



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월31일
(11) 등록번호 10-1170168
(24) 등록일자 2012년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0007522

(22) 출원일자 2005년01월27일

심사청구일자 2010년01월14일

(65) 공개번호 10-2005-0078211

(43) 공개일자 2005년08월04일

(30) 우선권주장

1020040006226 2004년01월30일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

US6617051 B1

(73) 특허권자

에스케이이노베이션 주식회사

서울특별시 중로구 종로 26 (서린동)

(72) 발명자

유홍

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 212동 1403호
(전민동, 엑스포아파트)

최원중

대전광역시 유성구 유성대로 1741, 109동 806호
(전민동, 세종아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

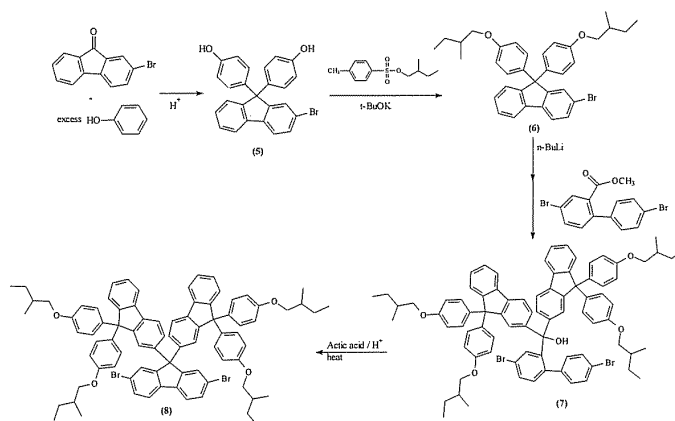
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 9,9-디(플루오레닐)-2,7-플루오레닐 단위를 함유하는 유기전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 9,9-디(플루오레닐)-2,7-플루오레닐 단위를 함유하는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 치환된 플루오레닐기를 플루오렌의 9-위치에 도입하여 청색 전계발광 고분자 및 호스트 재료(host material)로 사용할 수 있는 9,9-디(플루오레닐)-2,7-플루오레닐 단위를 함유하는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 전기발광고분자는 높은 용해도, 높은 열안정성, 높은 양자효율을 갖는 고순도의 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용될 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

신동철

대전광역시 유성구 유성대로 1741, 106동 906호 (전민동, 세종아파트)

이상수

대전광역시 유성구 유성대로 1741, 106동 1107호 (전민동, 세종아파트)

진재규

대전광역시 유성구 유성대로 1741, - 110동 905호 (전민동, 세종아파트)

김종욱

대전광역시 유성구 유성대로 1741, 105동 507호 (전민동, 세종아파트)

권순기

경상남도 진주시 진주대로 501, 공과대학 (가좌동, 경상대학교)

김윤희

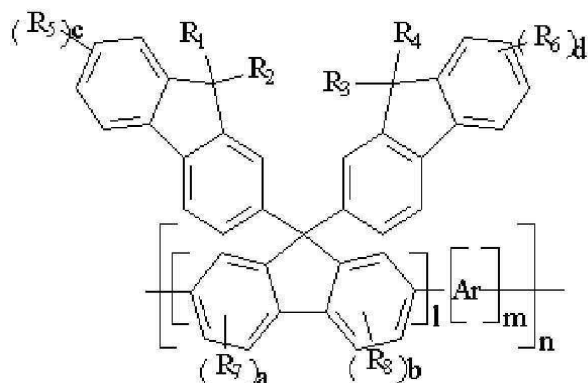
경상남도 진주시 진주대로 501, 공과대학 (가좌동, 경상대학교)

특허청구의 범위

청구항 1

치환된 플루오레닐기가 플루오렌의 9-위치에 도입된, 하기 화학식 1로 표시되는 9,9-디(플루오레닐)-2,7-플루오레닐 단위를 함유하는 유기 전기발광소자:

화학식 1



상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고;

R₅, R₆, R₇ 및 R₈는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이며;

a, b, c 및 d는 각각 서로 같거나 다르게 1~3의 정수이고;

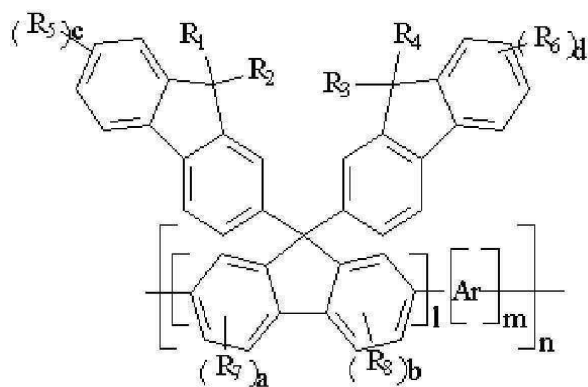
Ar은 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합, 및 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌 및 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민으로 이루어진 군으로부터 선택되며(여기서, C6~C60의 치환된 아릴렌비닐렌 및 C6~C60의 치환된 아릴아민의 치환기는, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 및 실릴기로 이루어진 군으로부터 선택됨); 그리고,

l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~100,000의 정수이며, n은 1~100,000의 정수임.

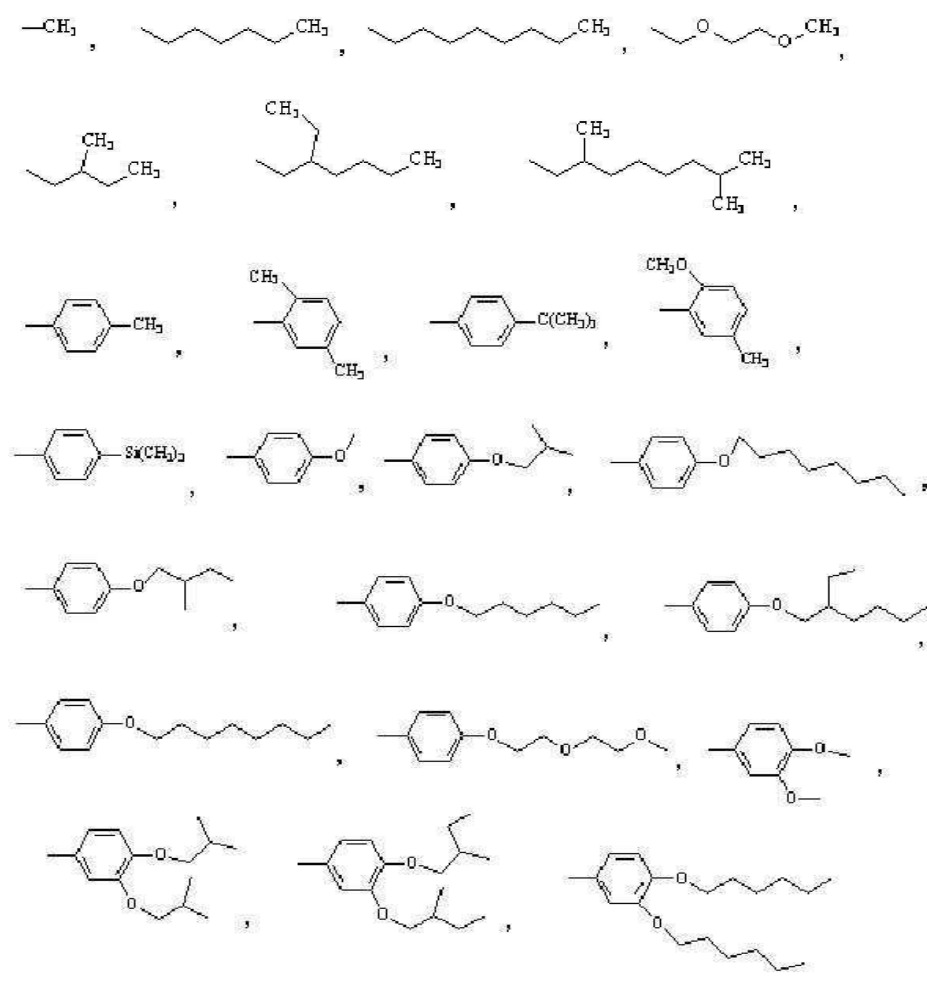
청구항 2

치환된 플루오레닐기가 플루오렌의 9-위치에 도입된, 하기 화학식 1로 표시되는 9,9-디(플루오레닐)-2,7-플루오레닐 단위를 함유하는 유기 전기발광소자:

화학식 1



상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택되며,



R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헥테로고리를 갖는 아릴기; C₃~C₄₀의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C₃~C₄₀의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C₁₂~C₆₀의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C₆~C₆₀의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C₆~C₆₀의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이며;

a, b, c 및 d는 각각 서로 같거나 다르게 1~3의 정수이고;

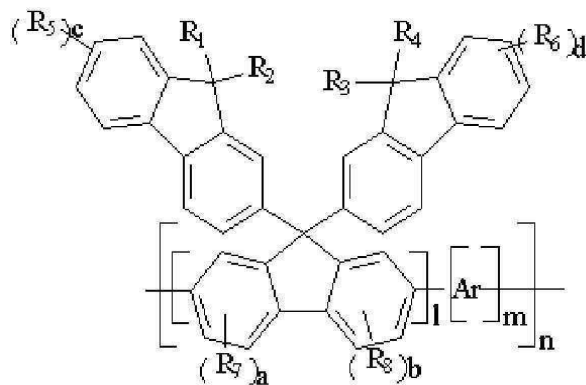
Ar은 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합, 및 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌 및 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민으로 이루어진 군으로부터 선택되며(여기서, C6~C60의 치환된 아릴렌비닐렌 및 C6~C60의 치환된 아릴아민의 치환기는, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 및 실릴기로 이루어진 군으로부터 선택됨); 그리고,

l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~100,000의 정수이며, n은 1~100,000의 정수임.

청구항 3

치환된 플루오레닐기가 플루오렌의 9-위치에 도입된, 하기 화학식 1로 표시되는 9,9-디(플루오레닐)-2,7-플루오레닐 단위를 함유하는 유기 전기발광고분자:

