



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월17일
(11) 등록번호 10-2290296
(24) 등록일자 2021년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 283/00 (2006.01) C08F 214/22 (2006.01)
C08F 8/36 (2006.01) C08G 61/02 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 283/00 (2013.01)
C08F 214/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0093281
(22) 출원일자 2020년07월27일
심사청구일자 2020년07월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180101562 A
KR1020080043160 A
WO2005100437 A1

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호(송도동, 송도금호어울림아파트)
이세진
인천광역시 미추홀구 재능이길 121(용현동)
(74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 10 항

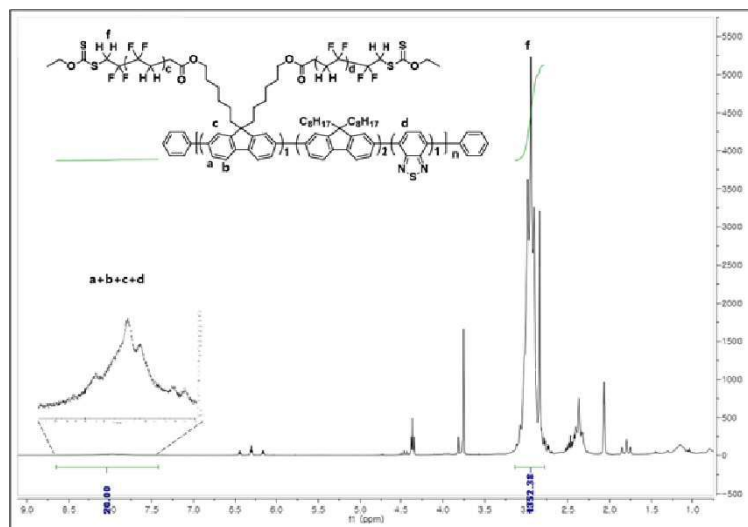
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 소자

(57) 요약

본 발명은 폴리 플루오렌 계열을 주쇄로, 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 측쇄로 포함하는 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 소자에 관한 것으로, 상기 그래프트 공중합체는 폴리 플루오렌 계열과 PVDF를 함께 포함하고 있기 때문에 고분자간 혼화성을 증가시켜 우수한 성능의 복합체를 만들 수 있고, 용액공정을 통하여 균일한 박막을 만들 수 있으며, 압전-발광 특성을 동시에 나타내는 단일 소재로 사용이 가능한 이점이 있다.

대표도 - 도27



(52) CPC특허분류

- C08F 8/36 (2013.01)
- C08G 61/02 (2013.01)
- C08G 61/123 (2013.01)
- C08G 61/126 (2013.01)
- C08G 2261/128 (2013.01)
- C08G 2261/3223 (2013.01)
- C08G 2261/3229 (2013.01)
- C08G 2261/52 (2013.01)

(72) 발명자

김지연

경기도 하남시 대청로116번길 59, 404동 1502호(창우동, 꿈동산신안아파트)

박철민

서울특별시 서대문구 연세로 50, (제2공학관) 123동 1층 (신촌동)

김의혁

서울특별시 서대문구 연세로 50, (첨단과학기술연구관) 117동 (신촌동)

방준하

서울특별시 서초구 방배로37길 26-9, 102동 507호(방배동, 쌍용예가클래식)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105456
과제번호	2018M3D1A1058926
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	인공 공감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.07.16 ~ 2024.07.15

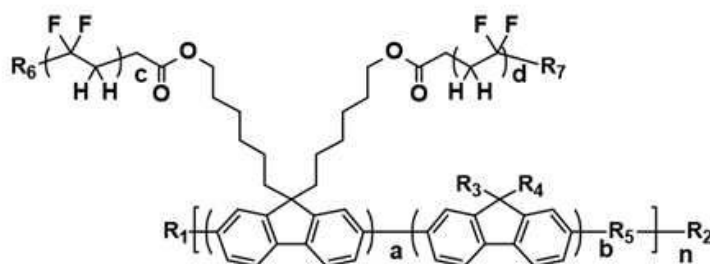
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이고,

R₅는 직접 결합(direct linkage), 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이고,

R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 알킬잔테이트기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이고,

a, b, c, d 는 각각 독립적으로 1 이상 3 이하의 정수이며,

n 은 1 이상 5 이하의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R_5 는 직접 결합(direct linkage)이거나, 또는 치환 또는 비치환된 벤조티아디아졸릴렌기인 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

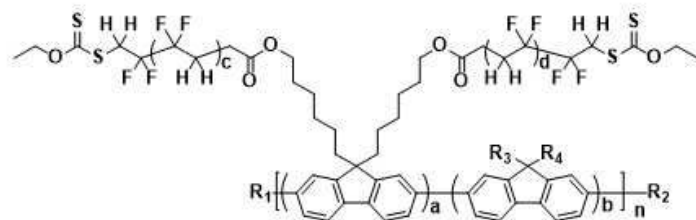
상기 R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 불소 원자로 치환된 알킬잔테이트기인 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체.

청구항 4

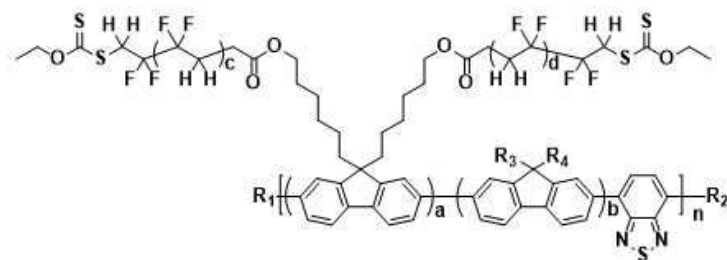
제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 내지 1-3 중 어느 하나로 표시되는 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체:

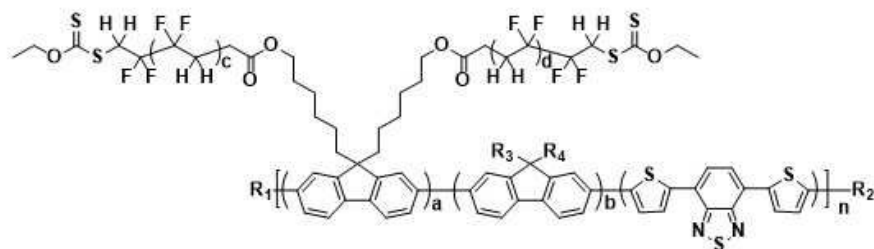
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



상기 화학식 1-1 내지 1-3에서,

R_1 내지 R_4 , a 내지 d , n 은 청구항 1에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기인 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 옥틸기인 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체.

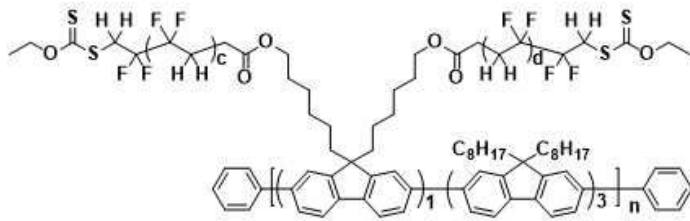
청구항 7

제1항에 있어서,

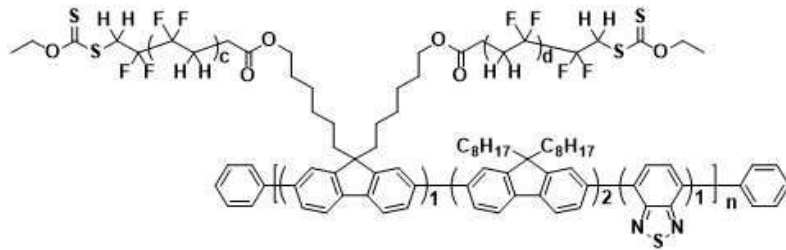
상기 화학식 1은 하기 화학식 1-4 내지 하기 화학식 1-6 중 어느 하나로 표시되는 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리

텐 플루오라이드 그래프트 공중합체:

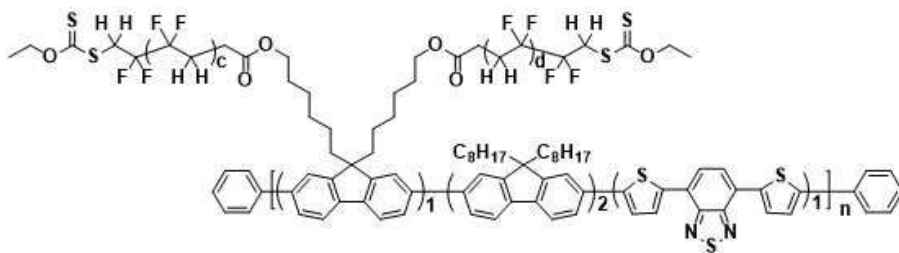
[화학식 1-4]



[화학식 1-5]



[화학식 1-6]



상기 화학식 1-4 내지 1-6에서,

c, d 및 n은 청구항 1에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 8

기관;

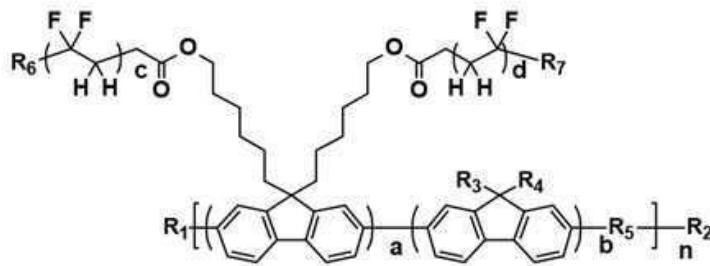
상기 기관 상에 배치되는 제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치되는 발광층; 및

상기 발광층 상에 배치되는 제2 전극을 포함하고,

상기 발광층은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체를 포함하는 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이고,

R₅는 직접 결합(direct linkage), 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이고,

R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 알킬잔테이트기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이고,

a, b, c, d는 각각 독립적으로 1 이상 3 이하의 정수이며,

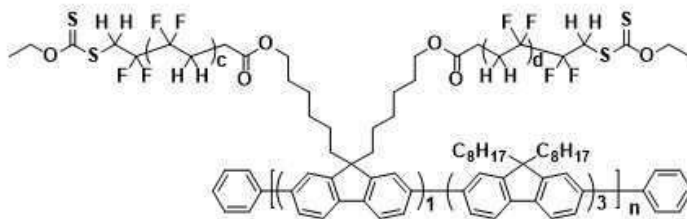
n은 1 이상 5 이하의 정수이다.

청구항 9

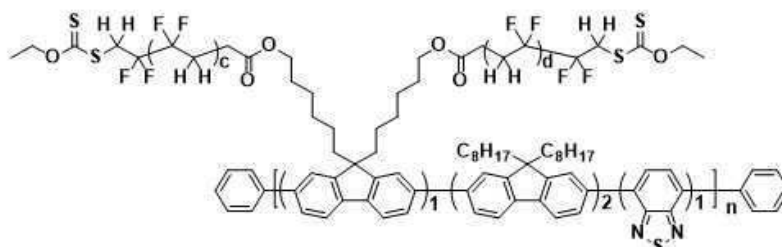
제8항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-4 내지 하기 화학식 1-6 중 어느 하나로 표시되는 소자:

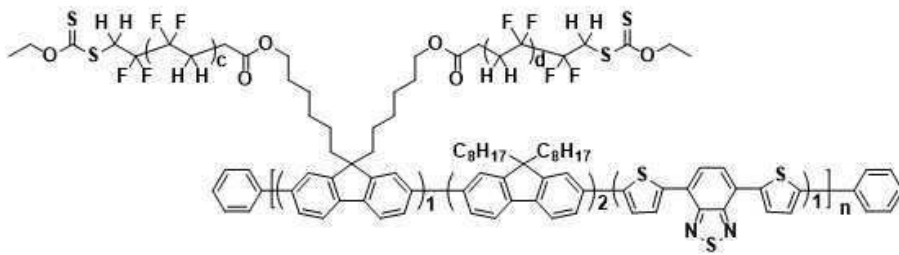
[화학식 1-4]



[화학식 1-5]



[화학식 1-6]



상기 화학식 1-4 내지 1-6에서,

c, d 및 n은 청구항 8에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 화학식 1-4로 표시되는 공중합체는 청색광을 발광하고,

상기 화학식 1-5로 표시되는 공중합체는 녹색광을 발광하며,

상기 화학식 1-6로 표시되는 공중합체는 적색광을 발광하는 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리 플루오렌 계열의 고분자와 폴리 비닐리덴 플루오라이드 (Poly vinylidene fluoride; PVDF)의 그라프트 공중합체 및 이를 포함하는 소자에 관한 것이다.

[0002] 더욱 상세하게는, 본 발명에서는 히드록시기(Hydroxy group)를 포함하고 적, 녹, 청 삼색을 발광하는 폴리 플루오렌 계열의 고분자를 합성하고, Steglich 에스테르화 반응(esterification)을 통해서 잔테이트 그룹(xanthate group)을 고분자에 도입하여 매크로 사슬 이동제(macro chain transfer agent, Macro CTA)를 합성하고, RAFT 중합(reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) 기법을 사용하여 빛을 발광하는 폴리 플루오렌(polyfluorene) 계열의 고분자가 주쇄로, 압전 특성을 나타낼 수 있는 PVDF가 측쇄로 포함되어 있는 그라프트 공중합체를 합성하였다. 제조된 공중합체는 두 가지의 상이한 고분자 사이의 혼화성을 증가시킬 수 있다. 나아가서는 단일 소재로 발광 특성과 압전 특성을 동시에 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

배경 기술

[0003] Synchronized piezoelectric-luminescence 소자(SPL 소자)는 전기적 에너지의 주입으로 작동(발광, 소리 등)하는 기존 소자와는 달리 소리, 압력, 진동과 같은 외부의 자극에 의하여 작동하는 소자를 말한다. 소자가 외부의 자극에 의하여 작동할 수 있다면, 기존의 전기 장비에 비하여 저전력으로 구동이 가능하며, 전체적인 무게가 경량화될 것이다. 예를 들어, 현재까지 개발된 웨어러블 디바이스는 낮은 전력 효율과 무거운 무게에 의하여 한정적인 기능으로만 사용되고 있으며, 스마트폰과 같은 하드웨어의 보조적인 역할만을 하고 있다. 하지만, SPL 소자가 사용되면 초저전력 소자를 구현할 수 있고, 가벼운 무게를 가지게 될 것이다. 이러한 SPL 소자에 사용되는 재료는 주로 압전 특성을 나타내는 재료와 발광 특성을 나타내는 재료의 복합체로 사용되고 있다.

