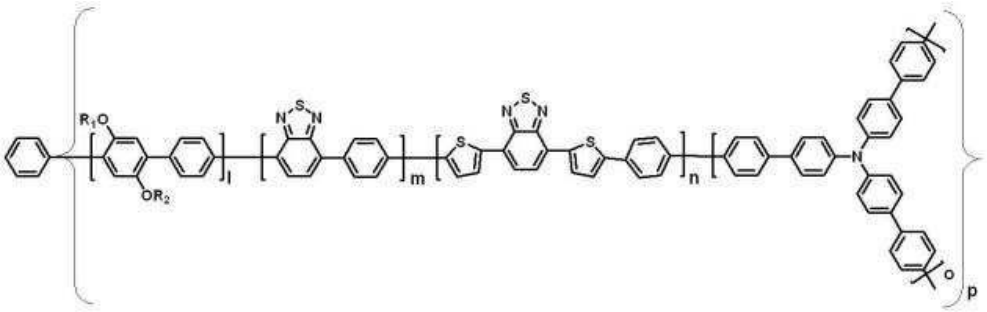
[0023] 도 1은 본 발명의 실시예 2에 따라 제작된 전기발광소자의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 전술한 목적을 달성하기 위하여 벤조싸이아다이아졸계 유도체를 고분자 주쇄에 포함시켰고, 상기의 초분지 형태를 도입하기 위하여 트리스(4-브로모페닐)아민을 사용한 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 발명에 따른 고분자 화합물은 하기의 화학식 1을 반복단위로 모두 포함하고 있다.

[0026] [화학식 1]



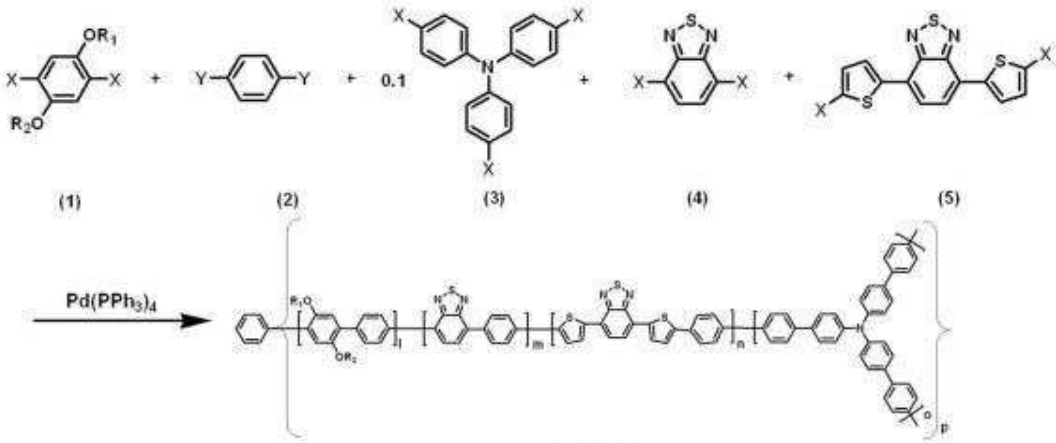
[0027]

[0028] 상기 화학식 1의 R_1과 R_2는 서로 동일하거나 상이 할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C21의 알킬기, 알콕시기의 구조를 갖고 있다.

[0029] 이하에서는 스즈키 커플링에 의한 발광 초분지 공액화 고분자의 제조 방법을 예로 들어 각 반응을 단계별로 상세히 설명한다.

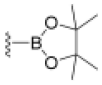
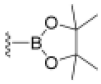
[0030] 본 발명에 따른 발광 초분지 공액화 고분자는 하기 반응식 1의 벤조싸이아다이아졸계 단량체 (4)와 (5)를 용해도 향상을 위한 수용성 단량체(1), 방향족 단량체(2), 그리고 초분지 형태의 도입을 위한 단량체(3)와 함께 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 존재 하에서 스즈키 커플링 반응에 의하여 제조하는 것이다.

