



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년06월19일
C09K 11/06 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0730454
	(24) 등록일자	2007년06월13일

(21) 출원번호	10-2002-0068479	(65) 공개번호	10-2003-0038470
(22) 출원일자	2002년11월06일	(43) 공개일자	2003년05월16일
심사청구일자	2005년08월23일		

(30) 우선권주장	1020010069770	2001년11월09일	대한민국(KR)
	1020020000508	2002년01월04일	대한민국(KR)

(73) 특허권자 에스케이 주식회사
 서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자 유홍
 대전광역시유성구원촌동140-1SK(주)대덕기술원

 주동진
 대전광역시유성구원촌동140-1SK(주)대덕기술원

 박길수
 대전광역시유성구원촌동140-1SK(주)대덕기술원

 김종욱
 대전광역시유성구원촌동140-1SK(주)대덕기술원

 권순기
 경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

 김윤희
 경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

 신동철
 경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

 김형선
 경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

 정현철
 경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

(74) 대리인 청운특허법인

(56) 선행기술조사문헌	
KR1020010112634 A	KR1020030014927 A
KR1020000032066 A	JP2001335516 A

심사관 : 조한술

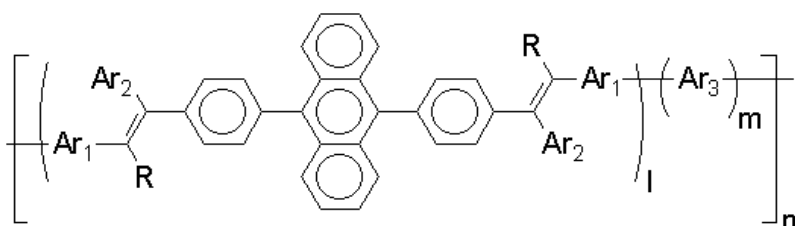
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 9,10-디페닐안트라센을 갖는 청색발광 유기전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 새로운 청색발광 유기 전기발광고분자 및 이를 발색재료로서 채용하고 있는 전자발광소자에 관한 것으로, 상기 청색발광 유기 전기발광고분자는 9,10-디페닐안트라센과 비닐렌을 주쇄로 하는 하기 화학식 1의 구조를 가지고 있다.

화학식 1



본 발명에 따른 발광고분자를 적용하여 제조한 전기발광소자는 디페닐안트라센에 의한 높은 열안정성과 높은 발광효율을 나타내는 청색 발광재료로서의 장점을 가지며 다양한 치환체의 도입에 의한 분자내 또는 분자간 에너지 전이, 정공 또는 전자의 주입 및 전달을 용이하게 할 수 있고, 유기막 형성용 물질의 파이 스택킹으로 인한 발광특성의 저하문제를 해결함으로써 발광효율이 개선된다.

대표도

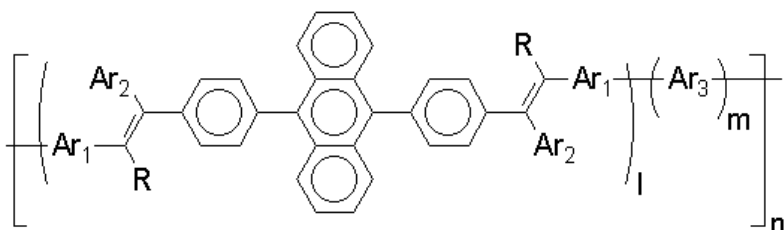
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

9,10-디페닐안트라센(9,10-diphenylanthracene)과 비닐렌(vinylene)을 주쇄로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 청색발광 유기 전기발광고분자:

화학식 1



상기 식에서, Ar₁ 및 Ar₃는 독립적으로 비치환된, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 융합된 방향족 고리 화합물(fused aromatic ring)을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬아미노(alkyl amino)기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기로 치환된 탄소수 6 내지 30

의 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기를 갖는 카르바졸(carbazole) 유도체; C9 위치에 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 폴리알콕사이트기, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴렌기; 및 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴기를 갖는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기;로 이루어진 군으로부터 선택되며,

Ar_2 , 및 R은 독립적으로 수소원자; 비치환된, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 융합된 방향족 고리 화합물(fused aromatic ring)을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬아미노(alkyl amino)기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기로 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기를 갖는 카르바졸(carbazole) 유도체; C9 위치에 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 폴리알콕사이트기, 또는 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴기를 갖는 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 및 시아노기 또는 플루오로기의 치환기;로 이루어진 군으로부터 선택되며,

l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~50,000의 정수이며, l은 m보다 크거나 같으며, n은 1~100,000의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 Ar_1 은 페닐렌이고; Ar_2 는 페닐이며; Ar_3 는 2-(2'-에틸)헥실옥시-5-메톡시페닐이고; R은 수소이며; l 및 m 모두 1이고; n은 n_2 로서 n_2 는 1~100,000의 정수인 것을 특징으로 하는 청색발광 유기 전기발광고분자.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 Ar_1 은 페닐렌이고; Ar_2 는 플루오레닐이며; R은 수소이고; l은 1이며, m은 0이고; n은 n_3 로서 n_3 는 1~100,000의 정수인 것을 특징으로 하는 청색발광 유기 전기발광고분자.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 Ar_1 은 페닐렌이고; Ar_2 는 9,9-디헥실플루오레닐이며; Ar_3 는 2-(2'-에틸)헥실옥시-5-메톡시페닐이고; R은 수소이며; l 및 m 모두 1이고; n은 n_4 로서 n_4 는 1~100,000의 정수인 것을 특징으로 하는 청색발광 유기 전기발광고분자.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 Ar_1 은 페닐렌이고; Ar_2 는 9,9-디헥실플루오레닐이며; Ar_3 는 9,9-디헥실플루오레닐렌이고; R은 수소이며; l 및 m 모두 1이고; n은 n_5 로서 n_5 는 1~100,000의 정수인 것을 특징으로 하는 청색발광 유기 전기발광고분자.

청구항 6.

제1항에 따른 청색발광 유기 전기발광고분자를 발광층, 전자수송층 또는 정공수송층 물질로 사용하는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 7.

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

청구항 8.

제6항에 있어서, 정공차단층을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 새로운 청색발광 유기 전기발광고분자 및 이를 발색재료로서 채용하고 있는 유기 전자발광소자(electroluminescence device: EL device)에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 우수한 발광특성과 높은 열안정성을 나타내는 9,10-디페닐안트라센(9,10-diphenylanthracene) 및 비닐렌을 주쇄로 하여 큰 치환체들의 도입으로 분자간 상호작용을 최소화하며, 분자내 또는 분자간 에너지 전이를 가능하게 할 수 있는 치환체를 도입하여 우수한 발광특성을 나타내며, 정공(hole) 또는 전자의 주입과 전달을 용이하게 할 수 있는 기능성 치환체를 도입하여 고효율의 발광특성을 나타내는 유기 전기발광고분자 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 전자(electron)의 광자(photon)로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵심이 되고 있다. 이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광소자, 수광소자, 및 이것들이 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 뛰어난 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다. 전기발광소자는 발광층 형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다. 통상 GaN, ZnS 및 SiC 등의 무기물 반도체의 p-n 접합으로 이루어진 무기계 전기발광소자는 높은 효율, 작은 크기, 긴 수명 및 적은 소비전력 등의 장점으로 인하여 작은 면적의 디스플레이, 발광 다이오드(light emitting diode) 램프, 반도체 레이저 등으로 사용되고 있다. 그러나, 무기물로 이루어진 전기발광(EL) 소자의 경우 구동전압이 교류 200V 이상 필요하고, 소자의 제작방법이 진공증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고, 고효율의 청색을 얻기가 곤란하다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 유기 전기발광현상을 이용한 전기발광소자의 제조방법이 보고되고 있다(Appl. Phys. Letter., 51, p913(1987); Nature, 347, p539(1990)). 유기 전기발광현상(electroluminescence, EL)은 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이 때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상이다. 이러한 유기물질의 전기발광 현상은 1963년 포프(Pope et al) 등에 의하여 보고되었으며, 1987년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak)에서 탕(Tang et al) 등에 의하여 알루미늄-퀴논(alumina-quinone)이라는 π -공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000cd/m^2 의 다층구조를 갖는 발광소자가 보고된 이후 많은 연구가 진행되고 있다. 이들은 합성경로가 간단하여 다양한 형태의 물질합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능한 장점이 있다. 그러나, 가공성이나 열안정성이 낮고 또한 전압을 걸어주었을 때 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.

도 25는 기관/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다. 상기 도면에서, 기관(11) 상부에 애노드(anode; 12)가 형성되어 있다. 상기 애노드(12)의 상부에는 정공수송층(13), 발광층(14), 전자수송층(15) 및 캐소드(cathode; 16)이 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 발광특성이 우수하다. 그러나, 스핀코팅이 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 R. H. Friend 교수팀에 의하여 공액 이중결합을 갖는 고분자인 폴리(p-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylenevinylene): 이하 PPV)을 이용한 전기발광소자가 1990년에 처음으로 발표된 후 유기고분자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자는 저분자에 비하여 내열성이 우수하고, 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, 그리고 청색중에서 고효율의 적색과 녹색발광 고분자재료는 얻을 수 있으나, 고효율의 청색발광 고분자재료는 얻기 어렵다. 그리고, 청색발광 고분자재료로서 폴리페닐렌 유도체와 폴리플루오렌 유도체 등이 보고되었다. 폴리페닐렌의 경우 높은 산화안정성과 열안정성을 가지나 낮은 발광효율과 용해도가 좋지 않은 단점을 가진다. 그리고 폴리플루오렌 유도체들의 경우 청색발광 고분자로 가장 많은 연구가 되고 있으나, 여전히 한 분자에서 생성된 엑시톤과 인접한 다른 분자의 엑시톤 간의 상호작용을 최소화해야 하는 과제를 갖고 있다.

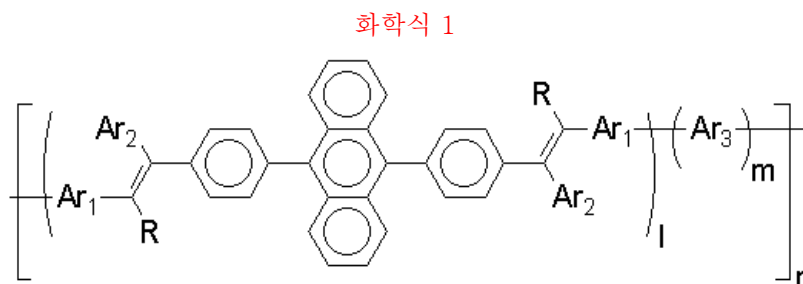
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 따라, 본 발명자들은 우수한 열안정성과 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화할 수 있는 9,10-디페닐안트라센을 포함하는 새로운 청색발광 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자를 개발하게 된 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은 높은 열 및 산화안정성을 가지면서 분자간 상호작용이 최소화되고, 에너지 전이가 용이한 우수한 발광효율을 나타내는 청색발광 유기 전기발광고분자를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 상기 전기발광고분자를 발광층 또는 정공수송층 형성용 물질로 사용하여 제조되는 전기발광소자를 제공하는데 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 유기 전기발광고분자는, 9,10-디페닐안트라센(9,10-diphenylanthracene)과 비닐렌(vinylene)을 주쇄로 하는 하기 화학식 1로 표시된다.



상기 식에서, Ar₁ 및 Ar₃는 독립적으로 비치환된, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 융합된 방향족 고리 화합물(fused aromatic ring)을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬아미노(alkyl amino)기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기로 치환된 탄소수 6 내지 30

의 아릴렌기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기를 갖는 카르바졸(carbazole) 유도체; C9 위치에 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 폴리알콕사이트기, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴렌기; 및 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴기를 갖는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기;로 이루어진 군으로부터 선택되며,

Ar₂ 및 R은 독립적으로 수소원자; 비치환된, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 융합된 방향족 고리 화합물(fused aromatic ring)을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬아미노(alkyl amino)기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기로 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기를 갖는 카르바졸(carbazole) 유도체; C9 위치에 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 폴리알콕사이트기, 또는 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴기; 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴기를 갖는 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 및 시아노기 또는 플루오로기의 치환기;로 이루어진 군으로부터 선택되며,

l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~50,000의 정수이며, l은 m보다 크거나 같으며, n은 1~100,000의 정수이다.

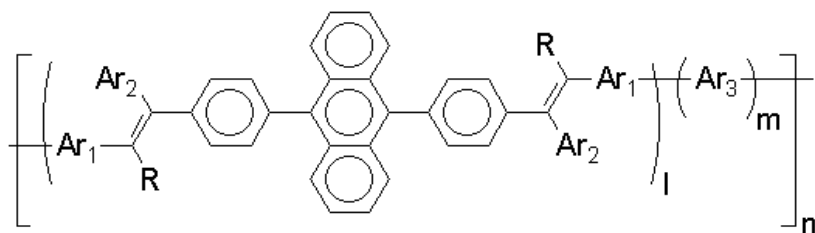
발명의 구성

본 발명은 첨부된 도면을 참고로 하여 하기의 설명에 따라 모두 달성될 수 있다.

본 발명의 유기 전기발광고분자는 전기발광소자 내의 한 쌍의 전극사이에 위치하는 발광층 또는 정공(hole) 수송층 형성용 물질로 사용된다.

하기 화학식 1로 표시되는 전기발광고분자는 비닐기의 알파위치에 입체 장애를 부여할 수 있는 치환기를 가지고 있기 때문에 고분자 사슬간의 π -스태킹(π -stacking)이 억제되며, 밴드갭(band gap)이 증가하여 높은 색순도의 청색발광 고분자를 얻을 수 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 분자 내에 벌키한(bulky) 치환기를 도입하면 고분자 사슬간의 2차원 및 3차원적인 상호작용이 방지되고, 분자간 상호작용에 의하여 엑시톤이 소광되는 것을 억제시킬 수 있다. 그 결과, 본 발명의 발광고분자를 발광물질로 사용하는 청색발광 유기 전자발광소자를 제조할 수 있으며, 상기 청색발광 유기 전기발광소자는 높은 발광효율을 구현할 수 있다.

화학식 1



상기 식에서, Ar₁ 및 Ar₃는 독립적으로

비치환된, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기;

나프탈렌 및 안트라센을 포함하는, 융합된 방향족 고리 화합물(fused aromatic ring)을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴렌기;

탄소수 1 내지 25의 알킬아미노(alkyl amino)기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기로 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기;

탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기를 갖는 카르바졸(carbazole) 유도체;

C9 위치에 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 폴리알콕사이트기, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기;

탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴렌기; 및

탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴기를 갖는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기;로 이루어진 군으로부터 선택된다.

또한 Ar_2 , 및 R은 독립적으로

수소원자;

비치환된, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기;

나프틸 및 안트릴을 포함하는, 융합된 방향족 고리 화합물(fused aromatic ring)을 갖는 탄소수 10 내지 24의 아릴기;

탄소수 1 내지 25의 알킬아미노(alkyl amino)기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기로 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기;

탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기를 갖는 카르바졸(carbazole) 유도체;

C9 위치에 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 폴리알콕사이트기, 또는 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기;

탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴기;

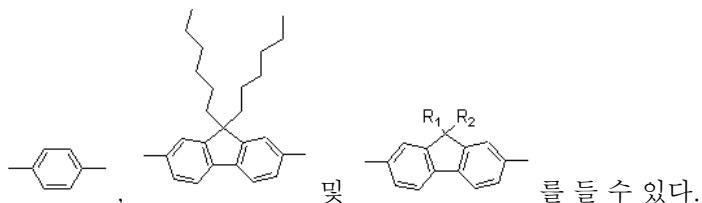
탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 치환된 실릴기를 갖는 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 및

시아노기 또는 플루오로기의 치환기;로 이루어진 군으로부터 선택된다.