[0004] 일반적으로 압전 특성을 나타내는 유기 재료는 PVDF와 같은 고분소계 고분자가 사용되고 있다. PVDF는 극성을 띠는 β -phase의 결정구조를 용이하게 형성하여 진동, 압력과 같이 미세한 자극에 의해서도 전위차를 야기하여 압전 특성을 나타낼 수 있으므로 인해서 많이 사용되고 있다. 또한, 기존의 압전 재료로 사용되던 페로브스카이트 구조를 가지는 무기 재료에 비하여, 열적, 기계적 물성이 우수하며 통상적인 유기 전자재료에 대해 화학적 침해성을 가지지 않기 때문에 flexible 및 foldable 전기 디바이스를 제조하는데 중요한 재료로서 사용될 수 있다. 이러한 PVDF는 radical 중합에 의해서 제조될 수 있으며, free radical 중합, reversible addition-fragmentation chain-transfer 중합(RAFT 중합) 또는 iodine transfer polymerization(ITP 중합) 기술로 합성이 가능하다.

[0005] 발광 재료에는 무기, 유기 재료를 예시로 들 수 있다. 무기 발광 재료로는 zinc 및 selenium의 복합체가 대표적이며 기계적 강도, 열 안정성, 색 순도가 우수하다는 장점이 있지만 높은 구동전압이 필요하며, 무게가 무겁다는 단점이 있다. 유기 고분자 발광재료로는 폴리 플루오렌 계열을 예시로 들 수 있으며, 기존에 사용되는 무기 발광 재료에 비하여 연성이 우수하며 용액 공정을 통하여 소자로의 제작이 가능하기 때문에 다양한 형태의 디바이스의 제조가 가능하다는 장점이 있다. 또한, 고분자의 합성에 사용되는 donor-acceptor 역할을 하는 단량체의 변화를 줌으로써 band-gap의 조절이 가능하며, band-gap이 조절됨에 따라서, 소자가 발광하는 빛의 파장에 변화를 줄 수 있기 때문에 적, 녹, 청 삼색을 모두 구현할 수 있다. 폴리 플루오렌 계열의 고분자들은 일반적으로 팔라듐 촉매에 의한 스즈키 커플링(Palladium catalyzed Suzuki-coupling)에 의해서 중합이 이루어진다.

[0006] 현재까지 연구된 SPL 소자에 사용되는 재료는 주로 고분소재 고분자와 ZnS와 같은 무기물의 복합체로 사용이 되었지만, 고분자와 무기소재 두 가지가 물리적 결합에 의해서 혼합되어 있는 형태이기 때문에 혼화성, 기계적 물성, 안정성 측면에서 낮은 성능을 보인다는 한계가 있다.

[0007] 따라서, 우수한 성능을 나타내는 압전-발광 소재의 개발을 위해서는 단순한 물리적 혼합이 아닌 화학적 결합을 통하여 혼화성을 증가시키거나 단일 소재에서 발광-압전 특성을 구현하는 소재에 대한 개발이 동반되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

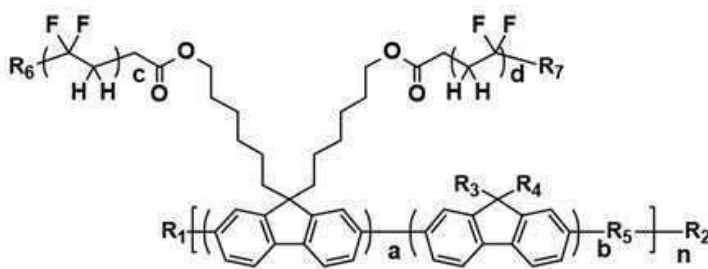
[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 압전성과 발광성을 동시에 가지는 단일 SPL 소재인 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체 및 이를 포함하는 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 일반적으로, 우수한 압전 특성을 지니는 고분소재 고분자인 PVDF와 우수한 발광 특성을 지니는 폴리 플루오렌 계열의 고분자는 혼화성이 매우 좋지 않고, 상호간의 용해도 특성이 매우 상이하여 복합체의 형성이 어렵다. 또한, 소자의 제작에 있어서도 균일한 형태의 박막형성이 어렵기 때문에 우수한 성능을 보이지 못한다. 이에, 본 발명에서는 두 소재의 장점을 결합하기 위한 기술을 개발하게 되었다. 즉, PVDF와 폴리 플루오렌 계열 고분자의 공중합체를 합성하여 두 가지 물질간의 혼화성을 증가시킬 수 있는 소재를 합성하며 나아가서는 단일소재로 압전-발광 특성을 구현하는 소재를 제조하는 것이다. 합성 및 작동 과정을 간략히 설명하면, (1) 스즈키 커플링을 통하여 hydroxy group을 포함하는 폴리 플루오렌 계열의 고분자를 합성한다. (2) 이를 Macro chain transfer agent (Macro CTA) 로서 사용할 수 있도록 xanthate group을 도입한다. (3) (2)에서 합성한 Macro CTA를 사용하여 RAFT 중합기법으로 PVDF-폴리 플루오렌 계열의 공중합체를 합성한다. 합성된 공중합체와 PVDF 계열 고분자, 폴리플루오렌 계열 고분자의 복합체를 사용하여 우수한 성능의 SPL 소자를 제작할 수 있으며, 나아가서는 단일 소재로 SPL소자의 제작이 가능하여 압전-발광 특성을 동시에 구현할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체를 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012] 201

[0013] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

[0014] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이고,

[0015] R_5 는 직접 결합(direct linkage), 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이고,

[0016] R_6 및 R_7 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 알킬잔테이트기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이고,

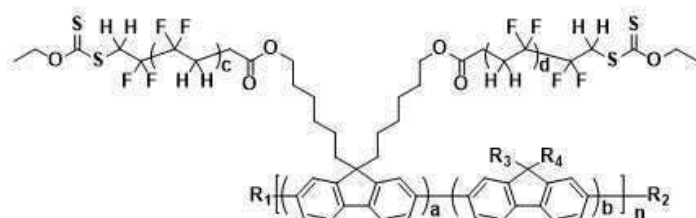
[0017] a, b, c, d는 각각 독립적으로 1 이상 3 이하의 정수이며, n은 1 이상 5 이하의 정수일 수 있다.

[0018] 이때, 상기 R_5 는 직접 결합(direct linkage)이거나, 또는 치환 또는 비치환된 벤조티아디아졸릴렌기일 수 있다.

[0019] 또, 상기 R_6 및 R_7 는 각각 독립적으로 불소 원자로 치환된 알킬잔테이트기일 수 있다.

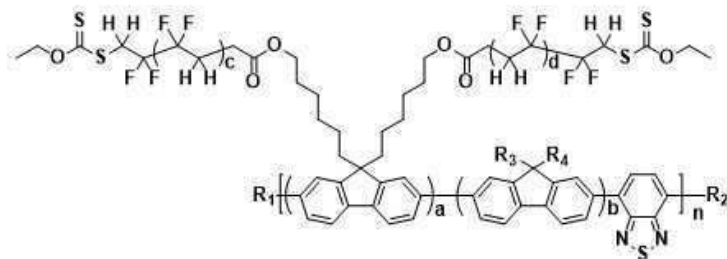
[0020] 또, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 내지 1-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0021] [화학식 1-1]



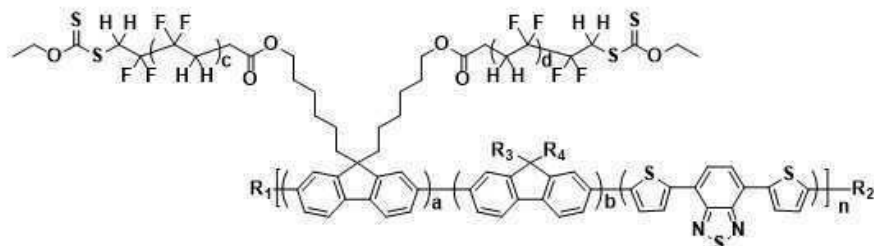
[0022]

[0023] [화학식 1-2]



[0024]

[0025] [화학식 1-3]



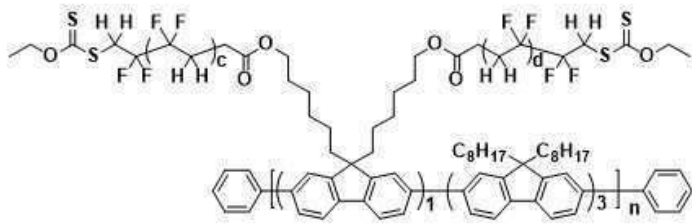
[0026]

[0027] 상기 화학식 1-1 내지 1-3에서, R_1 내지 R_4 , a 내지 d, n은 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

[0028] 이때, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기일 수 있고, 상기 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 옥틸기일 수 있다.

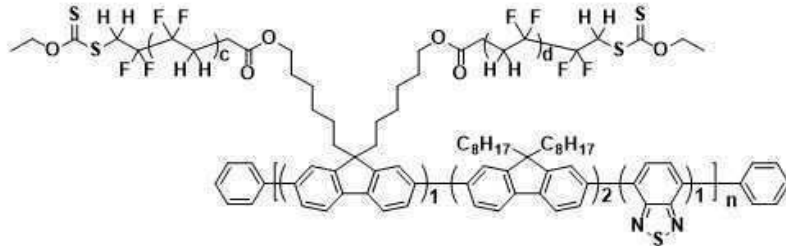
[0029] 또한, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-4 내지 하기 화학식 1-6 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0030] [화학식 1-4]



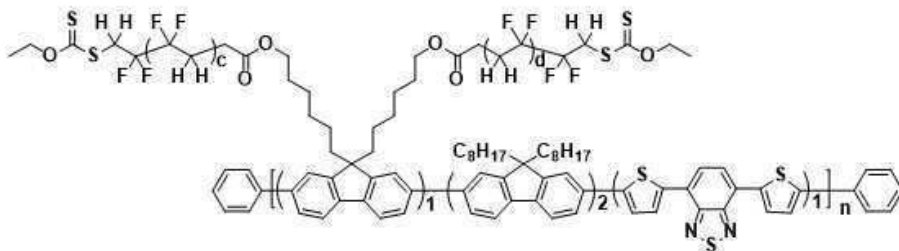
[0031]

[0032] [화학식 1-5]



[0033]

[0034] [화학식 1-6]



[0035]

[0036] 상기 화학식 1-4 내지 1-6에서, c, d 및 n은 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

[0037] 여기서, 상기 화학식 1-4로 표시되는 공중합체는 청색광을 발광하고, 상기 화학식 1-5로 표시되는 공중합체는 녹색광을 발광하며, 상기 화학식 1-6로 표시되는 공중합체는 적색광을 발광하는 것일 수 있다.

[0038] 아울러, 본 발명은 기판; 상기 기판 상에 배치되는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 배치되는 발광층; 및 상기 발광층 상에 배치되는 제2 전극을 포함하고, 상기 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체를 포함하는 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0039] 본 발명에서는 hydroxy group이 포함되어 있는 폴리 플루오렌 계열의 고분자들을 합성하고, xanthate group을 도입하여 Macro CTA로 합성하였다. Macro CTA의 xanthate group을 이용한 RAFT 중합 기법을 통해서 PVDF가 측쇄에서 성장할 수 있도록 하였다. 최종적으로는 발광 특성을 나타내는 폴리 플루오렌 계열을 주쇄로, 압전 특성을 나타내는 PVDF를 측쇄로 포함하는 그래프트 공중합체(polyfluorene derivatives-g-PVDF)를 합성했다.

[0040] 합성된 그래프트 공중합체는 폴리 플루오렌 계열과 PVDF의 혼화성을 증가시킬 수 있기 때문에 우수한 성능의 복합체를 제조할 수 있으며, 우수한 균일성을 가지는 박막의 형성에 도움을 줄 것이라 기대되었다. 또한, 공중합체에 압전 특성을 지니는 고분자와, 발광 특성을 지니는 고분자가 함께 포함되어 있기에 단일 압전-발광 소재로서 사용될 수 있다.

[0041] 이에, 상기 소재를 포함하는 소자는 각종 input 신호를 시각화해서 효율적인 커뮤니케이션을 할 수 있어, 미래 지향적 공감각 기술 분야에 유용하게 사용될 수 있다. 아울러, 상기 소재를 포함하는 소자는 All-in-one 소자이므로 추가적인 부품 및 공정이 필요하지 않아 경제적 경쟁력이 뛰어나며, 이로 인하여 공감각 소자 상업화에 큰 기여를 할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0042]

도 1은 알킬 사슬을 포함하는 플루오렌 단량체(2,7-Dibromo-9H-fluorene-9,9-dioctane, F8)의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시에 1>

도 2은 실시예 1에 따라 합성된 알킬 사슬을 포함하는 플루오렌 단량체(2,7-Dibromo-9H-fluorene-9,9-dioctane, F8)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 3은 알킬 사슬과 oxabrolane을 포함하는 플루오렌 단량체 (9,9-Dioctylfluorene-2,7-diboronic acid bis(pinacol) ester, F8-pinB)의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시에 2>

도 4은 실시예 2에 따라 합성된 알킬 사슬과 oxabrolane을 포함하는 플루오렌 단량체 (9,9-Dioctylfluorene-2,7-diboronic acid bis(pinacol) ester, F8-pinB)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 5은 hydroxy group을 포함하는 플루오렌 단량체 (2,7-Dibromo-9H-fluorene-9,9-dihexanol, F6OH)의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시에 3>

도 6은 실시예 3에 따라 합성된 hydroxy group을 포함하는 플루오렌 단량체 (2,7-Dibromo-9H-fluorene-9,9-dihexanol, F6OH)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 7은 녹색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자의 중합에 사용되는 benzothiadiazole 단량체 (4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole, DBBT)의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시에 4>

도 8은 실시예 4에 따라 녹색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자의 중합에 사용되는 benzothiadiazole 단량체 (4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole, DBBT)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 9은 단량체 4,7-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (DBTBT) 합성을 위한 thiophene-benzothiadiazole-thiophene (4,7-Di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole, TBT)의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시에 5>

