



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0017733

(43) 공개일자 2007년02월13일

(21) 출원번호 10-2005-0072299

(22) 출원일자 2005년08월08일

심사청구일자 없음

(71) 출원인 에스케이 주식회사
서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자 최원중
대전광역시 유성구 원촌동 140-1 SK(주) 대덕기술원
이상수
대전광역시 유성구 원촌동 140-1 SK(주) 대덕기술원
진재규
대전광역시 유성구 원촌동 140-1 SK(주) 대덕기술원
권순기
경상남도 진주시 가좌동 900번지 경상대학교 공과대학
김윤희
경상남도 진주시 가좌동 900번지 경상대학교 공과대학

(74) 대리인 청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 플루오렌 유도체, 이로부터 제조된 유기 전기발광고분자 및유기 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 플루오렌의 9-위치에 주 사슬의 엑사이머(excimer)형성을 방지할 수 있으며 자체적으로 발광이 가능한 치환체를 도입한 플루오렌 유도체 및 이를 단량체로 사용하여 중합된 유기전기발광고분자에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 유기전기발광고분자로 제작된 전기발광소자에 관한 것이다. 본 발명의 플루오렌 유도체는 플루오렌의 9-위치에 치환체가 융합된 것으로, 이를 단량체로 이용하여 중합된 유기전기발광고분자는 높은 용해도, 높은 열안정성, 높은 양자효율을 갖는 고순도의 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용될 수 있다.

대표도

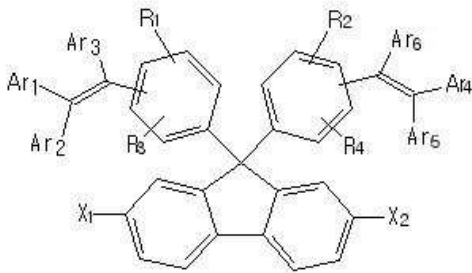
도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

플루오렌의 9-위치에 치환체가 도입된 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 플루오렌 유도체;

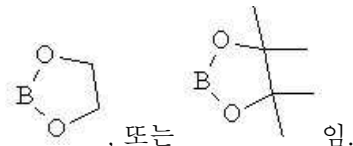
화학식 1



상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기이고;

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, 및 Ar₆은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 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; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 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; 그리고

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 Cl, Br, I, B(OH)₂,

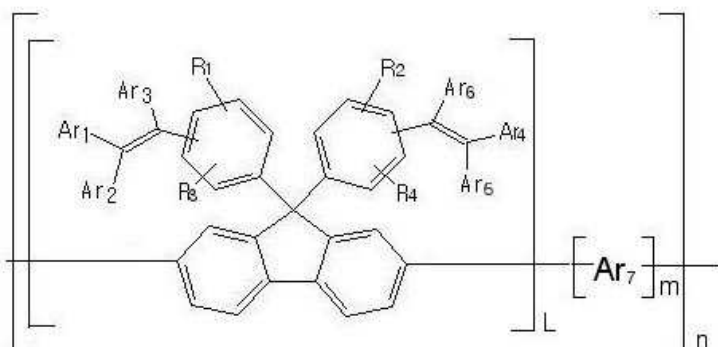


임.

청구항 2.

제1항에 따른 플루오렌 유도체를 포함하며, 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광고분자;

화학식 2



상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기이고;

Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 , 및 Ar_6 은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 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; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 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;

Ar_7 은 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며; 그리고,

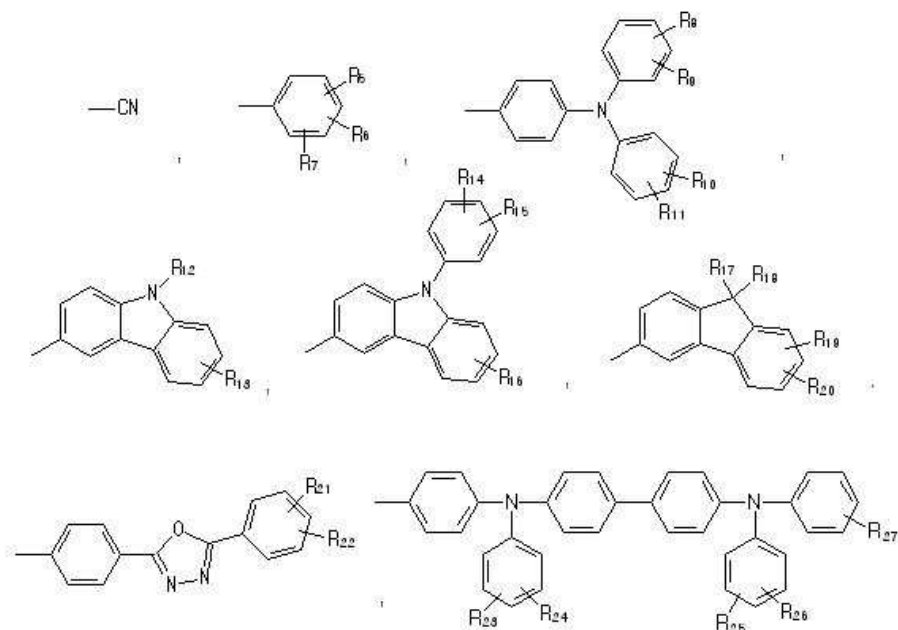
L은 1 ~ 1,000 정수이고,

m은 1 ~ 1,000의 정수이며, 그리고

n은 1 ~ 1,000의 정수이다.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 , 및 Ar_6 은 각각 서로 같거나 다르게 다음의 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광도판;



상기에서 R_5 내지 R_{27} 은 각각 서로 같거나 다르게 수소, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기임.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 Ar₇은:

- (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;
- (iii) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌기;
- (iv) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기;
- (v) C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 및
- (vi) 이들의 결합으로 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.

청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 유기전기발광소자는 수평균분자량이 5,000 내지 1,000,000이며, 1 내지 10의 분자량 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 6.

제2항에 따른 유기전기발광소자를 포함하는 적어도 하나의 층을 애노드와 캐소드 사이에 가지며, 여기서 상기 층은 정공수송층, 발광층, 전자수송층 또는 홀 블락킹층인 유기전기발광소자.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 전기발광소자의 구조가 애노드/발광층/캐소드, 애노드/정공수송층/발광층/캐소드, 또는 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드 인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 플루오렌 유도체, 이를 단량체로 이용하여 중합된 유기전기발광소자 및 이로부터 제조된 전기발광소자에 관한 것으로 좀 더 구체적으로, 플루오렌의 9-위치에 주 사슬의 엑사이머(excimer)형성을 방지할 수 있으며 자체적으로 발

광이 가능한 큰 치환체를 융합시켜서 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율의 성질을 갖는 유기전기발광고분자를 제조하기 위한 단량체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 단량체로부터 중합 또는 공중합되어 제조된 유기전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다.

최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장으로 인하여 고도의 정보화 사회로의 발전이 가속화되고 있다. 이에 따라, 광자(photon)의 전자(electron)로의 변환, 또는 전자의 광자로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵심이 되고 있다. 이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광소자, 수광소자, 및 이들이 결합된 소자로 분류할 수 있다. 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광 디스플레이(electroluminescence display)는 응답속도가 빠르며 자기 발광형이기 때문에 배면광(backlight)이 필요없고, 휘도가 뛰어나는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다. 전기발광소자는 발광층 형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다. 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.

도 1은 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다. 도 1에서 기판(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:

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.

상기와 같은 원리로 구동되는 유기 전기발광소자는 유기막 형성용 물질의 분자량에 따라 고분자 유기 전기발광소자 및 저분자 유기 전기발광소자로 구분된다. 일반적으로 유기막 형성시 저분자를 이용하는 경우, 저분자는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있으므로 발광 특성이 우수하다. 그러나, 스피코팅이 불가능하고, 내열성이 불량하여 소자의 구동시 발생하는 구동열에 의하여 열화되거나 또는 재결정화되는 문제점이 있다. 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(Cambridge) 대학의 알. 에이치. 프렌드(R. H. Friend) 교수팀에 의하여 공액 이중결합을 갖는 고분자인 폴리(p-페닐레닐렌)(poly (p-phenylenevinylene): 이하 PPV)을 이용한 전기 발광 소자가 1990년에 처음으로 발표된 후 유기고분자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자는 저분자에 비하여 내열성이 우수하고, 스피코팅이 가능하여 표시소자의 대형화가 용이하다. 적절하게 다양한 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, 그리고 청색중에서 고효율의 적색과 녹색 발광고분자재료는 얻을 수 있으나, 고효율의 청색 발광고분자재료는 얻기 어렵다.