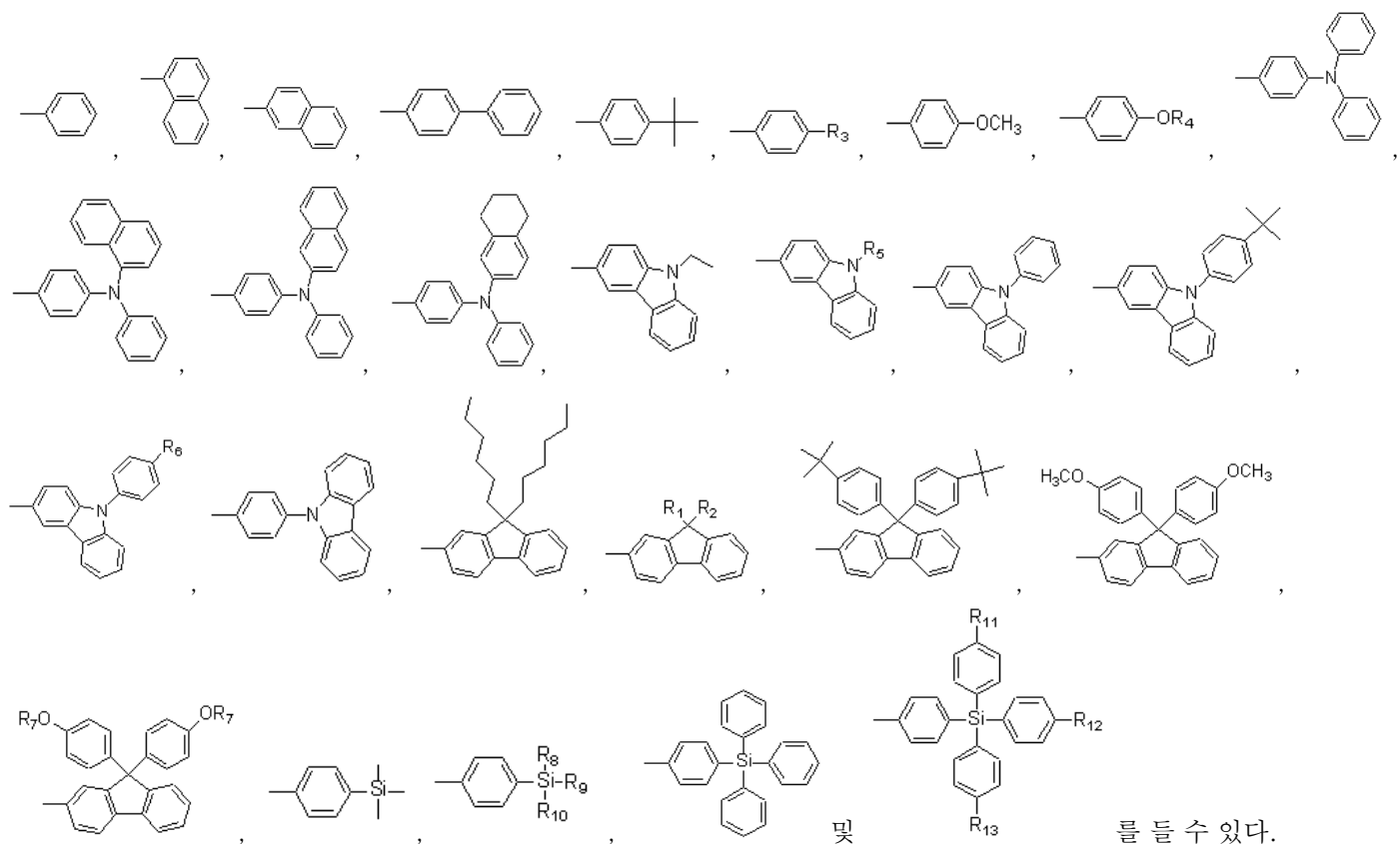
이때, l은 1~100,000의 정수이고, m은 0~50,000의 정수이며, l은 m보다 크거나 같으며, n은 1~100,000의 정수이다.

또한 이에 포함되는 대표적인 바람직한 예들을 다음과 같다.

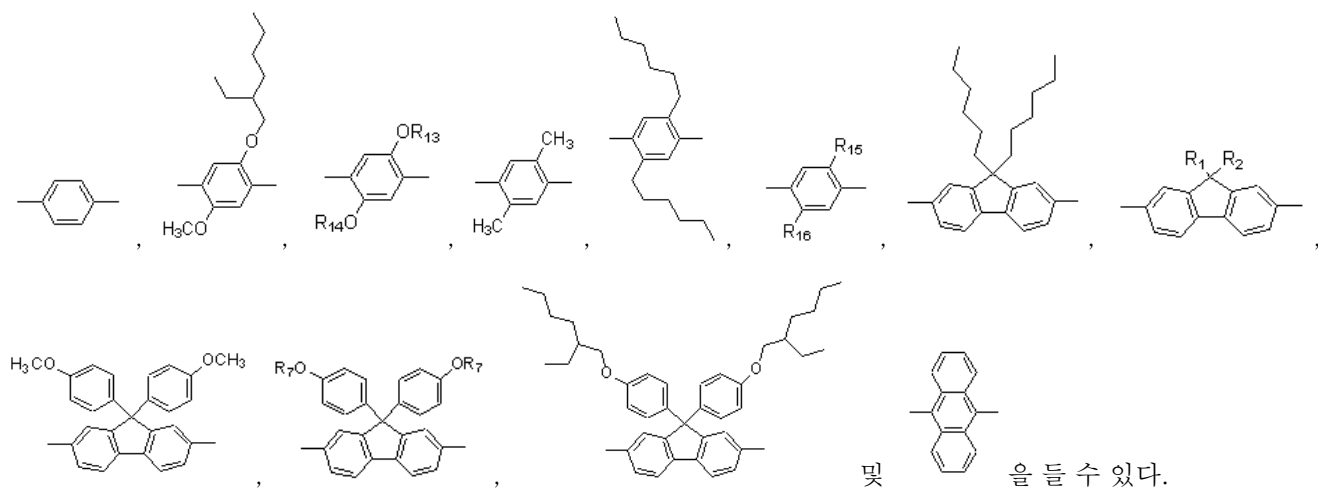
Ar_1 에 포함되는 바람직한 화합물은



또한, Ar_2 에 포함되는 바람직한 화합물은



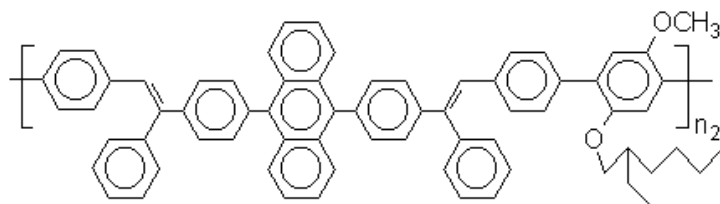
Ar₃에 포함되는 바람직한 화합물은



이 때, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃의 화합물에 있어서, R₁~R₁₇는 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 또는 탄소수 1 내지 25의 알킬기 및/또는 알콕시기가 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기 전기발광고분자의 구체적인 예로서, Ar₁과 Ar₂가 모두 페닐기(phenyl)이며, Ar₃가 2-(2'-에틸)헥실옥시-5-메톡시페닐 (2-(2'-ethyl) hexyloxy-5-methoxy phenyl)기이고, R은 수소이며, l과 m은 모두 1이고, n=n₂인 하기 화학식 2로 표시되는 전기 발광고분자를 들 수 있다.

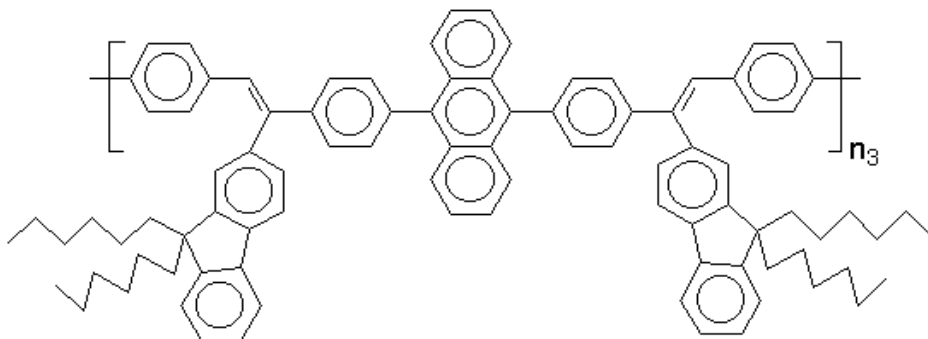
화학식 2



상기 식에서, n_2 는 1~100,000의 정수이다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기 전기발광고분자의 또 다른 구체적인 예로서, Ar_1 은 페닐(phenyl)이고, Ar_2 는 플루오렌(fluorene)이며, Ar_3 가 없는 호모폴리머(homopolymer)($m=0$)이고, R은 수소이며, l은 1이고, $n=n_3$ 인 하기 화학식 3으로 표시되는 전기 발광고분자를 들 수 있다.

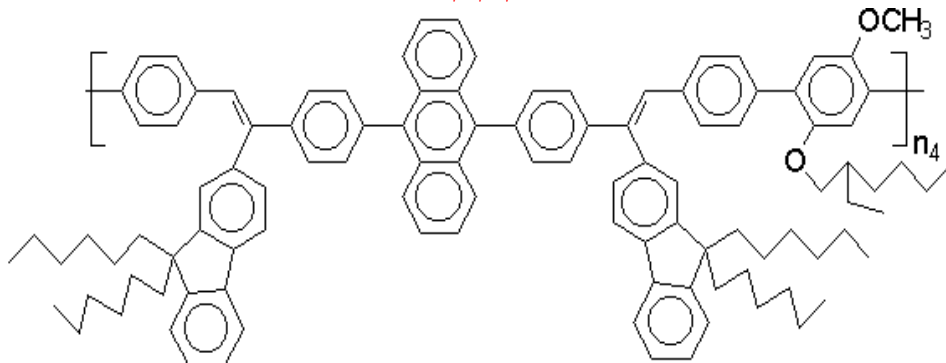
화학식 3



상기 식에서, n_3 는 1~100,000의 정수이다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기 전기발광고분자의 또 다른 구체적인 예로서, Ar_1 은 페닐(phenyl)이고, Ar_2 는 9,9-디헥실플루오레닐(9,9-dihexylfluorenyl)이며, Ar_3 가 2-(2'-에틸)헥실옥시-5-메톡시페닐(2-(2'-ethyl)hexyloxy-5-methoxy phenyl)기이고, R은 수소이며, l과 m은 모두 1이고, $n=n_4$ 인 하기 화학식 4로 표시되는 전기 발광고분자를 들 수 있다.

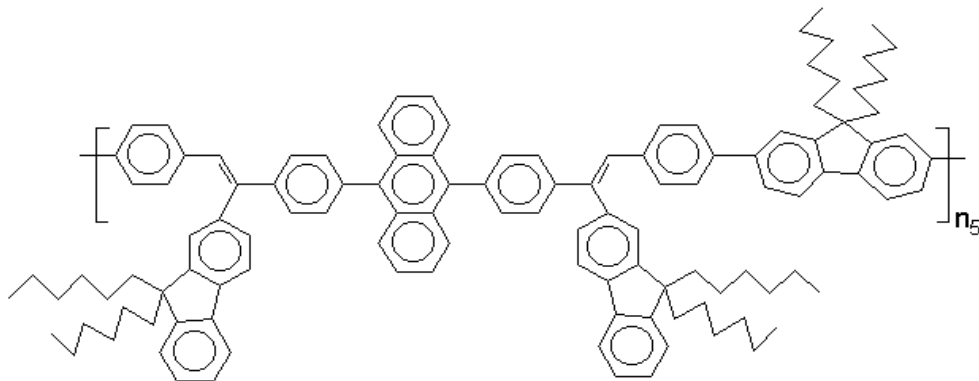
화학식 4



상기 식에서, n_4 는 1~100,000의 정수이다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기 전기발광고분자의 또 다른 구체적인 예로서, Ar₁은 페닐(phenyl)이고, Ar₂는 9,9-디헥실플루오레닐(9,9-dihexylfluorenyl)이며, Ar₃가 9,9-디헥실플루오레닐(9,9-dihexylfluorenyl)기이고, R은 수소이며, l과 m은 모두 1이고, n=n₅인 하기 화학식 5로 표시되는 전기 발광고분자를 들 수 있다.

화학식 5



상기 식에서, n₅는 1~100,000의 정수이다.

상기 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자를 제조하기 위한 방법의 하나는 다음과 같다. 즉, 알킬화 반응, 그리그나르반응, 스즈끼(Suzuki) 커플링반응, 위팅(Wittig) 반응 등을 통하여 단량체들을 제조한 후에 도 1, 도 7, 도 13 및 도 19에 예시된 바와 같이 스즈끼(Suzuki) 커플링반응 등의 C-C 커플링반응을 통하여 최종적으로 청색발광 고분자들을 제조할 수 있다. 이들 고분자들의 수평균분자량은 500~10,000,000이고, 1~100의 분자량분포를 가질 수 있다.

또한 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 전기발광고분자는 유기 전기발광소자의 발광층, 정공수송층 및 전자수송층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 이를 적용한 유기 전기발광소자의 제조방법의 구체예는 하기와 같다.

먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전기발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), Al:Li 등이 사용된다.

본 발명의 유기 전기발광소자의 구성은 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자 구성뿐만 아니라 정공수송층 및/또는 전자수송층을 더 포함할 수 있다.

이 때, 상기 발광층은 스핀코팅에 의하여 형성될 수 있고, 그 두께는 10~10,000Å의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 상기 정공수송층은 애노드 전극 상부에 진공증착 또는 스핀코팅하여 형성될 수 있으며, 상기 전자수송층은 캐소드를 형성하기 전에 발광층의 상부에 형성된다. 또한 상기 전자수송층은 통상적인 전자수송층 형성용 물질을 사용할 수도 있고, 상기 화학식 1의 화합물을 진공증착 또는 스핀코팅하여 형성할 수도 있으며, 상기 정공수송층 및 전자수송층의 두께는 10~10,000Å인 것이 바람직하다. 상기 정공수송층 및 전자수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 정공수송층 물질로 PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) doped with poly(styrenesulfonic acid)), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)이 사용되고, 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 사용된다. 상기 전자수송층 및 정공수송층은 운반자들을 발광고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다. 추가적으로, LiF(lithium fluoride)와 같은 정공차단층(hole-blocking layer)을 진공증착 등의 방법으로 형성하여, 발광층에서의 정공의 전달속도를 제한, 전자-정공의 결합확률을 증가시킬 수 있다.