도 10은 실시예 5에 따라 합성된 thiophene-benzothiadiazole-thiophene (4,7-Di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole, TBT)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 11은 적색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자의 중합에 사용되는 thiophene-benzothiadiazole-thiophene 단량체(4,7-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole, DBTBT)의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시에 6>

도 12은 실시예 6에 따라 합성된 적색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자의 중합에 사용되는 thiophene-benzothiadiazole-thiophene 단량체(4,7-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole, DBTBT)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 13은 hydroxy group을 포함하며 적색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자 [polydihexanol fluorene-dioctyl fluorene-(thiophene-benzothiadiazole-thiophene), P(F6OH-F8-TBT)]의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시에 7>

도 14은 실시예 7에 따라 합성된 P(F6OH-F8-TBT)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 15은 hydroxy group을 포함하며 녹색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자 [poly(dihexanol fluorene-dioctyl fluorene-benzothiadiazole), P(F6OH-F8-BT)]의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시에 8>

도 16은 실시예 8에 따라 합성된 P(F6OH-F8-BT)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 17은 hydroxy group을 포함하며 청색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자 [poly(dihexanol fluorene-dioctyl fluorene), P(F6OH-F8)]의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시에 9>

도 18은 실시예 9에 따라 합성된 P(F6OH-F8)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 19은 xanthate group을 포함하며 적색의 빛을 발광하는 Macro chain transfer agent [polydihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene-(thiophene-benzothiadiazole-thiophene), Macro CTA (red)]의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시에 10>

도 20은 실시예 10에 따라 합성된 Macro CTA (red)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 21은 xanthate group을 포함하며 녹색의 빛을 발광하는 Macro chain transfer agent [poly(dihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene-benzothiadiazole), Macro CTA (green)]의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시예 11>

도 22은 실시예 11에 따라 합성된 Macro CTA (green)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 23은 xanthate group을 포함하며 청색의 빛을 발광하는 Macro chain transfer agent [poly(dihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene), Macro CTA (blue)]의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시예 12>

도 24은 실시예 12에 따라 합성된 Macro CTA (blue)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 25은 적색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자와 PVDF의 그라프트 공중합체 [poly(dihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene-(thiophene-benzothiadiazole-thiophene)-g-PVDF, PVDF graft copolymer (red)]의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시예 13>

도 26은 녹색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자와 PVDF의 그라프트 공중합체 [poly(dihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene-benzothiadiazole)-g-PVDF, PVDF graft copolymer (green)]의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시예 14>

도 27은 실시예 14에 따라 합성된 PVDF graft copolymer (green)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 28은 청색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자와 PVDF의 그라프트 공중합체 [poly(dihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene)-g-PVDF, PVDF graft copolymer (blue)]의 합성 반응식을 나타낸 도면이다. <실시예 15>

도 29은 실시예 15에 따라 합성된 PVDF graft copolymer (blue)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0044] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0045] 본 명세서에서, “단일 SPL(Synchronized Piezoelectric & Luminescence) 소재”는 하나의 소재로 압전성과 발광성이 동시에 구현되는 인공 감각각 일렉트로닉스 소재를 의미한다.
- [0046] 본 발명에서는 폴리 플루오렌 계열 고분자와 PVDF의 그라프트 공중합체를 합성하기 위해서 macro chain transfer agent (Macro CTA)를 합성하고, RAFT 중합을 통해서 발광 특성이 유지되는 폴리플루오렌-PVDF 그라프트 공중합체를 중합하였다. 적, 녹, 청색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자의 우수한 발광 특성이 유지되면서 PVDF를 곁가지로 포함하는 공중합체를 개발하였다. 하지만, 본 발명의 중합방법 등이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 이 고분자는 좋지 않은 혼화성을 가지는 폴리 플루오렌 계열 고분자와 PVDF가 한 분자 내에 존재함으로 인해서 복합체를 형성할 때 두 가지 고분자간 혼화성을 증가시킬 수 있기 때문에 우수한 성능의 복합체를 형성할 수 있으며, 용액공정을 통한 필름의 형성에 있어서도 우수한 균일성을 지니는 필름으로의 성형이 가능하다. 또한, 압전성을 띄는 PVDF와 발광 특성을 나타내는 폴리 플루오렌이 한 분자 내에 존재함으로 인해서 단일 압전-발광 특성을 나타낼 수 있다.
- [0048] 두 가지의 고분자가 혼화성이 좋지 않으면 복합체 및 필름을 형성하는 것이 매우 어려우며, 이를 이용하여 제조된 소자의 성능이 저조하다. 따라서 두가지의 고분자를 복합체로 형성하거나, 필름을 제조할 때는 혼화성이 우수해야 한다. 두 가지 고분자간 혼화성을 증대시키는 방법에는 여러 가지가 있으며, 그 중 한가지 방법은 두 가지의 고분자에 친화성을 지니는 단량체로 중합한 공중합체를 사용하여 분산제 또는 계면활성제의 개념으로 사용해서 혼화성을 증가시키는 방법이 있다. 따라서, PVDF와 폴리 플루오렌 계열의 혼화성을 증가시키기 위해서 폴리 플루오렌 계열을 주쇄로 포함하며 PVDF가 측쇄로 도입되어 있는 그라프트 공중합체를 개발하게 되었다.

[0049] 그래프트 공중합체의 합성 방법에는 미리 합성된 측쇄를 주쇄에 연결시키는 그래프트 투(graft-to), 주쇄에서 측쇄가 자라도록 하는 그래프트 프롬(graft-from), 측쇄가 붙어있어 분자량이 큰 단량체를 작은 크기의 단량체로 연결시켜주는 그래프트 쓰루(graft-through)가 있다. 세 가지의 합성 방법 중 플루오렌 단량체의 선형적 알킬 사슬(alkyl chain)에 PVDF를 도입하기 위해서는 주쇄에서 측쇄가 자라도록 하는 그래프트 프롬 방법이 적합하다고 판단되었다.

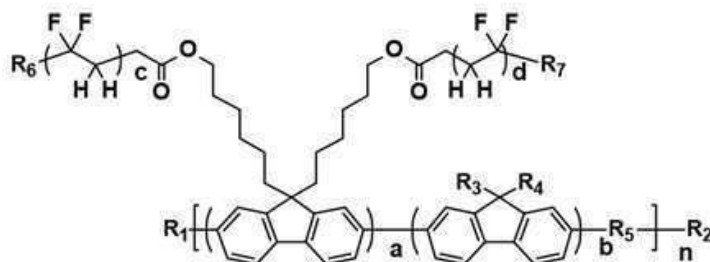
[0050] 일반적으로, PVDF는 기상인 vinylidene fluoride(VDF) 단량체를 사용하여 고압 반응기 내에서 radical 중합을 통하여 합성된다. Radical 중합에는 free radical, RAFT 중합, ITP 등 다양한 종류의 중합 기법이 사용된다. Free radical 중합의 경우 분자량 및 분자량 분포 (PDI)의 제어가 어렵기 때문에 RAFT 중합 또는 ITP와 같이 고분자의 분자량 및 분자량 분포를 용이하게 조절할 수 있는 중합법이 자주 사용된다. 또한, free radical 중합의 경우 원하는 위치에 PVDF를 도입할 수 없기 때문에 공중합체의 합성을 위해서는 RAFT 중합 또는 ITP 중합과 같은 기법이 사용되어야 한다. 따라서, PVDF와 폴리 플루오렌 계열의 공중합체가 합성되기 위해서는 주쇄인 폴리 플루오렌 계열에 PVDF의 RAFT 중합에 사용되는 chain transfer agent인 xanthate group이 있어야 한다. Xanthate group이 도입되어 있는 폴리 플루오렌 계열을 Macro CTA로 사용하여 고압반응기 내에서 radical 중합을 통해서 그래프트 공중합체로 합성할 수 있을 것이라 판단했다.

[0051] 상기 언급된 문제인식 및 극복방향에 기반하여, 본 발명에서는 (1) 적, 녹, 청의 빛을 발광하며 hydroxy group을 포함하는 세 가지 폴리 플루오렌 계열의 고분자를 합성하였고, (2) 세 가지의 폴리 플루오렌 계열 고분자에 esterification을 통하여 xanthate group을 도입해서 Macro CTA (red, green, blue)를 합성하였으며, (3) 고압 반응기 내에서 RAFT 중합을 통하여 폴리 플루오렌 계열과 PVDF 그래프트 공중합체를 합성하였다.

[0052] 이하에서는 일 실시예에 따른 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체에 대하여 설명한다.

[0053] 일 실시예의 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체는 하기 화학식 1로 표시된다.

[0054] [화학식 1]



[0055]

[0056] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0057] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기일 수 있다.

[0058] R₅는 직접 결합(direct linkage), 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기일 수 있다.

[0059] R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 알킬잔테이트기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기일 수 있다.

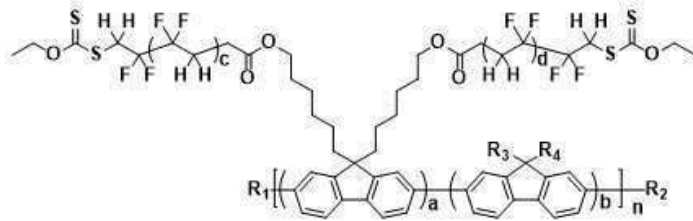
[0060] a, b, c, d는 각각 독립적으로 1 이상 3 이하의 정수이며, n은 1 이상 5 이하의 정수일 수 있다.

[0061] 이때, 상기 R₅는 직접 결합(direct linkage)이거나, 또는 치환 또는 비치환된 벤조티아디아졸릴렌기일 수 있다.

[0062] 또한, 상기 R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 불소 원자로 치환된 알킬잔테이트기일 수 있다.

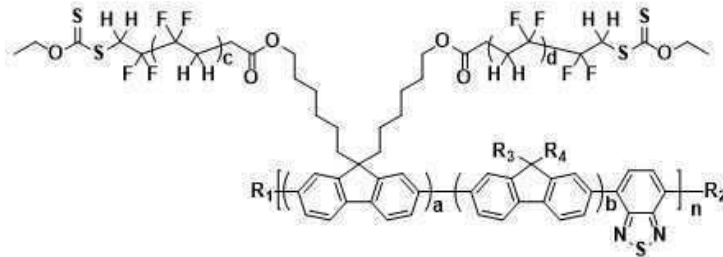
[0063] 이에, 상기 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체는 하기 화학식 1-1 내지 1-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0064] [화학식 1-1]



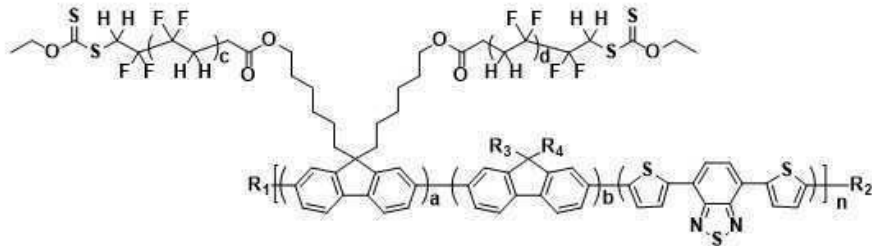
[0065]

[0066] [화학식 1-2]



[0067]

[0068] [화학식 1-3]



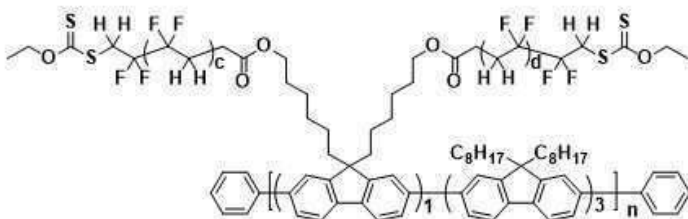
[0069]

[0070] 상기 화학식 1-1 내지 1-3에서, R₁ 내지 R₄, a 내지 d, n은 상기 화학식 1에서 설명한 내용과 동일한 내용이 적용될 수 있다.

[0071] 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기이고, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 옥틸기일 수 있다.

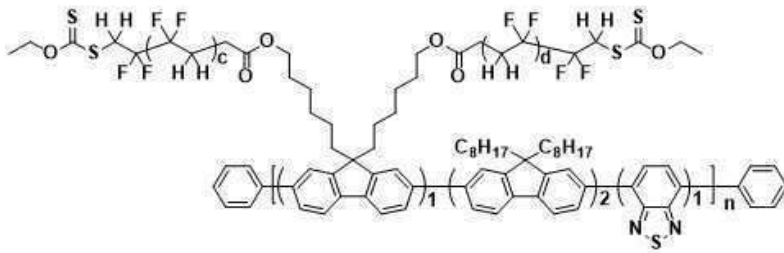
[0072] 구체적으로, 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체는 하기 화학식 1-4 내지 하기 화학식 1-6 중 어느 하나로 표시될 수 있다. 하지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] [화학식 1-4]



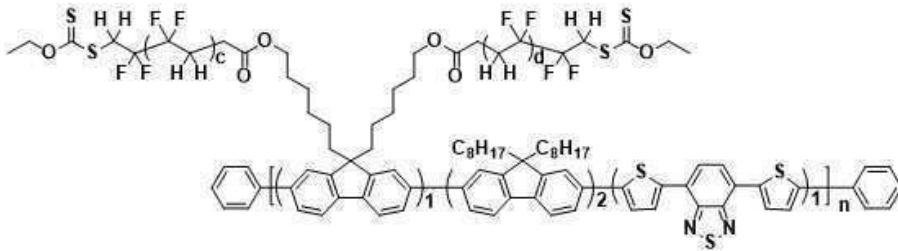
[0074]

[0075] [화학식 1-5]



[0076]

[0077] [화학식 1-6]



[0078]

[0079] 상기 화학식 1-4 내지 1-6에서, c, d 및 n은 상기 화학식 1에서 설명한 내용과 동일한 내용이 적용될 수 있다.

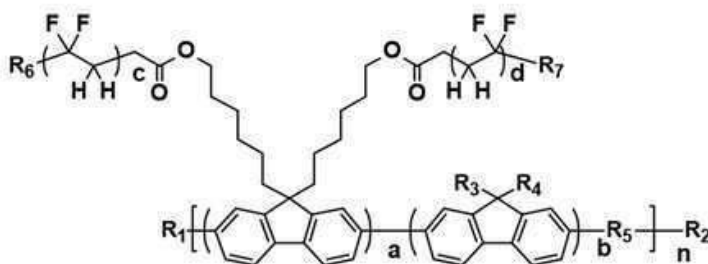
[0080] 상술한 일 실시예의 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체는 압전성 및 발광성을 동시에 가지므로 다양한 input 신호들, 예컨대, 소리, 터치, 온도 등의 신호를 시각화하여 효율적인 커뮤니케이션(communication)에 응용할 수 있으며, 따라서 차세대 미래지향적인 웨어러블(wearable)한 공감각 소자에 유용하게 이용될 수 있다.