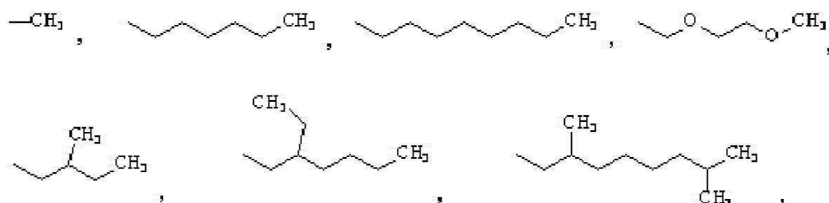
화학식 1

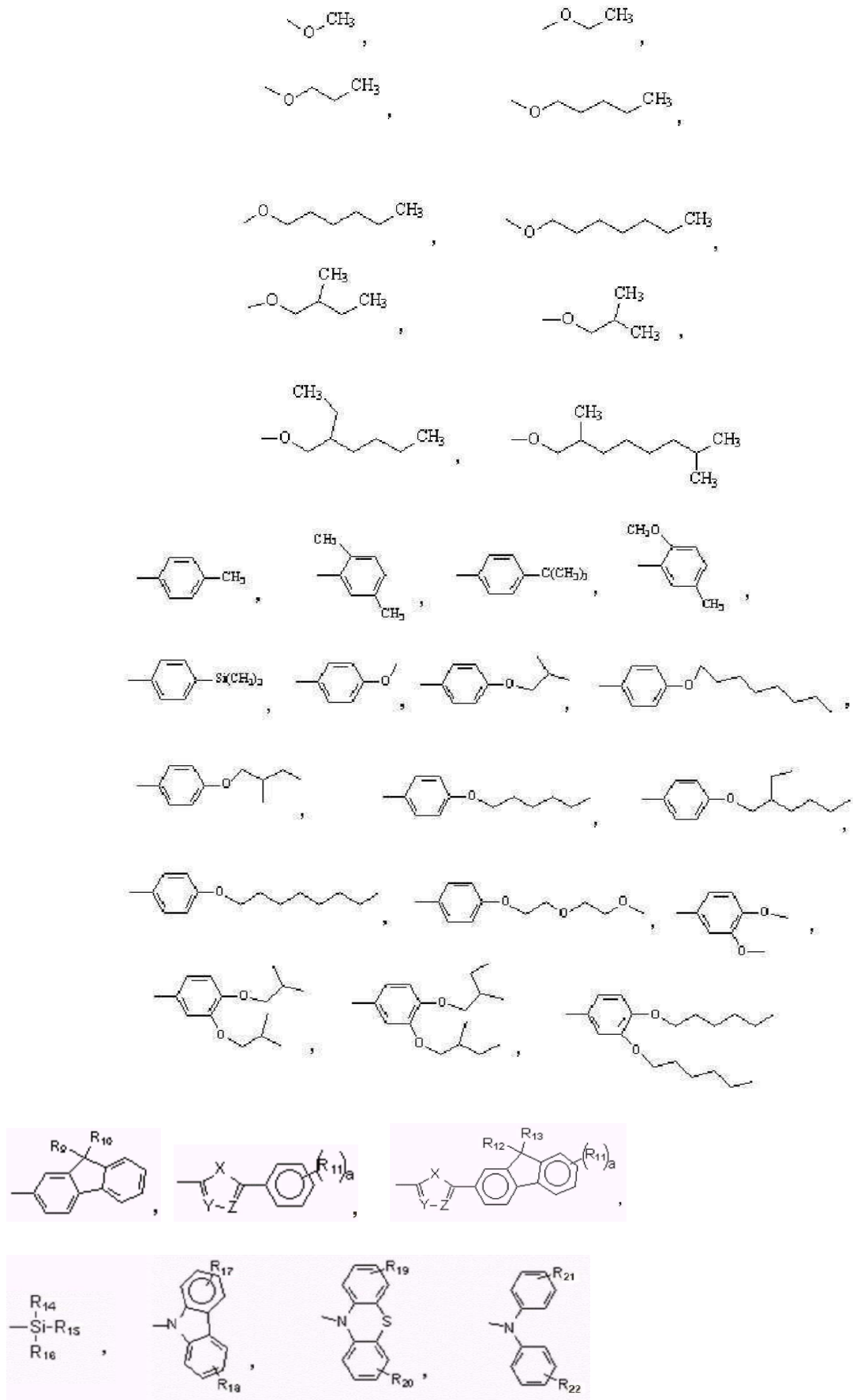


상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고;

R₅ 및 R₆는 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택되며,

H,





상기 식에서,

R_9 및 R_{10} 은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,

R_{11} 은 수소, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 알콕시기 또는 트리알킬실릴기이고,

R_{12} 및 R_{13} 은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,

R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이고, 그리고

R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} 및 R_{22} 는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이며,

X는 O 또는 S이고, Y 및 Z는 N이며, a는 1~3의 정수이고,

R_7 및 R_8 은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이며;

a, b, c 및 d는 각각 서로 같거나 다르게 1~3의 정수이고;

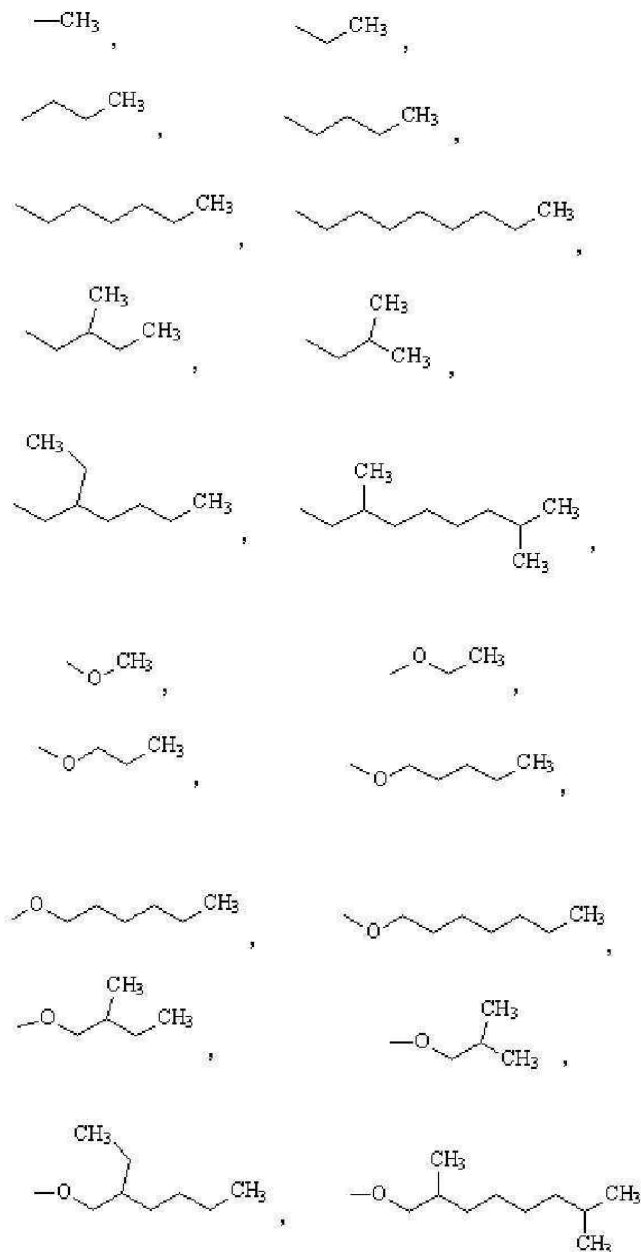
Ar은 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합, 및 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌 및 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민으로 이루어진 군으로부터 선택되며(여기서, C6~C60의 치환된 아릴렌비닐렌 및 C6~C60의 치환된 아릴아민의 치환기는, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 및 실릴기로 이루어진 군으로부터 선택됨); 그리고,

l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~100,000의 정수이며, n은 1~100,000의 정수임.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R_7 및 R_8 은 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

H,



청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Ar은:

- (i) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기;
- (ii) N, S, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자가 방향족 링에 포함된 C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기;
- (v) C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 및
- (vi) 이들의 결합

으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

여기서, 상기 Ar의 치환기는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 및 실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자

분자.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1 : m의 비는 5 : 95 내지 95 : 5인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자.

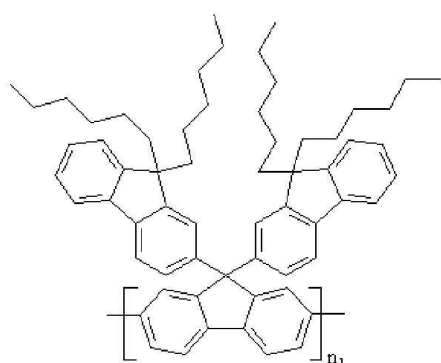
청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Ar이 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기인 경우, 상기 발광고분자 중 Ar의 함량은 5 내지 15몰%인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 유기 전기발광고분자가 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자:

화학식 2

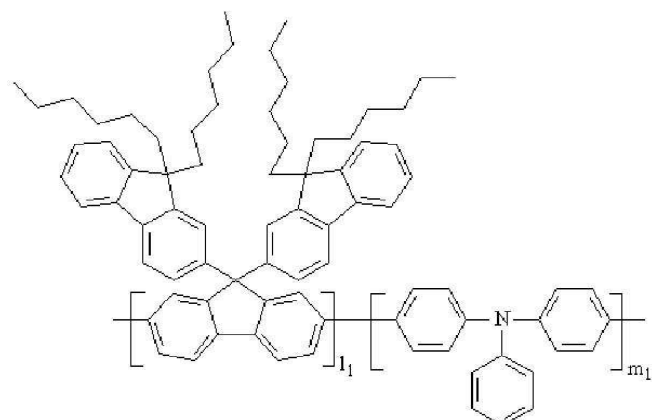


상기 식에서, n_1 은 1~100,000의 정수임.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 유기 전기발광고분자가 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자:

화학식 3

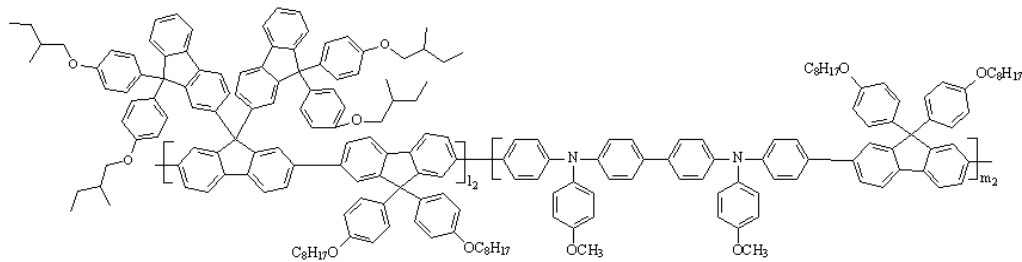


상기 식에서, l_1 은 1~100,000의 정수이고, m_1 은 1~100,000의 정수임.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 유기 전기발광고분자가 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자:

화학식 4



상기 식에서, 1_2 는 1~100,000의 정수이고, m_2 는 1~100,000의 정수임.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 유기 전기발광고분자를 포함하는 적어도 하나의 층을 애노드와 캐소드 사이에 가지며, 여기서 상기 층은 정공수송층, 발광층, 전자수송층 또는 홀 블락킹층인 유기 전기발광소자.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 전기발광소자의 구조가 애노드/발광층/캐소드, 애노드/정공수송층/발광층/캐소드, 또는 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0014] 본 발명은 9,9-디(플루오레닐)-2,7-플루오레닐 단위를 함유하는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자(electroluminescence device: EL device)에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율의 성질을 갖는 9,9-디(플루오레닐)-2,7-플루오레닐 단위를 함유하는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다.
- [0015] 최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장으로 인하여 고도의 정보화 사회로의 발전이 가속화되고 있다. 이에 따라, 광자(photon)의 전자(electron)로의 변환, 또는 전자(electron)의 광자(photon)로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵심이 되고 있다.
- [0016] 이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광소자, 수광소자 및 이들이 결합된 소자로 분류할 수 있다.
- [0017] 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광 디스플레이(electroluminescence display)는 응답속도가 빠르며 자기 발광형이기 때문에 배면광(backlight)이 필요 없고, 휘도가 뛰어나는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다.
- [0018] 이러한 전기발광소자는 발광층(light emitting layer) 형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다.
- [0019] 유기 전기발광현상(electroluminescence, EL)은 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상이다. 이러한 유기 물질의 전기발광 현상은 1963년 포프(Pope et al.) 등에 의하여 보고되었으며, 1987년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak)에서 탕(Tang et al.) 등에 의하여 알루미늄-퀴논(alumina-quinone)이라는 π -공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000cd/m²의 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 발광층 내의 줄(Joule) 열이 발생하여 분자가 재배열함에 따라 소자가 파괴되어 발광효율이나 소자의 수명에 문제를 야기시키므로 이를

보완한 고분자 구조를 갖는 유기 전기발광 소자로 대체가 진행되고 있다.