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.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

제조예 1 - 상기 화학식 2의 유기 발광고분자의 제조

도 1에 도시된 반응 메카니즘에 따라, 9,10-디브로모안트라센(9,10-dibromoanthracene) 15g을 건조된 디에틸에테르(diethylether) 300ml에 녹인 다음, 2.5당량의 노르말부틸리튬(n-butyllithium)을 -40℃에서 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 1시간동안 교반한 후, 다시 반응혼합물을 -78℃까지 냉각하여 4.6당량의 트리메틸보레이트(trimethylborate)를 첨가한 후, 상온에서 10시간동안 교반시켰다. 반응혼합물을 얼음과 황산으로 된(4N-H₂SO₄) 용액에 서서히 부어 2시간동안 교반시켜 화합물(A) 6.1g을 얻었다.(수율 : 52%)

상기 화합물(A) 5.2g과 2.4당량의 4-브로모벤조페논(4-bromobenzophenone) 11.9g을 THF 150ml에 용해한 다음, 여기에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.6-1 mol%) 0.133g 및 2M-K₂CO₃ (2.5당량) 130ml를 부가하였다. 이 반응혼합물을 24시간 환류하여 화합물(B) 8.5g을 얻었다.(수율 : 81.5%)

상기 화합물(B) 8.0g과 4-브로모벤질포스포네이트(4-Bromobenzyl phosphonate) 10.5g을 건조된 THF 200ml에 용해시킨 다음 2.5당량의 1M-포타슘-t-부톡사이드(THF용액)을 서서히 부가하였다. 이 반응혼합물을 24시간동안 환류시켜 화합물(C) 12g을 얻었다.(수율 : 95%)

상기 화합물(C) 0.5g과 1당량의 2-(2'-에틸)헥실록시-5-메톡시-1,4-벤젠 디보로닉 애시드(2-(2'-ethyl)hexyloxy-5-methoxy-1,4-benzenediboronic acid)(0.2g)을 THF 20ml에 용해한 다음, 여기에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.6-1 mol%) 0.008g 및 2M-K₂CO₃ 5.1ml(2.5 당량)를 부가하였다. 이 반응혼합물을 24시간 환류한 뒤, 생성된 고분자 말단의 브롬부분을 제거하기 위해, 벤젠 보로닉 애시드(Benzene boronic acid) 0.0036g을 넣고 12시간, 브로모벤젠(Bromobenzene) 0.0094g을 넣고 12시간동안 환류시켜 화학식 2의 고분자를 얻었다.

상기 방법으로 얻어진 화학식 2로 표시되는 고분자를 정제하기 위해서 클로로포름(Chloroform)과 n-헥산(n-Hexane)을 유출물로 한 컬럼 크로마토그래피 (Column Chromatography)법을 사용하였다. 이 방법으로 반응물에 남아있던 금속잔사를 제거한 후, 다시 클로로포름(Chloroform)을 주용매(Good-Solvent)로, 메탄올(Methanol)을 비용매(Non-Solvent)로 사용한 침전(Precipitation)법을 사용하였다. 이 과정에서 주용매와 비용매의 비율을 1:5로 하여 정제한 후, 진공오븐(Vacuum Oven)에서 건조하여 소자제작에 사용하였다.

위의 과정을 통해 3회의 실험에 걸쳐 얻어진 화학식 2의 고분자의 중량평균 분자량을 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	1회	2회	3회
Mw(중량평균분자량)	33,889	21,781	30,379

상기 화학식 2의 화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였으며 측정값을 도 2에 나타내었다. ¹H-NMR(CDCl₃) : δ 6.9-7.9 (aromatic C-H and vinyl C-H, 38H), δ 3.7-3.8 (-O-CH₂, 2H) δ 0.7-1.7 (CH₂ and CH₃, 15H)

또한 도 3은 제조예 1에 따라 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물의 열중량분석 곡선으로서, 400℃까지 열분해가 일어나지 않고 안정함을 확인할 수 있었고, 열적성질은 시차열분석을 통하여 확인하였으며 측정값은 도 4에서와 같이 유리전이 온도(Tg)가 198℃로 열적성질이 우수하게 나타났다.

상기 제조예 1에 따라 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물의 UV-흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 도 5와 도 6에 나타내었다. 클로로포름 용액에서 UV 최대 흡수 피크는 360nm이었고, PL 스펙트럼의 최대 피크는 440nm였고, 스핀코팅으로 제조된 얇은 필름에서 UV 최대 흡수 피크는 360nm이었고, PL 스펙트럼의 최대 피크는 청색발광영역인 460nm에서 측정되었다.

제조예 2 - 상기 화학식 3의 유기 발광고분자의 제조

도 7에 도시된 반응 메카니즘에 따라, 플루오렌(fluorene) 20g을 건조된 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran:THF) 500ml에 녹인 다음, 1당량의 노르말부틸리튬(n-butyllithium)을 -70℃에서 서서히 첨가하였다. 반응혼합물을 0℃에서 30분동안 교반한 후, 다시 반응혼합물을 -70℃까지 냉각하여 1당량의 1-브로모헥산(1-bromohexane)을 첨가한 후, 상온에서 반응시켰다. 위의 과정을 3회의 실험에 걸쳐 반복한 후, 반응혼합물을 노말헥산(n-hexane)으로 추출하고, -30℃ 정도에서 노말헥산으로 재결정을 통해 디헥실플루오렌(9,9-dihexylfluorene) 28g을 얻어내었다.

상기 디헥실플루오렌 40g과 알루미늄 클로라이드(Aluminum chloride)(AlCl₃) 20.8g, CS₂ 300ml를 모두 넣고 0℃에서 교반한 다음, 4-브로모벤조일클로라이드(4-bromobenzoyl chloride) 26.3g을 CS₂ 80ml에 녹여서 드롭와이즈(dropwise)로 주입하고 2시간동안 반응시킨다. 상기 반응혼합물을 2N-HCl과 얼음물의 혼합액에 투입한 후 에테르로 추출하고 n-헥산에서 재결정을 통해 화합물(D)을 얻어내었다.

상기 화합물(D) 9.34g과 화합물(A) 2.0g를 넣고, THF 25ml와 2M-K₂CO₃ 20ml를 주입한 다음, 재환류시키면서 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.6-1 mol%) 0.44g을 부가하고 72시간동안 반응시켰다.

상기 반응혼합물 중 고형분을 여과한 후, 에테르로 세척하고 에탄올에 넣고 재환류한 후 여과하는 하는 방법으로 화합물(E)을 얻어내었다.

상기 화합물(E) 10g과 4-브로모보질포스포네이트(4-bromobozylphosphonate) 6.7g 및 THF 80ml를 모두 넣고 재환류시키면서 포타슘 tert-부톡사이드(Potassium tert-butoxide) 2.66g을 세 번으로 나누어 주입하고, 24시간동안 반응시켰다. 상기 반응혼합물을 2N-HCl과 얼음물의 혼합액에 투입한 후, 에테르로 추출하고 컬럼(Column)으로 분리하여 헥산에서 재결정하여 화합물(F)을 얻어내었다.

니켈 클로라이드(Nickel chloride)(NiCl₂) 0.004g, 2,2'-바이피리딘 (Bipyridine)(bpy) 0.005g, 트리페닐포스핀(Triphenylphosphine)(PPh₃) 0.16g, 징크 파우더(Zinc Powder) 0.087g을 모두 넣고 질소로 여러번 퍼지한 다음, 건조 N,N-디메틸포름아미드(Dry N,N-Dimethylformamide)(DMF) 5ml를 넣고 가열하여 활성화시킨 후, 상기 화합물(F) 0.6g을 신속하게 주입한 후 90℃에서 24시간동안 반응시켰다. 그 다음 브로모벤젠 미량을 추가로 주입한 후 다시 24시간동안 반응시킨 후, 상기 반응혼합물을 2N-HCl과 얼음물 혼합액에 투입한 후 후 클로로포름으로 추출하여 상기 화학식 3의 고분자를 얻어내었다.

상기 방법으로 얻어진 화학식 3으로 표시되는 고분자를 정제하기 위해서 클로로포름(Chloroform)과 n-헥산(n-Hexane)을 유출물로 한 컬럼 크로마토그래피 (Column Chromatography)법을 사용하였다. 이 방법으로 반응물에 남아 있던 금속잔사를 제거한 후, 다시 클로로포름을 주용매로, 메탄올을 비용매로 사용한 침전(Precipitation)법을 사용하였다. 이 과정에서 주용매와 비용매의 비율을 1:5로 하여 정제한 후, 진공오븐(Vacuum Oven)에서 건조하여 소자제작에 사용하였다.

위의 과정을 통해 얻어진 화학식 3의 고분자의 중량평균 분자량을 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	1회
Mw(중량평균분자량)	4,204

상기 화학식 3의 화합물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였으며 측정값을 도 8에 나타내었다.

또한 도 9는 제조예 2에 따라 제조된 화학식 3으로 표시되는 화합물의 열중량분석 곡선으로서, 400°C 까지 열분해가 일어나지 않고 안정함을 확인할 수 있었고, 도 10에서와 같이 열적성질은 시차열분석을 통하여 확인하였으며 측정값은 유리전이온도(T_g)가 174°C 로 열적성질이 우수하게 나타났다.

상기 제조예 2에 따라 제조된 화학식 3으로 표시되는 화합물의 UV-흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 도 11과 도 12에 나타내었다. 클로로포름 용액에서 UV 최대 흡수 피크는 378nm 이었고, PL 스펙트럼의 최대 피크는 461nm 이었으며, 스핀코팅으로 제조된 얇은 필름에서 UV 최대 흡수피크는 378nm 이었고, PL 스펙트럼의 최대 피크는 청색발광영역인 475nm 에서 측정되었다.

제조예 3 - 상기 화학식 4의 유기 발광고분자의 제조

도 13에 도시된 반응 메카니즘에 따라, 플루오렌(fluorene) 20g을 건조된 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran:THF) 500ml에 녹인 다음, 1당량의 노르말부틸리튬(n-butyllithium)을 -70°C 에서 서서히 첨가하였다. 반응혼합물을 0°C 에서 30분동안 교반한 후, 다시 반응혼합물을 -70°C 까지 냉각하여 1당량의 1-브로모헥산(1-bromohexane)을 첨가한 후, 상온에서 반응시켰다. 위의 과정을 3회에 걸쳐 반복한 후, 반응혼합물을 노말헥산(n-hexane)으로 추출하고, -30°C 정도에서 노말헥산으로 재결정을 통해 디헥실플루오렌(9,9-dihexylfluorene) 28g을 얻어내었다.

상기 디헥실플루오렌 40g과 알루미늄 클로라이드(AlCl_3) 20.8g, CS_2 300ml를 모두 넣고 0°C 에서 교반한 다음, 4-브로모벤조일클로라이드(4-bromobenzoyl chloride) 26.3g을 CS_2 80ml에 녹여서 드롭와이즈로 주입하고 2시간동안 반응시킨다. 상기 반응혼합물을 2N-HCl과 얼음물의 혼합액에 투입한 후 에테르로 추출하고 n-헥산에서 재결정을 통해 화합물(D)를 얻어내었다.

상기 화합물(D) 9.34g과 화합물(A) 2.0g를 넣고, THF 25ml와 2M- K_2CO_3 20ml를 주입한 다음, 재환류시키면서 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.6-1 mol%) 0.44g을 부가하고 72시간동안 반응시켰다.

상기 반응혼합물 중 고형분을 여과한 후, 에테르로 세척하고 에탄올에 넣고 재환류한 여과하는 방법으로 화합물(E)를 얻어내었다.

상기 화합물(E) 10g 과 4-브로모보질포스포네이트 6.7g 및 THF 80ml를 모두 넣고 재환류시키면서 포타슘 tert-부톡사이드 2.66g을 세 번으로 나누어 주입하고, 24시간동안 반응시켰다. 상기 반응혼합물을 2N-HCl과 얼음물의 혼합액에 투입한 후, 에테르로 추출하고 컬럼으로 분리하여 헥산에서 재결정하여 화합물(F)를 얻어내었다.

상기 화합물(F) 0.5g과 2-(2'-에틸)헥실록시-5-메톡시-1,4-벤젠 디보로닉 애시드(2-(2'-ethyl)hexyloxy-5-methoxy-1,4-benzene diboronic acid)(0.12g)을 THF 15ml에 용해한 다음, 여기에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.6-1 mol%) 0.01g 및 2M- K_2CO_3 10ml를 부가하였다. 이 반응혼합물을 24시간 환류한 뒤, 생성된 고분자 말단의 브롬부분을 제거하기 위해, 벤젠 보로닉 애시드(Benzene boronic acid) 0.005g을 넣고 12시간, 브로모벤젠(Bromobenzene) 0.01g을 넣고 12시간동안 환류시켜 상기 화학식 4의 고분자를 얻었다.

상기 방법으로 얻어진 화학식 4로 표시되는 고분자를 정제하기 위해서 클로로포름과 n-헥산을 유출물로 한 컬럼 크로마토그래피법을 사용하였다. 이 방법으로 반응물에 남아있던 금속잔사를 제거한 후, 다시 클로로포름을 주용매로, 메탄올을 비용매로 사용한 침전법을 사용하였다. 이 과정에서 주용매와 비용매의 비율을 1:5로 하여 정제한 후, 진공오븐에서 건조하여 소자제작에 사용하였다.

위의 과정을 통해 얻어진 화학식 4의 고분자의 중량평균 분자량을 하기 표 3에 나타내었다.

【표 3】

	1회
Mw(중량평균분자량)	22,001

상기 화학식 4의 화합물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였으며 측정값을 도 14에 나타내었다.

또한 도 15는 제조예 3에 따라 제조된 화학식 4로 표시되는 화합물의 열중량분석 곡선으로서, 400°C 까지 열분해가 일어나지 않고 안정함을 확인할 수 있었고, 도 16에서와 같이 열적성질은 시차열분석을 통하여 확인하였으며 측정값은 유리전이 온도(T_g)가 127°C 로 나타났다.

상기 제조예 3에 따라 제조된 화학식 4로 표시되는 화합물의 UV-흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 도 17과 도 18에 나타내었다. 클로로포름 용액에서 UV 최대 흡수 피크는 378nm 이었고, PL 스펙트럼의 최대 피크는 455.5nm 이었으며 스핀코팅으로 제조된 얇은 필름에서 UV 최대 흡수피크는 378nm 이었고, PL 스펙트럼의 최대 피크는 청색발광영역인 455nm 에서 측정되었다.

제조예 4 - 상기 화학식 5의 유기 발광고분자의 제조

도 19에 도시된 반응 메커니즘에 따라, 플루오렌(*fluorene*) 20g을 건조된 테트라하이드로퓨란(*Tetrahydrofuran*:THF) 500ml에 녹인 다음, 1당량의 노르말부틸리튬(*n*-butyllithium)을 -70°C 에서 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 0°C 에서 30분동안 교반한 후, 다시 반응혼합물을 -70°C 까지 냉각하여 1당량의 1-브로모헥산(1-bromohexane)를 첨가한 후, 상온에서 반응시켰다. 위의 과정을 3회에 걸쳐 반복한 후, 반응혼합물을 노말헥산(*n*-hexane)으로 추출하고, -30°C 정도에서 노말헥산으로 재결정을 통해 디헥실플루오렌(9,9-dihexylfluorene) 28g을 얻어내었다.

상기 디헥실플루오렌 40g과 알루미늄 클로라이드(AlCl_3) 20.8g, CS_2 300ml를 모두 넣고 0°C 에서 교반한 다음, 4-브로모벤조일클로라이드 26.3g을 CS_2 80ml에 녹여서 드롭와이즈로 주입하고 2시간동안 반응시킨다. 상기 반응혼합물을 2N-HCl과 얼음물의 혼합액에 투입한 후 에테르로 추출하고 *n*-헥산에서 재결정을 통해 화합물(D)를 얻어내었다.