[0081] 이러한 공감각 소자는 산업 및 상업용, 의료용, 차량용, PC 등의 전분야에서 사용되는 각종 소자를 포함한다. 공감각 소자의 일례로는 스트레처블 소자(stretchable device)를 들 수 있다. 상기 스트레처블 소자는 늘어나는 기판상에 기존 광전소자를 제작하여 기판이 줄어들거나 늘어남에도 작동이 가능하기 때문에 다양한 응용분야의 창출이 가능하며, 웨어러블 전자 소자나 전자피부, 사물인터넷(IoT), 차량용 전자소자, 지능형(AI) 로봇 구현을 위한 핵심 부품 소재로 다양하게 사용될 수 있다.

[0082] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 소자에 대하여 설명한다. 이하에서는 앞서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체에 대하여는 구체적으로 설명하지 않으며, 설명되지 않은 부분은 상술한 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체의 설명에 따른다.

[0083] 일례로, 본 발명에 따른 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체는 발광 소자의 발광층에 적용될 수 있다. 이러한 소자는, 기판; 상기 기판 상에 배치되는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 배치되는 발광층; 및 상기 발광층 상에 배치되는 제2 전극을 포함하고, 상기 발광층은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리 플루오렌계-폴리 비닐리덴 플루오라이드 그래프트 공중합체를 포함할 수 있다.

[0084] [화학식 1]



[0085]

[0086] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는

비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

[0087] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이고,

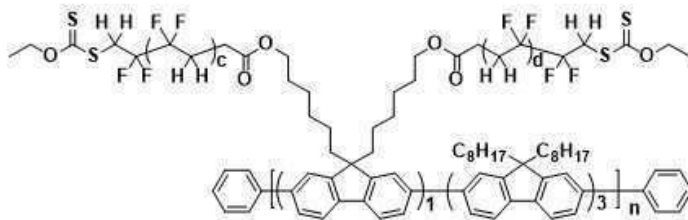
[0088] R_5 는 직접 결합(direct linkage), 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이고,

[0089] R_6 및 R_7 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 알킬잔테이트기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기이고,

[0090] a, b, c, d는 각각 독립적으로 1 이상 3 이하의 정수이며, n은 1 이상 5 이하의 정수일 수 있다.

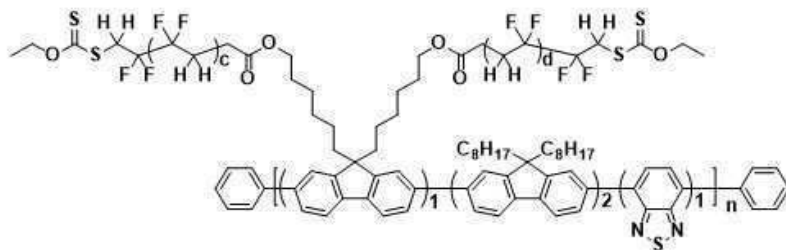
[0091] 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-4 내지 하기 화학식 1-6 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다.

[0092] [화학식 1-4]



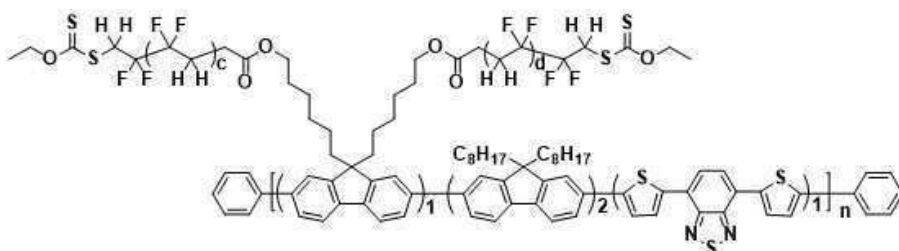
[0093]

[0094] [화학식 1-5]



[0095]

[0096] [화학식 1-6]



[0097]

[0098] 상기 화학식 1-4 내지 1-6에서, c, d 및 n은 상기 화학식 1에서 설명한 내용과 동일한 내용이 적용될 수 있다.

[0099] 이때, 상기 화학식 1-4로 표시되는 공중합체는 청색광을 발광하고, 상기 화학식 1-5로 표시되는 공중합체는 녹색광을 발광하며, 상기 화학식 1-6로 표시되는 공중합체는 적색광을 발광하는 것일 수 있다.

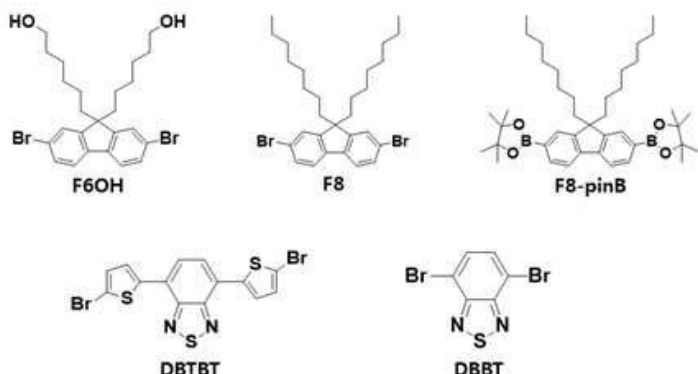
[0101] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0103] [적, 녹, 청 삼색의 빛을 발광하는 고분자를 합성하기 위한 단량체]

[0104] 폴리 플루오렌 계열의 고분자를 제조하기에 앞서, 각각의 고분자들에 필요한 단량체를 합성하였다. 발광 고분자

에서 donor 역할을 하는 F6OH, F8, F8-pinB, acceptor 역할을 하는 DBBT, DBTBT를 합성하였다. 특히, Macro CTA를 제조하기 위해선 폴리 플루오렌 계열의 고분자에 hydroxy group이 있어야 하기 때문에 F6OH를 합성하였다.

[0105] [화학식 2]



[0106]

[0108] <실시예 1> 알킬 사슬을 포함하는 플루오렌 단량체 F8의 합성

[0109] 쉬링크 플라스크 (250 cm³)에 2,7-dibromo fluorene (5.00 g, 15.4 mmol), bromo-octane (7.45 g, 38.6 mmol), tetra-butyl ammonium bromide (0.25 g, 0.77mmol)과 sodium hydroxide (15.0 g)을 첨가하고 질소 가스로서 bubbling 처리한 toluene (20 cm³)를 질소 조건 하에서 투입한다. 3회의 freeze-pump thaw과정을 통해서 용액 내의 산소를 모두 제거해준다. 이 후 70 °C에서 10 분 교반 시킨 후 증류수 (15 cm³)를 넣은 후에 70 °C에서 18 시간 교반시킨다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각한 후에 hexane을 첨가하여 추출하고, hexane용액을 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 분리된 유기용액에 무수 MgSO₄를 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거한다. 여과후 농축된 생성물은 컬럼 크로마토그래피 (silica gel, hexane)를 통해 정제하였고, 3회 재결정 (isopropyl alcohol : hexane = 1 : 1)하여 흰색 고체인 2,7-dibromo-9H-fluorene-9,9-dioctane (F8) (8.30 g, 93%)을 합성할 수 있었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.53-7.43 (m, 6H), 1.92-1.88 (m, 4H), 1.20-1.05 (m, 20H), 0.85 (t, 6H), 0.59 (d, 4H).

[0111] <실시예 2> 알킬 사슬과 oxabrolane을 포함하는 플루오렌 단량체 F8-pinB의 합성

[0112] 1구 둥근 플라스크 (250 cm³)에 F8 (4.00 g, 7.29 mmol)을 첨가하고 둥근 플라스크의 내부를 질소로 치환해준다. Tetrahydrofuran (THF) (80 cm³)을 투입한 후 -78 °C로 냉각시켜준 후에 n-butyl lithium solution (13.1 cm³, 32.8 mmol)을 30분에 걸쳐 천천히 투입해준 후에 1 시간 동안 교반 시킨다. 4,4,5,5-tetramethyl-2-(1-methylmethoxy)-1,3,2-dioxaborolane (3.39 g, 18.2 mmol)을 투입하고 상온에서 18 시간 교반 시킨다. 반응 혼합물에 diethyl ether를 첨가하여 추출하고, 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 분리된 유기용액에 무수 MgSO₄를 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거한다. 여과 후 농축된 생성물은 acetone으로 3회 재결정하여 하얀색 고체인 9,9-dioctylfluorene-2,7-diboronic acid bis(pinacol) ester, (F8-pinB) (4.00 g, 82%)를 합성할 수 있었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.81-7.67 (m, 6 H), 2.00 (m, 4 H), 1.37 (s, 24H), 1.2-0.95 (m, 20 H), 0.79 (t, 6 H), 0.56 (m, 4 H)

[0114] <실시예 3> Hydroxy group을 포함하는 플루오렌 단량체 F6OH의 합성

[0115] 2구 둥근 플라스크 (250 cm³)에 2,7-dibromo fluorene (3.00 g, 9.25 mmol)과 6-bromo-1-hexanol (4.10 g, 23.1 mmol), tetrabutyl ammonium bromide (1.65 g, 5.12 mmol)을 첨가하고 dimethyl sulfoxide (60 cm³)와 sodium hydroxide 50wt% solution (30.0 g)을 투입하여 120 °C 환류 조건에서 18 시간 교반 시켜준다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각한 후에 diethyl ether를 첨가하여 추출하고 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 분리된 유기용액에 무수 MgSO₄를 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거한다. 여과후 농축된 생성물은 컬럼 크로마토그래피 (silica gel, ethyl acetate : hexane = 2 : 3)을 통해 정

제하였고, 3회 재결정 [(ethanol : hexane = 1 : 1) 2회, toluene 1회]하여 하얀색 고체인 2,7-Dibromo-9H-fluorene-9,9-dihexanol (F6OH) (3.61 g, 74%)를 합성할 수 있었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.55-7.37 (m, 6 H), 3.53 (t, 4 H), 1.88-1.96 (m, 4 H), 1.33-1.44 (m, 4 H), 1.03-1.20 (m, 8 H), 0.50-0.70 (m, 4H)

[0117] <실시예 4> 녹색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자의 중합에 사용되는 단량체 DBBT의 합성

[0118] 2구 둥근 플라스크 (500 cm^3)에 2,1,3-benzothiadiazole (15.0 g, 110 mmol), hydrogen bromide aqueous solution (75 cm^3)을 각각 첨가한 후 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 교반 시켜준다. 이후 bromine (17 cm^3 , 330 mmol)을 적하 깔때기를 사용하여 1.5 시간 동안 첨가해준 후, hydrogen bromide aqueous solution (30 cm^3)을 첨가하여 3시간동안 교반 시킨다. 이후 물, 메탄올, toluene으로 여과한 뒤 1,2-dichlorobenzene으로 2회 재결정하여 노란색 바늘형태 고체인 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (DBBT) (18.7 g, 58%)를 합성할 수 있었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.71 (s, 2H)

[0120] <실시예 5> 단량체 DBTBT 합성을 위한 TBT의 합성

[0121] 쉬링크 튜브 (100 cm^3)에 DBBT (1.00 g, 3.40 mmol), tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (0.24 g, 0.21 mmol), 2-tributyl stannyl thiophene (2.80 g, 7.50 mmol)을 첨가하고, 질소로 치환한다. 질소 가스로서 bubbling 처리한 toluene (20 cm^3)을 첨가하여 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 48 시간동안 교반 시킨다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각한 후에 물을 첨가하고 dichloromethane으로 추출하고 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 분리된 유기용액에 무수 MgSO_4 를 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거한다. 여과후 농축된 생성물은 컬럼 크로마토그래피 (silica gel, dichloromethane : hexane = 1 : 1)을 통해 정제하였고, ethanol로 재결정 하여 붉은색 고체인 4,7-Di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole (TBT) (0.7 g, 87%)를 합성할 수 있었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.10 (dd, 2 H), 7.87 (s, 2 H), 7.44 (dd, 2 H), 7.20 (dd, 2 H)

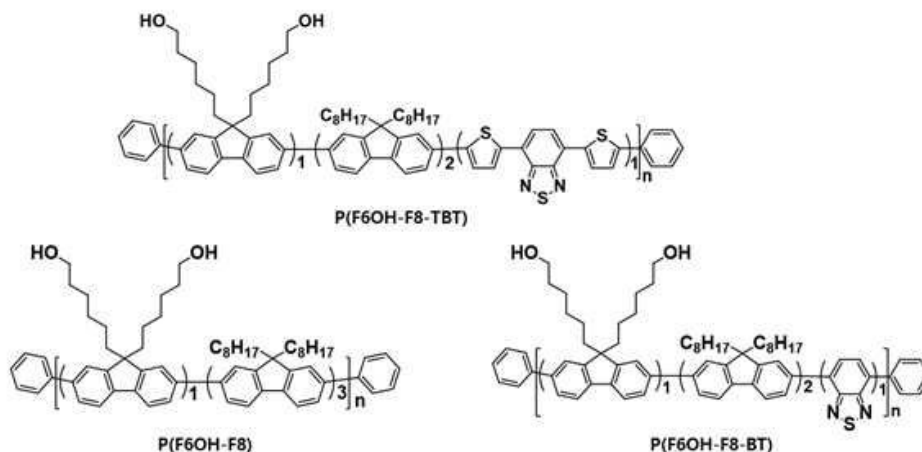
[0123] <실시예 6> 적색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자의 중합에 사용되는 단량체 DBTBT의 합성

[0124] 1구 둥근 바닥 플라스크 (250 cm^3)에 TBT (0.96 g, 3.20 mmol)를 첨가하고 chloroform (40 cm^3)로 모두 녹이고, N-bromosuccinimide (1.71 g, 9.59mmol)를 첨가해준다. 상온에서 18시간동안 교반 시키고, 혼합 반응물을 chloroform으로 여과해준다. Dimethylformamide 및 chloroform으로 각각 1회씩 재결정하여 붉은색 바늘 형태의 고체 4,7-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (DBTBT) (0.97 g, 66%)를 합성할 수 있었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.81 (d, 2 H), 7.79 (s, 2 H), 7.16 (d, 2 H)

[0126] [Hydroxy group을 포함하며, 삼색의 빛을 발광하는 고분자]

[0127] 실시예 1 내지 6에서 합성된 단량체를 이용하여 팔라듐 촉매를 이용한 스즈키 커플링 (Palladium catalyzed Suzuki coupling)을 통해 적색의 빛을 발광하는 P(F6OH-F8-TBT), 녹색의 빛을 발광하는 P(F6OH-F8-BT), 청색의 빛을 발광하는 P(F6OH-F8)을 합성하였다. 또한 각각 단량체의 비율은 1:3 (F6OH : 다른 단량체)으로 설정하여 합성 하였다.