[0031] [반응식 1]



[화학식 1]

[0032]

[0033] (상기 반응식 1에서, X가 Cl, Br 또는 I인 경우 Y는  , 또는 이고, X가  , 또는 인 경우 Y는 Cl, Br 또는 I이다.)

[0034] 방향족 단량체(2)로 본 발명의 제조예에서는 벤젠-1,4-다이보론산비스(피나콜)에스터를 이용하여 초분지 고분자 화합물을 제조하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 스즈키 커플링에 의하여 상기의 발광 초분지 공액화 고분자를 생성할 수 있는 것이라면 어떠한 단량체도 무방하다.

[0035] 본 발명에 따른 발광 초분지 공액화 고분자들은 일반적인 초분지 고분자의 특성에 부합하듯, 넓은 분자량 분포를 나타내었다. 제조예 1 내지 7에 의해서 합성된 고분자 화합물의 분자량 분포는 2.3 내지 3.9이다. 그리고 중량평균 분자량은 약 16,000 내지 35,000으로 나타났으며, 이는 중합 반응 시간의 조절에 의해서 제어할 수 있다.

[0036] 실시예 1에 수행한 광학적 특성 평가에서는 벤조싸이아다이아졸계 단량체들의 함량에 따라 발광 초분지 공액화 고분자들의 고체상 발광 특성이 달라졌다. 방향족 단량체에 대하여 벤조싸이아다이아졸계 단량체들의 함량이 상

대적으로 소량이지만, 고체 상태에서 에너지 전이로 인하여 녹색을 나타내는 파장인 500 nm와 적색을 나타내는 파장인 600 nm의 형광 강도가 증가하였다. 본 발명에 따른 발광 초분지 고분자 화합물들은 에너지 전이에 의하여 분홍색, 녹색, 노랑색, 파랑색, 빨강색 등의 다양한 형광색을 나타내었다. 따라서 전체 반응물에 대하여 벤조싸이아다이아졸의 함량을 0.01% 정도로 제어함으로써 다양한 색을 발광시킬 수 있다.

[0037] 본 발명에 따른 발광 초분지 공액화 고분자는 고분자 주쇄에 트리페닐아민을 포함하는 반복단위를 도입하였다. 방향족이 3개 결합한 트리페닐아민에 있어서는 질소원자로부터 양극에 전자 1개를 빼앗아 정공을 생성한다. 여기서 생성한 질소의 양전하 라디칼은 인접한 벤젠고리와 상호작용하여 양전하 라디칼의 비편재화(delocalized)가 일어나게 되어 생성된 정공은 안정화된다. 이와 같은 발광 초분지 공액화 고분자는 양전하 라디칼의 안정성에 의한 정공전달체 역할을 잘 수행할 수 있기 때문에, 본 발명에 따라 제작한 전기발광소자는 별도의 정공전달층(hole transfer layer)을 포함시키지 않았다.

[0038] 본 발명에 따른 전기발광소자는 정공주입층(hole injection layer)과 발광층(emitting layer)을 각각 폴리싸이오펜 유도체와 하기의 제조예 1, 4, 5 및 7에 의해서 합성된 발광 초분지 공액화 고분자 A, D, E 그리고 G를 사용하여 총 4개의 다른색을 발광하는 유기전기발광소자를 제작하였다. 두 층 모두 스핀코팅을 이용하여 형성하였으며, 두 고분자 용액의 농도와 스핀속도에 따라 용이하게 박막의 두께를 조절할 수 있다. 두 층의 박막 두께는 각각 40 nm와 70 nm로 형성하였다. 또한 전자전달층 및 금속 전극은 진공증착기를 이용하여 증착시켜 형성하였다. 상기 유기전기발광소자의 구조는 도 1에 나타내었다.