- [0020] 이와 관련하여, 도 1에 기관/애노드(anode)/정공수송층(hole transport layer)/발광층/전자수송층(electron transport layer)/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 나타내었다.
- [0021] 도 1을 참조하면, 기관(11) 상부에 애노드(anode; 12)가 형성되어 있다. 상기 애노드(12)의 상부에는 정공수송층(13), 발광층(14), 전자수송층(15) 및 캐소드(cathode; 16)가 순차적으로 형성되어 있다. 여기에서 정공수송층(13), 발광층(14) 및 전자수송층(15)은 유기 화합물로 이루어진 유기박막들이다. 상기 구조의 유기 전기발광소자의 구동원리는 다음과 같다:
- [0022] 애노드(12) 및 캐소드(16)간에 전압을 인가하면 애노드(12)로부터 주입된 정공(hole)은 정공수송층(13)을 경유하여 발광층(14)으로 이동된다. 한편, 전자는 캐소드(16)로부터 전자수송층(15)을 경유하여 발광층(14) 내로 주입되고 발광층(14) 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이러한 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성되는 것이다.
- [0023] 상기와 같은 원리로 구동되는 유기 전기발광소자는 유기막 형성용 물질의 분자량에 따라 고분자 유기 전기발광소자 및 저분자 유기 전기발광소자로 구분된다.
- [0024] 일반적으로 유기막 형성시 저분자를 이용하는 경우, 저분자는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있어 발광특성이 우수하다. 그러나, 잉크젯 프린팅이나 스핀코팅이 불가능하고 내열성이 불량하여 소자의 구동시 발생하는 구동열에 의하여 열화되거나 또는 재결정화되는 문제점이 있다.
- [0025] 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.
- [0026] 영국 캠브리지(Cambridge) 대학의 R. H. Friend 교수팀에 의하여 공액 이중결합을 갖는 고분자인 폴리(p-페닐렌 비닐렌)(poly(p-phenylenevinylene): 이하 PPV)을 이용한 전기 발광 소자가 1990년에 처음으로 발표된 후 유기 고분자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자는 저분자에 비하여 내열성이 우수하고, 잉크젯 프린팅 및 스핀코팅이 가능하여 표시소자의 대형화가 용이하다. 다양한 적절한 치환기를 도입함으로써 가공성의 향상 및 다양한 색을 표현할 수 있는 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 유도체, 폴리티오펜(Pth) 유도체 등이 보고되고 있다. 하지만, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티오펜 유도체 등과 같은 재료로는 빛의 3원색인 적색, 녹색 및 청색중에서 고효율의 적색과 녹색 발광고분자 재료는 얻을 수 있으나, 고효율의 청색발광 고분자 재료는 얻기 어렵다.
- [0027] 또한, 청색발광 고분자 재료로서 폴리페닐렌 유도체와 폴리플루오렌 유도체 등이 보고되었다. 폴리페닐렌의 경우 높은 산화안정성과 열안정성을 가지나 낮은 발광효율과 용해도가 좋지 않은 단점을 가진다.
- [0028] 상기 폴리플루오렌 유도체와 관련하여, 선행기술은 다음과 같다:
- [0029] 미국 특허 제6,255,449호에는 발광 다이오드의 발광층 또는 운반자 수송층과 같은 발광 물질로서 적합한 9-치환된-2,7-디할로플루오렌 화합물, 및 이들의 올리고머 및 폴리머가 개시되어 있다.
- [0030] 미국 특허 제6,309,763호 및 제6,605,373호에는 반복단위 내에 플로린기와 아민기를 함유하는 전기발광 공중합체가 소개되어 있다. 상기 '763특허에 따르면, 이러한 공중합체는 전기발광 소자의 발광층 또는 정공수송층으로서 유용하다.
- [0031] WO 02/77060호에는 스피로플루오렌 단위를 함유하는 공액성 폴리머가 개시되어 있다. 상기 특허에 따르면, 상기 폴리머는 PLED와 같은 전자 부품의 발광 물질로서 향상된 프로파일 특성을 나타낸다.
- [0032] 상술한 바와 같이, 청색발광고분자로서 폴리플루오렌 유도체들을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 여전히 한 분자에서 생성된 엑시톤과 인접한 다른 분자의 엑시톤 간의 상호작용을 최소화, 효율개선, 수명(lifetime)개선 등의 문제점을 갖고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0033] 이에 본 발명에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 거듭한 결과, 우수한 열안정성과 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화할 수 있으며, 기존의 폴리플루오렌계(PFs)의 단점을 확연하게 개선시킨 치환된 플루오레닐기가 9-위치에 이치환된 플루오렌 단위를 포함하는 새로운

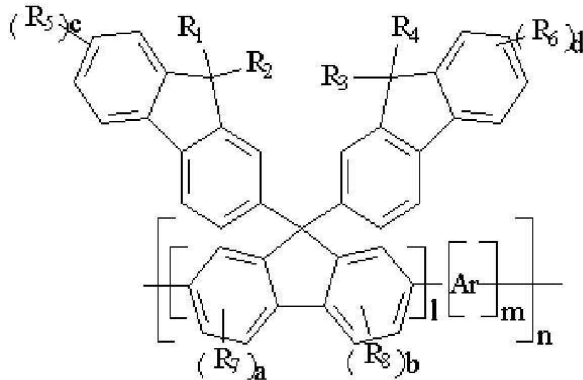
청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용할 수 있는 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자를 발견하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

[0034] 따라서, 본 발명의 목적은 높은 열 및 산화안정성을 가지면서 분자간 상호작용이 최소화되고 에너지 전이가 용이하며, 진동 모드(vibronic mode)를 최대한 억제시켜 우수한 발광효율을 나타내며, 고효율의 청색, 녹색 및 적색 등을 구현하는데 필요한 호스트 물질로서 작용하는 유기 전기발광고분자를 제공하는데 있다.

[0035] 본 발명의 다른 목적은 상기 전기발광고분자를 이용하여 제작되는 전기발광소자를 제공하는데 있다.

[0036] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 치환된 플루오레닐기가 플루오렌의 9-위치에 도입된, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전기발광고분자인 것을 특징으로 한다:

화학식 1



[0037]

[0038] 상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고;

[0039] R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이며;

[0040] a, b, c 및 d는 각각 서로 같거나 다르게 1~3의 정수이고;

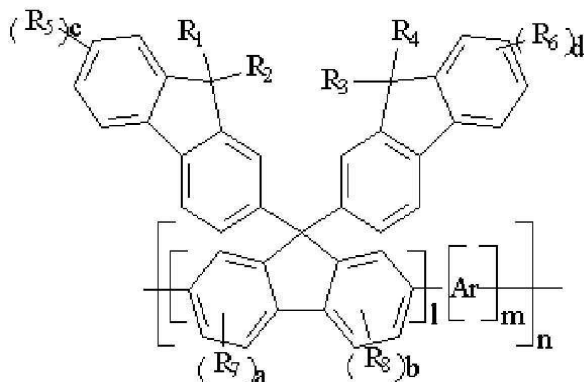
[0041] Ar은 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합, 및 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌 및 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민으로 이루어진 군으로부터 선택되며(여기서, C6~C60의 치환된 아릴렌비닐렌 및 C6~C60의 치환된 아릴아민의 치환기는, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 및 실릴기로 이루어진 군으로부터 선택됨); 그리고,

[0042] l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~100,000의 정수이며, n은 1~100,000의 정수이다.

[0043] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전기발광소자는 상기 유기 전기발광고분자를 포함하는 적어도 하나의 층을 애노드와 캐소드 사이에 가지며, 여기서, 상기 층은 정공수송층, 발광층, 전자수송층 또는 홀(hole) 블락킹(blocking)층인 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- [0044] 이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0045] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 높은 용해도, 높은 열안정성, 높은 양자효율을 갖는 고순도 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용될 수 있는 9,9-디(플루오레닐)-2,7-플루오레닐 단위를 함유하는 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자가 제공된다.
- [0046] 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율의 성질을 갖는 재료로서 주사슬로 사용되는 플루오렌의 9-위치에 큰 치환체인 플루오레닐기를 도입함으로써 치환체가 주사슬과 같은 구조를 하고 있어 주사슬과 치환체간의 배열이 랜덤하게 되고, 또한, 치환체에 의한 분자간 엑사이머(excimer)가 최대한 억제되는 특성이 발휘되어 폴리플루오렌계(polyfluorenes)의 가장 큰 문제점 중의 하나인 어그리게이션(aggregation) 및/또는 엑사이머의 형성이 극도로 억제되며, 단과장인 치환기로부터 주사슬로의 분자내 또는 분자간 에너지전이가 가능하다.
- [0047] 또한, 주사슬로 사용되는 플루오렌기의 9-위치는 치환된 큰 플루오레닐기에 의해 회전 및 진동 모드가 억제되어 비방사 감쇄(nonradiative decay)를 크게 감소시키는 역할을 하므로 본 발명의 유기 전기발광고분자는 우수한 색순도, 휘도 및 고효율의 발광특성을 나타낸다.
- [0048] 본 발명에 따른 9,9-디(플루오레닐)-2,7-플루오레닐 단위를 함유하는 유기 전기발광고분자는 하기 화학식 1로 표시된다:
- [0049] 화학식 1

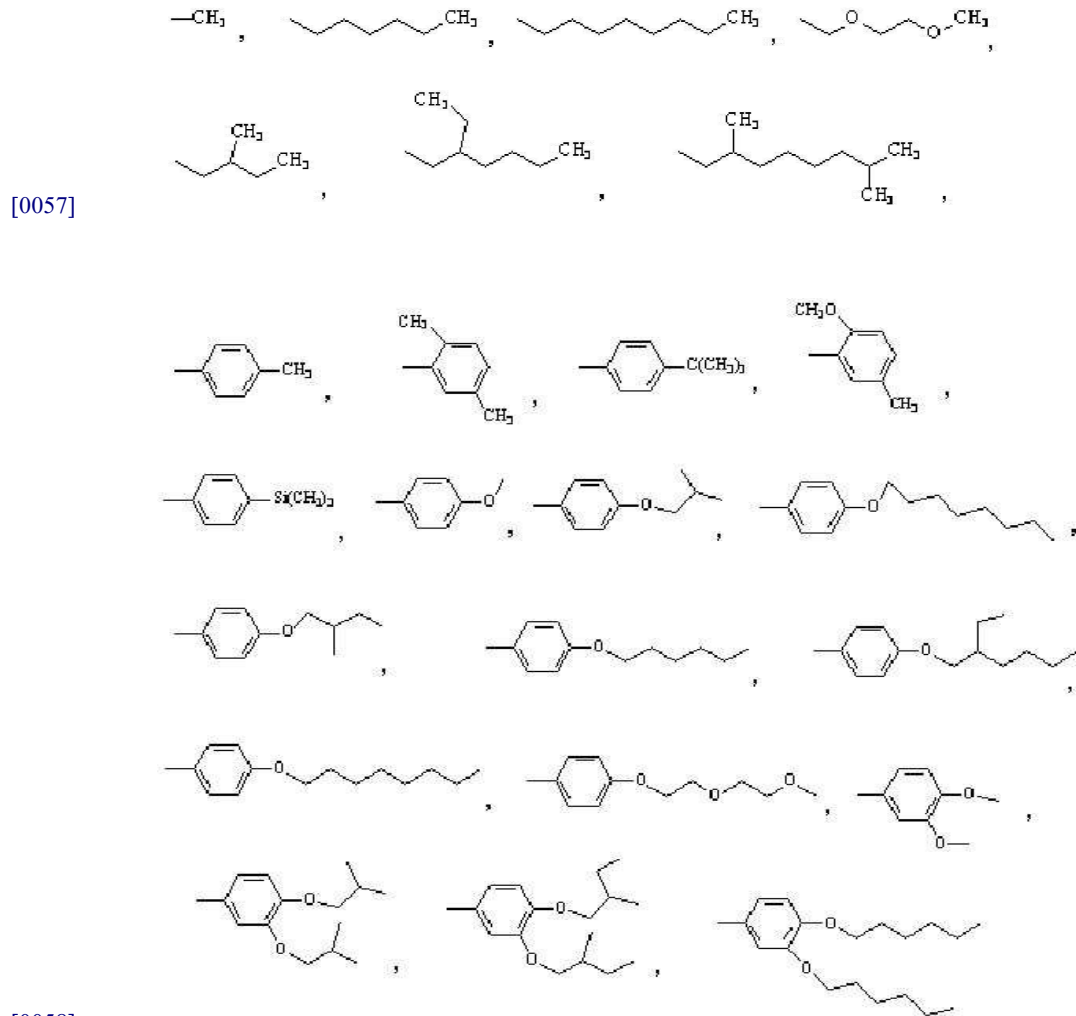


- [0050]
- [0051] 상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고;
- [0052] R₅, R₆, R₇ 및 R₈는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이며;
- [0053] a, b, c 및 d는 각각 서로 같거나 다르게 1~3의 정수이고;
- [0054] Ar은 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족

화합물 및 이들의 결합, 및 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌 및 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민으로 이루어진 군으로부터 선택되며(여기서, C6~C60의 치환된 아릴렌비닐렌 및 C6~C60의 치환된 아릴아민의 치환기는, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 및 실릴기로 이루어진 군으로부터 선택됨); 그리고,

[0055] l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~100,000의 정수이며, n은 1~100,000의 정수이다. 바람직하게는, 상기 l : m은 5 : 95 내지 95 : 5의 비를 갖는다.