[0128] [화학적식 3]



[0129]

[0131] <실시예 7> Hydroxy group을 포함하며 적색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자 P(F6OH-F8-TBT)의 합성

[0132] 쉬링크 플라스크 (250 cm³)에 DBTBT (0.1738 g, 0.389 mmol), F8-pinB (0.5000 g, 0.778 mmol), F6OH (0.2040 g, 0.389 mmol), tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (0.009 g, 0.008 mmol), tetra-butyl ammonium bromide (0.0251 g, 0.078 mmol)을 첨가하여 질소로 치환 시킨다. 질소 가스로 bubbling 처리한 toluene (9 cm³)를 첨가하여 90 ℃에서 20 분 동안 교반 시킨다. Sodium carbonate 2M 농도의 aqueous 용액 (5 cm³)를 첨가하고 90 ℃에서 18 시간 동안 교반 시킨다. Phenyl boronic acid (0.0949 g, 0.778 mmol)을 toluene (3 cm³)에 용해시켜 첨가하고 90 ℃에서 2 시간 동안 교반 시킨다. Bromo benzene (0.2443 g, 1.556 mmol)을 첨가하고 90 ℃에서 18 시간 동안 교반 시킨다. 반응 혼합물을 methanol에 적가하여 침전하고, 과량의 물과 메탄올로 여과한다. Acetone을 이용하여 48 시간 이상 soxhlet을 진행하여 저분자량의 고분자를 제거하고 건조하여 붉은색 고체 형태의 고분자 [poly(dihexanol fluorene-dioctyl fluorene-(thiophene-benzothiadiazole-thiophene)] [P(F6OH-F8-TBT)] (0.4700 g, 53%)를 합성할 수 있었다.

[0134] <실시예 8> Hydroxy group을 포함하며 녹색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자 P(F6OH-F8-BT)의 합성

[0135] 쉬링크 플라스크 (250 cm³)에 DBBT (0.4575 g, 1.556 mmol), F8-pinB (2.000 g, 3.113 mmol), F6OH (0.8160 g, 1.556 mmol), tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (0.0360 g, 0.031 mmol), tetra-butyl ammonium bromide (0.1003 g, 0.311 mmol)을 첨가하여 질소로 치환시킨다. 질소 가스로 bubbling 처리한 toluene (32 cm³)를 첨가하여 90 ℃에서 20 분 동안 교반 시킨다. Sodium carbonate 2M 농도의 aqueous 용액 (20 cm³)를 첨가하고 90 ℃에서 6 시간 동안 교반 시킨다. Phenyl boronic acid (0.3795 g, 3.113 mmol)을 toluene (5 cm³)에 용해시켜 첨가하고 90 ℃에서 2 시간 동안 교반 시킨다. Bromo benzene (0.9774 g, 6.225 mmol)을 첨가하고 90 ℃에서 12 시간 동안 교반 시킨다. 반응 혼합물을 methanol에 적가하여 침전하고, 과량의 물과 메탄올로 여과한다. Acetone을 이용하여 48 시간 이상 soxhlet을 진행하여 저분자량의 고분자를 제거하고 건조하여 노란색 실 형태의 고분자 poly(dihexanol fluorene-dioctyl fluorene-benzothiadiazole) [P(F6OH-F8-BT)] (1.800 g, 55%)를 합성할 수 있었다.

[0137] <실시예 9> Hydroxy group을 포함하며 청색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자 P(F6OH-F8)의 합성

[0138] 쉬링크 플라스크 (250 cm³)에 F8 (1.067 g, 1.945 mmol), F8-pinB (2.500 g, 3.891 mmol), F6OH (1.0200 g, 1.945 mmol), tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (0.045 g, 0.039 mmol), tetra-butyl ammonium bromide (0.125 g, 0.389 mmol)을 첨가하여 질소로 치환시킨다. 질소 가스로 bubbling 처리한 toluene (40 cm³)를 첨가하여 90 ℃에서 20 분 동안 교반 시킨다. Sodium carbonate 2M 농도의 aqueous 용액 (25 cm³)를 첨가하고 90 ℃에서 8 시간 동안 교반 시킨다. Phenyl boronic acid (0.4744 g, 3.891 mmol)을 toluene (5 cm³)에 용해시켜 첨가하고 90 ℃에서 2 시간 동안 교반 시킨다. Bromo benzene (1.222 g, 7.782 mmol)을 첨가하고 90 ℃에서 12 시간 동안 교반 시킨다. 반응 혼합물을 methanol에 적가하여 침전하고, 과량의 물과 메탄올로 여과한다. Acetone을 이용하여 48 시간 이상 soxhlet을 진행하여 저분자량의 고분자를 제거하고 건조하여 연한 녹색

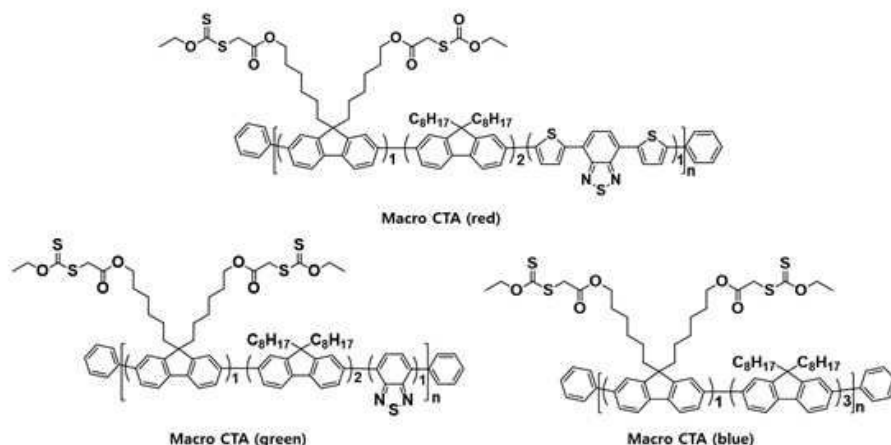
색의 실 형태의 고분자 poly(dihexanol fluorene-dioctyl fluorene) [P(F6OH-F8)] (2.400 g, 52%)를 합성할 수 있었다.

[0140] 도 14, 16, 18에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 7 내지 9에서 합성된 고분자에서 단량체의 비율은 NMR을 통하여 분석되었으며, 7.25 ppm 이상에서 나오는 방향족의 특정 peak와 3.5 ppm에서 나오는 hydroxy group 옆의 특정 peak를 비교하여 초기에 의도한 바와 같이 1:3 (F6OH:다른 단량체)의 비율로 합성되었음을 확인하였다.

[0142] [3중 Macro CTA]

[0143] 실시예 7 내지 9에서 합성된 세가지 고분자에 N,N'-dicyclohexyl carbodiimide (DCC) 또는 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide (EDC)를 사용한 Steglich esterification으로 ethyl xanthogenacetic acid를 도입했다. DCC 또는 EDC를 사용한 Steglich esterification 반응에서는 부산물로 urea 형태의 불순물이 생성되므로 48 시간 이상의 soxhlet 공정을 통해서 불순물을 제거하고 정제했다.

[0144] [화학적 4]



[0145]

[0147] <실시예 10> Xanthate group을 포함하며 적색의 빛을 발광하는 Macro chain transfer agent인 Macro CTA (red)의 합성

[0148] 3구 둥근 바닥 플라스크 (500 cm³)에 P(F6OH-F8-TBT) (0.47 g), ethyl xanthogenacetic acid (0.225 g, 1.248 mmol)를 첨가하고 dichloromethane (90 cm³)를 첨가하여 모두 녹인 후에 0 °C로 냉각시킨다. 이후에, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (0.194 g, 1.248 mmol), 4-dimethylaminopyridine (0.0762 g, 0.624 mmol)을 첨가하여 상온에서 20 시간 교반시킨다. Dichloromethane을 첨가하여 추출하고, 물과 염화나트륨 포화 수용액으로 세척한다. 분리된 유기용액에 무수 MgSO₄를 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거한다. 여과하고 농축하여 methanol에 적가해서 침전한다. Methanol을 이용하여 48시간 이상 soxhlet을 진행하여 불순물을 제거하고 건조하여 붉은색 고체 형태의 고분자 poly[dihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene-(thiophene-benzothiadiazole-thiophene)] [Macro CTA (red)] (0.27 g)을 합성할 수 있었다.

[0150] <실시예 11> Xanthate group을 포함하며 녹색의 빛을 발광하는 Macro chain transfer agent인 Macro CTA (green)의 합성

[0151] 3구 둥근 바닥 플라스크 (500 cm³)에 P(F6OH-F8-BT) (1.60 g), ethyl xanthogenacetic acid (0.91 g, 5.04 mmol)를 첨가하고 dichloromethane (150 cm³)를 첨가하여 모두 녹인 후에 0 °C로 냉각시킨다. 이후에, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (0.78 g, 5.04 mmol), 4-dimethylaminopyridine (0.31 g, 2.52 mmol)을 첨가하여 상온에서 18 시간 교반시킨다. 반응 혼합물에 dichloromethane을 첨가하여 추출하고, 물과 염화나트륨 포화 수용액으로 세척한다. 분리된 유기용액에 무수 MgSO₄를 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거한다. 여과하고 농축하여 methanol에 적가해서 침전한다. Methanol을 이용하여 48시간 이상 soxhlet을 진행하여 불순물을 제거하고 건조하여 노란색 실 형태의 고분자 poly(dihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene-benzothiadiazole) [Macro CTA (green)] (1.83 g)을 합성할 수 있었다.

[0153] <실시예 12> Xanthate group을 포함하며 청색의 빛을 발광하는 Macro chain transfer agent인 Macro CTA

(blue)의 합성

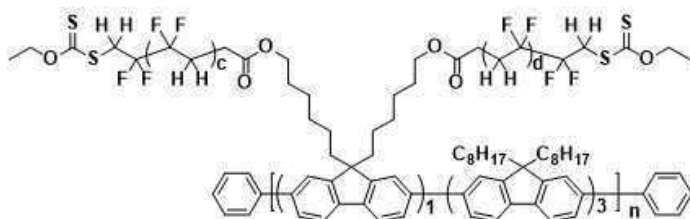
[0154] 3구 둥근 바닥 플라스크 (250 cm³)에 4-dimethylaminopyridine (0.31 g, 2.52 mmol), ethyl xanthogenacetic acid (0.86 g, 4.74 mmol)를 첨가하고 (dichloromethane : tetrahydrofuran = 1 : 1) 용매 (50 cm³)를 첨가하여 0 ℃로 냉각하고 교반시킨다. 5 분 후에 N,N'-dicyclohexylacrbodiimide (0.98 g, 4.74 mmol)을 첨가하고 0 ℃에서 1 시간 교반 시킨다. P(F60H-F8) (2.20 g)을 (dichloromethane : tetrahydrofuran = 1 : 1) 용매 (50 cm³)에 모두 녹여 첨가한다. 이 후에 30 ℃에서 18 시간 교반 시킨다. 반응 혼합물에 dichloromethane을 첨가하여 추출하고, 물과 염화나트륨 포화 수용액으로 세척한다. 분리된 유기용액에 무수 MgSO₄를 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거한다. 여과하고 농축하여 methanol에 적가해서 침전한다. Methanol을 이용하여 48시간 이상 soxhlet을 진행하여 불순물을 제거하고 건조하여 연한 노란색 실 형태의 고분자 poly(dihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene) [Macro CTA (blue)] (2.30 g)을 합성할 수 있었다.

[0156] 도 20, 22, 24에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 10 내지 12에서 제조된 3종의 Macro CTA는 NMR분석을 통해서 hydroxy기 옆 탄소의 hydrogen의 특정 peak이 제거되었으며, xanthate group의 peak이 새로 생성됨을 확인하여 반응이 순조롭게 진행되었음을 확인하였다.

[0158] [3중 PVDF graft copolymer]

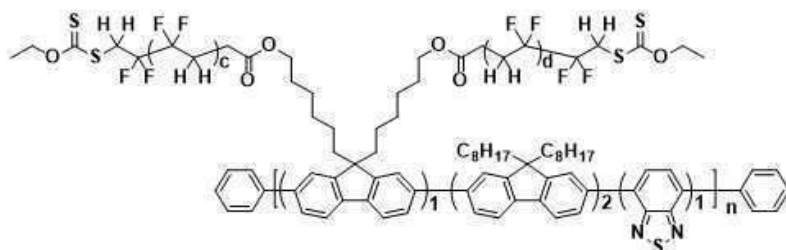
[0159] 실시예 10 내지 12에서 제조된 3종의 고분자중 Macro CTA (blue)와 Macro CTA (green)을 사용하여 고압 반응기 내에서 PVDF의 RAFT 중합을 진행하였다. PVDF의 단량체인 VDF는 라디칼 반응이 진행될 때 전자가 부족한 라디칼을 생성하기 때문에 적합한 개시제는 전자가 풍부한 라디칼이 생성되는 것이 적당하다. 따라서 개시제로는 전자가 풍부한 tert-butyl radical을 제공할 수 있는 di-tert-butyl peroxide (DTBP)를 개시제로 사용하였으며, DTBP의 적절한 개시온도인 120 °C에서 반응을 진행했다. Macro CTA (blue)의 경우 반응에 사용되는 용매인 dimethyl carbonate (DMC)에 용해도가 좋지 않지만, 고온 / 고압의 반응기 내에서 소량씩 녹아 반응이 진행된 것으로 확인되었다. 고압 반응기의 (120 °C / 300 rpm) 조건에서 압력은 반응 초기와 종료시에 2 bar 가량 감소하는 모습을 보였다. 합성된 고분자는 미반응 Macro CTA를 제거하기 위하여 클로로포름으로 24 시간 이상 soxhlet을 진행하였으며, Macro CTA가 제거된 물질을 cyclohexanone에 녹인 후에 원심분리기를 통해서 녹지 않은 PVDF homopolymer를 제거했다.