[0039] 상기 제작된 유기전기발광소자의 전기광학 특성 및 전압-전류 밀도 특성을 하기 실시예 3의 표 2에 나타내었다. 상기 유기전기발광소자는 전형적인 정류다이오드 특성을 나타내며, 구동전압은 4.3 V를 비롯하여 5.1, 8.2 V에서 시작되었다. 박막 상태의 광학 특성과는 다른 색을 나타내고 있으며, 제조예 1의 발광 초분지 공액화 고분자 A의 경우 백색발광을 나타내어 공통이온효과 좌표(CIE Coordinates)를 확인한 결과 (0.32, 0.35)임을 알 수 있었다. 뿐만 아니라, 발광 초분지 공액화 고분자의 단량체 함량 조절에 따라 모두 다른 색상을 발광하였으며, 공통이온효과 좌표(CIE Coordinates)를 확인한 결과 발광 초분지 공액화 고분자 D, E 그리고 G에서 각각 (0.21, 0.22), (0.29, 0.38) 그리고 (0.40, 0.39)임을 알 수 있었다.

[0040] 본 발명에 따른 발광 초분지 공액화 고분자는 단량체의 함량 조절에 따른 색상 튜닝 이 가능하기 때문에 최종적으로 백색 유기전기발광소자 역시 가능하다.

[0041] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하지만, 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] [제조예] 발광 초분지 공액화 고분자의 제조

[0043] [제조예 1] 발광 초분지 공액화 고분자 A의 제조

[0044] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 0.4620 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.0006 g (0.002 mmol), 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.00115 g (0.0025 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 0.0482 g (0.1 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 ml 톨루엔과 6 ml의 2M 탄산칼륨(K_2CO_3) 혼합용액에 용해시키고 90 ℃에서 30시간 동안 환류하였다. 다시 1-브로모벤젠 0.066 g (0.42 mmol)과 페닐보론산(피나콜)에스터 0.09 g (0.44 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.024 g (0.2 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해한다. 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시킨다. 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 얻어진 고체를 건조하여 중량평균 분자량이 28,000인 발광 초분지 공액화 고분자 A를 얻었다.

[0045] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ=7.7~7.3 (12H, 방향족), 7.2~6.9 (10H, 방향족), 3.9 (4H, 알킬기), 2.2-1.7 (4H, 알킬기), 1.5-1.2 (30H, 알킬기) ppm.

[0046] [제조예 2] 발광 초분지 공액화 고분자 B의 제조

[0047] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 0.4620 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.0003 g (0.001 mmol), 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.00023 g (0.0005 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 0.0482 g (0.1 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 ml 톨루엔과 6 ml의 2M 탄산칼륨(K_2CO_3) 혼합용액에 용해시키고 90 ℃에서 30시간 동안 환류하였다. 다시 1-브로모벤젠 0.066 g (0.42 mmol)과 페닐보론산(피나콜)에스터 0.09 g (0.44 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.024 g (0.2 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해한다. 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시킨다. 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 얻어진 고체를 건조하여 중량평균 분자량이 35,000인 발광 초분지 공액화 고분자 B를 얻었다.

[0048] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ=7.7~7.3 (12H, 방향족), 7.2~6.9 (10H, 방향족), 3.9 (4H, 알킬기), 2.2-1.7 (4H, 알킬기), 1.5-1.2 (30H, 알킬기) ppm.

[0049] [제조예 3] 발광 초분지 공액화 고분자 C의 제조

[0050] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 0.4620 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.00015 g (0.0005 mmol), 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.000023 g (0.00005 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 0.0482 g (0.1 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 ml 톨루엔과 6 ml의 2M 탄산칼륨(K_2CO_3) 혼합용액에 용해시키고 90 ℃에서 30시간 동안 환류하였다. 다시 1-브로모벤젠 0.066 g (0.42 mmol)과 페닐보론산(피나콜)에스터 0.09 g (0.44 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.024 g (0.2 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해한다. 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시킨다. 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 얻어진 고체를 건조하여 중량평균 분자량이 28,000인 발광 초분지 공액화 고분자 C를 얻었다.