상기 화합물(D) 9.34g과 화합물(A) 2.0g를 넣고, THF 25ml와 2M- K_2CO_3 20ml를 주입한 다음, 재환류시키면서 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.6-1 mol%) 0.44g을 부가하고 72시간동안 반응시켰다.

상기 반응혼합물 중 고형분을 여과한 후, 에테르로 세척하고 에탄올에 넣고 재환류한 후 여과하는 방법으로 화합물(E)를 얻어내었다.

상기 화합물(E) 10g과 4-브로모보질포스포네이트 6.7g 및 THF 80ml를 모두 넣고 재환류시키면서 포타슘 *tert*-부톡사이드 2.66g을 세 번으로 나누어 주입하고, 24시간동안 반응시켰다. 상기 반응혼합물을 2N-HCl과 얼음물의 혼합액에 투입한 후, 에테르로 추출하고 컬럼으로 분리하여 헥산에서 재결정하여 화합물(F)를 얻어내었다.

상기 화합물(F) 0.5g과 9,9-디헥실플루오렌 디보로닉 애시드(0.16g)을 THF 15ml에 용해한 다음, 여기에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.6-1 mol%) 0.01g 및 2M- K_2CO_3 10ml를 부가하였다. 이 반응혼합물을 24시간 환류한 뒤, 생성된 고분자 말단의 브롬부분을 제거하기 위해, 벤젠 보로닉 애시드 0.005g을 넣고 12시간, 브로모벤젠 0.01g을 넣고 12시간동안 환류시켜 상기 화학식 5의 고분자를 얻었다.

상기 방법으로 얻어진 화학식 5로 표시되는 고분자를 정제하기 위해서 클로로포름과 *n*-헥산을 유출물로 한 컬럼 크로마토그래피법을 사용하였다. 이 방법으로 반응물에 남아있던 금속잔사를 제거한 후, 다시 클로로포름을 주용매로, 메탄올을 비용매로 사용한 침전법을 사용하였다. 이 과정에서 주용매와 비용매의 비율을 1:5로 하여 정제한 후, 진공오븐에서 건조하여 소자제작에 사용하였다.

위의 과정을 통해 얻어진 화학식 5의 고분자의 중량평균 분자량을 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

	1회
--	----

Mw(중량평균분자량)	21,695
-------------	--------

상기 화학식 5의 화합물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였으며 측정값을 도 20에 나타내었다.

또한 도 21은 제조예 4에 따라 제조된 화학식 5로 표시되는 화합물의 열중량분석 곡선으로서, 400°C 까지 열분해가 일어나지 않고 안정함을 확인할 수 있었고, 도 22에서와 같이 열적성질은 시차열분석을 통하여 확인하였으며 측정값은 유리전이 온도(Tg)가 143°C 로 나타났다.

상기 제조예 4에 따라 제조된 화학식 5로 표시되는 화합물의 UV-흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 도 23과 도 24에 나타내었다. 클로로포름 용액에서 UV 최대 흡수 피크는 378nm 이었고, PL 스펙트럼의 최대 피크는 456nm 이었으며 스핀코팅으로 제조된 얇은 필름에서 UV 최대 흡수 피크는 378nm 이었고, PL 스펙트럼의 최대 피크는 청색발광영역인 462.5nm 에서 측정되었다.

실시예 1

우선 패터닝(Patterning)된 ITO-코팅된 유리 상부에 스핀코팅으로 PEDOT:PSS의 정공수송층을 $300\text{\AA}$ 의 두께로 먼저 형성한 다음, 100°C 의 진공오븐(Vacuum Oven)에서 1시간 건조하였다. 그 다음 클로로벤젠 용액 상태의 화학식 2의 화합물을 스핀코팅하여 $700\sim 900\text{\AA}$ 두께의 발광층을 형성하고 다시 100°C 의 진공오븐에서 1시간 건조하였다. 상기 발광층 상부에 LiF(lithium fluoride)를 진공증착하여 $20\text{\AA}$ 두께의 층을 형성한 후, 다시 알루미늄을 $700\text{\AA}$ 의 두께로 진공증착하여 음극전극을 형성하여 유기 전기발광소자를 제작하였고, 이 구조를 도 26에 도시하였다.

이에 따라 제조된 유기 전기발광소자의 EL 스펙트럼, 전류-전압, 휘도-전압, 효율 및 칼라특성을 평가하여 하기 표 5 및 도 27~31에 나타내었다.

[표 5]

평가항목		결과
구동개시전압(V)		5.0
최고휘도(Cd/m^2)		604
효율	lm/W	0.046
	Cd/A	0.095
색상		청색 (451nm)
CIE 좌표값	X	0.18
	Y	0.23

상기 결과에 따라, 제조예 1에 따라 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물은 전기발광소자 구동시 청색광을 내는 고분자 화합물로서, 높은 구동개시전압을 나타내었던 기존의 청색발광 화합물에 비해 상당히 낮은 구동개시전압(Turn-On Voltage)을 보이고 있으며, 색순도(color-purity)도 기준청색(NTSC Blue)에 근접해 있음을 알 수 있다.

실시예 2

상기 제조예 3에서 얻어진 상기 화학식 4의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

이에 따라 제조된 유기 전기발광소자의 EL 스펙트럼, 전류-전압, 휘도-전압, 효율 및 칼라특성을 평가하여 하기 표 6 및 도 32~34에 나타내었다.

[표 6]

평가항목		결과
구동개시전압(V)		5.8
최고휘도(Cd/m ²)		152.5
색상		청색 (466nm)
CIE 좌표값	X	0.18
	Y	0.24

상기 결과에 따라, 제조예 3에 따라 제조된 화학식 4로 표시되는 화합물은 전기발광소자 구동시 청색광을 내는 고분자 화합물로서, 기존 청색 고분자 발광물질 대비 낮은 구동개시전압(Turn-On Voltage)을 보이고 있으며, 색순도(color-purity)도 기준청색(NTSC Blue)에 근접해 있음을 알 수 있다.

실시예 3

상기 제조예 4에서 얻어진 상기 화학식 5의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

이에 따라 제조된 유기 전기발광소자의 EL 스펙트럼, 전류-전압, 휘도-전압, 효율 및 칼라특성을 평가하여 하기 표 7 및 도 35~37에 나타내었다.

[표 7]

평가항목		결과
구동개시전압(V)		6.0
최고휘도(Cd/m ²)		288.5
색상		청색 (490nm)
CIE 좌표값	X	0.23
	Y	0.35

상기 결과에 따라, 제조예 4에 따라 제조된 화학식 5로 표시되는 화합물은 공중합체로 사용된 9,9-디헥실플루오렌의 영향으로 색상이 화학식 2 및 화학식 4의 경우보다 조금 레드(red)계로 시프트(shift)된 것이 확인되었다.

발명의 효과

본 발명의 산화안정성, 열안정성 및 높은 발광효율을 특징으로 하는 9,10-디페닐안트라센을 갖는 청색발광 유기 전기발광 고분자는 스핀코팅 등의 간편한 방법으로 소자를 제작할 수 있는 고분자 발광물질의 장점과 적절한 치환체들의 도입에 의해 적정수준의 전기전도도를 가지면서 엑시톤(exciton)간의 상호작용을 최소화할 수 있어 우수한 발광 효율을 나타낼 수 있고, 재료의 높은 유리전이온도(Tg)와 열안정성 등의 장점에 의해 소자의 안정성을 향상시킬 수 있으며, 소자 구동시 발생하는 구동열에 의한 열화문제를 최소화할 수 있는 장점을 갖는다. 또한, 상기 유기 전기발광고분자를 이용하여 발광층, 정공수송층 등과 같은 유기막을 형성하는 경우 진공증착법과 스핀코팅 모두 사용할 수 있는 편리함을 제공한다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청 구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 제조과정을 보여주는 공정도이다.

도 2는 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 열중량분석(TGA) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 시차열분석(DSC) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 클로로포름 용액에서의 UV 흡수스펙트럼 및 PL (photoluminescence) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 필름상에서의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 제조과정을 보여주는 공정도이다.

도 8은 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 9는 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 열중량분석(TGA) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 10은 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 시차열분석(DSC) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 11은 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 클로로포름 용액에서의 UV 흡수스펙트럼 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 12는 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 필름상에서의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 13은 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 제조과정을 보여주는 공정도이다.

도 14는 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 15는 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 열중량분석(TGA) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 16은 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 시차열분석(DSC) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 17은 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 클로로포름 용액에서의 UV 흡수스펙트럼 및 PL (photoluminescence) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 18은 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 필름상에서의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 19은 본 발명에 따른 화학식 5로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 제조과정을 보여주는 공정도이다.

도 20은 본 발명에 따른 화학식 5로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 21은 본 발명에 따른 화학식 5로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 열중량분석(TGA) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 22는 본 발명에 따른 화학식 5로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 시차열분석(DSC) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 23은 본 발명에 따른 화학식 5로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 클로로포름 용액에서의 UV 흡수스펙트럼 및 PL (photoluminescence) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 24는 본 발명에 따른 화학식 5로 표시되는 전기발광고분자 화합물의 필름상에서의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 25는 기관/에노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.

도 26은 본 발명에 따른 실시예에서 전기발광고분자 화합물의 전기발광특성을 측정하기 위하여 제작한 유기전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.

도 27은 본 발명에 따른 실시예 1의 전기발광(Electroluminescence, EL) 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 28은 본 발명에 따른 실시예 1의 전류-전압 결과그래프이다.

도 29는 본 발명에 따른 실시예 1의 휘도(Brightness)-전압 결과그래프이다.

도 30은 본 발명에 따른 실시예 1의 외부 양자 효율 (External Quantum Efficiency)-전압 결과 그래프이다.

도 31은 본 발명에 따른 실시예 1의 전력효율(Power Efficiency) 및 발광효율(Luminescence Efficiency)-전압 결과그래프이다.

도 32는 본 발명에 따른 실시예 2의 전기발광(Electroluminescence, EL) 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 33은 본 발명에 따른 실시예 2의 전류-전압 결과그래프이다.

도 34는 본 발명에 따른 실시예 2의 휘도(Brightness)-전압 결과그래프이다.

도 35는 본 발명에 따른 실시예 3의 전기발광(Electroluminescence, EL) 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 36은 본 발명에 따른 실시예 3의 전류-전압 결과그래프이다.

도 37은 본 발명에 따른 실시예 3의 휘도(Brightness)-전압 결과그래프이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

11 : 기관, 12 : 애노드(anode)

13 : 정공수송층(hole transport layer),

14 : 발광층(light emitting layer)

15 : 전자수송층(electron transport layer), 16 : 캐소드(cathode)

17 : 폴리(스티렌설포닉엑시드)(poly(styrenesulfonic acid), PSS)층으로

도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene),

PEDT)(500Å)

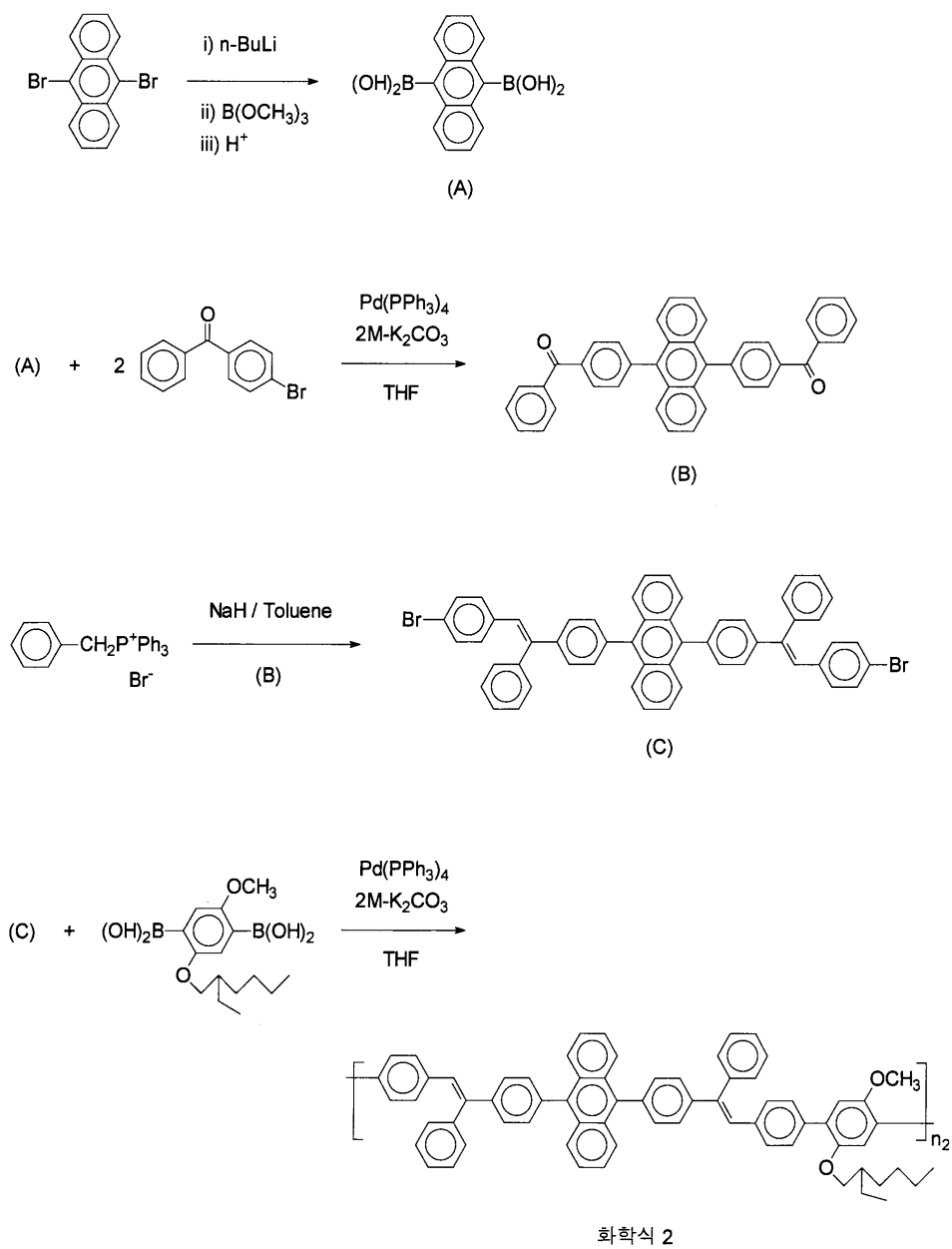
18 : 하기 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 전기발광 고분자화합물 층(700Å)

19 : 리튬 플루오라이드(Lithium fluoride, LiF)층 (20Å)

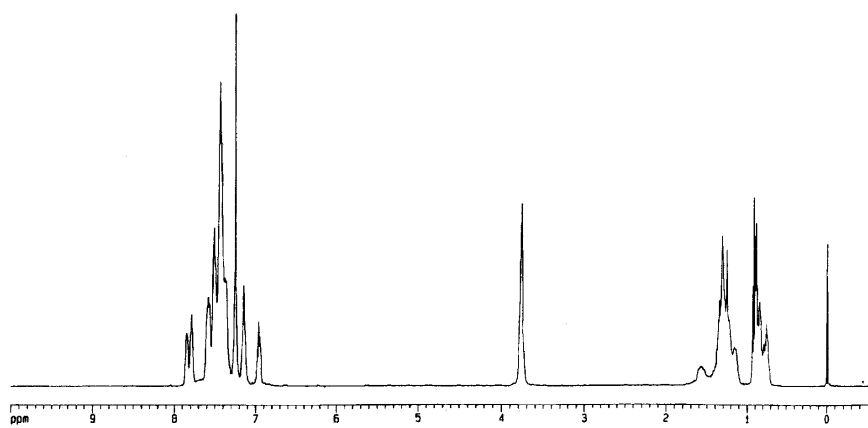
20 : 알루미늄(Al)층 (700Å)