[0160] [화학식 1-4]



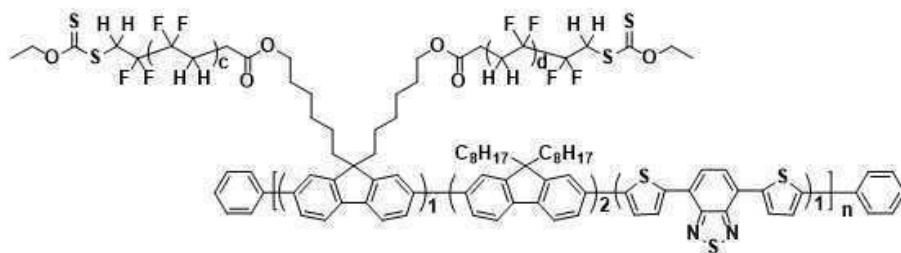
[0161]

[0162] [화학식 1-5]



[0163]

[0164] [화학적식 1-6]



[0165]

[0166] <실시예 13> 적색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자와 PVDF의 그래프트 공중합체 PVDF graft copolymer (red)의 합성

[0167] 고압 반응 용기 (1000 cm³)에 Macro CTA (red) (1.50 g)을 첨가하고, dimethyl carbonate (300 cm³)를 첨가하고, di-tert butyl peroxide (0.04 g, 0.26 mmol)을 dimethyl carbonate (20 cm³)에 섞어서 첨가하고, 고압 반응기에 결합 후에 아르곤 기체로 purging하여 용액 내부의 산소를 제거해준다. 이 후에 vinylidene fluoride (30.0 g)을 첨가하고 120 °C에서 300 rpm으로 20 시간 교반 시킨다. 초기의 압력은 15.3 bar 였으며, 20시간 후에 13.5 bar로 감소한 것을 확인했다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키고 잔여 vinylidene fluoride 기체를 제거해준다. 반응 혼합물을 농축하고 methanol에 적가하여 침전한다. 침전한 물질을 chloroform으로 24 시간 이상 soxhlet을 진행하여 미반응된 Macro CTA (red)을 제거하고 과량의 cyclohexanone에 용해 시키고 원심분리기를 이용하여 용해되지 않은 PVDF homo polymer를 제거한다. 반응물이 녹아있는 cyclohexanone 용액을 농축하고 methanol에 적가하여 침전한다. 침전물을 여과하고 건조하여 poly[dihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene-(thiophene-benzothiadiazole-thiophene)]-g-PVDF [PVDF graft copolymer (red)] (3.50 g)를 합성할 수 있었다.

[0169] <실시예 14> 녹색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자와 PVDF의 그래프트 공중합체 PVDF graft copolymer (green)의 합성

[0170] 고압 반응 용기 (1000 cm³)에 Macro CTA (green) (1.63 g)을 첨가하고, dimethyl carbonate (300 cm³)를 첨가하고, di-tert butyl peroxide (0.04 g, 0.26 mmol)을 dimethyl carbonate (20 cm³)에 섞어서 첨가하고, 고압 반응기에 결합 후에 아르곤 기체로 purging하여 용액 내부의 산소를 제거해준다. 이 후에 vinylidene fluoride (30.0 g)을 첨가하고 120 °C에서 300 rpm으로 20 시간 교반 시킨다. 초기의 압력은 15.3 bar 였으며, 20시간 후에 13.5 bar로 감소한 것을 확인했다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키고 잔여 vinylidene fluoride 기체를 제거해준다. 반응 혼합물을 농축하고 methanol에 적가하여 침전한다. 침전한 물질을 chloroform으로 24시간 이상 soxhlet을 진행하여 미반응된 Macro CTA (green)을 제거하고 과량의 cyclohexanone에 용해 시키고 원심분리기를 이용하여 용해되지 않은 PVDF homo polymer를 제거한다. 반응물이 녹아있는 cyclohexanone 용액을 농축하고 methanol에 적가하여 침전한다. 침전물을 여과하고 건조하여 poly(dihexyl xanthate fluorene-dioctyl fluorene-benzothiadiazole)-g-PVDF [PVDF graft copolymer (green)] (4.10 g)를 합성할 수 있었다.

[0172] <실시예 15> 청색의 빛을 발광하는 폴리 플루오렌 계열 고분자와 PVDF의 그래프트 공중합체 PVDF graft copolymer (blue)의 합성

[0173] 고압 반응 용기 (1000 cm³)에 Macro CTA (blue) (2.43 g)을 첨가하고, dimethyl carbonate (400 cm³)를 첨가하고, di-tert butyl peroxide (0.04 g, 0.26 mmol)을 dimethyl carbonate (20 cm³)에 섞어서 첨가하고, 고압 반응기에 결합 후에 아르곤 기체로 purging하여 용액 내부의 산소를 제거해준다. 이 후에 vinylidene fluoride (35.0 g)을 첨가하고 120 °C에서 300 rpm으로 20 시간 교반 시킨다. 초기의 압력은 16.0 bar 였으며, 20시간 후에 14.0 bar로 감소한 것을 확인했다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키고 잔여 vinylidene fluoride 기체를 제거해준다. 반응 혼합물을 농축하고 methanol에 적가하여 침전한다. 침전한 물질을 chloroform으로 24시간 이상 soxhlet을 진행하여 미반응된 Macro CTA (blue)을 제거하고 과량의 cyclohexanone에 용해 시키고 원심분리기를 이용하여 용해되지 않은 PVDF homo polymer를 제거한다. 반응물이 녹아있는 cyclohexanone 용액을 농축하고 methanol에 적가하여 침전한다. 침전물을 여과하고 건조하여 poly(dihexyl xanthate fluorene-dioctyl

fluorene)-g-PVDF [PVDF graft copolymer (blue)] (2.30 g)를 합성할 수 있었다.

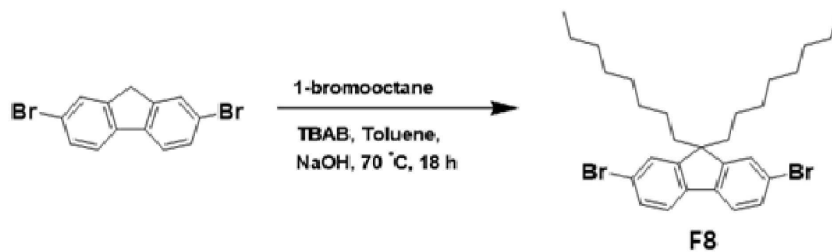
[0175] 도 27 및 29에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 13 내지 15에서 정제된 PVDF graft copolymer는 NMR 분석을 통해서 2.7 ppm에서의 PVDF의 특정 peak와 폴리 플루오렌 계열 고분자들의 특정 peak들이 나타나는 것, 그리고 용해도 특성의 변화를 확인함에 따라서 폴리 플루오렌 계열을 주쇄로, PVDF를 측쇄로 포함하는 그래프트 공중합체가 합성되었음을 확인하였다.

[0177] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

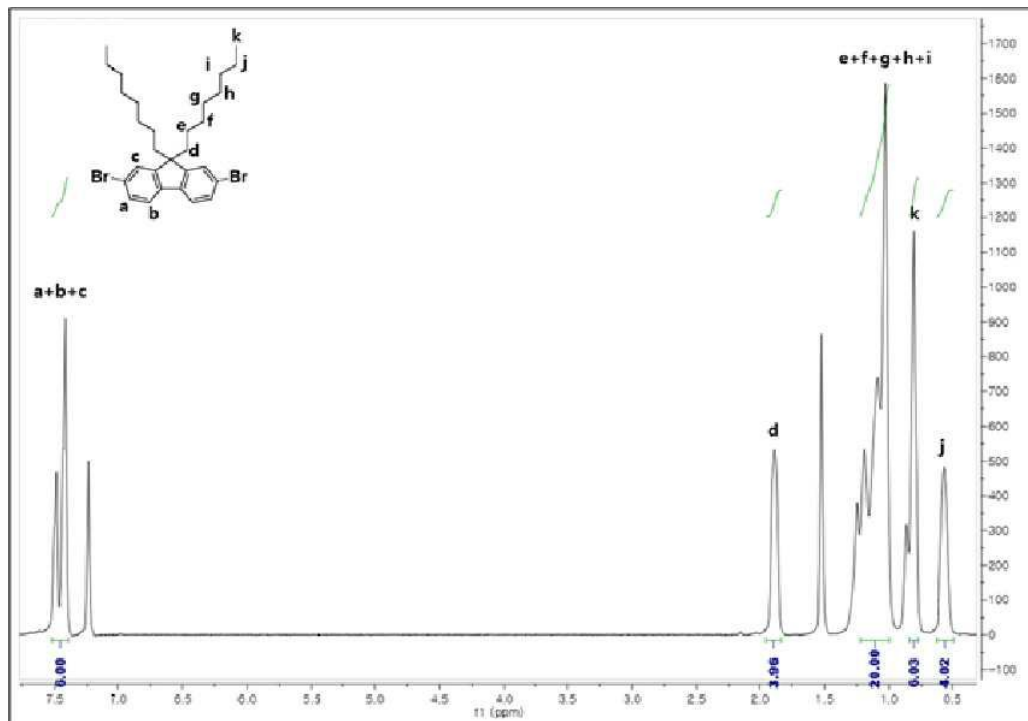
[0178] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