[0051] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ=7.7~7.3 (12H, 방향족), 7.2~6.9 (10H, 방향족), 3.9 (4H, 알킬기), 2.2-1.7 (4H, 알킬기), 1.5-1.2 (30H, 알킬기) ppm.

[0052] [제조예 4] 발광 초분지 공액화 고분자 D의 제조

[0053] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 0.4620 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.00003 g (0.0001 mmol), 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.000023 g (0.00005 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 0.0482 g (0.1 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 ml 톨루엔과 6 ml의 2M 탄산칼륨(K_2CO_3) 혼합용액에 용해시키고 90 ℃에서 30시간 동안 환류하였다. 다시 1-브로모벤젠 0.066 g (0.42 mmol)과 페닐보론산(피나콜)에스터 0.09 g (0.44 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포

스핀)팔라듐 촉매 0.024 g (0.2 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해한다. 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시킨다. 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 얻어진 고체를 건조하여 중량평균 분자량이 30,000인 발광 초분지 공액화 고분자 D를 얻었다.

[0054] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ=7.7~7.3 (12H, 방향족), 7.2~6.9 (10H, 방향족), 3.9 (4H, 알킬기), 2.2-1.7 (4H, 알킬기), 1.5-1.2 (30H, 알킬기) ppm.

[0055] [제조예 5] 발광 초분지 공액화 고분자 E의 제조

[0056] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 0.4620 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.0006 g (0.002 mmol), 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.00023 g (0.0005 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 0.0482 g (0.1 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 ml 톨루엔과 6 ml의 2M 탄산칼륨(K_2CO_3) 혼합용액에 용해시키고 90 ℃에서 30시간 동안 환류하였다. 다시 1-브로모벤젠 0.066 g (0.42 mmol)과 페닐보론산(피나콜)에스터 0.09 g (0.44 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.024 g (0.2 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해한다. 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시킨다. 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 얻어진 고체를 건조하여 중량평균 분자량이 17,000인 발광 초분지 공액화 고분자 E를 얻었다.

[0057] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ=7.7~7.3 (12H, 방향족), 7.2~6.9 (10H, 방향족), 3.9 (4H, 알킬기), 2.2-1.7 (4H, 알킬기), 1.5-1.2 (30H, 알킬기) ppm.

[0058] [제조예 6] 발광 초분지 공액화 고분자 F의 제조

[0059] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 0.4620 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.0006 g (0.002 mmol), 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.000046 g (0.0001 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 0.0482 g (0.1 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 ml 톨루엔과 6 ml의 2M 탄산칼륨(K_2CO_3) 혼합용액에 용해시키고 90 ℃에서 30시간 동안 환류하였다. 다시 1-브로모벤젠 0.066 g (0.42 mmol)과 페닐보론산(피나콜)에스터 0.09 g (0.44 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.024 g (0.2 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하고, 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해한다. 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시킨다. 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 얻어진 고체를 건조하여 중량평균 분자량이 16,000인 발광 초분지 공액화 고분자 F를 얻었다.

[0060] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ=7.7~7.3 (12H, 방향족), 7.2~6.9 (10H, 방향족), 3.9 (4H, 알킬기), 2.2-1.7 (4H, 알킬기), 1.5-1.2 (30H, 알킬기) ppm.