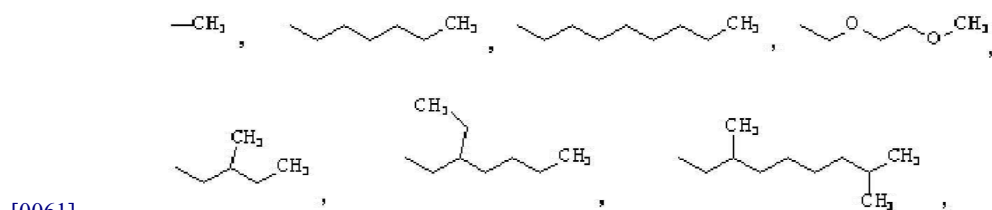
[0056] 바람직하게는, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있다:



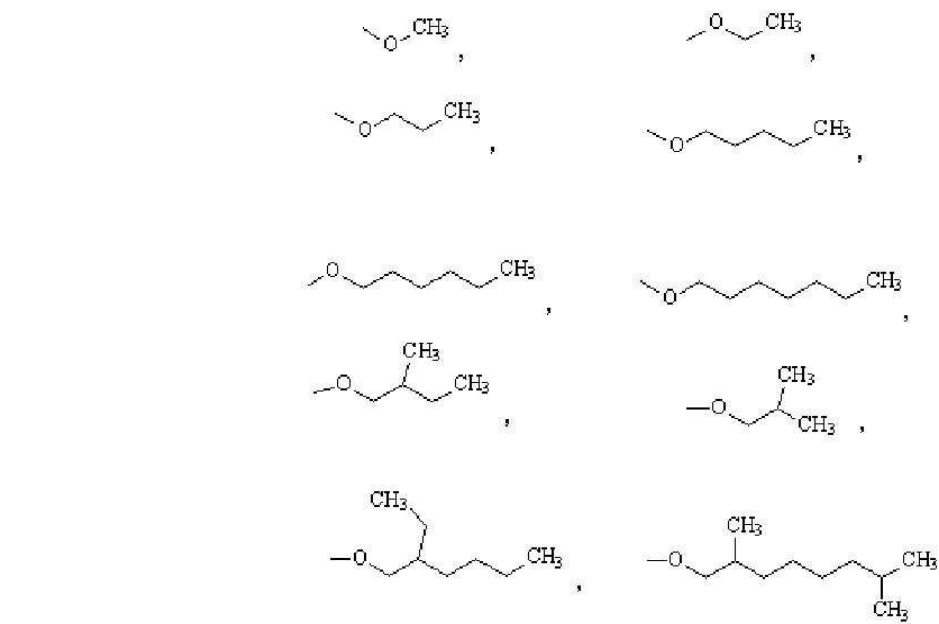
[0058]

[0059] 바람직하게는, 상기 R₅ 및 R₆은 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있다:

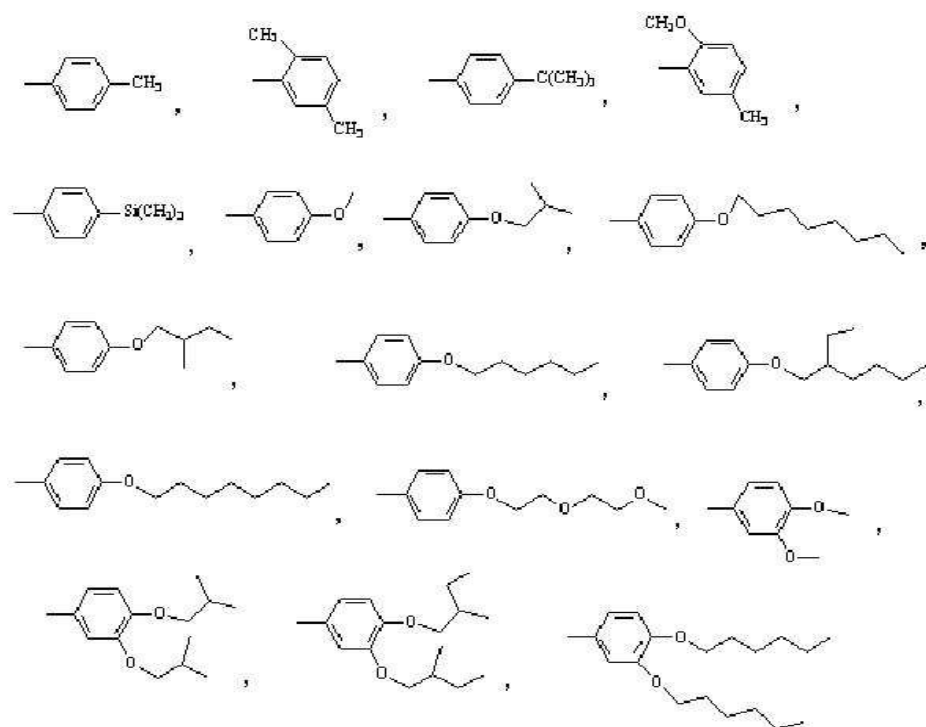
[0060] 수소,



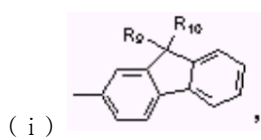
[0062]



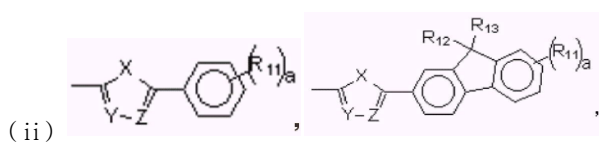
[0063]

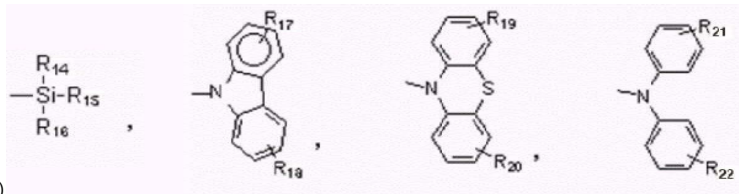


[0064]



[0065]



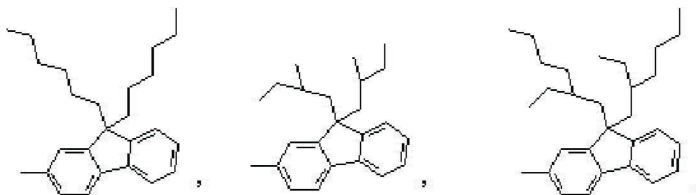


(iii)

상기 식에서,

(i) R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,

이러한 플루오레닐 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:



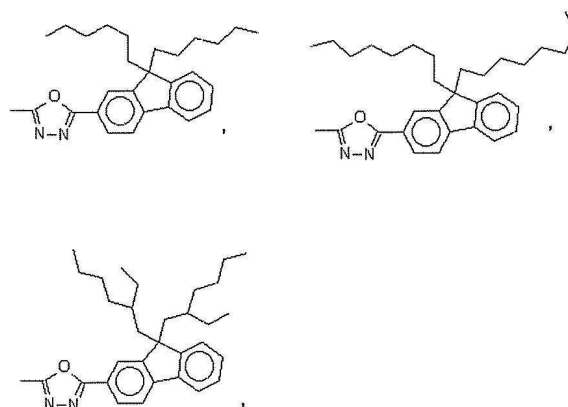
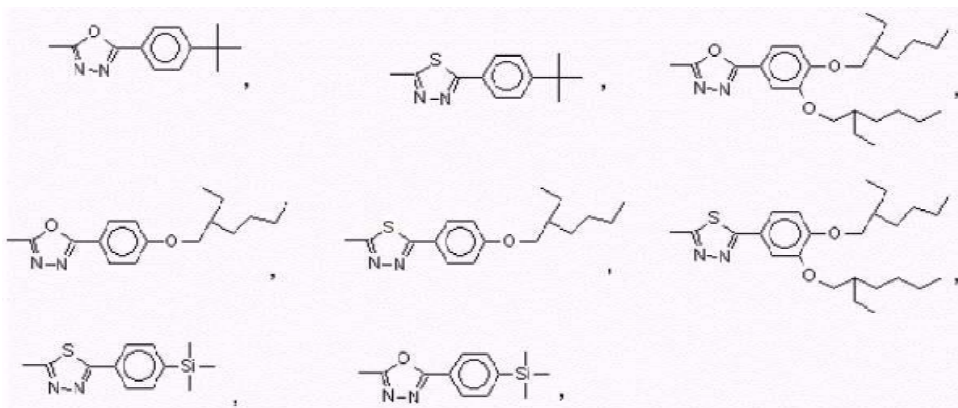
(ii) R₁₁은 수소, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 알콕시기 또는 트리알킬실릴기이고,

R₁₂ 및 R₁₃은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,

X는 O 또는 S이고, Y 및 Z는 N이며, 그리고

a는 1~3의 정수이고,

상술한 헤테로고리를 갖는 아릴 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:

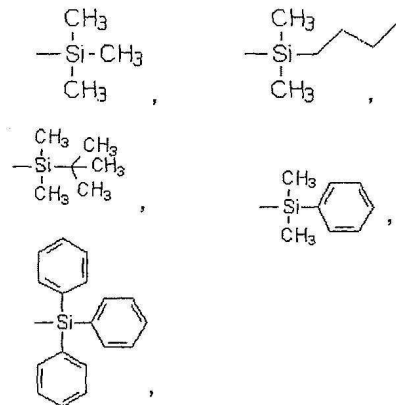


[0078] 그리고,

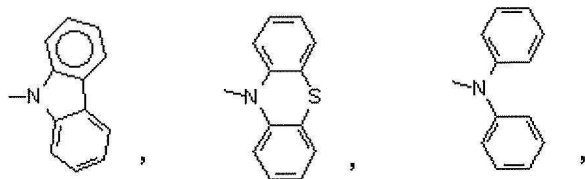
[0079] (iii) R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이고, 그리고

[0080] R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} 및 R_{22} 는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이며,

[0081] 이러한 실릴 화합물, 카바졸 화합물, 페노티아진(phenothiazine) 화합물 및 아릴아민 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있다:



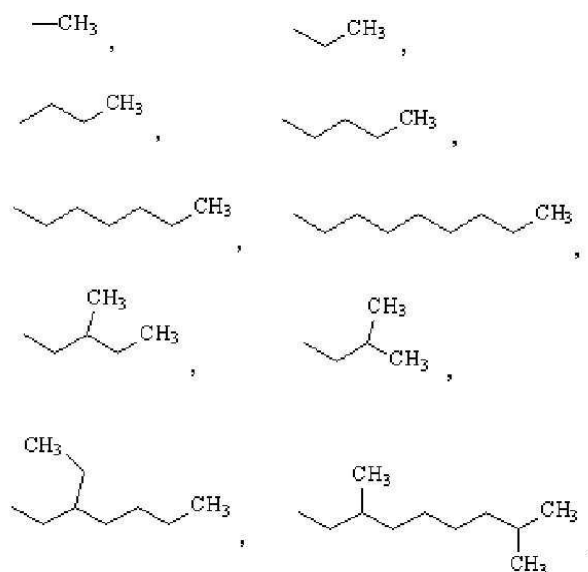
[0082]