도면

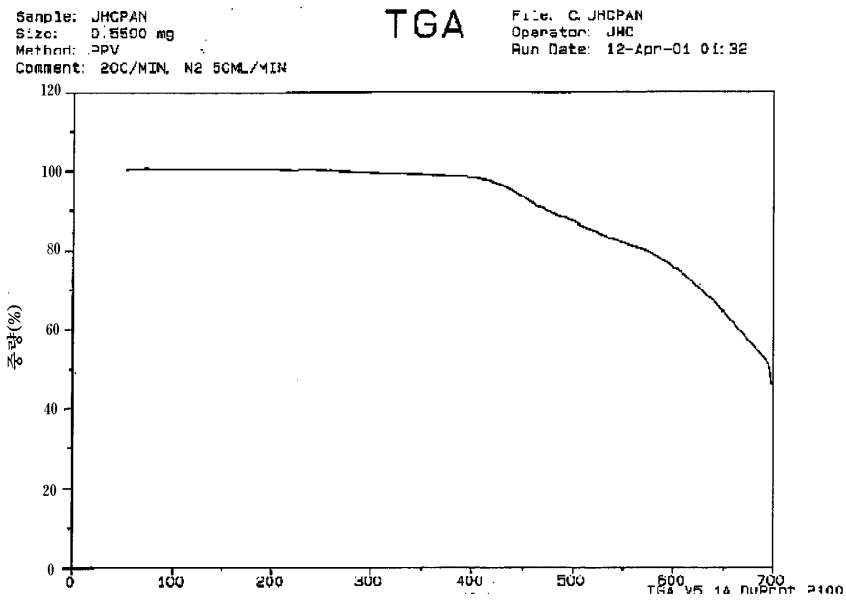
도면1



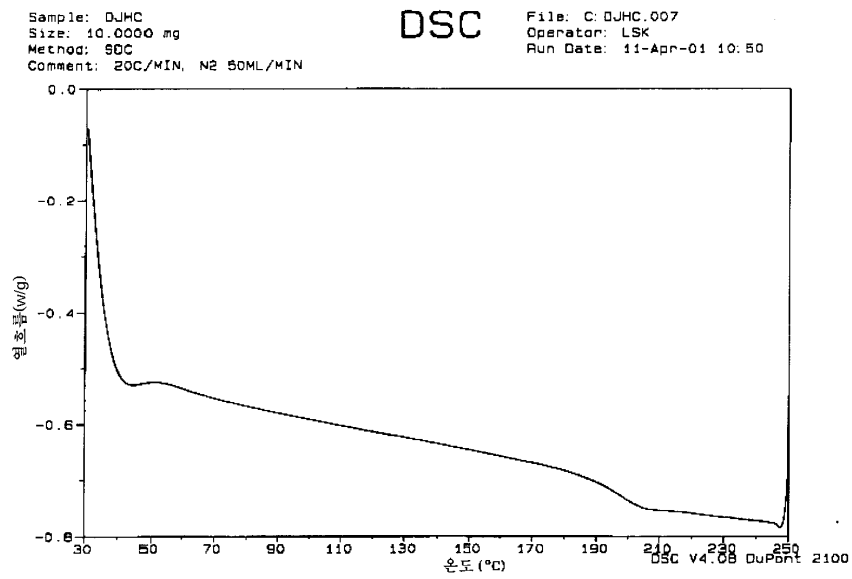
도면2



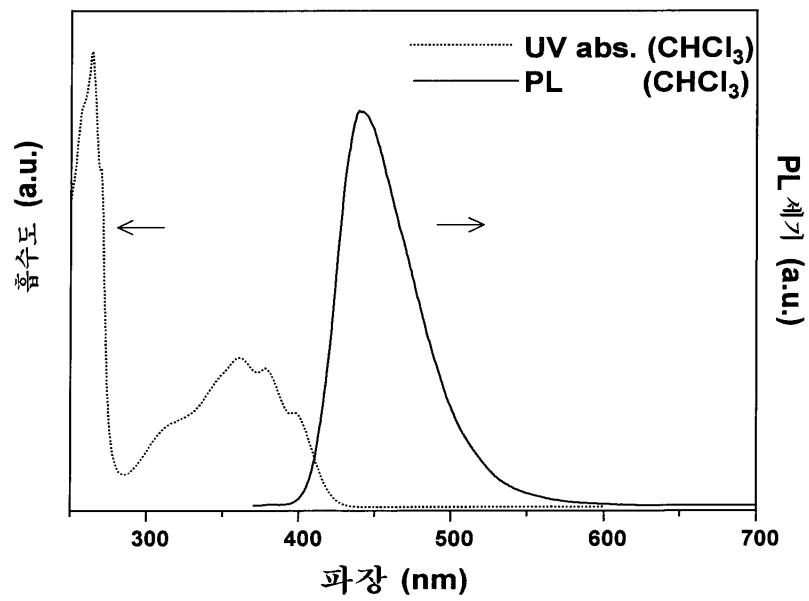
도면3



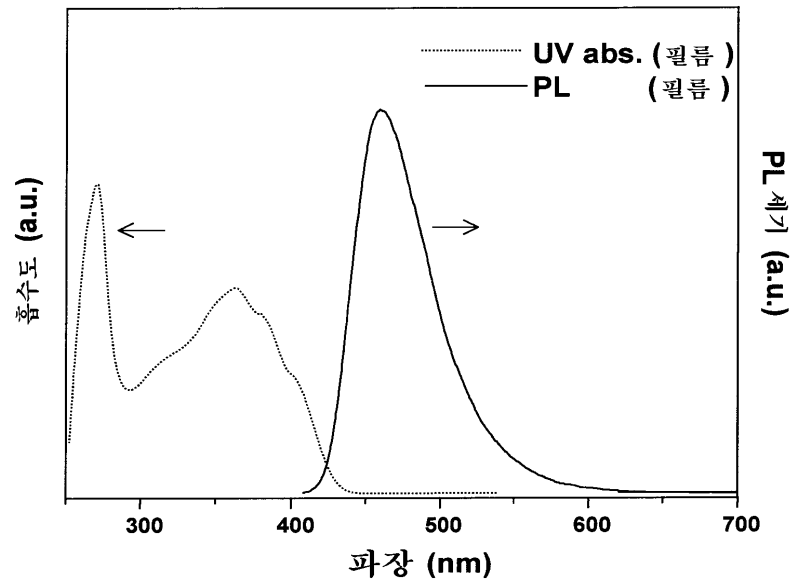
도면4



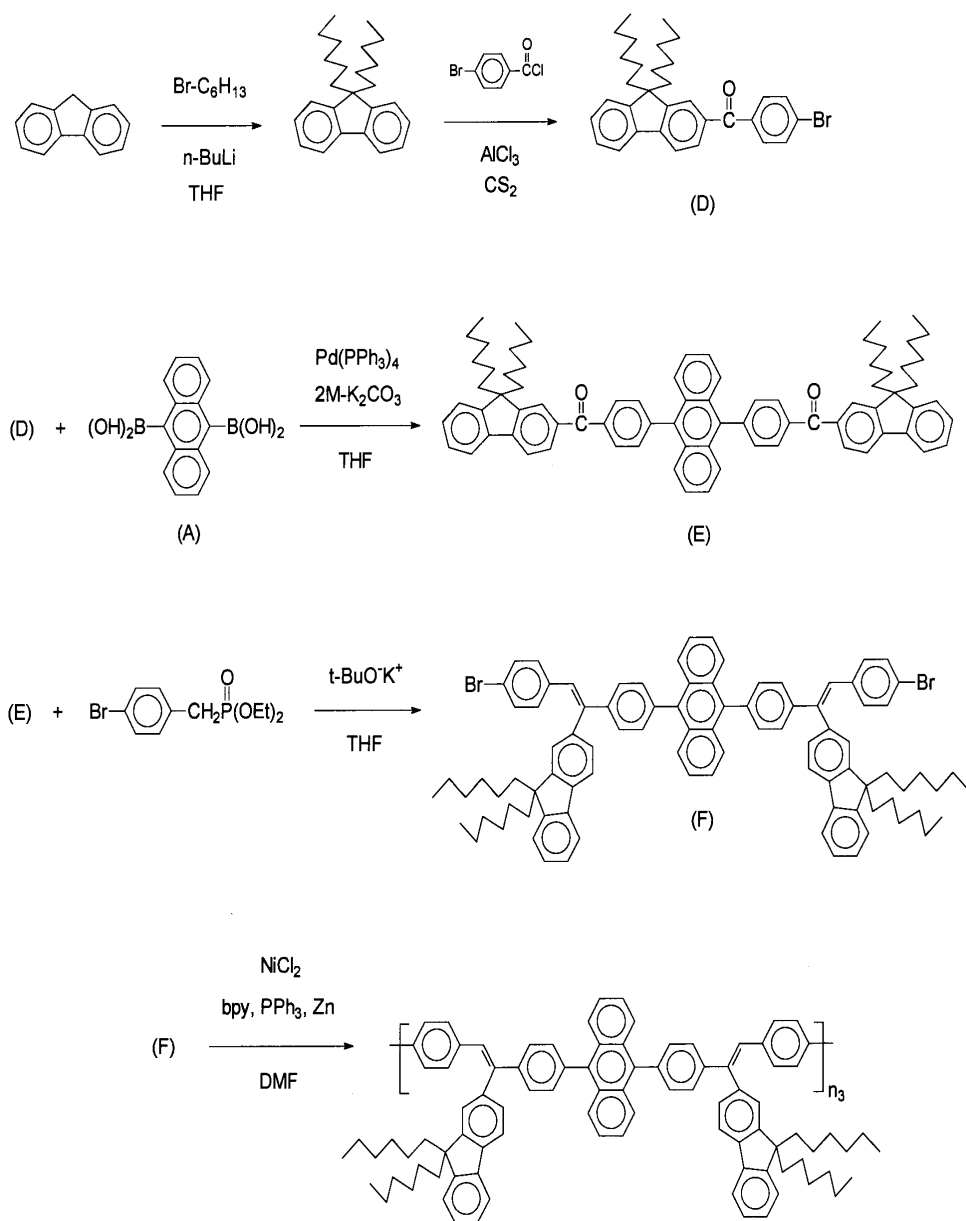
도면5



도면6

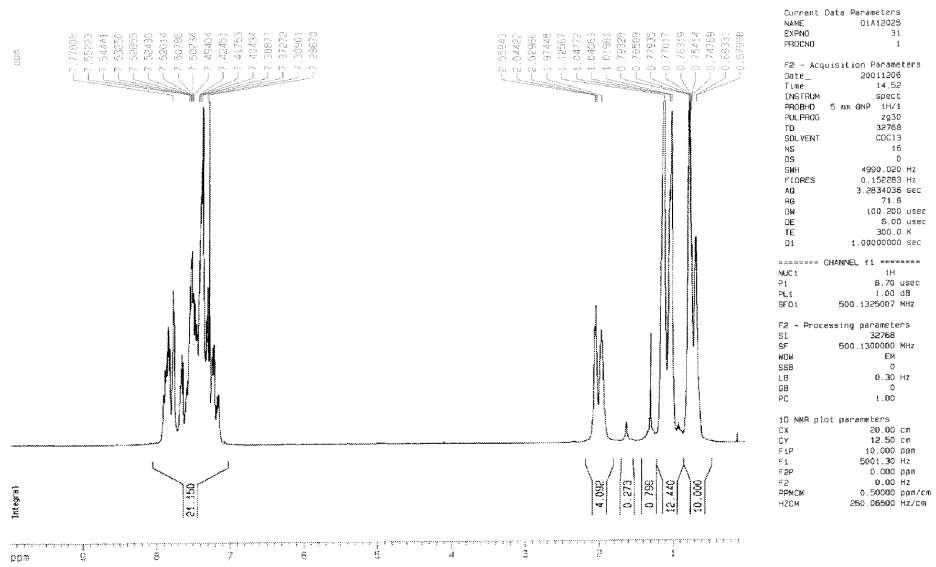


도면7

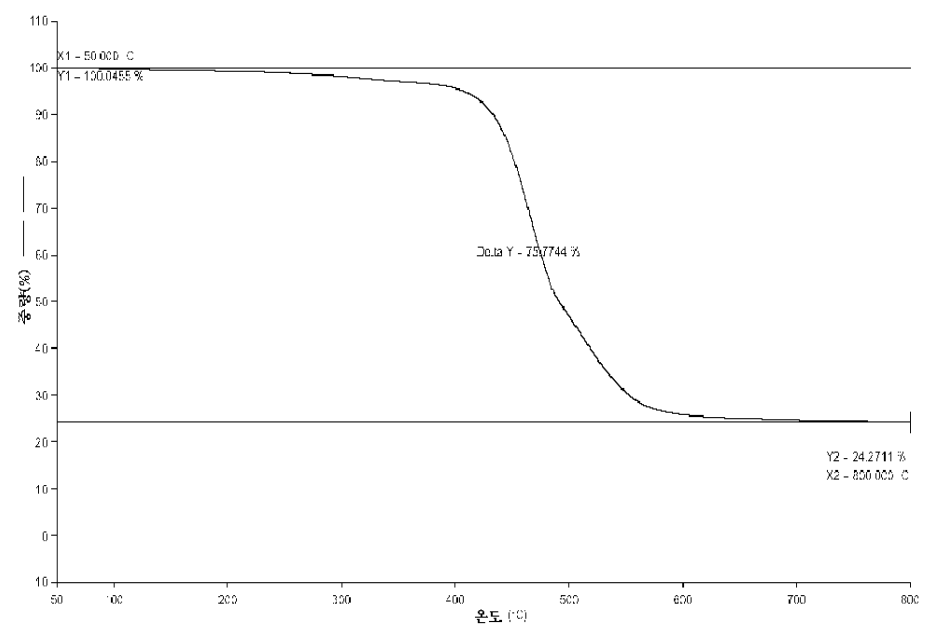


화학식 3

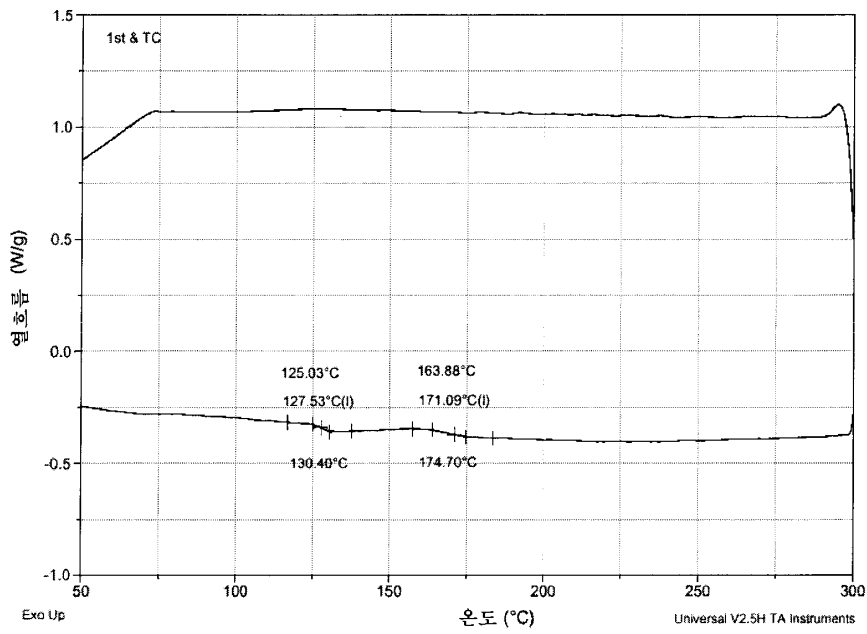
도면8



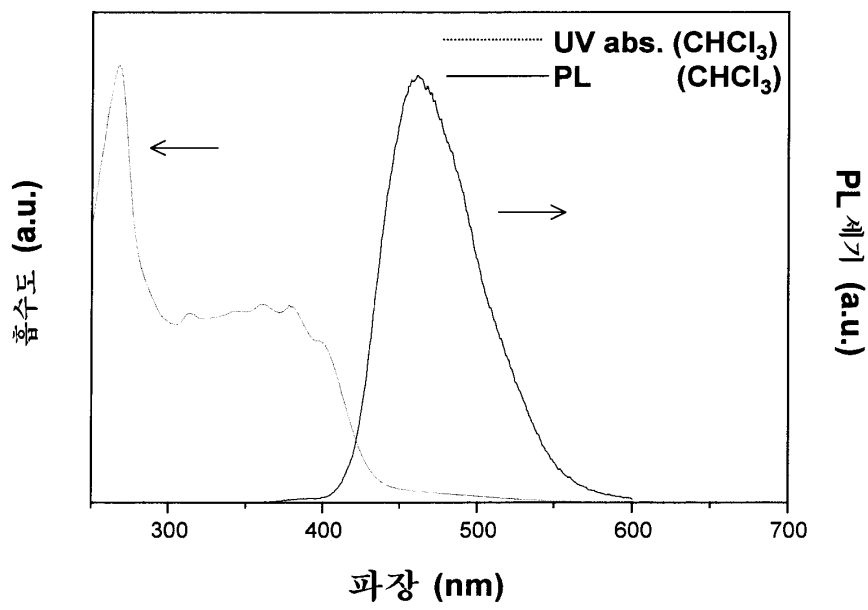
도면9