한편, 청색 발광고분자재료로서 폴리페닐렌 유도체와 폴리플루오렌 유도체 등이 보고되었다. 폴리페닐렌의 경우 높은 산화안정성과 열안정성을 가지나 낮은 발광효율과 용해도가 좋지않은 단점을 가진다. 상기 폴리플루오렌 유도체와 관련하여, 선행기술은 다음과 같다:

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. 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 전공수송층으로서 유용하다.

WO02/77060호에는 스피로플루오렌 단위를 함유하는 공액성 폴리머가 개시되어 있다. 상기 특허에 따르면, 상기 폴리머는 PLED와 같은 전자 부품의 발광 물질로서 향상된 프로파일 특성을 나타낸다.

상술한 바와 같이, 청색 발광고분자로서 폴리플루오렌 유도체들을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 여전히 한 분자에서 생성된 엑시톤과 인접한 다른 분자의 엑시톤 간의 상호작용 최소화, 효율개선, 수명(lifetime)개선 등의 문제점을 갖고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명에서는 상술한 문제를 해결하기 위한 광범위한 연구를 수행한 결과, 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화 할 수 있는 기존의 폴리플루오렌계의 단점이 확연하게 개선되어 물성이 우수하며, 청색, 녹색, 및 적색 등의 호스트 재료로 사용할 수 있는 전기발광 고분자를 제조하기 위한 단량체로 유용한 플루오렌 유도체 및 이를 이용한 중합체 또는 공중합체를 개발하였다.

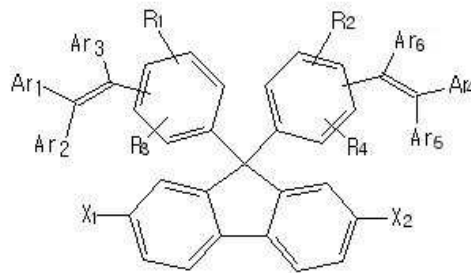
따라서, 본 발명의 목적은 분자간 상호작용이 최소화되고, 에너지 전이가 용이하며, 엑사이머를 최대한 억제시켜 우수한 발광효율을 나타내며, 고효율의 청색, 녹색 및 적색을 구현하는 데 필요한 호스트 물질로 사용될 수 있는 유기전기발광고분자 제조용 플루오렌 유도체를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 플루오렌 유도체를 단량체로 이용하여 중합 또는 공중합된 유기 전기발광고분자를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기 전기발광고분자를 이용하여 제작되는 전기발광소자를 제공하는 것이다.

상기 본 발명의 목적을 이루기 위한 본 발명의 유기전기발광고분자 제조용 단량체인 플루오렌 유도체는 하기 화학식 1로 표시된다.

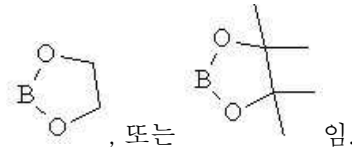
화학식 1



상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기이고;

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, 및 Ar₆은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 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; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 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; 그리고

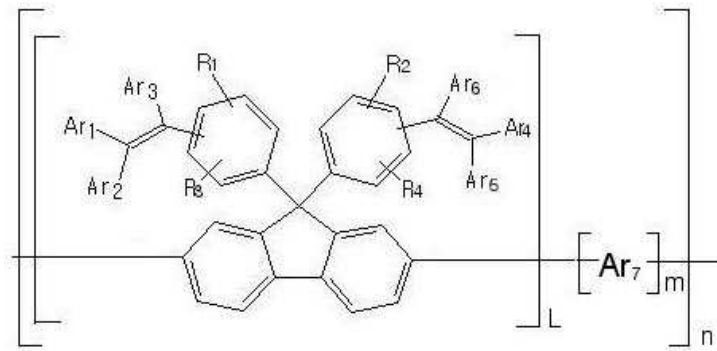
X_1 및 X_2 는 각각 서로 같거나 다르게 Cl, Br, I, $B(OH)_2$,



임.

상기 본 발명의 다른 목적을 이루기 위한 상기 플루오렌 유도체를 이용하여 중합 또는 공중합된 유기 전기발광고분자는 하기 화학식 2로 표시된다.

화학식 2



상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 , 및 Ar_6 은 상기와 같고; Ar_7 은 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며; 그리고

L 은 1 ~ 1,000 정수이고,

m 은 1 ~ 1,000의 정수이며, 그리고

n 은 1 ~ 1,000의 정수이다.

상기 본 발명의 또 다른 목적을 이루기 위한 유기 전기발광소자는 애노드와 캐소드 사이에 상기 화학식 2로 표시되는 유기 전기발광고분자를 포함하는 적어도 하나의 층이 형성되며, 상기 층이 정공수송층, 발광층, 전자수송층 또는 홀 블로킹(hole blocking)층인 것을 특징으로 한다.

발명의 구성

이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

전술한 바와 같이, 본 발명은 플루오렌(fluorine) 9-위치에 주 사슬의 엑사이머(excimer)형성을 방지할 수 있으며 자체적으로 발광이 가능한 큰 치환체를 갖는 플루오렌 유도체, 이를 단량체로 이용하여 중합 또는 공중합된 유기 전기발광고분자에 관한 것으로, 전기발광소자 내의 한 쌍의 전극사이에 위치하는 발광층으로 사용되는 것을 목적으로 한다.

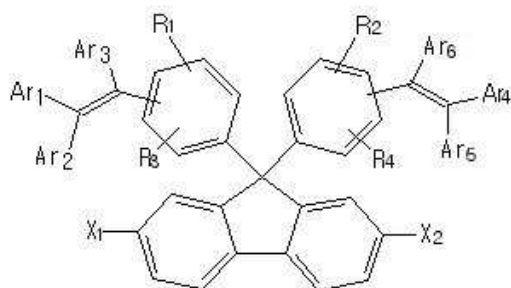
구체적으로, 본 발명에서는 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화 할 수 있고, 기존의 발광고분자의 성능을 확연하게 개선시킨 9-위치에 치환체가 융합된 신규한 플루오렌 유도체, 이를 이용하여 중합 및 공중합된 유기 전기발광고분자 및 이로부터 제조된 전기발광소자를 제공한다.

본 발명에 따르면, 주 사슬의 엑사이머(excimer)형성을 방지할 수 있으며 자체적으로 발광이 가능한 큰 치환체를 플루오렌의 9-위치에 도입하여 발광효율을 개선시키는 효과뿐만 아니라 치환체에 의해 분자간 엑사이머(excimer)가 최대한 억제되는 특성을 가지고 있어 폴리플루오렌계(polyfluorenes)의 가장 큰 문제점 중의 하나인 어그리게이션(aggregation) 및 /또는 엑사이머(excimer)의 형성을 극도로 억제하는 것이 가능하다. 주사슬에서 장파장인 치환기로 분자내 또는 분자간

에너지 전이를 할 수 있고, 또한 주사슬로 사용되는 플루오렌의 9-위치의 큰 치환기는 엑사이머를 방지하여 비방사 감쇄(nonradiative decay)를 크게 줄여 주는 역할을 하므로 고효율의 발광특성을 나타내는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명의 단량체를 이용한 유기 전기발광 고분자 및 이를 이용한 유기전기발광소자는 우수한 색순도 및 높은 효율을 갖는다.

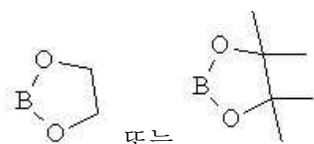
본 발명에 따른 플루오렌 유도체는 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1



상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기이고;

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, 및 Ar₆은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 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; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 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; 그리고