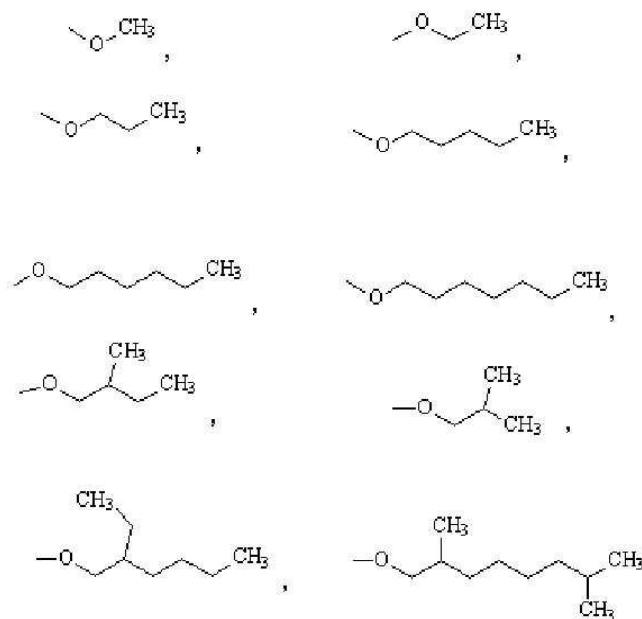
[0083]

[0084] 바람직하게는, 상기 R_7 및 R_8 은 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있다:

[0085] 수소,



[0086]



[0087]

[0088] 바람직하게는, 상기 Ar은

[0089] (i) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기;

[0090] (ii) N, S, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자가 방향족 링에 포함된 C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기;

[0091] (v) C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 및

[0092] 삭제

[0093] 삭제

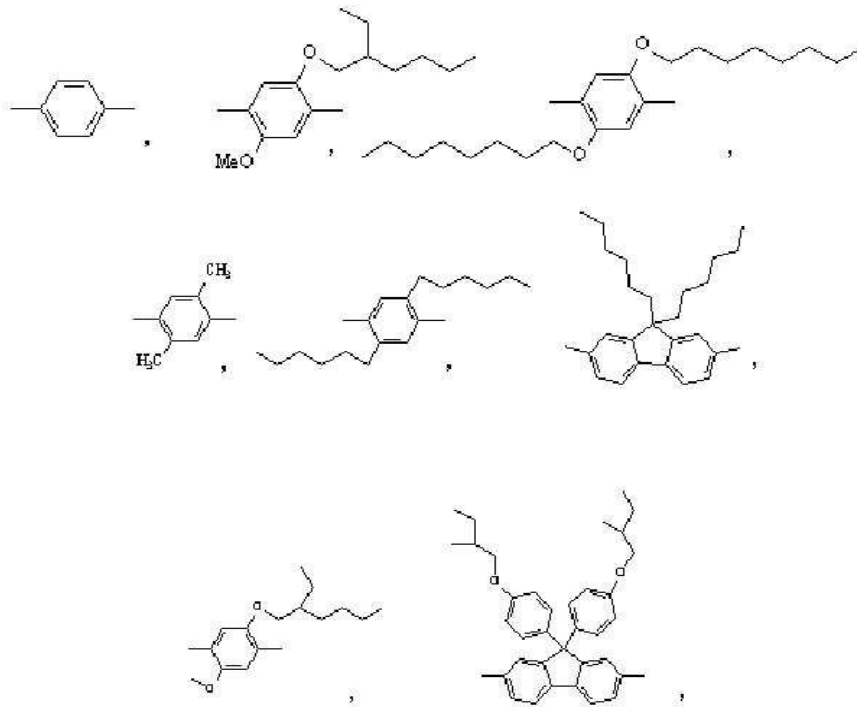
[0094] (vi) 이들의 결합

[0095] 으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0096] 여기서, 상기 Ar은 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 또는 실릴기와 같은 치환기를 가질 수 있다.

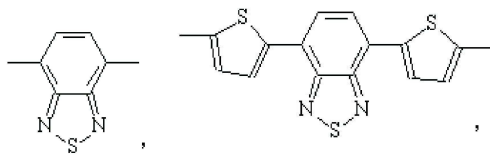
[0097] 보다 구체적으로는,

[0098] (i) 상기 Ar이 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기 중, 페닐렌기 또는 플루오레닐기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:



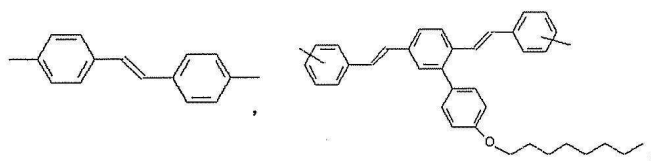
[0099]

[0100] (ii) 상기 Ar이 C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:

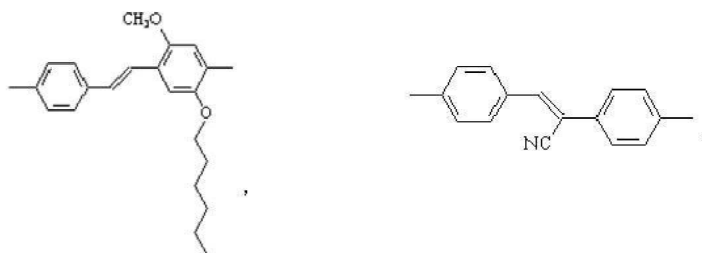


[0101]

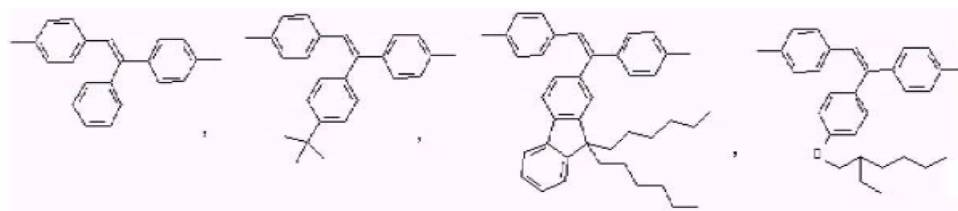
[0102] (iii) 상기 Ar이 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:



[0103]



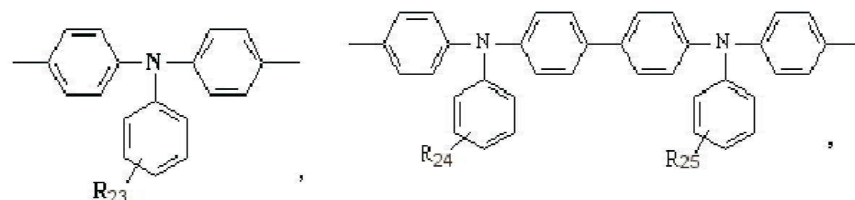
[0104]



[0105]

[0106]

(iv) 상기 Ar이 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고,



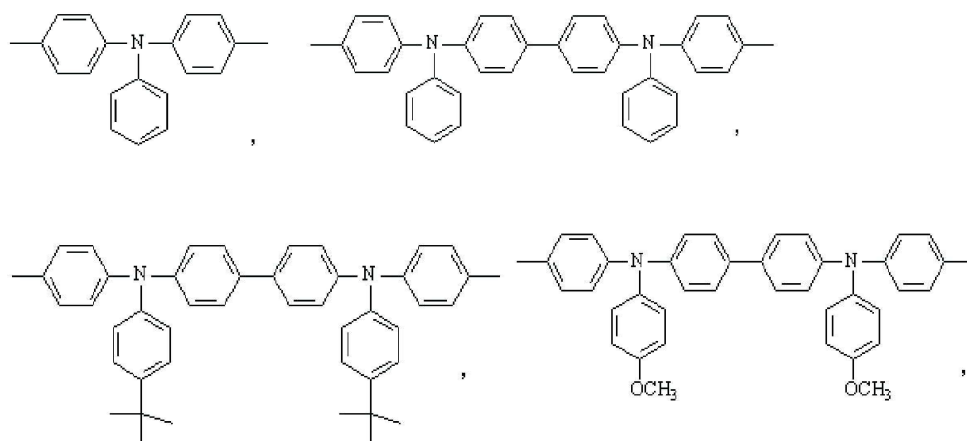
[0107]

[0108]

상기 식에서, R₂₃, R₂₄ 및 R₂₅는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이고,

[0109]

보다 구체적으로는 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있으며:



[0110]

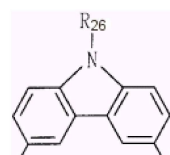
[0111]

[0112]

그리고,

[0113]

(v) 상기 Ar이 C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있다;



[0114]

[0115]

상기 식에서, R₂₆은 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이다.

[0116]

또한, 상기 Ar이 (iv) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기인 경우, 이들은 발광고분자 중 약 5몰% 내지 15몰%의 양으로 함유될 수 있다.

- [0117] 본 발명의 유기 전기발광고분자를 제조하기 위한 방법 중 하나는 다음과 같다. 즉, 알킬화 반응, 브롬화 반응, 그리냐드 반응, 위티그 반응 등을 통하여 단량체들을 제조한 후, 야마모토 커플링 반응 및 스즈키 커플링 반응 등의 C-C 커플링반응을 통하여 최종적으로 유기 전기발광고분자들을 제조할 수 있다. 이로부터 얻어진 고분자들의 수평균 분자량은 1,500 ~ 10,000,000이며, 분자량분포는 1 ~ 50이다.
- [0118] 상술한 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 열안정성, 산화안정성 및 용해도가 우수하고, 분자간 상호작용이 최소화되며, 에너지전이가 용이하고, 진동 모드를 최대한 억제시켜 높은 발광효율을 나타내는 청색, 녹색 및 적색발광용 호스트로 적용될 수 있다.
- [0119] 본 발명에 따르면, 상기 유기 전기발광고분자는 전기발광소자 내의 한 쌍의 전극사이에 위치하는 발광층, 정공수송층, 전자수송층 또는 홀 블라킹층 형성용 물질로 사용된다.
- [0120] 본 발명의 유기 전기발광소자는 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자 구성 뿐만 아니라 정공수송층 및 전자수송층을 선택적으로 더욱 포함하여 구성될 수 있다.
- [0121] 도 1은 기관/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 구성된 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도로서, 이를 참조하여 본 발명의 유기 전기발광고분자를 적용한 유기 전기발광소자의 일례는 다음과 같이 제조될 수 있다.
- [0122] 먼저, 기관(11) 상부에 애노드(12) 전극용 물질을 코팅한다.
- [0123] 여기서, 기관(11)으로는 통상적인 유기 전기발광소자에서 사용되는 기관을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다.
- [0124] 또한, 애노드(12) 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.
- [0125] 다음으로, 상기 정공수송층(13)이 애노드(11) 전극 상부에 진공증착 또는 스퍼터링하여 형성될 수 있고, 상기 발광층(14)이 스핀코팅, 잉크젯 프린팅 등의 용액코팅법을 통해 형성될 수 있다. 또한, 상기 전자수송층(15)이 캐소드(16)가 형성되기 전에 발광층(14)의 상부에 형성된다. 이때, 상기 발광층(14)의 두께는 5nm ~ 1μm인 것이 좋고, 바람직하게는 10 ~ 500nm인 것이 좋으며, 상기 정공수송층 및 전자수송층의 두께는 10 ~ 10,000 Å인 것이 좋다.
- [0126] 본 발명에 따르면, 상기 전자수송층(15)에는 통상적인 전자수송층 형성용 물질이 사용되거나, 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 진공증착, 스퍼터링, 스핀코팅 또는 잉크젯 프린팅하여 형성시킬 수도 있다.
- [0127] 상기 정공수송층(13) 및 전자수송층(15)은 운반자들을 발광 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다. 본 발명에서 사용가능한 정공수송층(13) 및 전자수송층(15) 형성 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 정공수송층 물질로는 (폴리(스티렌설포닉에시드))(PSS)층으로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)(PEDOT)인 PEDOT:PSS, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)이 좋고, 전자수송층 물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq₃), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole, 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-phenyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 좋다.
- [0128] 한편, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자를 용액코팅법을 통해서 층을 형성할 경우, 다른 플루오렌계 고분자, 폴리페닐렌비닐렌계, 폴리파라페닐렌계 등의 공액 이중결합을 갖는 고분자들과 블렌딩하여 사용할 수도 있고, 경우에 따라서는 바인더 수지들을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 바인더 수지들의 예로는, 폴리비닐카바졸, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 폴리스티렌, 아크릴 고분자, 메타크릴 고분자, 폴리부티랄, 폴리비닐아세탈, 디알릴프탈레이트 고분자, 페놀수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 폴리설폰 수지 또는 우레아 레진 등이 있으며, 이 수지들은 각각 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- [0129] 선택적으로는, LiF(lithium fluoride)와 같은 정공-차단층(hole-blocking layer)을 진공증착 등의 방법으로 더욱 형성시켜 발광층(14)에서의 정공의 전달속도를 제한하고, 전자-정공의 결합확률을 증가시킬 수 있다.
- [0130] 마지막으로, 상기 전자수송층(15) 상에 캐소드(16) 전극용 물질을 코팅한다.
- [0131] 상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄

(Al), Al:Li 등이 사용된다.