도면

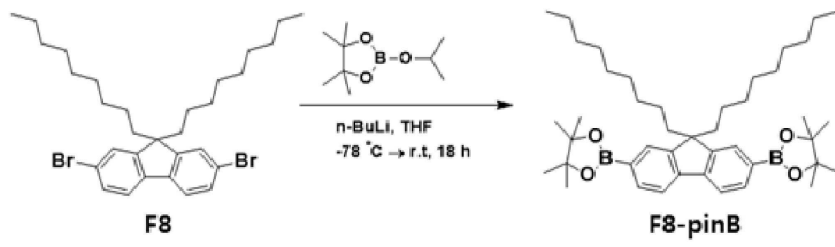
도면1



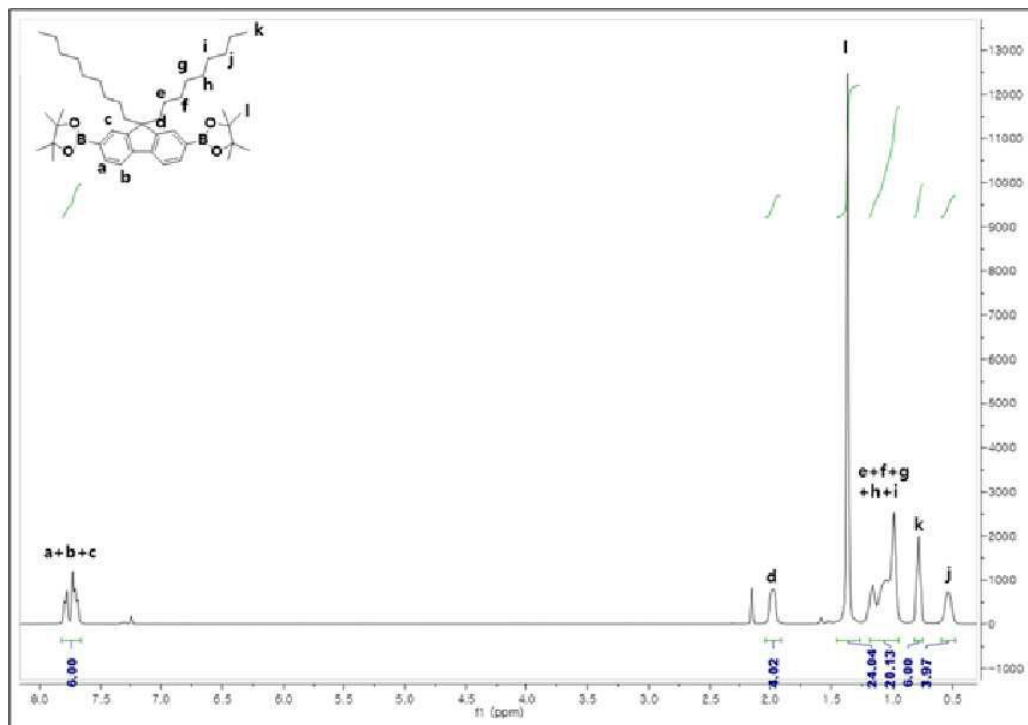
도면2



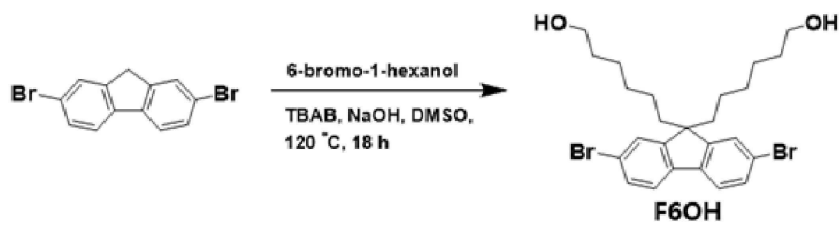
도면3



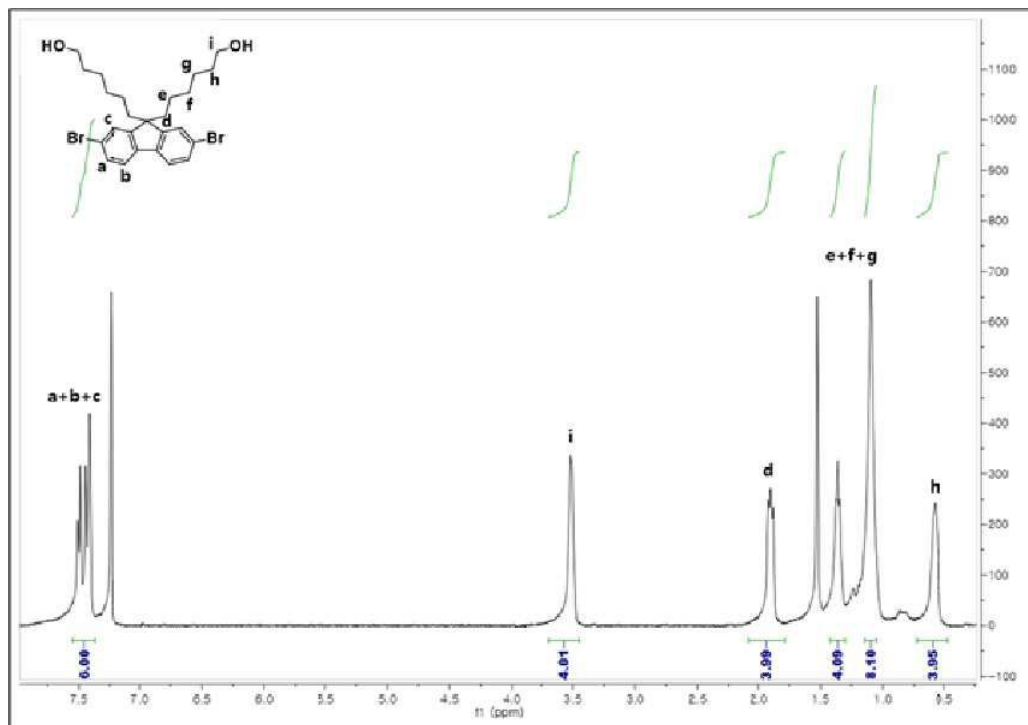
도면4



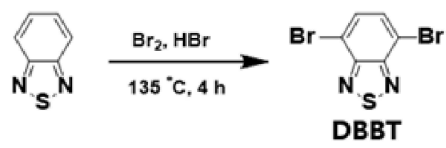
도면5



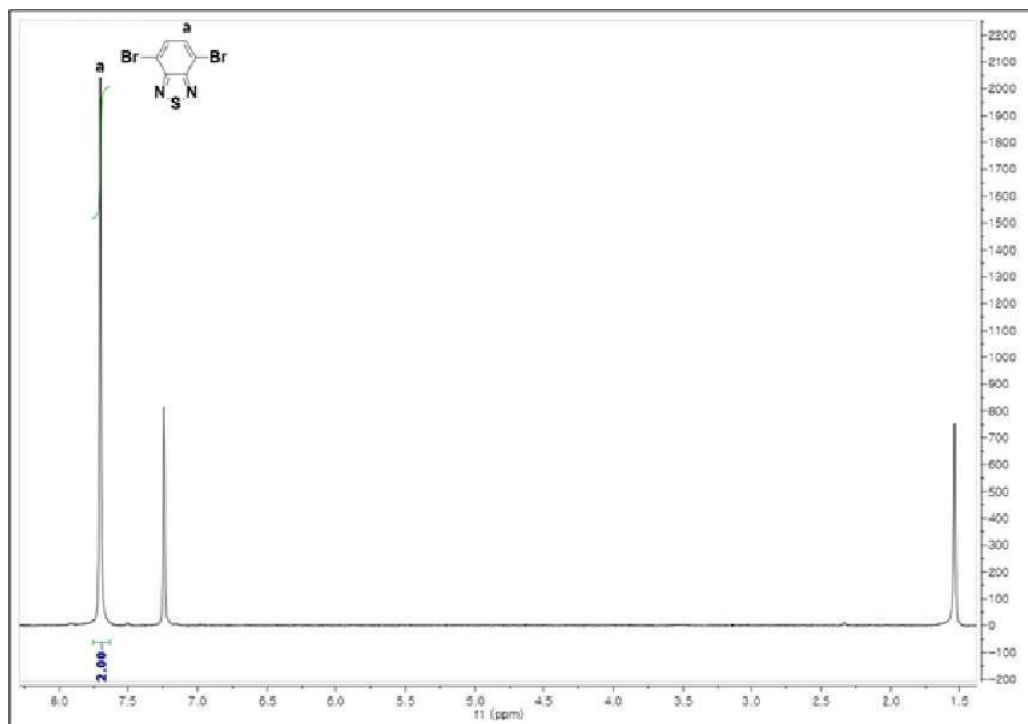
도면6



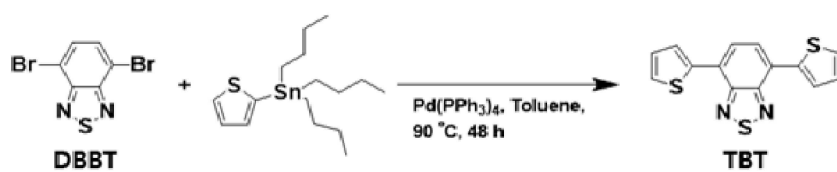
도면7



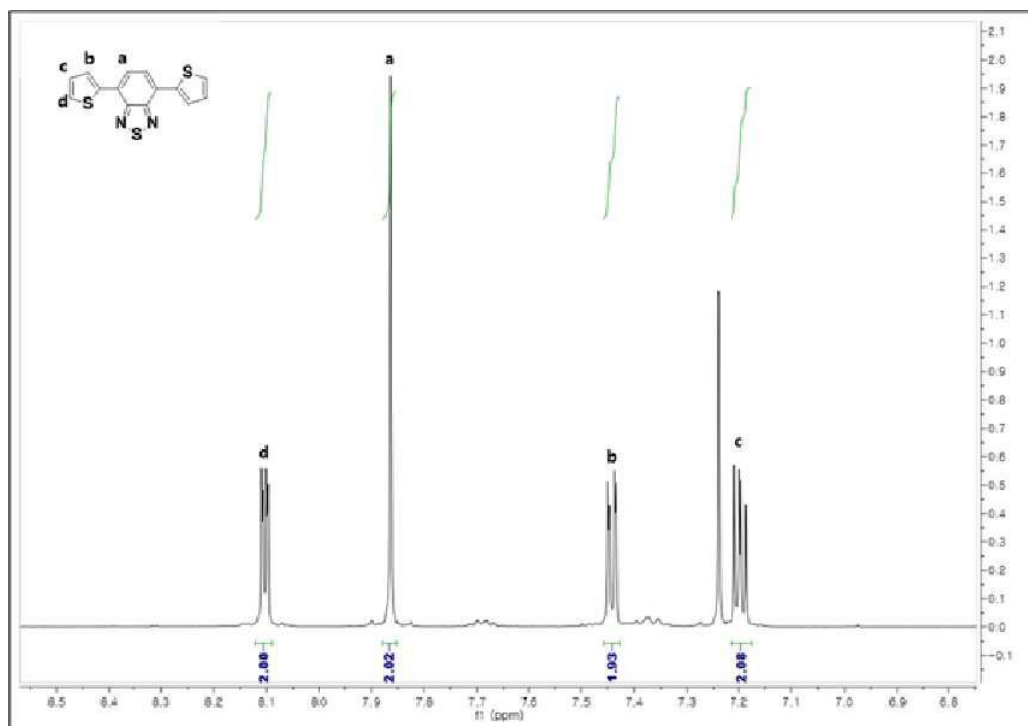
도면8



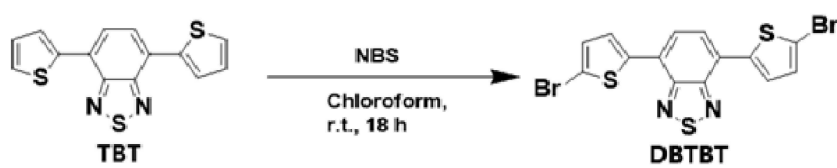
도면9



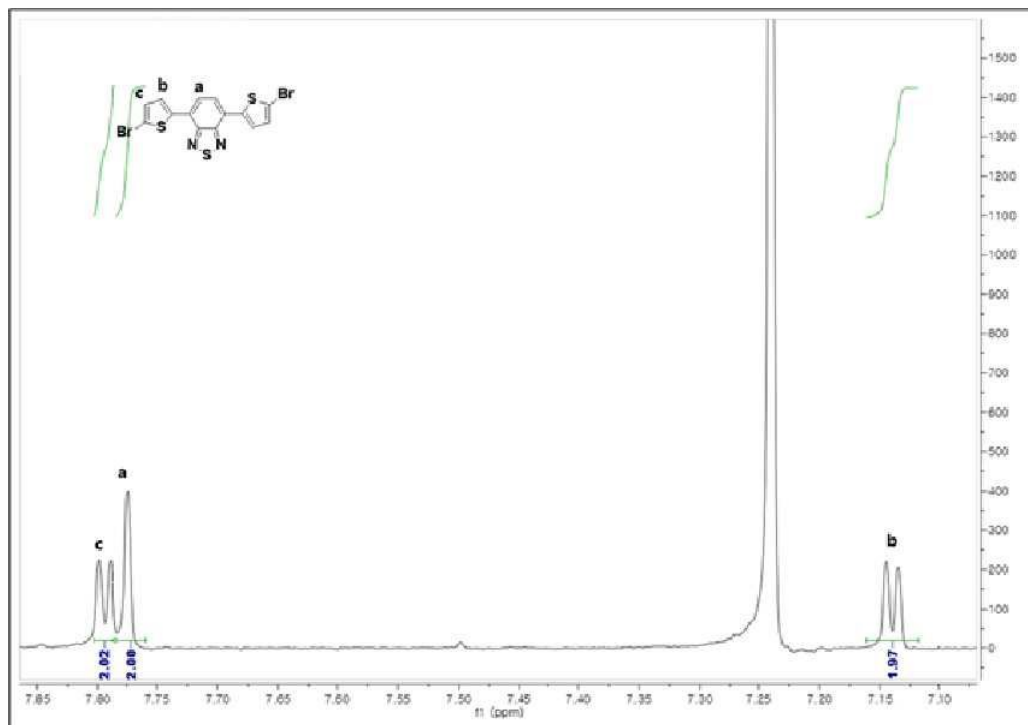
도면10



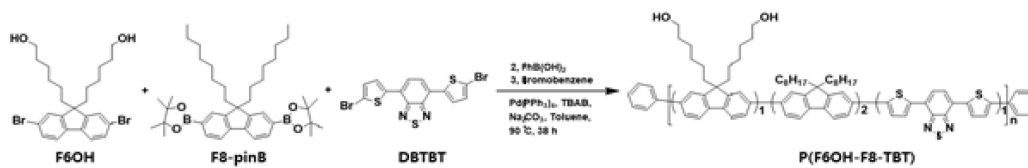
도면11



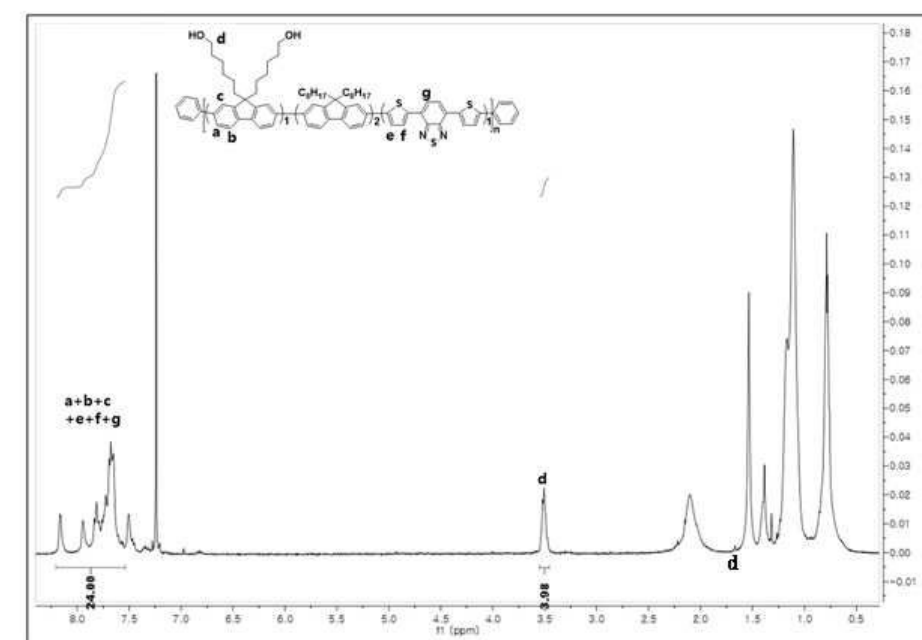
도면12