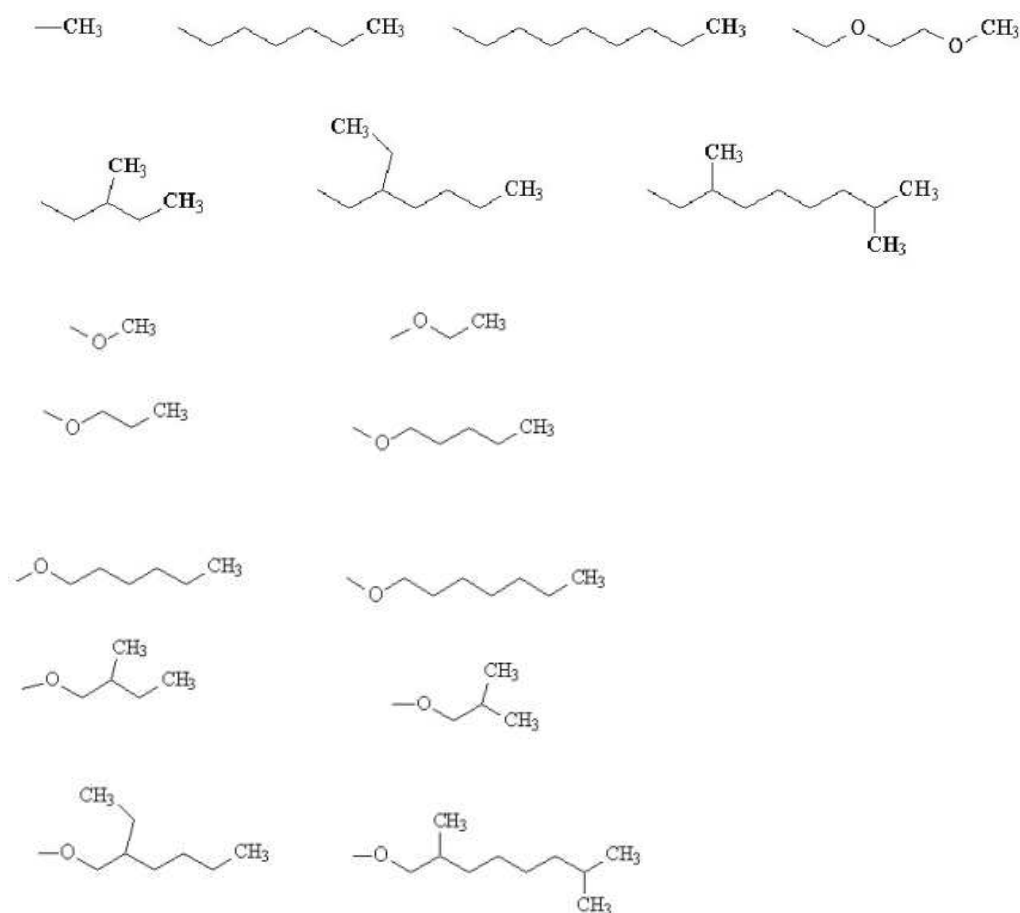


X₁ 및 X₂는 각각 서로 같거나 다르게 Cl, Br, I, B(OH)₂, 또는 이다.

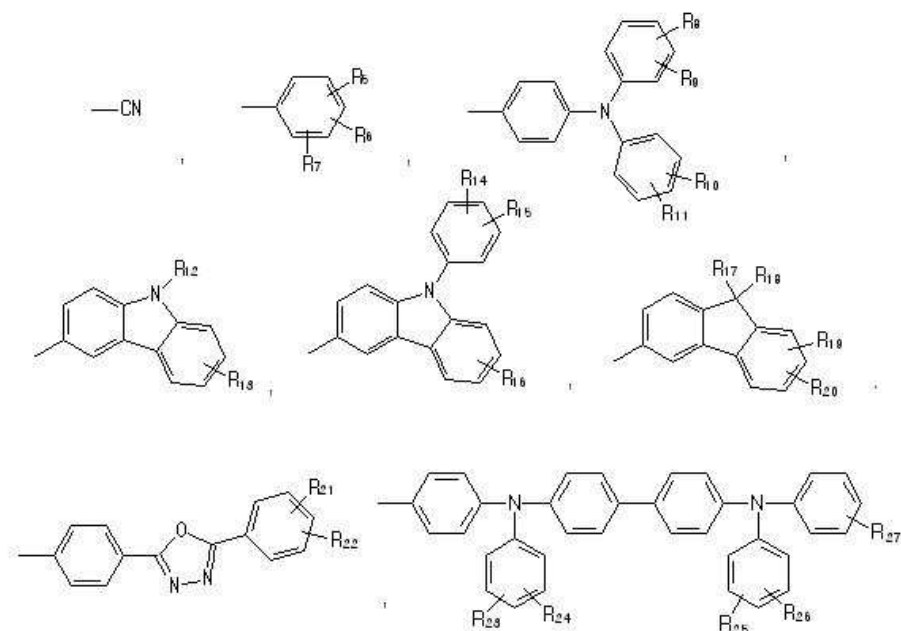
상기 플루오렌 유도체는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 알킬화 반응, 브롬화반응, 그리냐드반응, 또는 위티그(Wittig) 반응 등을 통해서 합성될 수 있으나, 상기 방법 등이 수반된다. 이와 관련하여, 구체적인 합성 메커니즘은 도 2 및 도 3에 도시되어 있으며, 이하 제조예에서 상세하게 기재된다. 다만, 본 발명이 반드시 이러한 구체적인 예에 한정되는 것은 아니다.

바람직하게, 상기 화학식 1에서, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있다.

수소,

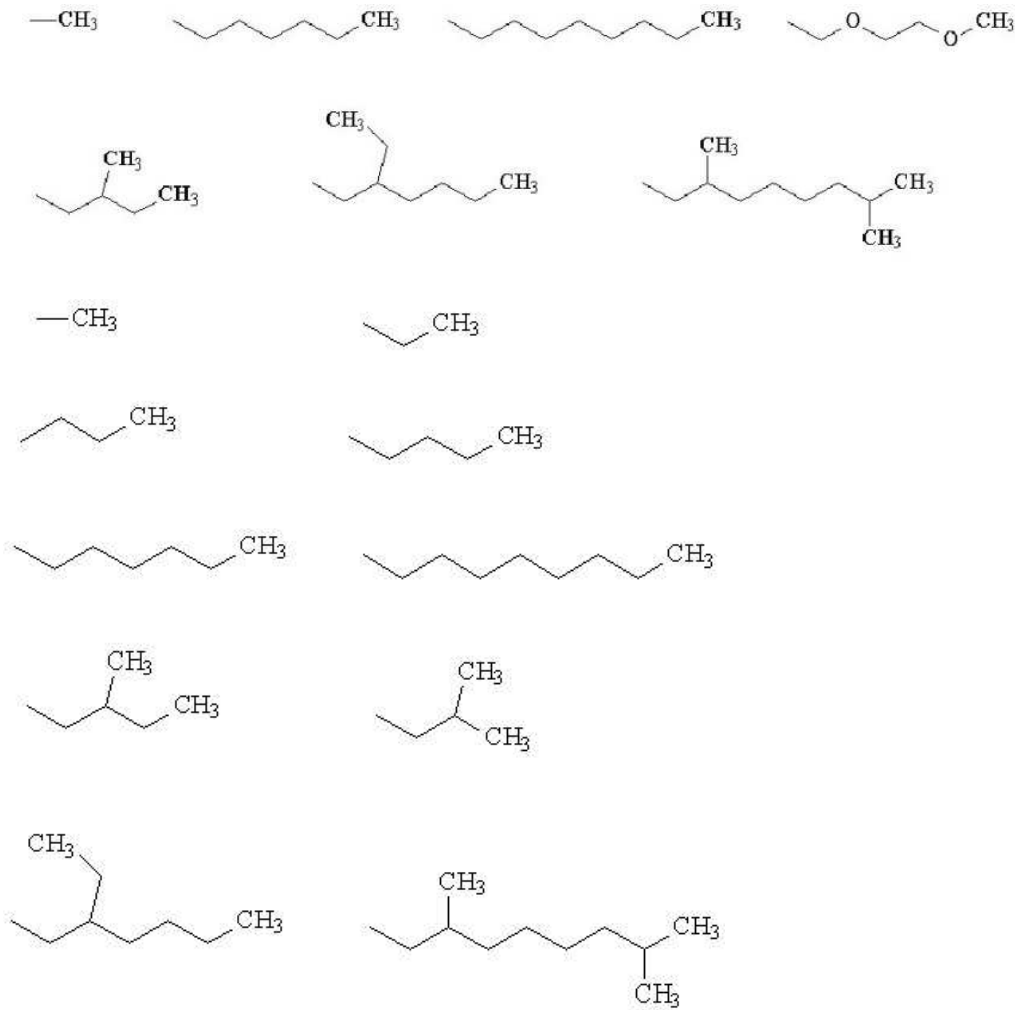


바람직하게, 상기 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, 및 Ar₆은 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있다.



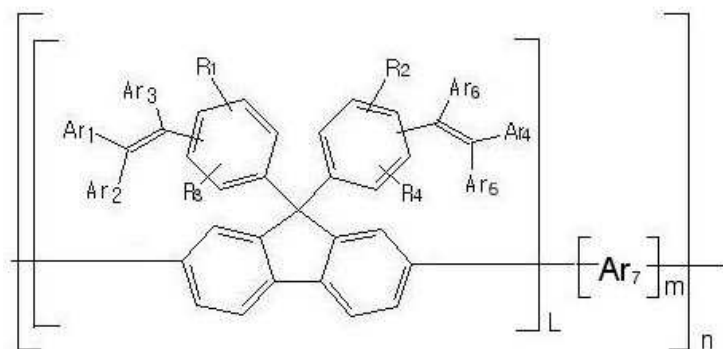
상기 R₅ 내지 R₂₇은 각각 서로 같거나 다르게 수소, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기이다. 바람직하게, 상기 R₅ 내지 R₂₇은 각각 서로 같거나 다르게 다음의 화합물로부터 선택될 수 있다.