- [0132] 본 발명에 따른 유기 전기발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/발광층/정공수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.
- [0133] 이외에도, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 고분자 유기 전기발광소자 뿐만 아니라, 광다이오드에서의 광변환재료 또는 고분자 TFT(Thin Film Transistor)에서의 반도체 재료로서도 이용할 수 있다.
- [0134] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 주사슬로 사용되는 플루오렌의 9-위치에 큰 치환체인 플루오레닐기를 도입함으로써 치환체가 주사슬과 같은 구조를 하고 있어 주사슬과 치환체간의 배열이 랜덤해지고, 치환체에 의한 분자간 엑사이머가 최대한 억제되는 특성이 발휘되어 폴리플루오렌계의 가장 큰 문제점 중의 하나인 어그리게이션 및/또는 엑사이머의 형성이 억제된다. 또한, 단과장인 치환기로부터 주사슬로의 분자내 또는 분자간 에너지전이가 가능할 뿐만 아니라, 주사슬로 사용되는 플루오렌의 9-위치는 치환된 큰 플루오레닐기에 의해 회전 및 진동 모드가 억제되어 비방사 감쇄를 크게 감소시켜 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율의 성질을 갖는다. 이에 따라, 본 발명의 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 유기 전기발광소자는 우수한 색순도, 휘도 및 높은 효율 특성을 나타낸다.
- [0135] 이하, 하기 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하지만, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- [0136] ※ 다음의 실시예 1~4는 도 2에 나타난 반응개요에 따라 수행되었다.
- [0137] 실시예 1
- [0138] - (9-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)-2,7-dibromofluoren-9-ol) (1)의 합성
- [0139] Mg 5.64g을 1000ml 3구 플라스크에 넣고, 9,9-디헥실-2-브로모플루오렌 80g을 THF 300ml에 녹인 다음 서서히 적하하여 그리냐드 시약(Grignard reagent)을 만든다. 반응조 온도를 -40℃ 이하로 내리고 질소기류하에서 2,7-디브로모플루오렌 52 g을 첨가한 다음, 온도를 서서히 상온으로 올리고 10시간동안 교반한다. 반응물을 물에 붓고 디에틸 에테르로 추출한 후 용매를 회전증발기로 증발시킨다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 60g(58%)의 (9-(9,9-디헥실플루오렌-2-일)-2,7-디브로모플루오렌-9-올)(1)을 얻었다.
- [0140] 실시예 2
- [0141] - (9,9-di(9,9-dihexylfluoren-2-yl)-2,7-dibromofluorene) (2)의 합성
- [0142] 2L 둥근 플라스크에 상기 화합물 (1) 50g과 9,9-디헥실플루오렌 200g을 1000ml의 디클로로메탄에 녹인 후 온도를 0℃로 낮추고, 교반하면서 메탄술폰산 10ml를 디클로로메탄 100ml에 녹인 용액을 천천히 주입한 다음 2시간 동안 교반한다. 반응물을 물에 붓고 디에틸 에테르로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 날린다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 60g(58%)의 (9,9-디(9,9-디헥실플루오렌-2-일)-2,7-디브로모플루오렌)(2)을 얻었다.
- [0143] 실시예 3
- [0144] - (9,9-di(9,9-dihexylfluoren-2-yl)fluorene-2,7-diboronic acid) (3)의 합성
- [0145] 250ml 둥근 플라스크에 10g의 화합물 (2)을 넣고 THF 60ml에 녹인 후 -70℃로 냉각시킨 다음, 2당량의 2.5M n-부틸리튬을 서서히 첨가한 후 2시간동안 저온에서(-70℃ 내지 -40℃) 반응시킨 다음 같은 온도에서 4당량의 트리에틸보레이트(triethyl borate)를 첨가하고 12시간동안 방치시켜 둔다. 반응물을 3N-HCl 수용액에 부어서 4시간동안 교반한 다음 디에틸에테르로 추출하고, 용매는 회전증발기로 제거한 후 고형화된 물질을 톨루엔으로 반복해서 씻어 화합물 (9,9-디(9,9-디헥실플루오렌-2-일)플루오렌-2,7-디보로닉 에시드)(3) 3.6g(39%)을 얻었다.
- [0146] 실시예 4
- [0147] - (9,9-di(9,9-dihexylfluoren-2-yl)fluorene-2,7-bisboronic glycol ester) (4)의 합성
- [0148] 100ml 둥근 플라스크에 화합물 (3) 2g과 에틸렌 글리콜 3당량과 무수 톨루엔 50ml를 넣고 딘스탁(deanstark) 장치를 설치한 다음, 24시간 동안 환류시켜 물을 제거한 후 톨루엔에서 재결정하여 (9,9-디(9,9-디헥실플루오렌-2-일)플루오렌-2,7-비스보로닉 글리콜 에스테르 (4) 1.8g을 얻었다.

[0149] ※ 다음의 실시예 5~8은 도 3에 나타난 반응개요에 따라 수행되었다.

[0150] 실시예 5

[0151] - (2-bromo-9,9-di(4-hydroxyphenyl)fluorene) (5)의 합성

[0152] 500ml 둥근 플라스크에 2-브로모플루오렌 10g과 2당량의 메탄 술폰닉 에시드와 페놀 100g을 넣고 24시간 동안 150℃에서 교반한다. 반응물을 냉각시키고 물을 반응물에 첨가하여 고형분을 거른다. 고형분을 톨루엔에서 재결정하여 (2-브로모-9,9-디(4-히드록시페닐)플루오렌) (5) 12g을 얻었다.

[0153] 실시예 6

[0154] - (2-bromo-9,9-di(4-(2-methyl)butyloxy)phenyl)fluorene) (6)의 합성

[0155] 250ml 둥근 플라스크에 화합물 (5) 10g과 2.2 당량의 2-메틸 부틸 p-톨루엔술포네이트를 DMSO 100ml에 녹인 다음, 칼륨 t-부톡사이드(t-BuOK) 2.3당량을 서서히 첨가하고 70℃에서 12시간동안 반응시킨다. 반응물을 물 500ml에 붓고, 염화메틸(methylene chloride)을 사용하여 추출한 후 용매를 회전증발기로 제거하고, 헥산과 에틸아세테이트 혼합용매를 사용한 칼럼 크로마토그래피법으로 분리하여 2-브로모-9,9-디(4-(2-메틸)부틸옥시)페닐)플루오렌 (6) 14g을 얻었다.

[0156] 실시예 7

[0157] (4,4-dibromobiphen-2-yl-di[9,9-bis(4-(2-methyl)butyloxy)phenyl]fluoren-2-yl-methanol) (7)의 합성

[0158] 250ml 3구 플라스크에 화합물 (6) 18g을 THF 300ml에 녹인 다음 -40℃로 반응기를 냉각시키고 당량의 2.5M-n-부틸리튬을 서서히 적하하여 2시간동안 교반한다. 반응조 온도를 -40℃ 이하로 내린 다음 질소기류하에서 0.4당량의 메틸-(2-브로모-4-브로모페닐)벤조에이트를 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올린 다음 10시간동안 교반한다. 반응물을 물에 붓고 디에틸 에테르로 추출한 다음 용매를 회전증발기로 날린다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 17g의 화합물 4,4-디브로모비페닐-2-일-디[9,9-비스(4-(2-메틸)부틸옥시)페닐]플루오렌-2-일-메탄올(7)을 얻었다.

[0159] 실시예 8

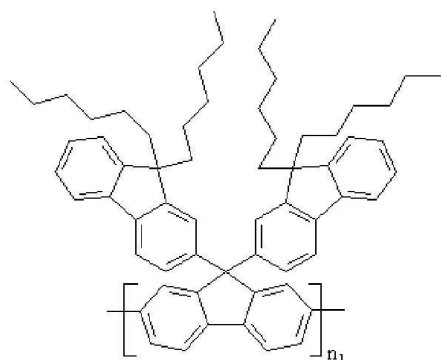
[0160] (2,7-dibromo-[9,9-bis[9,9-di(4-(2-methyl)butyloxy)phenyl]fluoren-2-yl] fluorene) (8)의 합성

[0161] 250ml 둥근 플라스크에 화합물 (7) 10g을 넣고 아세트에시드 100ml를 넣고 35중량% 염산을 5방울 떨어뜨린 다음 12시간 동안 환류시킨다. 반응물의 온도를 상온으로 내리고 고형분을 거른다. 물과 메탄올 혼합물로 씻어준 후, 염화메틸과 에탄올 혼합용액에서 재결정하여 흰색 고체인 2,7-디브로모-[9,9-비스[9,9-디(4-(2-메틸)부틸옥시)페닐]플루오렌-2-일]플루오렌 (8)을 얻었다.

[0162] 실시예 9

[0163] - Poly(9,9-di(9,9-dihexylfluoren-2-yl)-2,7-fluorenyl) (화학식 2)의 합성

화학식 2



[0164]

[0165] 상기 식에서, n_1 은 1~100,000의 정수이다.

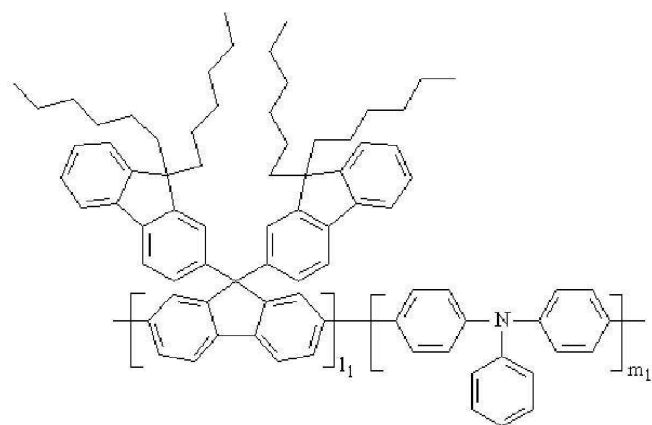
[0166] 500ml 슈링크 플라스크에 6g(607mmol)의 화합물 (2)를 넣은 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 66ml로 녹인 다음 질소하에 보관하였다. 촉매로 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 3.576g(12.74mmol, 2.1당량), 1,4-사이클로옥타다이엔(COD) 1.392g(12.74mmol, 2.1당량), 디피리딜 2.010g(12.74mmol, 2.1당량)을 질소하에서 슈링크 플라스크에 첨가하고 질소로 탈기체화한 톨루엔 33ml와 DMF 33ml를 첨가한 다음 80℃에서 30분 동안 교반시켰다. 위에서 준비한 모노머 용액을 반응용기에 첨가하고, 24시간 반응시켜 2ml의 브로모벤젠을 첨가한 다음 24시간 동안 반응시켜 말단 종결시켰다. 반응이 끝나면 염산(35중량%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 1500ml에 반응용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전시켰다. 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고 농축 후 메탄올에 재침전시킨 다음 속슬렛으로 24시간 세척하였다. 수율 : 69%, 분자량 : $M_w=180,000$, $M_n=58,000$, PDI(Polydispersity) : 3.1

[0167] 도 4 및 도 5는 각각 화합물 (2)의 모노머 및 화학식 2로 표시되는 전기발광고분자의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸 것으로 구조와 정확하게 일치함을 확인할 수 있었다. 또한, 도 6은 본 발명의 화학식 2로 표시되는 전기발광고분자의 클로로포름 용액에서와 필름상에서의 형광스펙트럼을 나타낸 것으로 클로로포름 용액에서 형광스펙트럼의 최대피크가 청색발광영역인 418nm였으며 둔덕피크는 442nm였고, 필름상에서 형광스펙트럼의 최대피크는 청색발광영역인 427nm였으며, 둔덕피크는 448nm에서 나타났으며 폴리플루오렌계의 필름상의 형광스펙트럼에서 나타나는 530nm 부근의 엑사이머에 의한 피크는 나타나지 않아 높은 발광효율을 가지는 재료가 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0168] 실시예 10

[0169] - 화학식 3의 고분자($l_1:m_1=95:5$) 합성

화학식 3



[0170]

[0171] 상기 식에서, l_1 은 1~100,000의 정수이고, m_1 은 1~100,000의 정수이다.