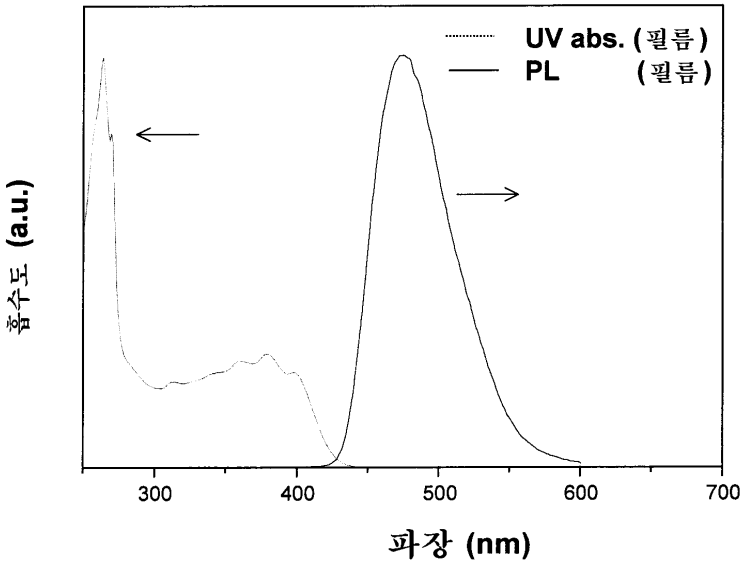
도면10



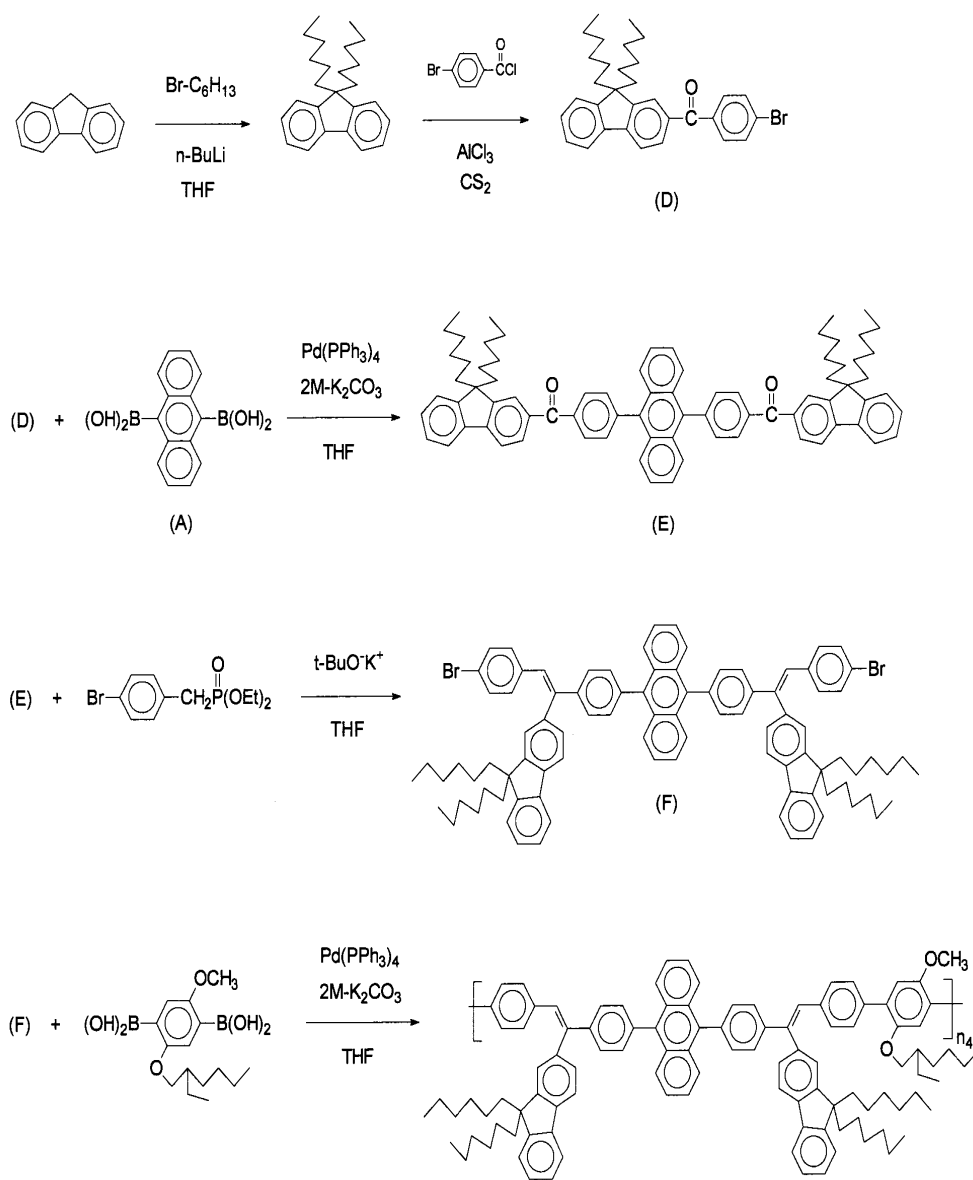
도면11



도면12

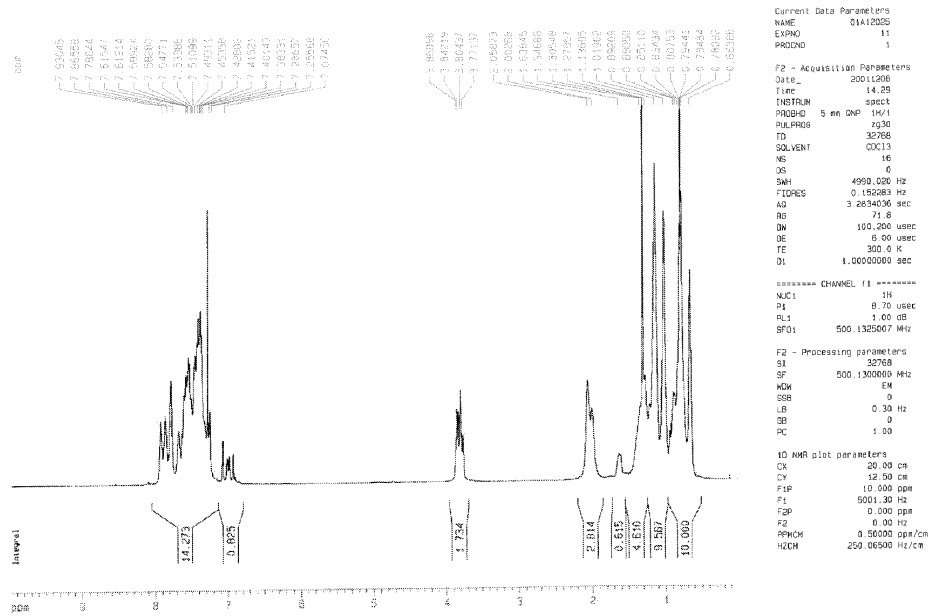


도면13



화학식 4

도면14

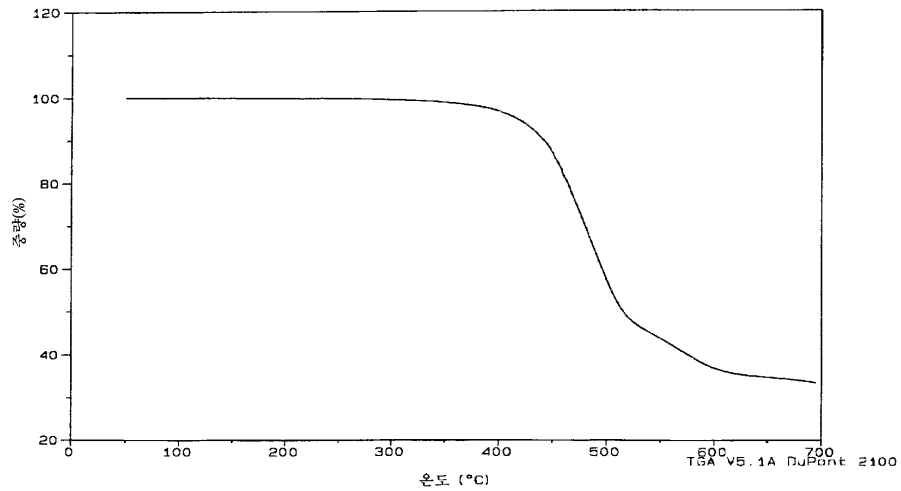


도면15

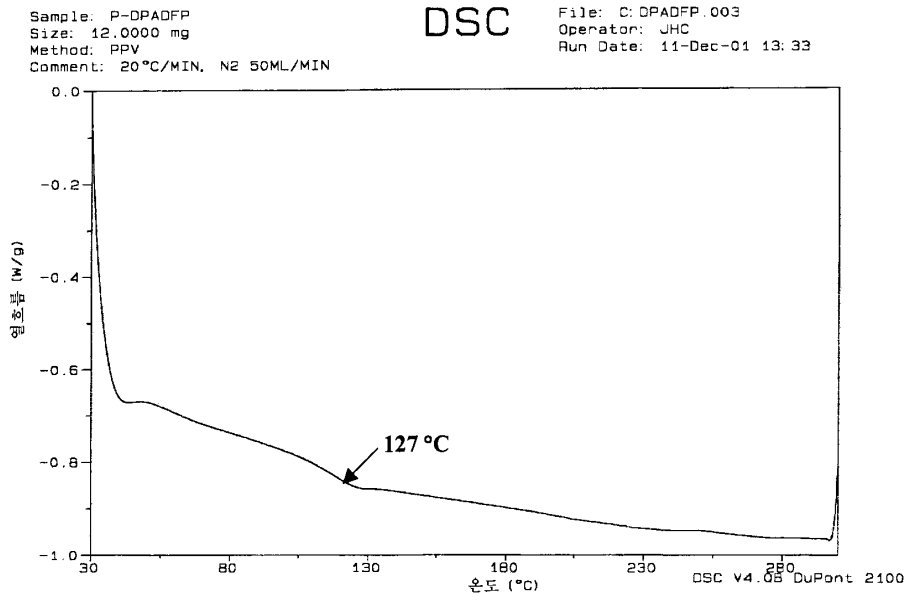
Sample: DPADFP
Size: 19.3070 mg
Method: PPV
Comment: 20C/MIN, N2 50ML/MIN

TGA

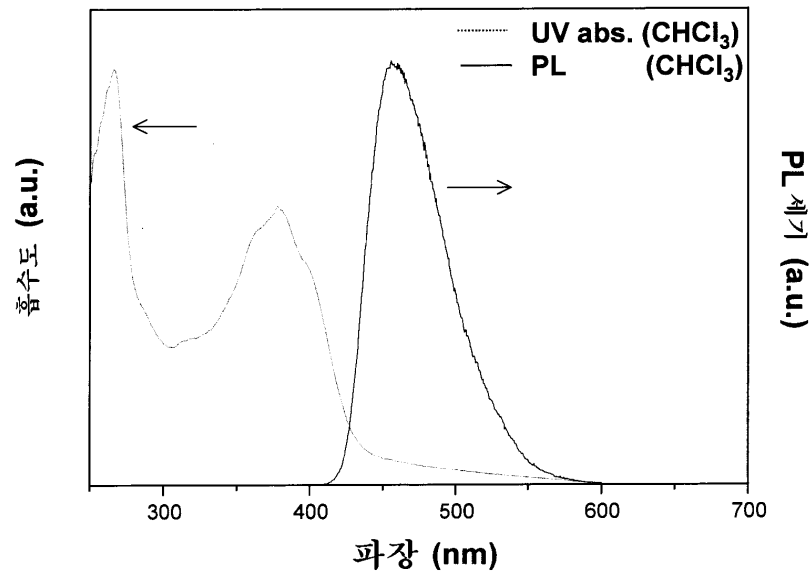
File: C:\DPADFP.001
Operator: JHC
Run Date: 5-Dec-01 18:22