수소,



본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌 유도체로 중합 또는 공중합된 유기 전기발광분자는 하기 화학식 2로 표시된다.

화학식 2



상기 식에서, $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{Ar}_1, \text{Ar}_2, \text{Ar}_3, \text{Ar}_4, \text{Ar}_5$, 및 Ar_6 은 상기와 같고;

Ar_7 은 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{60}$ 의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, $\text{C}_2 \sim \text{C}_{60}$ 의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며; 그리고

L 은 1 ~ 1,000 정수이고,

m은 1 ~ 1,000의 정수이며, 그리고

n은 1 ~ 1,000의 정수이다.

상기 화학식 2로 표시되는 유기전기발광 고분자의 중합 또는 공중합법으로는 당 업계에서 알려진 어떠한 방법도 채택될 수 있으며, 바람직하게는 야마모토(Yamamoto) 커플링 반응 또는 스즈키(Suzuki) 커플링 반응과 같은 C-C 커플링 반응을 통하여 수행될 수 있다.

또한, 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 특정 플루오렌 유도체 이외에 다른 잔기를 선택적으로 포함할 수 있으며, 상기 화학식 2에서 Ar₇로 표시되는 성분이다. 즉, Ar₇은 화학식 1로 표시되는 단량체와 함께 공중합되는 성분으로, 이때, 상기 화학식 2에서 L : m의 비가 1 : 100 내지 100 : 1, 보다 바람직하게는 5 : 100 내지 100 : 5의 범위가 되도록 도입된다.

상기 Ar₇ 성분의 대표적인 예는 하기와 같다:

(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;

(iii) C₆~C₆₀의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌기;

(iv) C₆~C₆₀의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기;

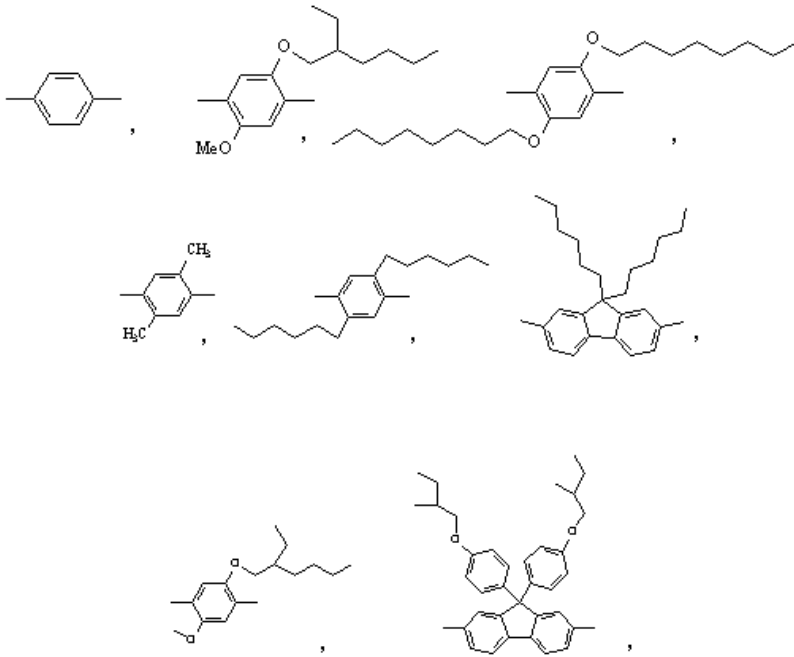
(v) C₁₂~C₆₀의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 및

(vi) 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

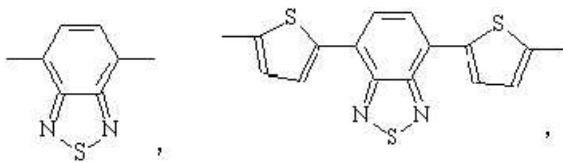
여기서, 상기 Ar₇은 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 또는 실릴기와 같은 치환기를 가질 수 있다.

보다 구체적으로는,

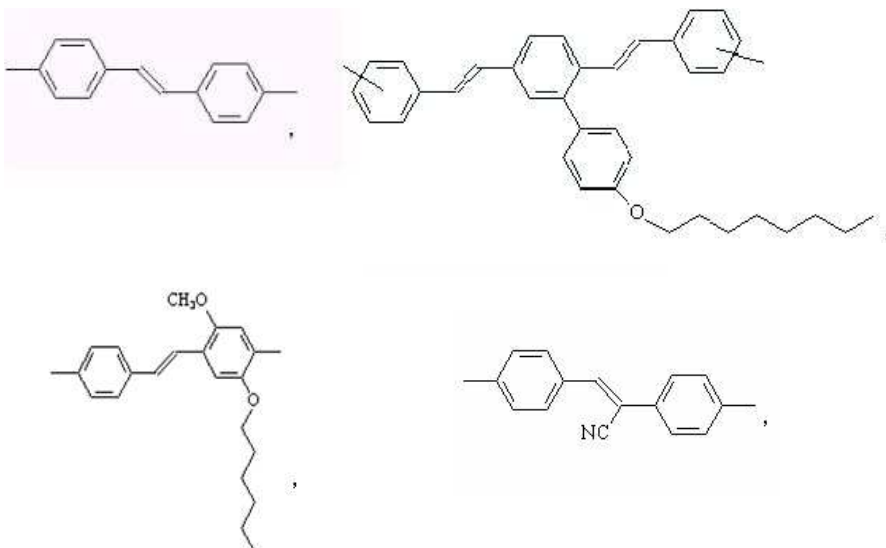
(i) 상기 Ar₇이 C₆~C₆₀의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기 중, 페닐렌기 또는 플루오레닐기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:

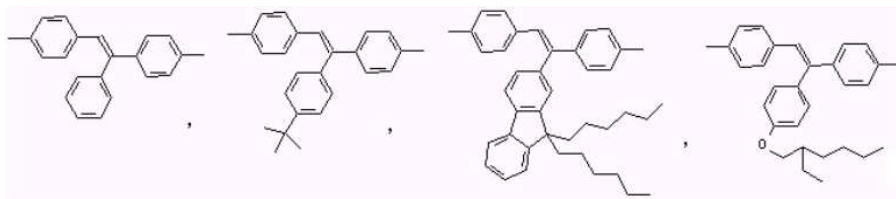


(ii) 상기 Ar_7 이 C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아틸렌기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:

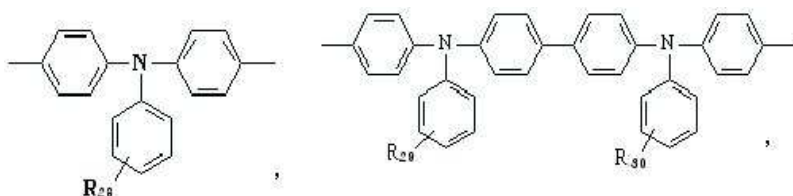


(iii) 상기 Ar_7 이 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:

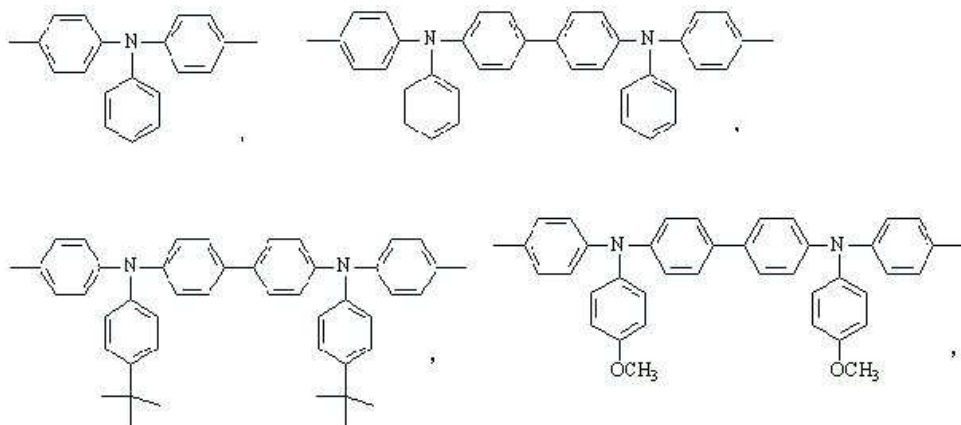




(iv) 상기 Ar_7 이 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고,

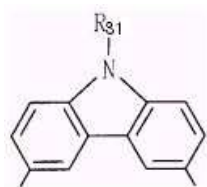


상기 식에서, R_{28} , R_{29} 및 R_{30} 는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이고, 보다 구체적으로는 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있으며:



그리고,

(v) 상기 Ar_7 이 C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있다;



상기 식에서, R_{31} 은 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.