[0172] 모노머로서 화합물 (2) 95%와 4,4-디브로모트리페닐아민을 5% 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

[0173] 분자량 : $M_w=165,000$, $M_n=61,000$, PDI(Polydispersity) : 2.7

[0174] 실시예 11

[0175] - 화학식 3의 고분자($l_1:m_1=90:10$) 합성

[0176] 모노머로서 화합물 (2) 90%와 4,4-디브로모트리페닐아민을 10% 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

[0177] 분자량 : Mw=162,000, Mn=56,000, PDI(Polydispersity) : 2.9

[0178] 실시예 12

[0179] - 화학식 3의 고분자($l_1:m_1=85:15$) 합성

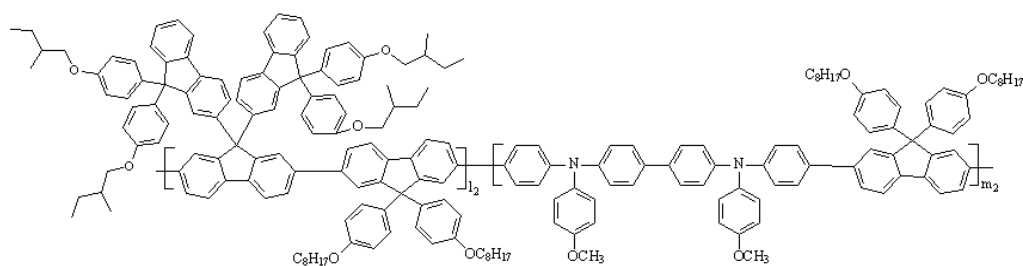
[0180] 모노머로서 화합물 (2) 85%와 4,4-디브로모트리페닐아민을 15% 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

[0181] 분자량 : Mw=157,000, Mn=60,000, PDI(Polydispersity) : 2.6

[0182] 실시예 13

[0183] - 화학식 4의 고분자 합성

화학식 4



[0184]

[0185] 상기 식에서, l_2 는 1~100,000의 정수이고, m_2 는 1~100,000의 정수이다.

[0186] 화합물 (8) 0.55g과 9,9-비스(4-옥틸페닐)플루오렌-2,7-비스보로닉 글리콜 에스테르 0.38과 N,N-디(4-브로모페닐)-N,N-비스(4-메톡시페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 0.075g을 톨루엔 10ml에 녹인 후 물 2.5ml와 K₃PO₄ 0.55g 및 트리카프릴일 메틸암모늄 클로라이드 0.02g을 넣고 질소가스로 버블링을 30분간 실시하였다. 반응 혼합물에 테트라키스 트리페닐 포스핀 팔라듐(0) 0.01g을 넣고, 89℃에서 24시간 동안 반응시킨 후, 상온으로 냉각시켜 메탄올 200ml에 침전시켜 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고 농축 후 메탄올에 재침전시킨 다음 속슬렛으로 24시간 세척하였다.

[0187] 수율: 72%, 분자량: Mw=150,000, Mn=63,000, PDI(Polydispersity) : 2.4

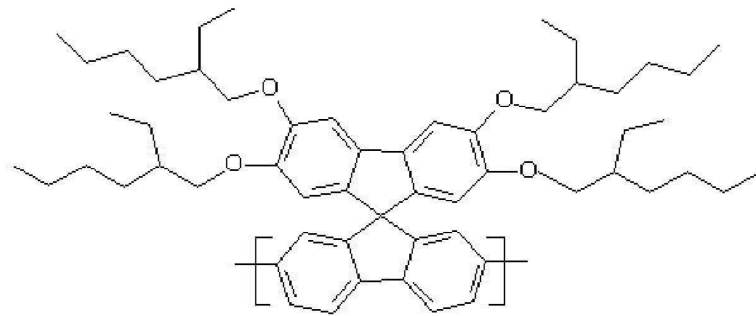
[0188] 도 8은 상기 화학식 4로 표시되는 전기발광고분자의 클로로포름 용액에서의 필름상에서의 형광스펙트럼을 나타낸 것으로서 용액상과 필름상에서의 형광스펙트럼의 최대피크는 청색발광 영역인 556nm 부근에서 나타났다.

[0189] 비교예 1

[0190] 화학식 5의 고분자 합성

[0191] - 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 반복단위로 갖는 발광 고분자를 WO 02/077060에 개시된 바와 같은 방법으로 합성하였다(Mw=180,000).

화학식 5



[0192]

[0193]

실시에 14 ~ 18 및 비교예 2

[0194]

- 전기발광소자의 제조

[0195]

유리 기판상에 ITO(indium-tin oxide) 전극을 형성한 다음, 상기 ITO 전극의 상부에 다음 표 1에 나타난 바에 따라 전기발광소자용 고분자들을 스핀 코팅하여 600 ~ 1500 Å 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 상부에 Al:Li를 진공증착하여 100 ~ 1200 Å 두께의 알루미늄?리튬 전극을 형성하여 유기 전기발광소자를 제작한 후 그 발광특성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0196]

	발광층	구동개시전압	EL λ_{max} (nm)	최고휘도 (cd/m ²)	최고효율 (cd/A)	색좌표 (x, y)	외부양자 효율(%)
실시에 14	실시에 9	7.1V	426, 447	467	0.716	0.160, 0.080	1.18
실시에 15	실시에 10	7.0V	443	693	1.45	0.160, 0.090	1.94
실시에 16	실시에 11	6.5V	439	740	1.08	0.159, 0.093	1.44
실시에 17	실시에 12	6.5V	439	864	0.88	0.159, 0.096	1.16
실시에 18	실시에 13	6.0V	455	720	0.64	0.160, 0.150	0.58
비교예 2	비교예 1	7.0V	427, 450	206	0.03	0.165, 0.097	0.04

[0197]

도 7은 본 발명의 화학식 2로 표시되는 전기발광고분자의 전기발광소자(실시에 14)로부터 얻어진 전기발광 스펙트럼으로 최대피크는 청색발광영역인 426nm였고, 둔덕피크는 447nm에서 나타났으며, 좁은 파장대를 나타내 높은 색순도를 보였고, 폴리플루오렌계의 전기발광 스펙트럼에서 나타나는 530nm 부근의 엑사이머에 의한 피크는 나타나지 않아 높은 발광효율을 가지는 재료가 될 수 있음을 확인할 수 있었다. 도 9는 본 발명의 화학식 4로 표시되는 전기발광고분자의 전기발광소자(실시에 18)로부터 얻어진 전기발광 스펙트럼으로 455nm에서 최대피크를 보였으며, 좁은 파장대를 나타내 높은 색순도를 나타내었다.

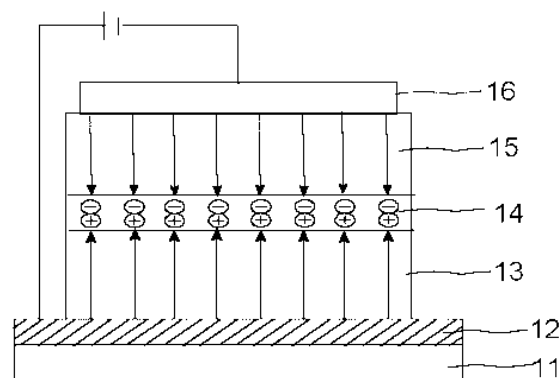
[0198]

한편, 상기 표 1에서 실시에 14는 발광층을 실시에 9로 하여 제작한 전기발광 소자의 특성을 나타낸 것으로서, 폴리플루오렌계에서는 찾아 보기 힘든 아주 우수한 전기 발광특성을 나타내었다. 특히, 색좌표가 x, y= 0.160, 0.080으로 NTSC 표준 블루(NTSC standard blue)와 거의 일치하는 색좌표를 나타냈으며, 외부양자효율이 1.18%로 지금 까지 알려진 호모 폴리플루오렌계 중에서 가장 높은 값을 나타냈다. 또한, 화학식 1의 Ar 성분으로서 아민계를 사용한 실시에 15, 실시에 16, 실시에 17 및 실시에 18은 각각 구동개시전압이 감소하였으며, 특히, 실시에 15에서는 양자 효율이 크게 증가함을 확인하였다. 이러한 현상은 큰 치환체인 플루오레닐기의 도입으로 치환체가 주사슬과 같은 구조를 하고 있어 주사슬과 치환체간의 배열이 랜덤하게 되고, 또한, 치환체에 의한 분자간 엑사이머 및 어그리게이션이 최대한 억제되는 특성을 가져 폴리플루오렌계의 가장 큰 문제점 중의 하나인 어그리게이션 및/또는 엑사이머의 형성을 극도로 억제함으로써 나타낸다. 또한, 단파장인 치환기로부터 주사슬

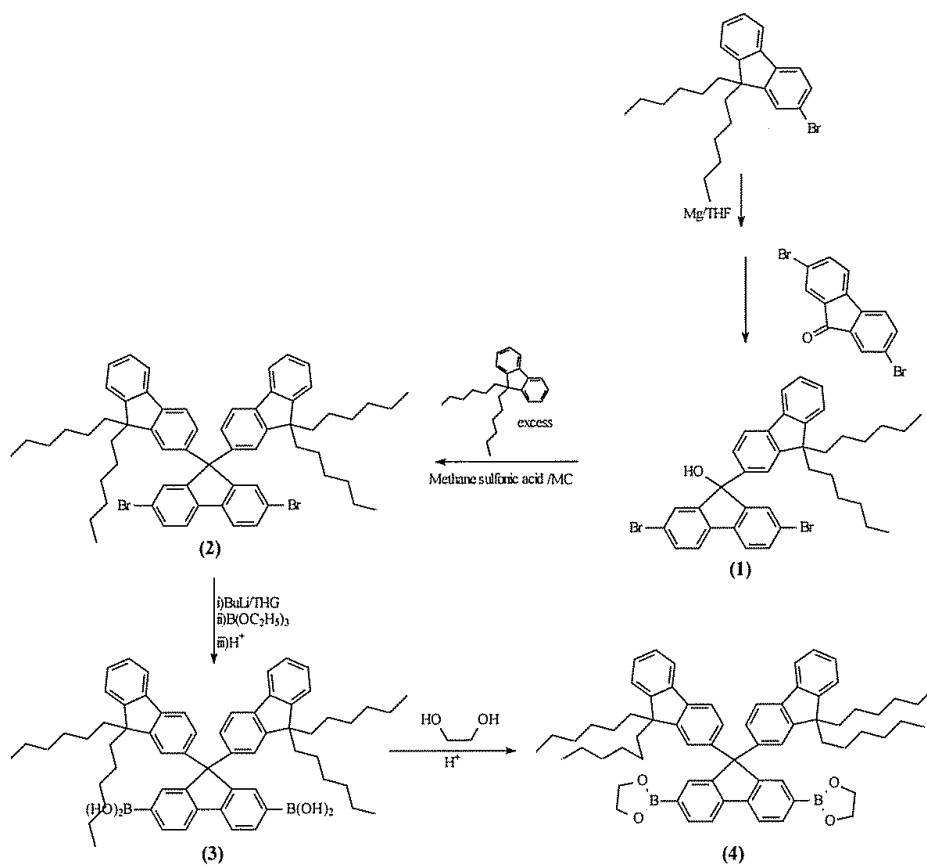
[0199] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 전기발광고분자는 우수한 열안정성과 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화할 수 있으며, 기존의 폴리플루오렌계의 단점을 확연하게 개선시켜 전기발광소자의 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용되어 우수한 발광특성을 발현할 수 있다.