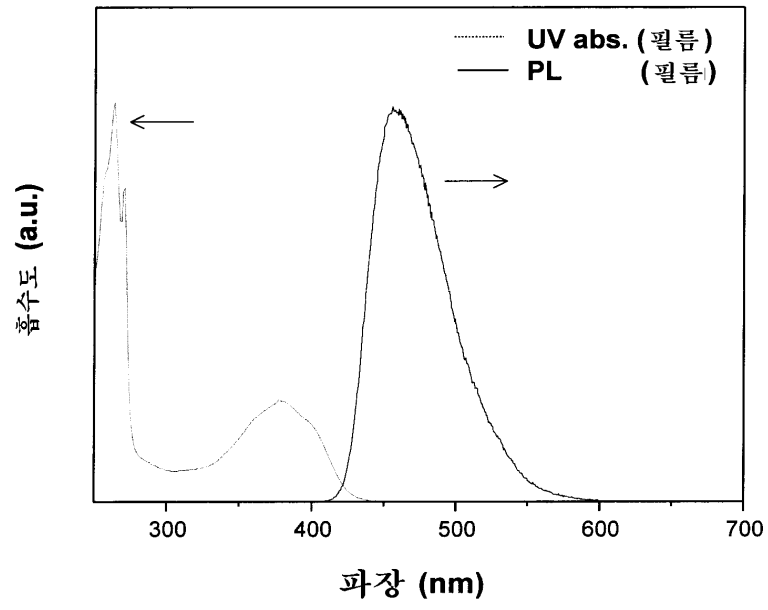
도면16



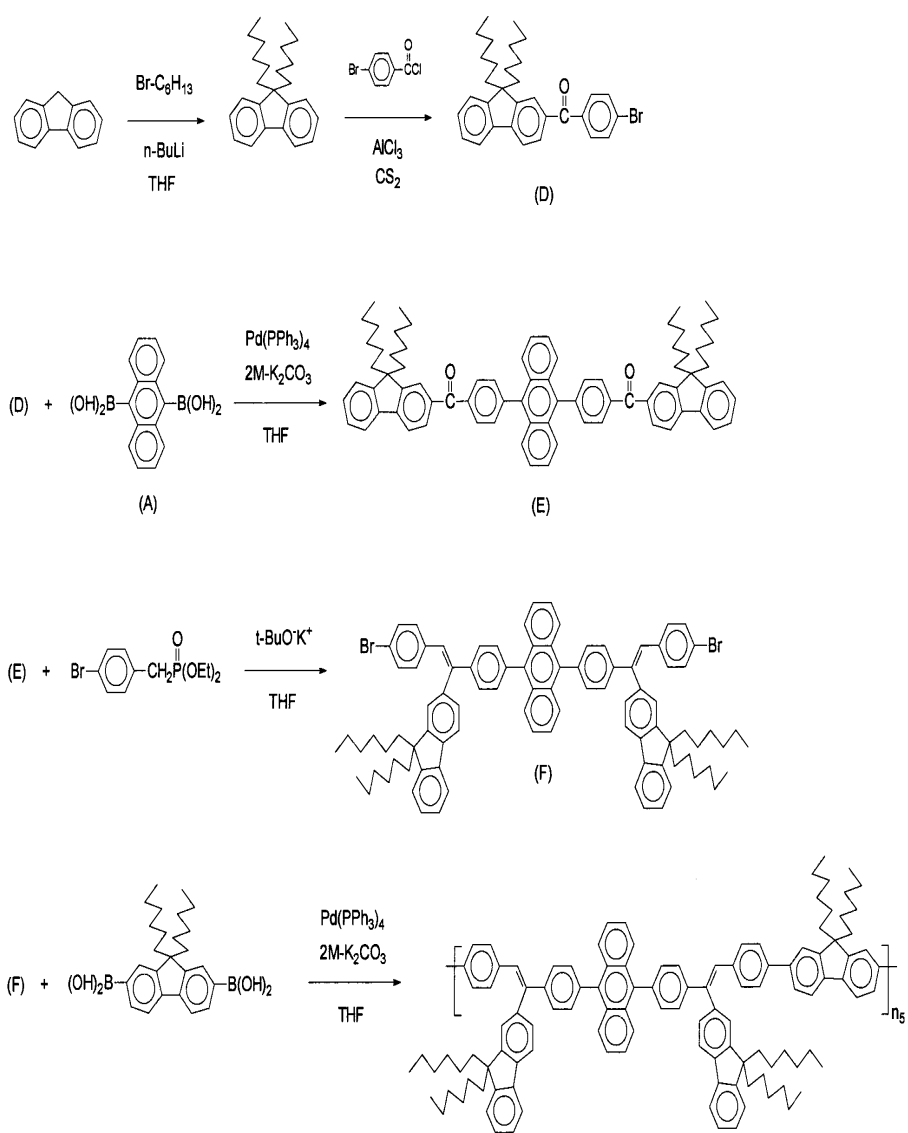
도면17



도면18

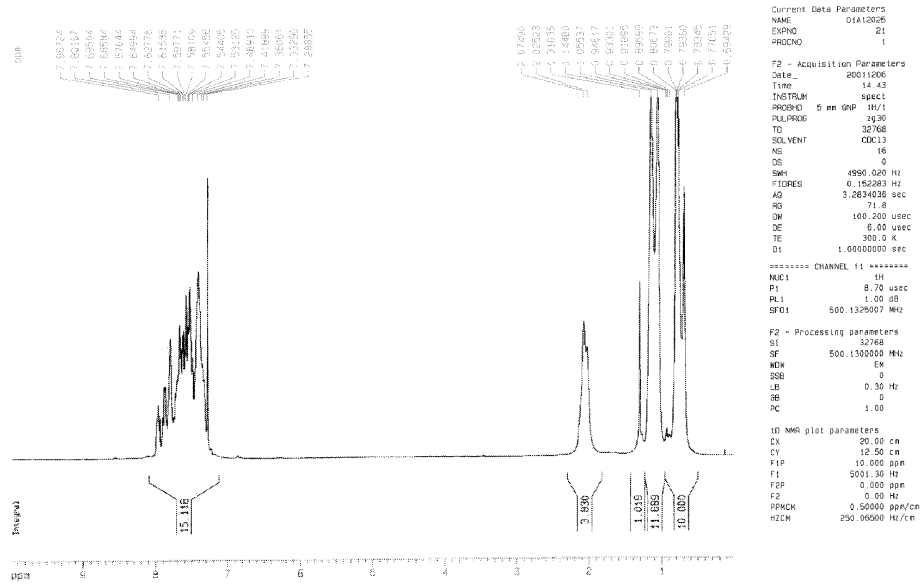


도면19

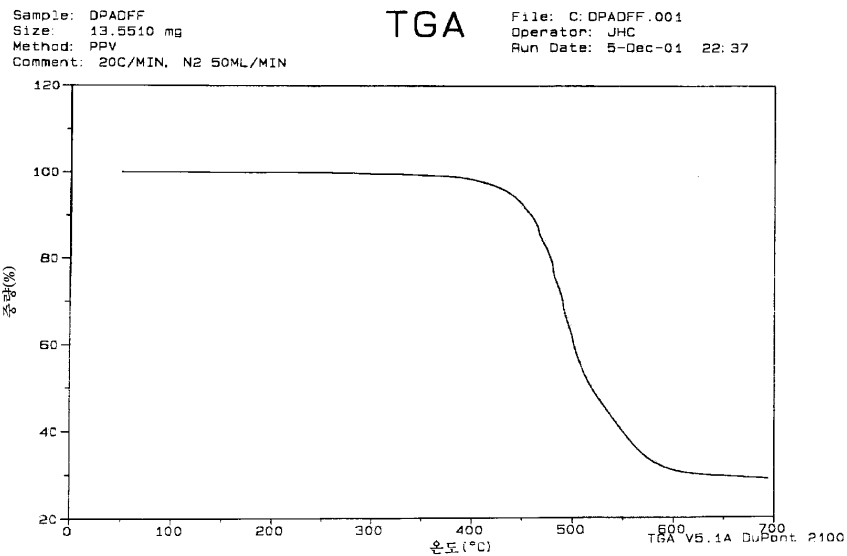


화학식 5

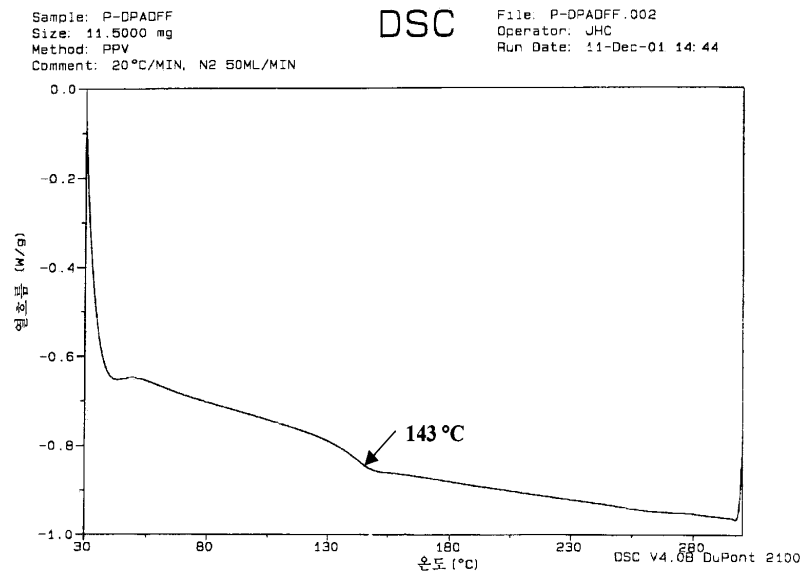
도면20



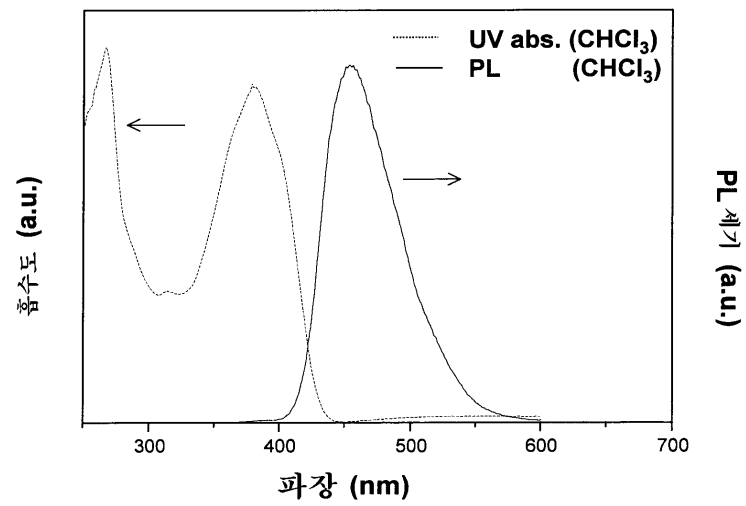
도면21



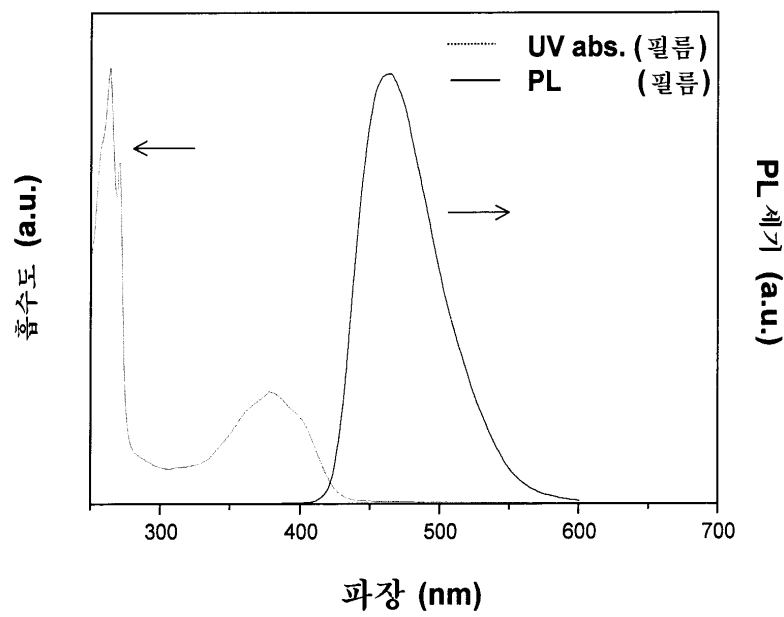
도면22



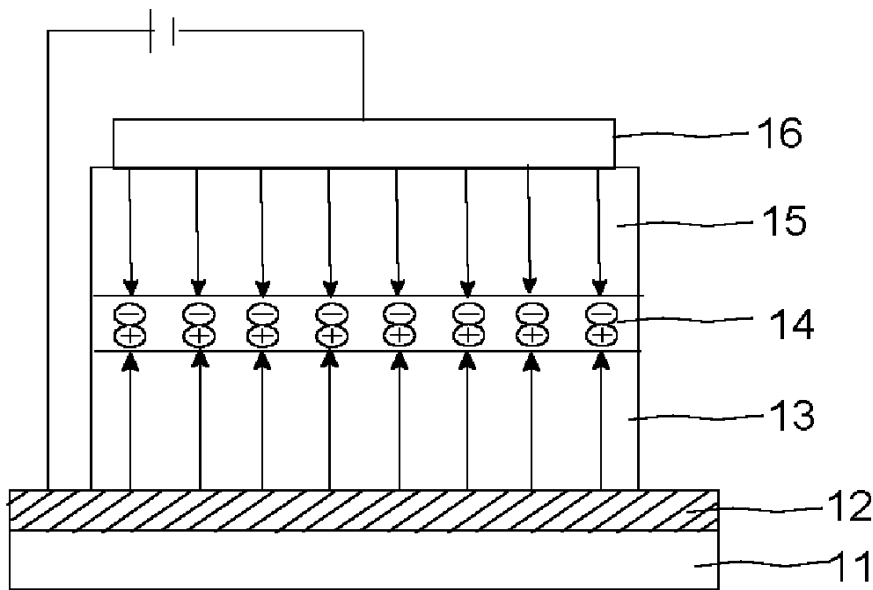
도면23



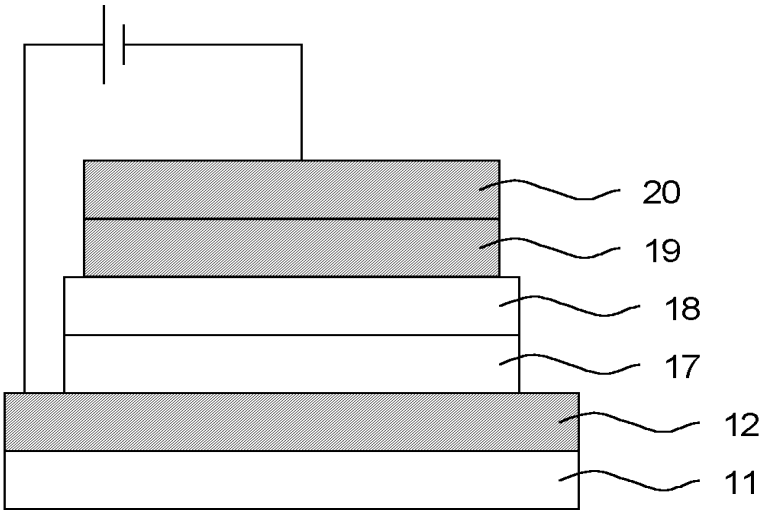
도면24



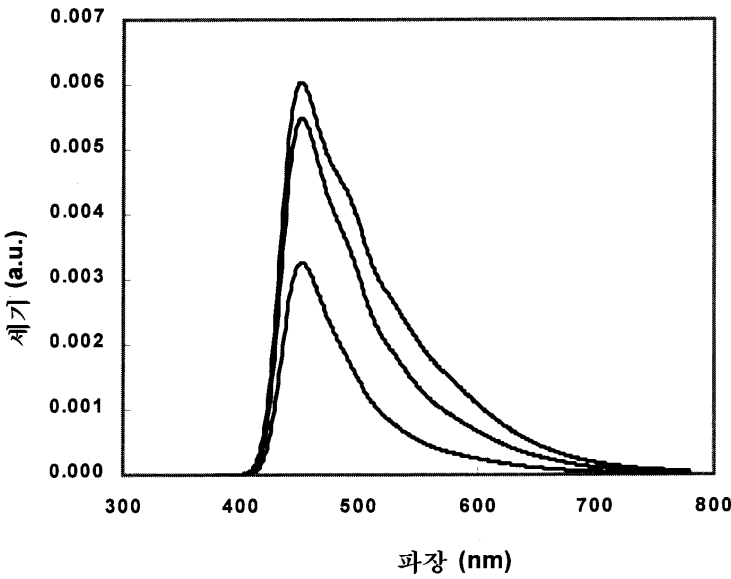
도면25



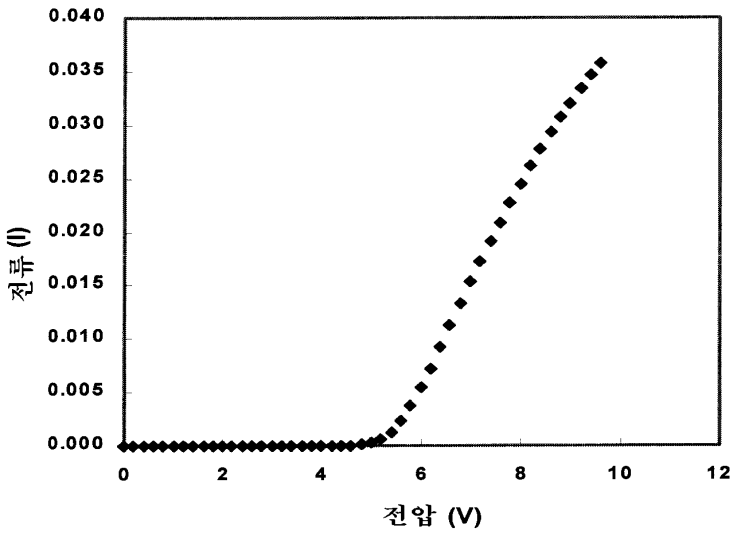
도면26



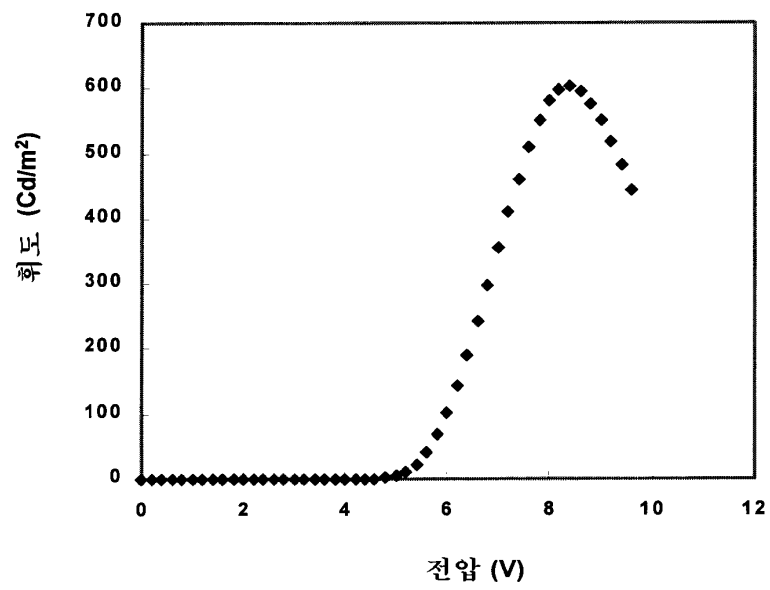
도면27



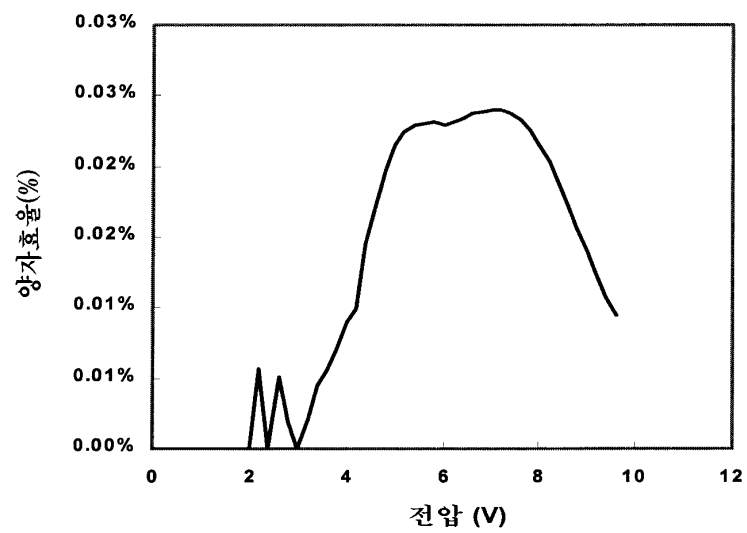
도면28



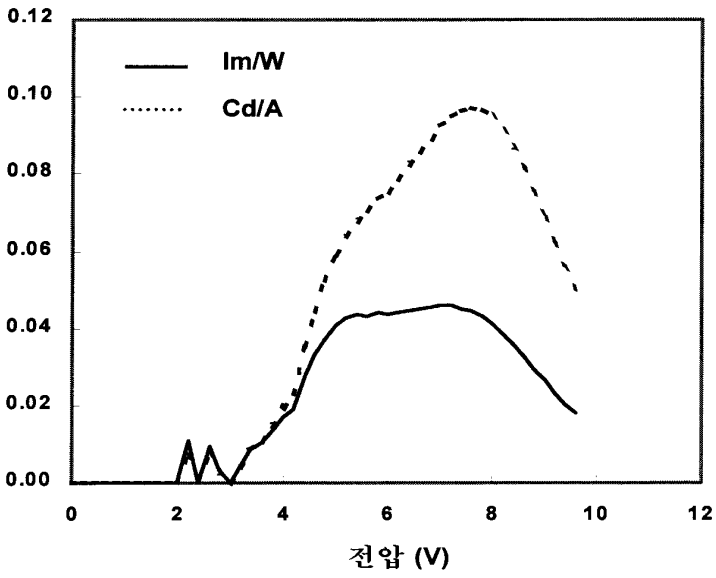
도면29



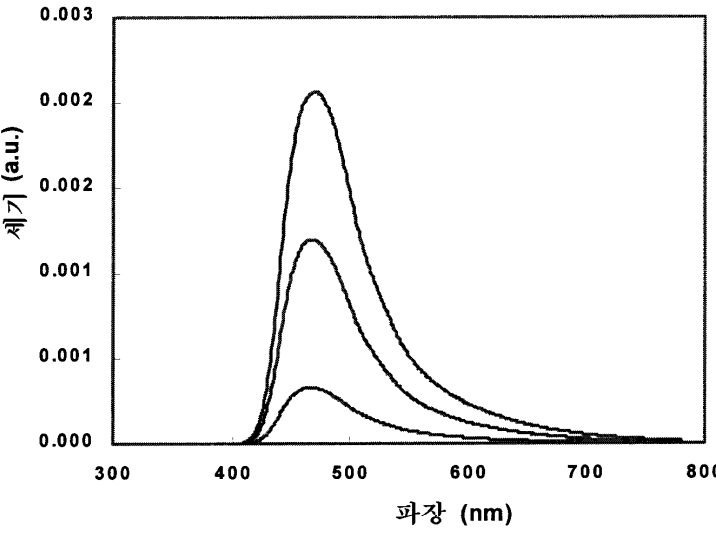
도면30



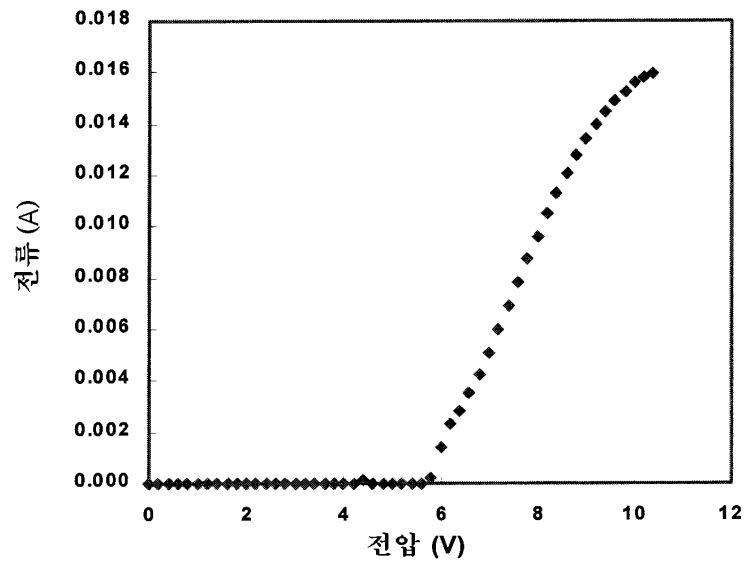
도면31



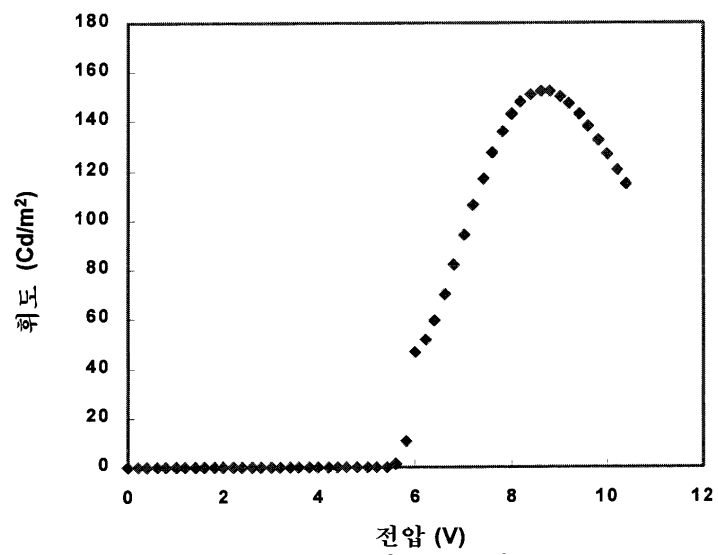
도면32



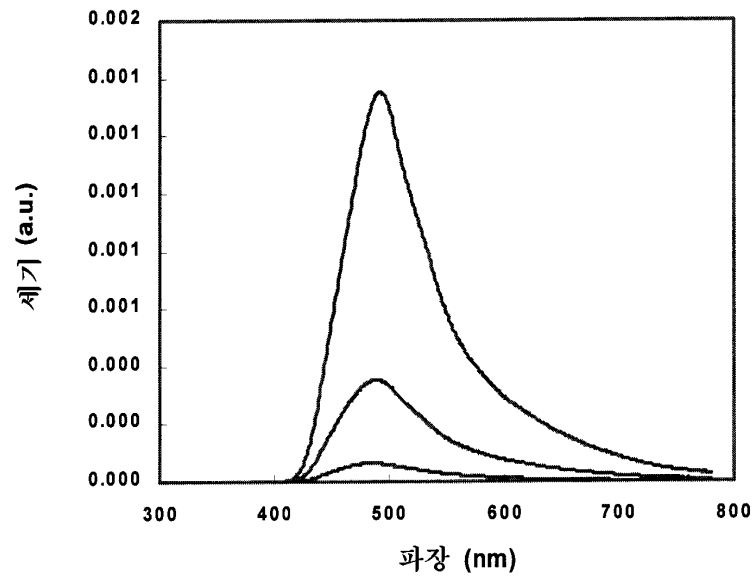
도면33



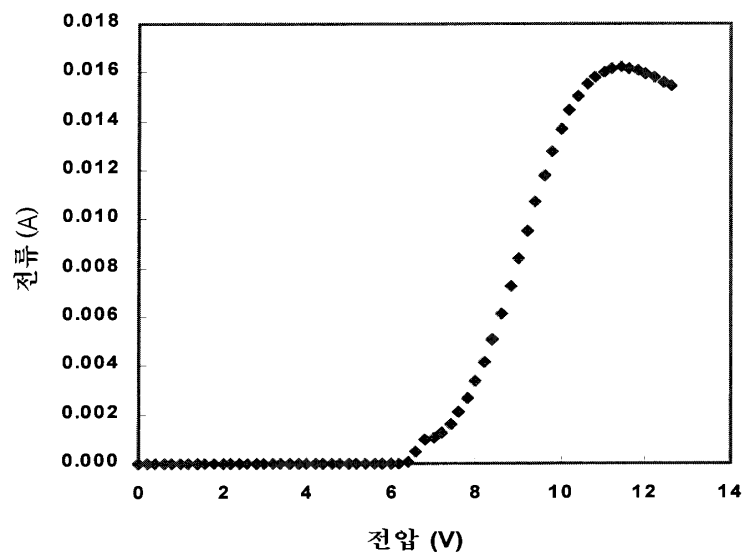
도면34



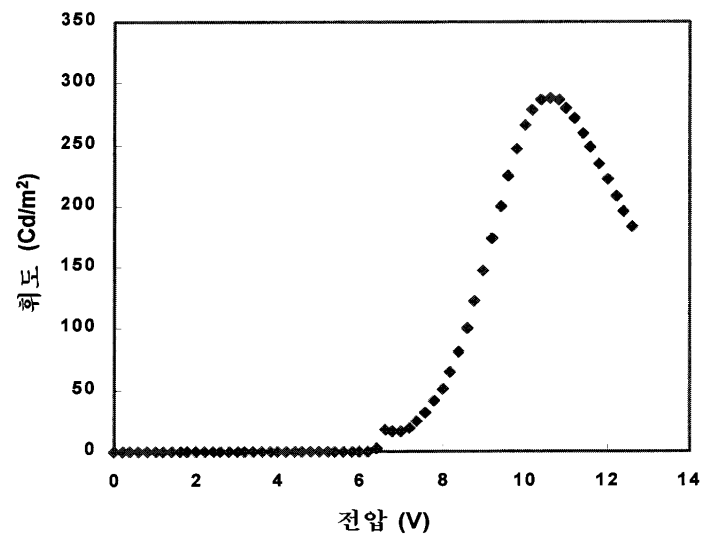