또한, 상기 Ar_7 이 (iv) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기인 경우, 이들은 발광고분자 중 약 5몰% 내지 15몰%의 양으로 함유될 수 있다.

상술한 바와 같이 얻어진 발광고분자의 수평균 분자량(Mn)은 약 5,000 내지 1,000,000이며, 바람직하게는 10,000 내지 300,000 이고, 분자량분포는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1.5 내지 5 이다.

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.

본 발명에 따르면, 상기 유기 전기발광고분자는 전기발광소자 내의 한 쌍의 전극사이에 위치하는 발광층, 정공수송층, 전자수송층 또는 홀 블락킹층 형성용 물질로 사용된다.

본 발명의 유기 전기발광소자는 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자 구성 뿐만 아니라 정공수송층 및 전자수송층을 선택적으로 더욱 포함하여 구성될 수 있다.

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.

먼저, 기관(11) 상부에 애노드(12) 전극용 물질을 코팅한다.

여기서, 기관(11)으로는 통상적인 유기 전기발광소자에서 사용되는 기관을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다.

또한, 애노드(12) 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.

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~1 μ m인 것이 좋고, 바람직하게는 10~500nm인 것이 좋으며, 상기 정공수송층 및 전자수송층의 두께는 10~10,000Å인 것이 좋다.

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.

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(스티렌설폰에시드)(PSS)층으로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌 디옥시-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-penyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 좋다.

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.

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.

마지막으로, 상기 전자수송층(15) 상에 캐소드(16) 전극용 물질을 코팅한다. 상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), Al:Li 등이 사용된다.

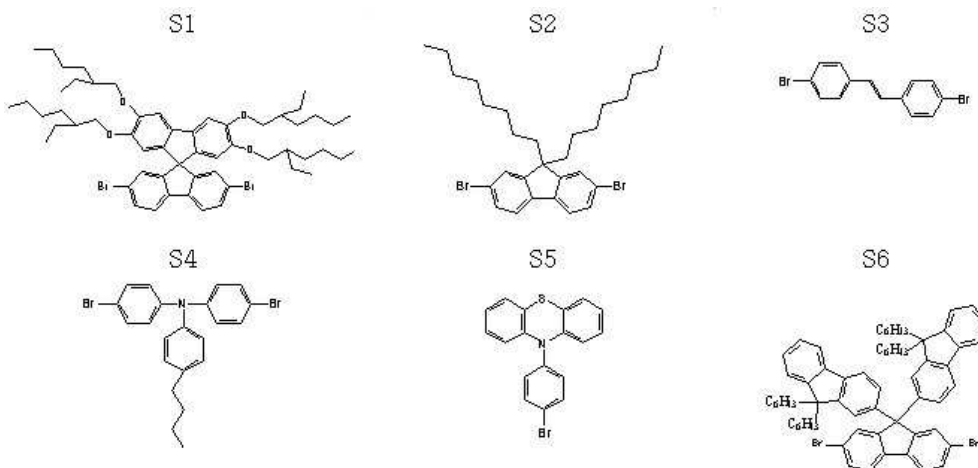
본 발명에 따른 유기 전기발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/발광층/정공수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.

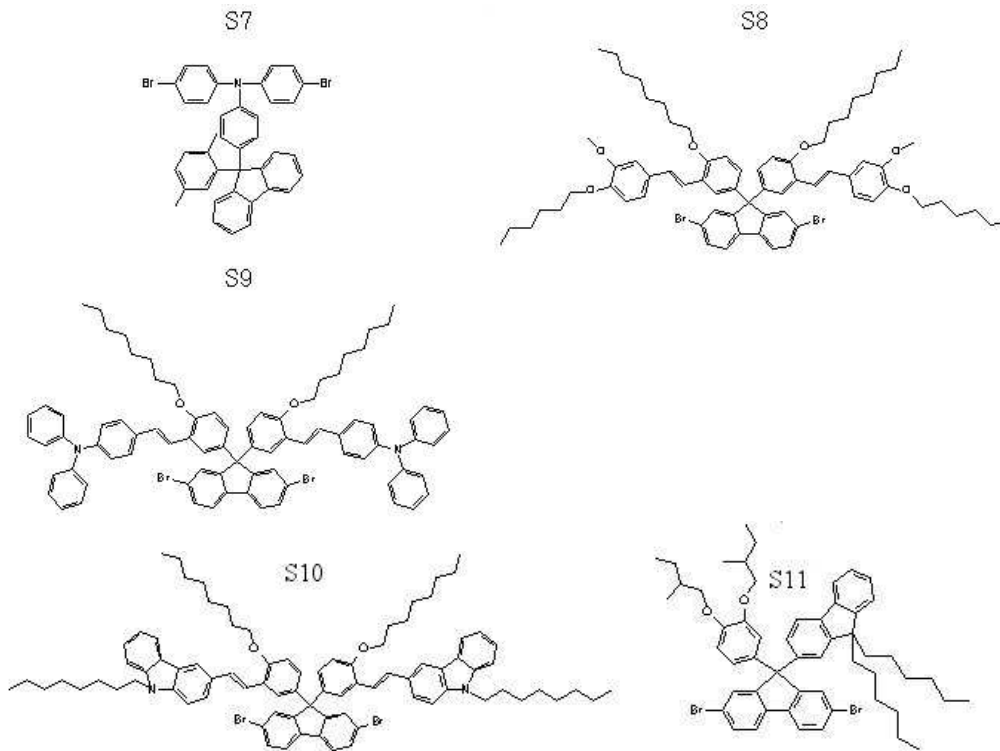
이외에도, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 고분자 유기 전기발광소자 뿐만 아니라, 광다이오드에서의 광변환재료 또는 고분자 TFT(Thin Film Transistor)에서의 반도체 재료로서도 이용할 수 있다.

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 주사슬로 사용되는 플루오렌의 9-위치에 큰 치환체를 도입함으로써 발광효율을 개선시키는 효과뿐만 아니라, 치환체에 의한 분자간 엑사이머가 최대한 억제되는 특성이 발현되어 폴리 플루오렌계의 가장 큰 문제점 중의 하나인 어그리게이션 및/또는 엑사이머의 형성이 억제된다. 또한, 주사슬에서 장파장인 치환기로 부자내 또는 분자간 에너지전이가 가능할 뿐만 아니라, 주사슬로 사용되는 플루오렌기의 9-위치는 치환된 큰 치환기에 의해 엑사이머가 방지되어 비방사 감쇄를 크게 감소되므로, 고효율의 발광특성을 갖게된다. 따라서, 본 발명의 유기 전기발광고분자 제조를 위한 플루오렌 유도체, 이를 이용하여 중합 및 공중합된 유기 전기발광고분자 및 이로부터 제조된 유기 전기발광소자는 우수한 색순도, 휘도 및 높은 효율 특성을 나타낸다.

이하, 하기 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하지만, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

하기의 실시예 및 비교예에 있어서, S1 내지 S11로 언급되는 화합물은 본 발명의 유기발광고분자 제조를 위한 단량체로서 각각 하기의 구조식으로 표시된다.





제조예 1 내지 제조예 3은 도 2에 도시된 반응 메커니즘에 따라 수행되었다.

제조예 1

단량체 S8의 제조

가) M1-1의 합성

2,7-디브로모플루오레논 20g과 o-크레졸 96g을 메틸렌 클로라이드 300ml에 녹이고 메탄술폰산 11.4g을 0℃에서 천천히 주입시킨 후, 3시간 동안 반응시킨다. 반응 완료후, 진공증류로 미반응 o-크레졸을 제거하고 헥산으로 수차례에 세척하여 M1-1 25g을 얻었다.

나) M1-2의 합성

M1-1 25g을 DMSO(dimethylsulfoxide) 300ml에 녹이고 KOH 20g을 주입한후, 브로모옥탄 50g을 주입하여 6시간 동안 반응하였다. 반응 완료후, 증류수 400ml를 추가하여 헥산으로 추출하고 증류수로 세척하였다. 추출 후, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 M1-2 23g을 얻었다.