[0061] [제조예 7] 발광 초분지 공액화 고분자 G의 제조

[0062] 질소 분위기 하에서 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸옥시)벤젠 0.4923 g (1 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 0.4620 g (1.4 mmol), 4,7-다이브로모벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.0006 g (0.002 mmol), 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다이아졸 0.0023 g (0.005 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 0.0482 g (0.1 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.081 g (0.7 mmol)을 습기가 제거된 20 ml 톨루엔과 6 ml의 2M 탄산칼륨(K_2CO_3) 혼합용액에 용해시키고 90 ℃에서 30시간 동안 환류하였다. 다시 1-브로모벤젠 0.066 g (0.42 mmol)과 페닐보론산(피나콜)에스터 0.09 g (0.44 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.024 g (0.2 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 환류하였다. 반응 후 냉각하고, 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 속슬렉(soxhlet)을 이용하여 메탄올과 아세톤으로 촉매와 염, 단량체 그리고 올리고머를 추출 제거한 후, 클로로포름을 이용하여 고분자를 용해한다. 이 고분자 용액을 셀라이트(celite)로 여과한 다음 증발기를 이용하여 농축시킨다. 농축된 고분자 용액을 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 얻어진 고체를 건조하여 중량평균 분자량이 24,000인 발광 초분지 공액화 고분자 G를 얻었다.

[0063] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ=7.7~7.3 (12H, 방향족), 7.2~6.9 (10H, 방향족), 3.9 (4H, 알킬기), 2.2-1.7 (4H, 알킬기), 1.5-1.2 (30H, 알킬기) ppm.

[0064] [실시예 1] 발광 초분지 공액화 고분자를 이용한 용액과 필름의 자외선-가시광선(UV-Visible), 형광 스펙트럼 특성

[0065] 제조예 1 내지 7에서 얻은 발광 초분지 공액화 고분자 용액들을 유리기판 위에 스핀 코팅하여 고분자 박막을 형성한 후, 자외선-가시광선(UV-Visible) 흡수스펙트럼과 형광 스펙트럼을 측정하였다. 각각의 합성된 고분자는 5 중량%의 농도로 클로로포름 용매에 녹였으며 전 세정된 유리기판(pre-cleaned slide glass) 위에서 스핀 코팅된 뒤, 퍼킨엘머 Lambda 35 분광기를 사용하여 자외선-가시광선(UV-Visible) 흡수스펙트럼을 측정하였다. 형광의 경우 형광광도계를 사용하여 측정하였으며, 모든 발광 초분지 고분자들의 최대 피크치(maximum peak)는 용액 상태에서보다 필름 상태에서가 적색 이동(red-shift) 한 것을 알 수 있다. 상기 제조예 1 내지 7에서 합성된 발광 초분지 고분자의 광학적 특성을 하기 표 1에 정리하여 표시하였다.

표 1

[0066]

제조예	발광 초분지 공액화 고분자	용액		필름	
		최대흡수파장 (nm)	최대발광파장 (nm)	최대흡수파장 (nm)	최대발광파장 (nm)
1	A	359	430	368	432, 500, 600
2	B	348	428	360	438, 500, 600
3	C	355	431	370	437, 500
4	D	353	428	365	433
5	E	355	433	368	431, 500, 600
6	F	354	431	373	436, 500
7	G	359	431	365	435, 500, 600

[0067] 상기 제조예의 모든 고분자들의 흡수 피크는 페닐렌 그룹이 그 외 나머지 그룹보다 1000배 정도로 많이 함유되어있기 때문에 모두 약 365 nm 부근에서 나타났으며, 피크 모양 또한 비슷하였다. 하지만 PL 피크의 경우 상기에 서술한 대로 에너지 전이에 의해서 적색 이동(red-shift) 하였기 때문에, 500 nm 와 600 nm 부근에서 쇼울더가 발생함을 알 수 있었다.