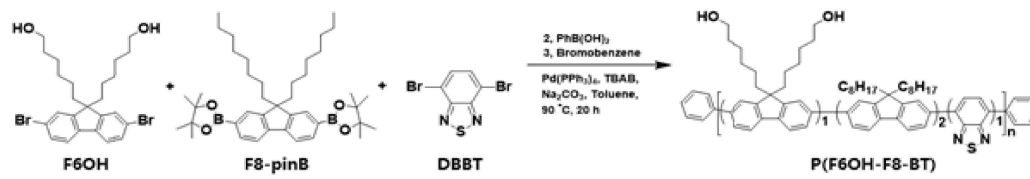
도면13



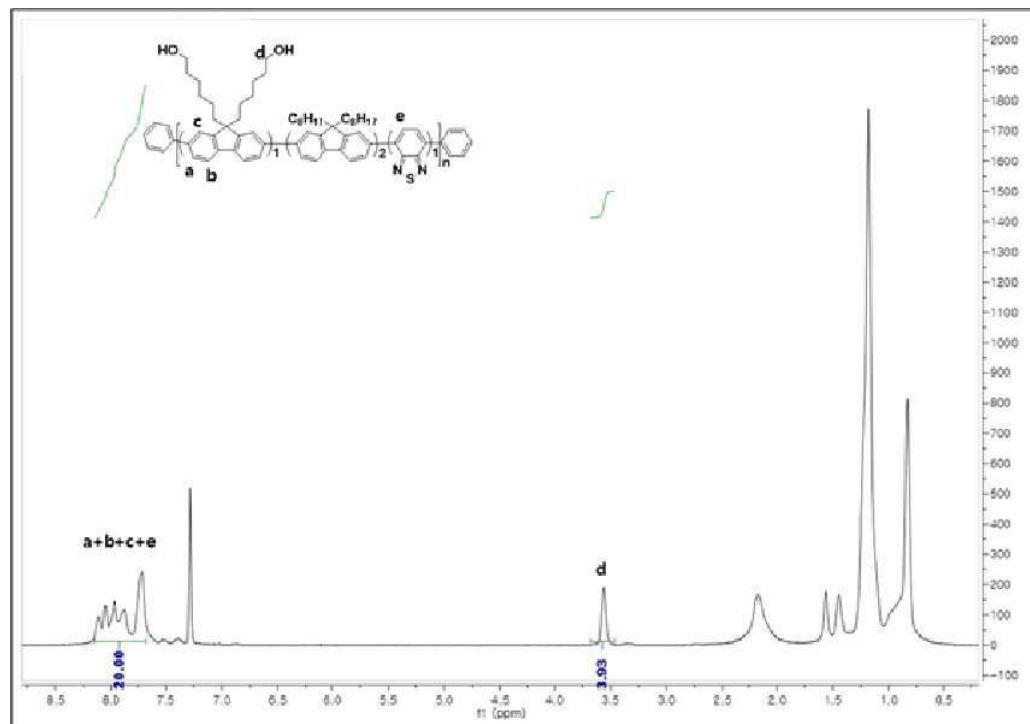
도면14



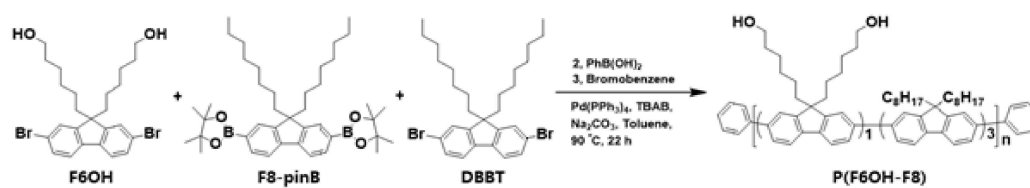
도면15



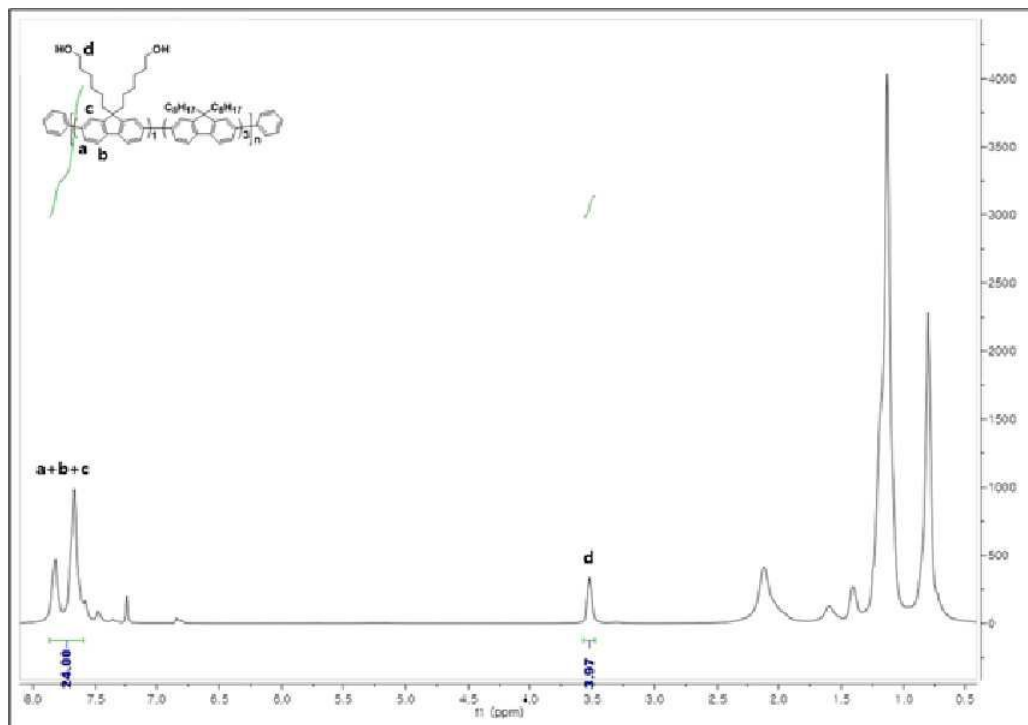
도면16



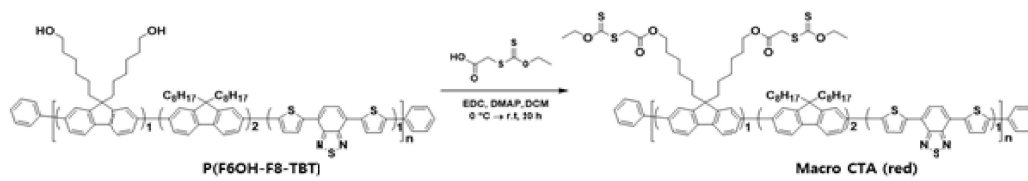
도면17



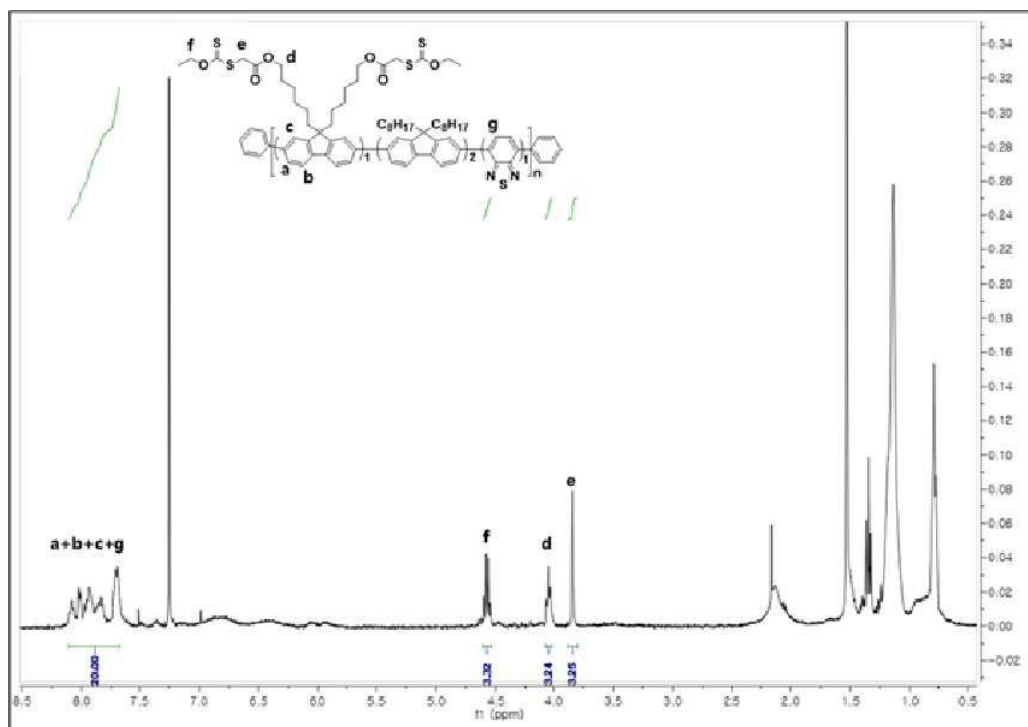
도면18



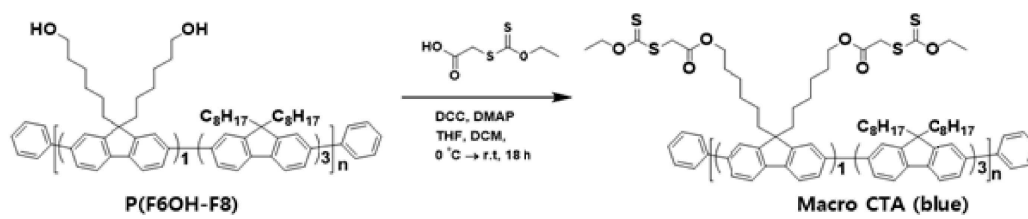
도면19



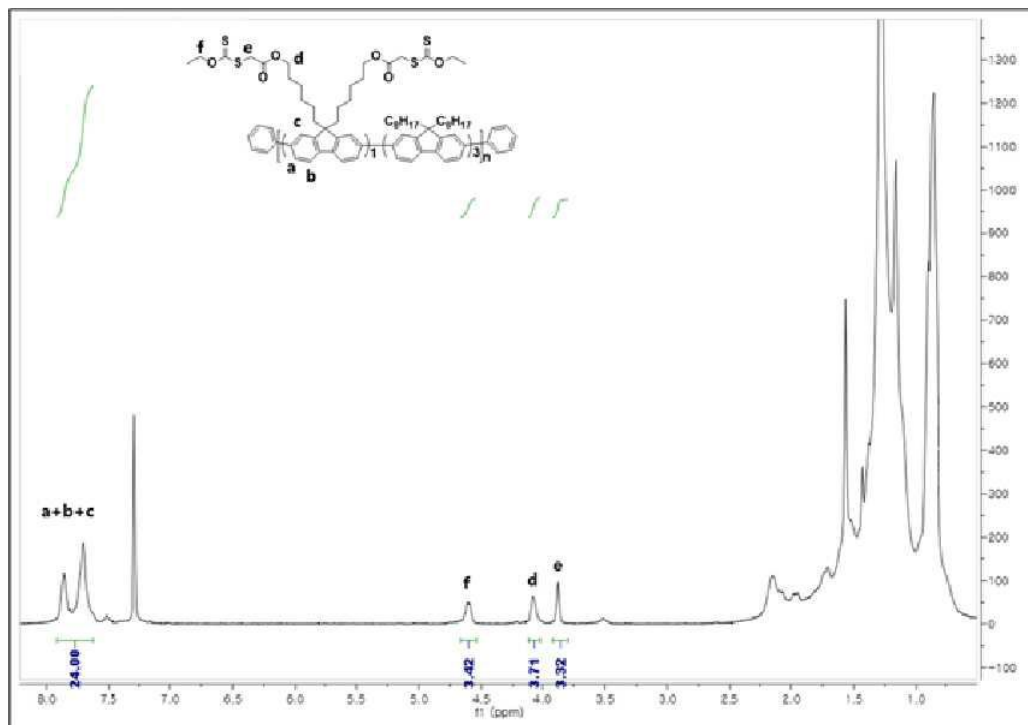
도면22



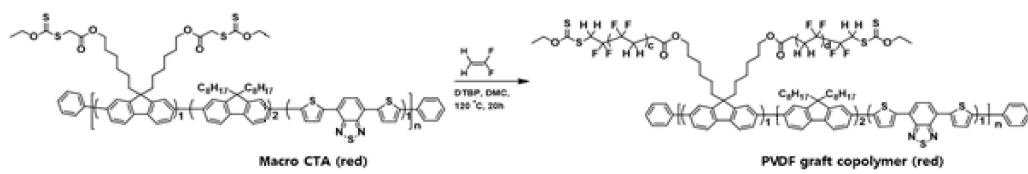
도면23



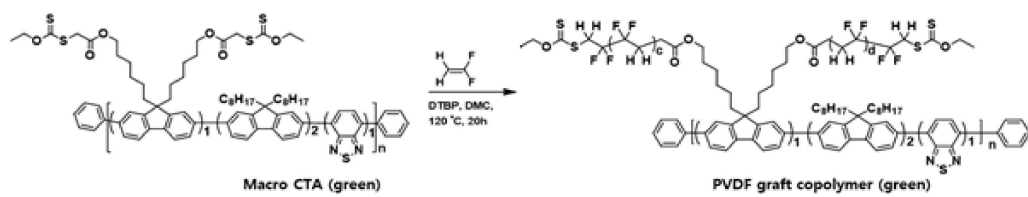
도면24



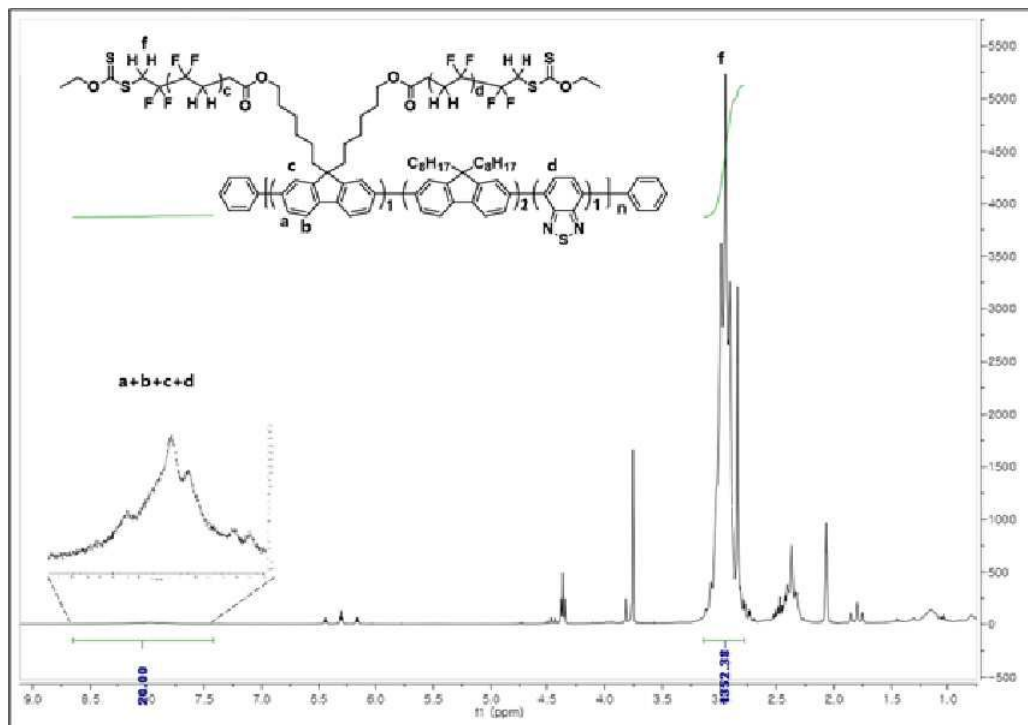
도면25



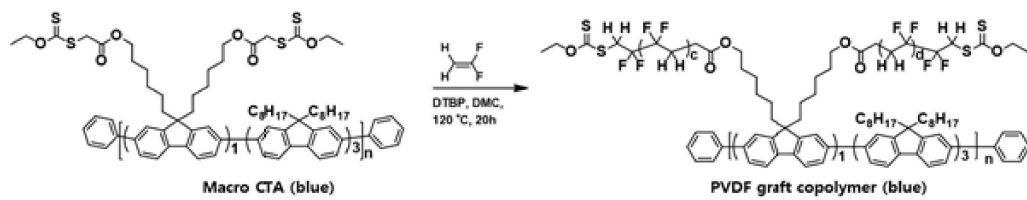
도면26



도면27



도면28



도면29