다) M1-3의 합성

M1-2 23g을 벤젠 300ml에 녹이고, 벤젠의 끓는점까지 온도를 올린다. NBS(N-bromosuccimide) 11g과 BPO(benzoperoxide) 0.5g을 벤젠이 끓는 상태에서 빠르게 주입하고 3시간 동안 반응을 진행시킨다. 반응 완료 후, 온도를 상온으로 낮추고 헥산 400ml를 추가한 후, 컬럼크로마토그래피를 통하여 M1-3이 포함된 혼합물 22g을 얻었다.

라) M1-4의 합성

M1-3 혼합물 22g에 트리에틸 포스파이트(Triethyl phosphite) 10g을 주입하고 온도를 100℃로 올려 반응을 12시간동안 진행하였다. 반응완료후, 진공증류방법으로 미반응 트리에틸 포스파이트를 제거하였다.

마) M1-6의 합성

2-메톡시페놀(2-methoxyphenol) 50g을 300ml DMF(demethylformamide)에 녹인 후, 반응기 온도를 0℃로 유지한 상태에서 DMF에 녹인 NBS를 서서히 주입하였다. 12시간 반응 후, 증류수 1리터에 생성물을 넣고 클로로폼으로 추출하여 4-브로모-2-메톡시페놀(4-bromo-2-methoxyphenol)을 얻었다. 상기 4-브로모-2-메톡시페놀 40g과 KOH 140g을 DMSO 400ml에 주입하고 브로모헥산을 상온에서 천천히 주입한후 12시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 증류수 2리터에 반응물을 넣고 MC(Methylene chloride)를 이용하여 추출한후 MC와 헥산으로 컬럼크로마토그래피를 이용하여 M1-6' 35g을 얻었다. 상기 M1-6' 20g을 THF(Tetrahydrofuran) 400ml에 녹인 후, 반응기 온도를 -78℃로 유지한 상태에서 n-BuLi 1당량을 주입하고 1시간 동안 반응하였다. 반응 후 -78℃에서 DMF 27ml를 서서히 주입하고 3시간 동안 반응하였다. 반응 완료 후 THF를 제거하고 클로로폼을 이용하여 추출하고 컬럼크로마토그래피를 이용하여 M1-6 10g을 얻었다.

바) S8의 합성

M1-4 7.0g과 M1-6 3.4g을 THF 300ml에 녹인후, tBuOK 3.4g을 주입한 후, 상온에서 8시간 동안 반응시켰다. 상기 반응 완료 후, 2N HCl수용액으로 중화시키고 메틸렌 클로라이드로 추출하고 컬럼크로마토그래피를 이용하여 4.2g의 S10를 얻었다.

제조예 2

단량체 S9의 합성

가) M1-7의 합성

0℃에서 DMF 50ml에 POCl₃를 천천히 주입하시키고 3시간 동안 교반하였다. DMF 50ml과 트리페닐아민 20g을 주입하고 80℃에서 6시간동안 반응시킨 후, 상기 반응물을 NaHCO₃ 수용액에 주입하고 1시간동안 교반한다. 메틸렌 클로라이드로 추출하고 메틸렌 클로라이드와 에탄올을 이용, 재결정하여 M1-7로 표시되는 화합물 18g을 얻었다.

나) S9의 합성

M1-4 6.2g과 M1-7 3.5g을 THF 300ml에 녹인후, tBuOK 3.2g을 주입한 후, 상온에서 8시간동안 반응시켰다. 상기 반응 완료 후, 2N HCl수용액으로 중화시키고 메틸렌 클로라이드로 추출하고 컬럼크로마토그래피를 이용하여 4.5g의 S9를 얻었다.

제조예 3

단량체 S10의 합성

가) M1-5의 합성

DMF 30ml를 반응기에 주입하고 온도를 0℃로 유지한 상태에서 POCl₃ 9ml를 서서히 주입한 후 2시간동안 반응을 진행한 후, N-헥실카바졸(N-hexylcarbazole) 20g을 DMF 50ml에 녹여 반응기가 주입하고 온도를 80℃로 유지하여 6시간 동안 반응하였다. 반응완료 후, 얼음물에 생성물을 넣고 NaOH 수용액을 이용하여 중화 시킨 후, EA(Ethyl Acetate)를 이용하여 추출하였다. 추출 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 M1-5 15g을 얻었다.

나) S10의 합성

M1-4 5.5g과 M1-5 3.5g을 THF 300ml에 녹인후, tBuOK 2.8g을 주입한 후, 상온에서 8시간 동안 반응시켰다. 상기 반응 완료 후, 2N HCl수용액으로 중화시키고 메틸렌 클로라이드로 추출하고 컬럼크로마토그래피를 이용하여 4.2g의 S10를 얻었다.

제조예 4 및 제조예 5는 도 3의 반응 메커니즘에 따라 합성되었다.

제조예 4

단량체 S6의 합성

가) M3-1의 합성

Mg 3.5g(145mmol)을 500ml 3구 플라스크에 넣은 다음 9,9-디헥실-2-브로모플루오렌 60g(145mmol)을 THF 300ml에 녹여 서서히 적하하여 그리냐드 시약(Grignard reagent)을 만든다. 배스 온도를 0℃ 이하로 내린 다음 질소 기류하에서 2,7-디브로모플루오렌 39g(102mmol)을 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 올린 다음 10시간 동안 교반한다. 상기 반응물을 물에 붓고 유기층을 분리한 다음 용매를 회전 증발기로 날린다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 65g (97mmol, 83%)의 화합물(9-(9',9'-디헥실플루오렌-2'-일)-2,7-디브로모플루오렌-9-올)(M3-1)을 얻었다.

나) S6의 합성

2??둥근플라스크에 상기 화합물 M3-1 45g(67 mmol)과 9',9'-디헥실플루오렌67g(200 mmol)을 500ml의 디클로로메탄에 녹인 후 온도를 0℃로 낮추고, 교반하면서 메탄술폰산 7.5g(78mmol)를 디클로로메탄 100ml에 녹인 용액을 천천히 투입한 다음 2시간 동안 교반하였다. 반응물을 물에 붓고 메틸렌 클로라이드로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 날린다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 화합물 2,7-디브로모-9,9-디-(9',9'-디헥실플루오렌-2'-일) 플루오렌(S6)을 33g (33mmol, 50%) 얻었다.

제조예 5

단량체 S11의 합성

가) M3-2의 합성

500ml의 둥근 플라스크에 화합물 카테콜(Catechol) 20 g(91mmol) 및 2-메틸부틸 p-톨루엔설포네이트(2-methyl butyl p-toluenesulfonate) 107g(436 mmol)를 DMSO 200ml에 녹인 다음, 포타슘-t-부톡사이드(t-BuOK) 53g (473mmol)을 서서히 첨가한 다음 70℃에서 12시간 동안 반응시켰다. 상기 반응물을 물 500ml에 붓고, 메틸렌 클로라이드를 사용하여 추출한 후 용매를 회전증발기로 제거하고, 헥산 및 에틸아세테이트 혼합용매를 사용한 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 1,2-디(2-메틸)부틸옥시 벤젠(1,2-di(2-methyl)butyloxy benzene; M3-2) 3g(148 mmol, 81%)을 얻었다.

나) S11의 합성

2??의 둥근 플라스크에서 화합물 M3-1 45g(67mmol) 및 M3-2 22.6g(90mmol)을 500ml의 디클로로메탄(dichloromethane)에 녹인 후, 온도를 0℃로 낮추고, 교반하면서 메탄설폰산(methanesulfonic acid) 7.5g(78 mmol)을 디클로로메탄 100ml에 녹인 용액을 천천히 투입한 다음, 2시간 동안 교반하였다. 상기 반응물을 물에 붓고 메틸렌 클로라이드로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 제거하였으며, 컬럼 크로마토그래피법을 이용하여 분리하였다. 그 결과, 화합물 2,7-디브로모-9-(9',9'-디헥실플루오렌-2'-일)-9-(3",4"-디(2"-메틸)부틸옥시페닐)플루오린(2,7-dibromo-9-(9',9'-dihexylfluoren-2'-yl)-9-(3",4"-di(2"-methyl)butyloxyphenyl) fluorine; S11) 57g(63mmol, 94%)을 얻었다.