[0068] [실시예 2] 발광 초분지 공액화 고분자들을 이용한 백색유기전기발광소자의 제작

[0069] 상기 제조예 1, 4, 5 및 7에서 얻은 고분자를 발광층의 발광물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하였다. 유기전기발광소자를 제작하기 위하여 우선 유리 기판 상에 인듐 주석 산화물(indium-tin oxide, ITO)로 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, 상기 ITO로 코팅된 투명 전극 기판을 감광성 수지(photoresist resin)와 식각액(etchant)을 이용하여 미세가공 공정을 이용하여 애노드를 형성한 후 다시 깨끗이 세정하였다. 정공주입층으로는 전도성고분자인 폴리싸이오펜 유도체인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌술포네이트) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)를 40 nm의 두께로 코팅한 후 110 ℃에서 약 50분 동안 베이킹(baking)하였다. 발광층을 형성하기 위해서 상기 실시예 1, 4, 5, 및 7의 발광 초분지 고분자를 70 nm의 두께로 코팅한 후 70 ℃에서 약 30분 동안 베이킹(baking)하였다. 그리고 전자전달층으로 CsF를 10 Å의 두께로 진공증착하여 박막을 순차적으로 형성한 후 캐소드인 Al 전극을 형성시켜서 유기전기발광소자를 제작하였다. 진공증착을 위한 진공도는 $4x10^{-6}$torr이하로 유지하면서 증착시켜 박막을 형성하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였고 발광면적은 4 ㎟이고 구동전압은 직류전압으로 순 바이어스 전압(forward bias voltage)를 사용하였다.

[0070] [실시예 3] 발광 초분지 공액화 고분자가 코팅된 유기전기발광소자의 전기광학 특성 측정

[0071] 본 실시예에서는 상기 실시예 2에 따라 제작된 유기전기발광소자들에 대한 발광 특성을 통상적인 방법을 이용하여 측정하였다. 상기 실시예 2에 따라 제작된 유기전기발광소자의 전압의 증가에 따른 전류 밀도 및 휘도는 Keithley 236 Source Measurement와 Minolta LS-100을 사용하여 측정되었으며, 본 고분자가 발광층에 코팅되어 있는 유기전기발광소자의 시작 구동 전압, 최대 발광, 최대 발광 효율 및 CIE는 하기 표 2에 표시하였다.

표 2

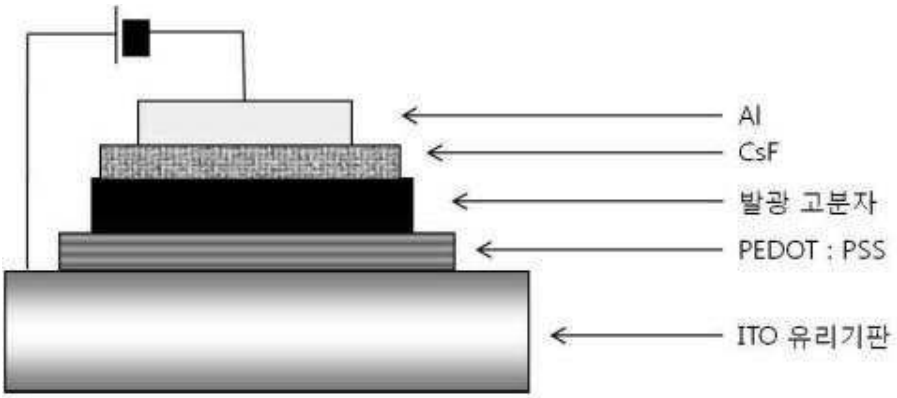
[0072]

발광층[a]	구동전압 (V)[b]	최대발광휘도 (cd/㎡)[c]	최대발광효율(cd/A)	최대피크 (λ_{em}, nm)	연색지수 (Ra)	CIE Coordinates (X, Y)
고분자 A	4.3	60	0.02	430, 514, 602	91.4	0.32, 0.35
고분자 D	8.2	12	0.02	434	-	0.21, 0.22
고분자 E	4.3	420	0.21	431, 514	75	0.29, 0.38
고분자 G	5.1	81	0.03	519, 602	91.7	0.40, 0.39

[0073] [a] : Device configuration - ITO/PEDOT:PSS/polymer/CsF/Al

[0074] [b] : Turn-on voltage at 1 cd/㎡

[0075] [c] : Maximum luminance

도면

도면1