도면35



도면36



도면37



专利名称(译)	具有9,10-二苯基蒽的蓝色发光有机电致发光聚合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR100730454B1	公开(公告)日	2007-06-19
申请号	KR1020020068479	申请日	2002-11-06
申请(专利权)人(译)	SK株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	SK株式会社		
[标]发明人	YOU HONG 유홍 JOO DONGJIN 주동진 KWAK GILSU 박길수 KIM JONGWOOK 김종욱 KWON SOONKI 권순기 KIM YUNHI 김윤희 SHIN DONGCHEOL 신동철 KIM HYUNGSUN 김형선 JEONG HYUNCHEOL 정현철		
发明人	유홍 주동진 박길수 김종욱 권순기 김윤희 신동철 김형선 정현철		
IPC分类号	C09K11/06 C07C17/26 C07C25/24 C07C45/68 C07C49/784 C08G61/02 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0035 C09K2211/1011 C07C45/68 H01L51/5012 C09K2211/1425 C07C17/2635 C09K2211/1003 H01L51/0052 C09K2211/1416 C08G61/02 C09K2211/1408 C07C25/24 C09K11/06 H01L51/0038 H01L51/0043 C07C49/784		
优先权	1020010069770 2001-11-09 KR 1020020000508 2002-01-04 KR		
其他公开文献	KR1020030038470A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种具有9,10-二苯基蒽的蓝色有机电致发光聚合物和使用该聚合物的电致发光器件，通过防止由于有机层形成的 π -堆叠引起的发光特性的劣化来提高热稳定性和发光效率。材料。