비교예 1

50ml 슈링크 플라스크에 화합물 S1 0.89mmol, 화합물 S2 0.87mmol, 화합물 S3 0.21mmol 화합물 S4 0.10mmol, 화합물 S5 0.06mmol 넣은 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 16.4ml로 녹인 다음 질소하에 보관하였다. 촉매로 Ni(COD)₂ 4.35mmol, 1,4-사이클로옥타다이엔(COD) 4.35 mmol, 디피리딜 4.35mmol을 질소하에서 슈링크 플라스크에 첨가하고 질소로 탈기체화한 톨루엔 8.2ml와 DMF 8.2ml를 첨가한 다음 80℃에서 30분 동안 교반시켰다. 상기 반응용기에 첨가하고, 24시간 동안 중합을 진행하였다. 중합이 끝나면 염산(35 w%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 300ml에 반응용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전시켰다. 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고 농축 후 메탄올에 재침전시킨 후 건조시켰다(Mw = 94,000, Mn = 40,700 PDI(polydispersity) = 2.31).

실시에 1

50ml 슈렌크 플라스크에 화합물 S1 0.80mmol, 화합물 S2 0.80mmol, 화합물 S3 0.21mmol 화합물 S4 0.10mmol, 화합물 S5 0.06mmol, 및 화합물 S8 0.14mmol 넣은 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 16.4ml로 녹인 다음 질소하에 보관하였다. 촉매로 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 4.35mmol, 1,4-사이클로옥타다이엔(COD) 4.35mmol, 디피리딜 4.35mmol을 질소하에서 슈렌크 플라스크에 첨가하고 질소로 탈기체화한 톨루엔 8.2ml와 DMF 8.2ml를 첨가한 다음 80℃에서 30분 동안 교반시켰다. 상기 단량체 용액을 촉매와 함께 반응용기에 첨가하고, 24시간 동안 중합을 진행하였다. 중합이 끝나면 염산(35 w%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 300ml에 반응용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전 시켰다. 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고 농축 후 메탄올에 재침시킨 후 건조시켰다($M_w = 106,000$, $M_n = 51,000$, PDI = 2.08).

실시예 2

50ml 슈렌크 플라스크에 화합물 S1 0.80mmol, 화합물 S2 0.80mmol, 화합물 S3 0.21mmol 화합물 S4 0.10mmol, 화합물 S5 0.06mmol, 및 화합물 S9 0.14mmol 넣은 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 16.8ml로 녹인 다음 질소하에 보관하였다. 촉매로 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 4.25mmol, 1,4-사이클로옥타다이엔(COD) 4.25mmol, 디피리딜 4.25mmol을 질소하에서 슈렌크 플라스크에 첨가하고 질소로 탈기체화한 톨루엔 8.4ml와 DMF 8.4ml를 첨가한 다음 80℃에서 30분 동안 교반시켰다. 상기 단량체 용액을 촉매와 함께 반응용기에 첨가하고, 24시간 동안 중합을 진행하였다. 중합이 끝나면 염산(35w%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 300ml에 반응용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전 시켰다. 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고 농축 후 메탄올에 재침전시킨 후 건조시켰다($M_w = 89,400$, $M_n = 37,400$, PDI = 2.39).

실시예 3

50ml 슈렌크 플라스크에 화합물 S3 0.067mmol, 화합물 S5 0.027mmol, 화합물 S6 0.526mmol, 화합물 S7 0.034mmol, 및 화합물 S9 0.0472mmol 넣은 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 6.9ml로 녹인 다음 질소하에 보관하였다. 촉매로 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 1.416mmol, 1,4-사이클로옥타다이엔(COD) 1.416mmol, 디피리딜 1.416mmol을 질소하에서 슈렌크 플라스크에 첨가하고 질소로 탈기체화한 톨루엔 3.4ml와 DMF 3.4ml를 첨가한 다음 80℃에서 30분 동안 교반시켰다. 상기 단량체 용액을 촉매와 함께 반응용기에 첨가하고, 24시간 동안 중합을 진행하였다. 중합이 끝나면 염산(35w%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 300ml에 반응용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전시켰다. 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고 농축 후 메탄올에 재침전시킨 후 건조시켰다($M_w = 50,700$, $M_n = 24,100$, PDI = 2.1).

실시예 4

50ml 슈렌크 플라스크에 화합물 S2 0.220mmol, 화합물 S3 0.063mmol, 화합물 S5 0.025mmol, 화합물 S6 0.220mmol, 화합물 S7 0.032mmol, 및 화합물 S9 0.094mmol 넣은 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 5.5ml로 녹인 다음 질소하에 보관하였다. 촉매로 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 1.32mmol, 1,4-사이클로옥타다이엔(COD) 1.32mmol, 디피리딜 1.32mmol을 질소하에서 슈렌크 플라스크에 첨가하고 질소로 탈기체화한 톨루엔 2.8ml와 DMF 2.8ml를 첨가한 다음 80℃에서 30분 동안 교반시켰다. 상기 단량체 용액과 촉매를 반응용기에 첨가하고, 24시간 동안 중합을 진행하였다. 중합이 끝나면 염산(35w%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 300ml에 반응용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전 시켰다. 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고 농축 후 메탄올에 재침전시킨 후 건조시켰다($M_w = 61,200$, $M_n = 27,800$, PDI = 2.2).

실시예 5

전기발광소자의 제조

패턴된 ITO기판의 상부에 Baytron AI4083(H.C. Stark사)을 2000rpm으로 스핀코팅 후 100℃에서 5분간 건조시키고, 비교예 및 실시예에서 중합된 고분자들을 0.5~2wt% 톨루엔에 녹인 용액으로 코팅하여 600Å - 1000Å 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 상부에 LiF 20Å을 진공증착하였고 Al 1000Å을 진공증착하여 유기전기발광소자를 제작하였다. 이렇게 제조된 유기전기발광소자에 대한 특성을 테스트하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	구동개시 전압	최고효율 (Cd/A)	색좌표 (x,y)	외부 양자효율(%)
비교예 1	6.2 V	0.36	0.18, 0.21	0.24
실시예 1	5.0 V	0.42	0.17, 0.19	0.30
실시예 2	5.0 V	0.41	0.16, 0.15	0.35
실시예 3	5.4 V	1.31	0.16, 0.14	1.33
실시예 4	4.8 V	0.81	0.17, 0.16	1.20

상기 표 1과 같이, 단량체 S1, S2, S3, S4, 및 S5를 이용한 중합체 비교예 1과 비교하여 실시예 1에서 4는 본 발명에 따른 단량체인 S6, S8, S9를 사용하였다. S8를 추가로 주입하여 중합한 실시예 1은 색좌표 뿐만 아니라 외부양자 효율의 개선 효과를 나타내었다. 이는 S8 치환체에 의한 엑사이머 형성이 방지되어 색좌표 개선효과와 더불어 에너지 트랜스퍼에 따른 현상으로 판단된다.

또한, S9를 사용한 실시예 2도 실시예 1과 유사한 효과로 인하여 비교예 1 보다 색좌표 및 효율에서 보다 나은 성능을 나타내었으며 실시예 1 보다 우수한 색좌표와 외부 양자효율을 나타내었다.

실시예 3의 경우 S1를 대체하여 S6를 사용하였는데 실시예 2 보다 뛰어난 효율 개선 효과를 나타내었으며 이는 청색 고분자의 호스트물질로 S6가 S1보다 우수하다는 결과를 나타내고 있다. 실시예 4에서는 일정함량의 S6를 S2로 대체하였는데 이 결과에서도 S6가 S2보다 우수한 호스트물질임을 나타내는 결과를 얻었다.

위의 결과를 통하여 엑사이머 방지 및 에너지전이의 특성을 갖는 단량체를 이용하여 우수한 효율 및 색순도를 갖는 발광 고분자를 개발하였으며 이에 더하여 우수한 호스트 단량체를 적용하여 색순도 및 효율을 보다 개선시킨 발광 고분자를 개발하였다.

발명의 효과

전술한 바와 같이, 본 발명의 9-위치에 주 사슬의 엑사이머(excimer)형성을 방지할 수 있으며 자체적으로 발광이 가능한 큰 치환기가 도입된 플루오렌 유도체를 단량체로 사용하여 중합된 전기발광고분자는 우수한 열안정성과 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화시킬 수 있어, 종래 낮은 발광효율 및 용해도와 같은 폴리플루오렌계의 단점을 개선시켜 전기발광소자의 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용되어 우수한 발광특성을 발현시킬 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 제조예에 따라 제조된 화합물 S8, S9 및 S10의 합성 메커니즘을 개략적으로 나타내는 도면이고;

도 3은 본 발명의 제조예에 따라 제조된 화합물 S6 및 S11의 합성 메커니즘을 개략적으로 나타낸 도면이다.

※ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 ※

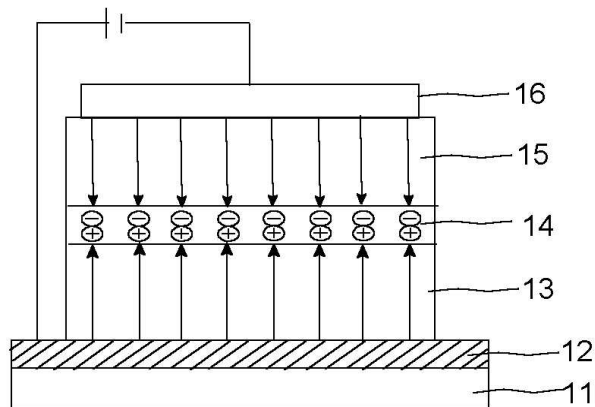
11 : 기판 12 : 애노드

13 : 정공수송층 14 : 발광층

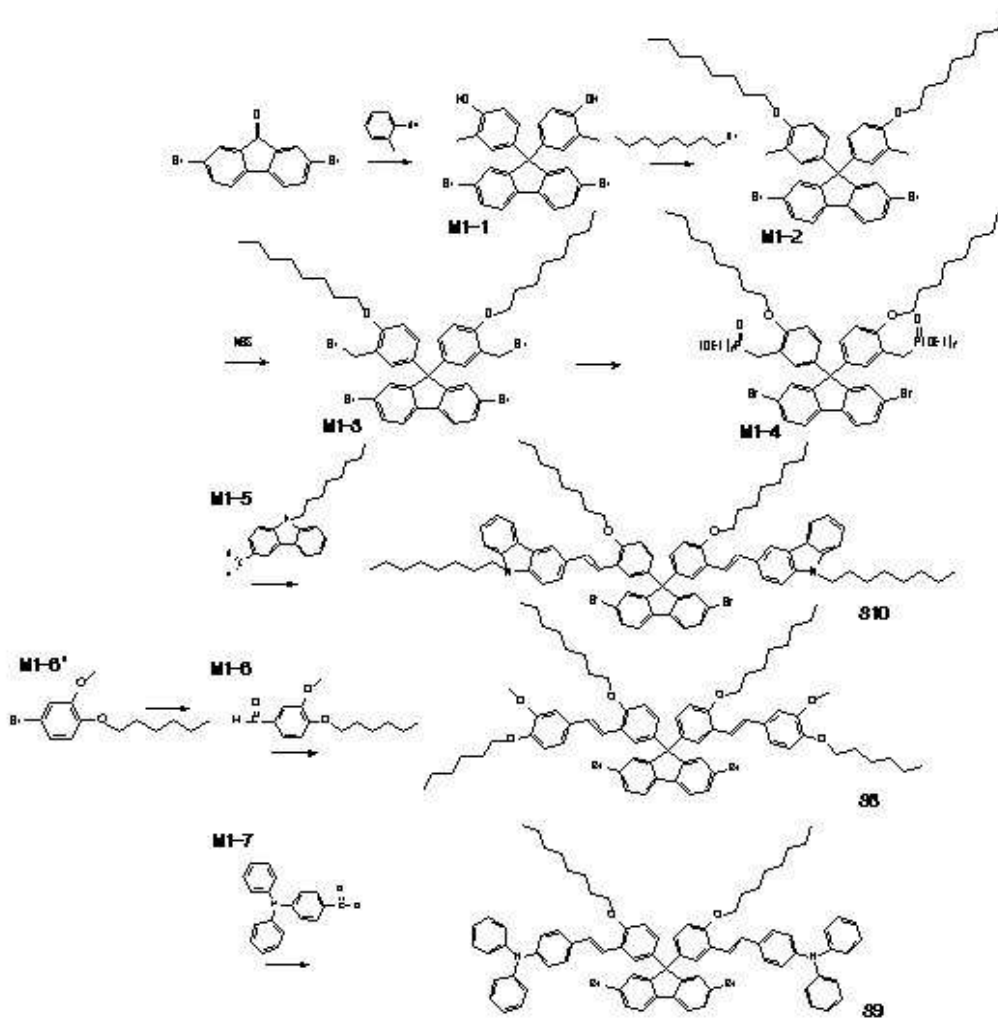
15 : 전자수송층 16 : 캐소드

도면

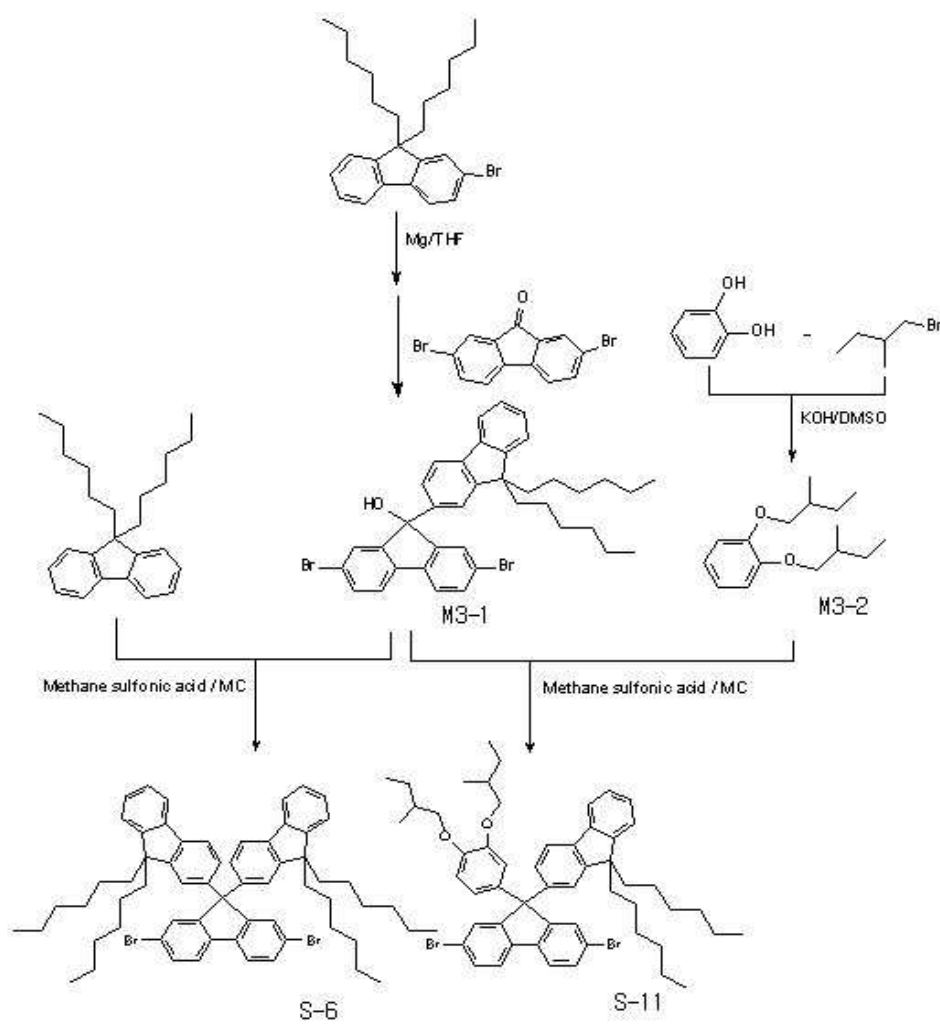
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	苐衍生物，由其制备的有机电致发光聚合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020070017733A	公开(公告)日	2007-02-13
申请号	KR1020050072299	申请日	2005-08-08
[标]申请(专利权)人(译)	SK株式会社		
申请(专利权)人(译)	SK株式会社 SK创新股份有限公司.		
当前申请(专利权)人(译)	SK株式会社 SK创新股份有限公司.		
[标]发明人	CHOI WEON JUNG LEE SANG SOO JIN JAE KYU KWON SOON KI KIM YUN HI		
发明人	CHOI, WEON JUNG LEE, SANG SOO JIN, JAE KYU KWON, SOON KI KIM, YUN HI		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C07C13/567 C09K11/06 C09K2211/1416 H01L51/0039 H01L51/50		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及引入能够辐射的取代基的苐衍生物，可以在苐的9-位和通过使用它作为单体聚合的有机电致发光聚合物中防止主链的受激准分子形成。本发明还涉及由此制备的电致发光元件，即有机电致发光聚合物。关于本发明的苐衍生物，取代基与苐的9-位结合。9-位可以用作高纯度的蓝色，其中通过使用其作为单体聚合的有机电致发光聚合物具有高溶解度，高热稳定性和高量子效率，以及其主体材料。红灯和绿灯。发光聚合物，发光器件，蓝光发光，量子效率，苐，***。