[0001] 도 1은 기관/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.

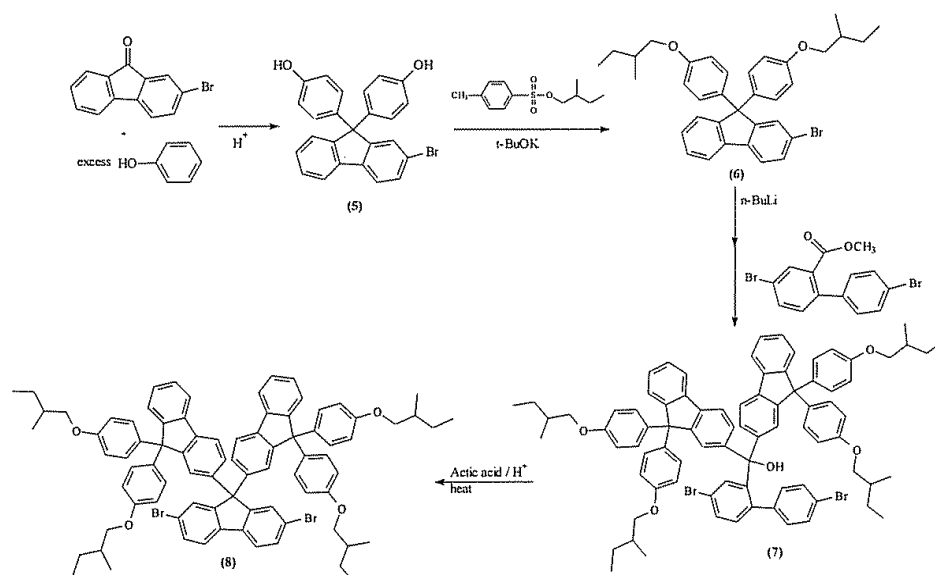
[0013] 15 : 전자수송층 16 : 캐소드



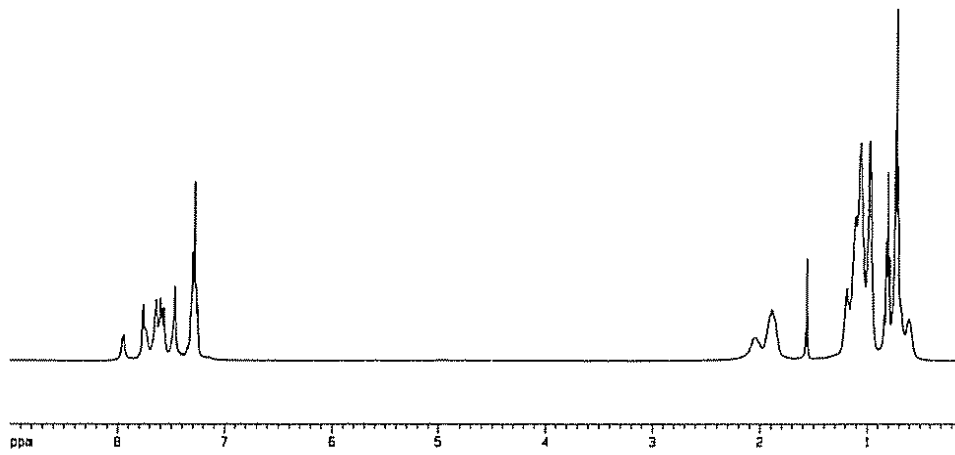
도면2



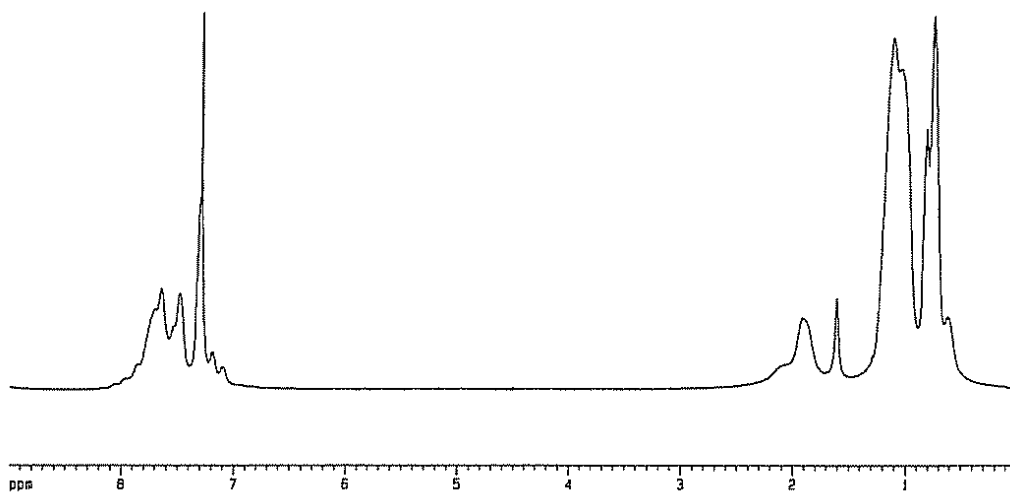
도면3



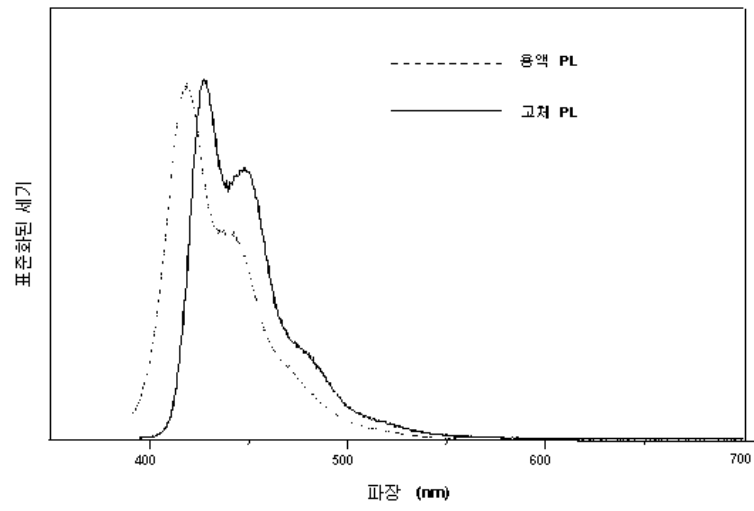
도면4



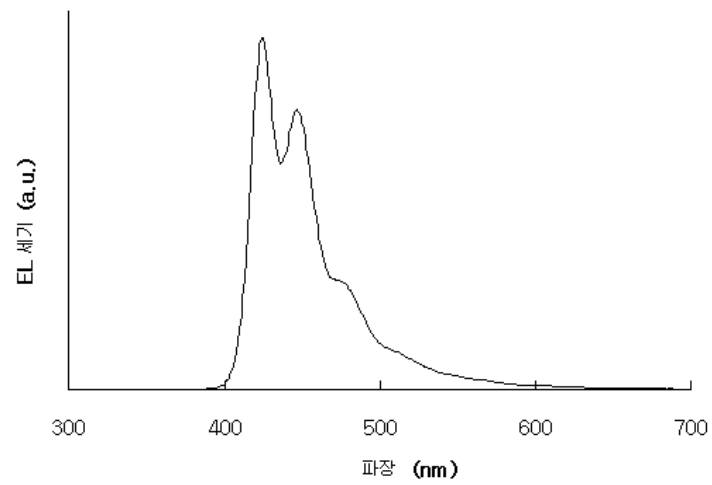
도면5



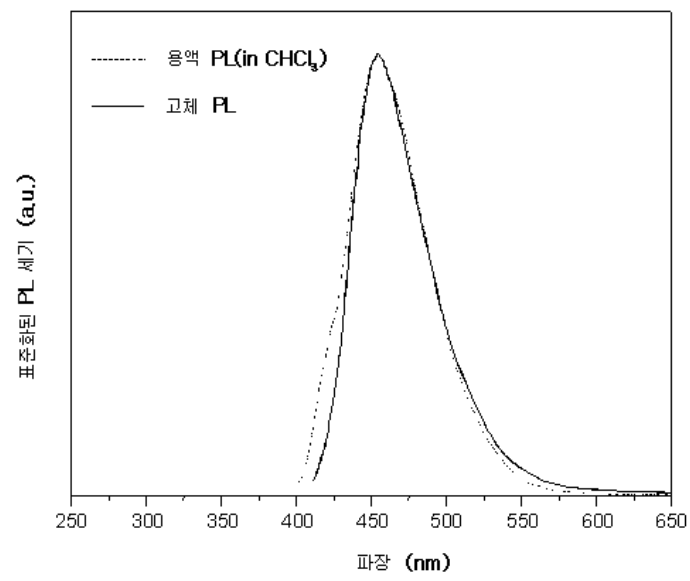
도면6



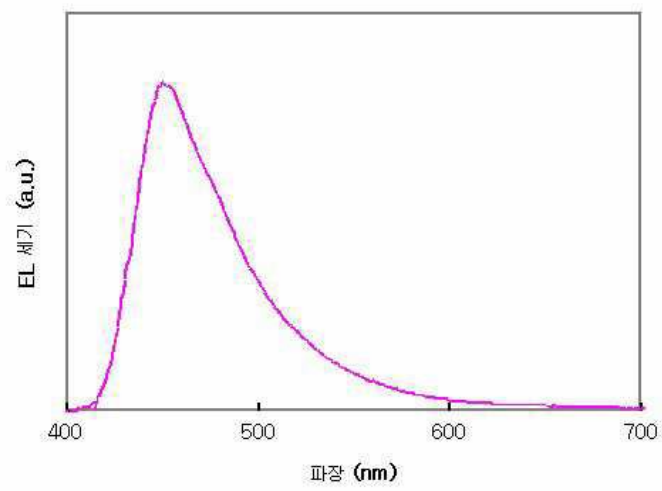
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	标题：含有9,9-二 (芴基) -2,7-芴基单元的有机电致发光聚合物及其用途		
公开(公告)号	KR101170168B1	公开(公告)日	2012-07-31
申请号	KR1020050007522	申请日	2005-01-27
申请(专利权)人(译)	SK创新股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	SK创新股份有限公司		
[标]发明人	YOU HONG 유홍 CHOI WEONJUNG 최원중 SHIN DONGCHEOL 신동철 LEE SANGSOO 이상수 JIN JAEKYU 진재규 KIM JONGWOOK 김종욱 KWON SOONKI 권순기 KIM YUNHI 김윤희		
发明人	유홍 최원중 신동철 이상수 진재규 김종욱 권순기 김윤희		
IPC分类号	H01L51/00 C09K H05B33/14 H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1425 H05B33/14 C09K11/06 C08G61/121 H01L51/5048 C08G61/128 C08G61/02 H01L51/0039 C08G61/12		
优先权	1020040006226 2004-01-30 KR		
其他公开文献	KR1020050078211A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及含有9,9-二 (芴基) -2,7-芴基单元的有机电致发光聚合物和使用其的电致发光器件，更具体地说，涉及一种制备取代芴基的方法。含有9,9-二 (芴基) -2,7-芴基单元的有机电致发光聚合物，可引入芴的9-位，用作蓝色电致发光聚合物和主体材料以及使用它的电致发光器件。根据本发明的电致发光聚合物可以用作具有高溶解度，高热稳定性和高量子效率的高纯度蓝色，绿色和红色主体材料。

