



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월23일
(11) 등록번호 10-0847709
(24) 등록일자 2008년07월16일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7009959

(22) 출원일자 2004년06월23일

심사청구일자 2004년10월05일

번역문제출일자 2004년06월23일

(65) 공개번호 10-2005-0036903

(43) 공개일자 2005년04월20일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/013136

국제출원일자 2003년10월14일

(87) 국제공개번호 WO 2004/035652

국제공개일자 2004년04월29일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00301145 2002년10월15일 일본(JP)

JP-P-2003-00350152 2003년10월08일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

WO00/22026A

JP2001-335639A

전체 청구항 수 : 총 19 항

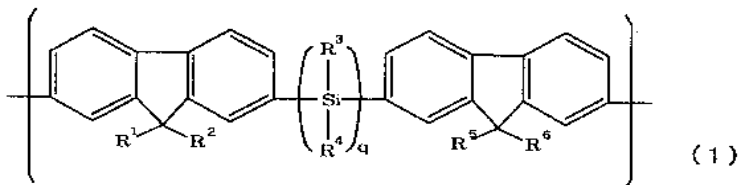
심사관 : 손창호

(54) 일렉트로루미네선스 폴리머, 비스플루오레닐실란 화합물 및 유기 일렉트로루미네선스 소자

(57) 요약

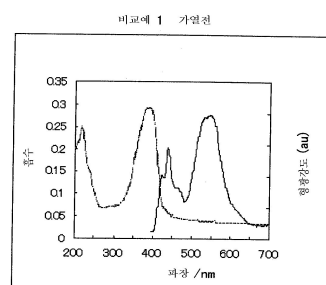
특정한 치환기를 갖는 비스플루오레닐실란 화합물을 중합함으로써, 하기 식 (1)의 반복 단위를 갖는 일렉트로루미네선스 폴리머를 얻는다:

[화학식 1]



이 일렉트로루미네선스 폴리머는, π - σ 공액계의 플루오렌 폴리머임에도 불구하고, 엑시머 형성에 의한 EL의 색순도 악화가 억제되고, 특히, 청색 발광의 색순도가 대단히 높다. 이 일렉트로루미네선스 폴리머는, 유기 일렉트로루미네선스 소자의 발광 재료로서 유용하다.

대표도 - 도1A



(72) 발명자

야나기보리스스무

일본 도찌기켄 가누마시 사쓰끼쵸 12-3 소니 케미
카루 가부시키키가이샤 나이

즈끼오까미유키

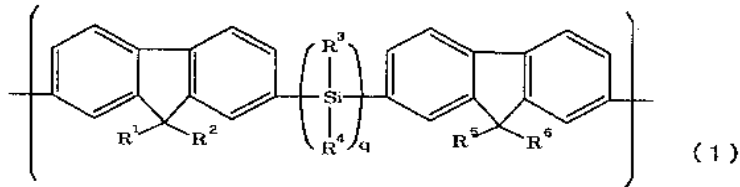
일본 도찌기켄 가누마시 사쓰끼쵸 12-3 소니 케미
카루 가부시키키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 일렉트로루미네선스 (Electroluminescence) 폴리머:

[화학식 1]



(식 중, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아르알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기 및 지방족 헤테로 고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기이고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기이고, q 는 1 또는 2 이다).

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기이고, R^3 및 R^4 가 아릴기이고, q 가 1 인 일렉트로루미네선스 폴리머.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기이고, R^3 및 R^4 가 페닐기이고, q 가 1 인 일렉트로루미네선스 폴리머.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n -옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 페닐기이고, q 가 1 인 일렉트로루미네선스 폴리머.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기이고, R^3 및 R^4 가 알킬기인 일렉트로루미네선스 폴리머.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기이고, R^3 및 R^4 가 메틸기인 일렉트로루미네선스 폴리머.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n -옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 메틸기인 일렉트로루미네선스 폴리머.

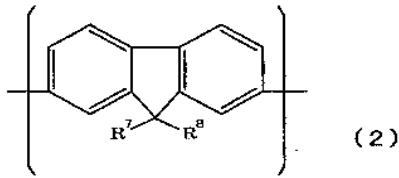
청구항 9

제 1 항 또는 제 3 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 식 (1) 의 반복 단위를 적어도 0.1몰% 이상 함유하는 일렉트로루미네선스 폴리머.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 추가로, 하기 식 (2) 로 나타내는 반복 단위를 10~99.9몰% 함유하는 일렉트로루미네선스 폴리머:

[화학식 2]



(식 중, R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아르알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기 및 지방족 헤테로 고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기이다).

청구항 11

삭제

청구항 12

제 10 항에 있어서, 식 (2) 에 있어서, R^7 및 R^8 이 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기인 일렉트로루미네선스 폴리머.

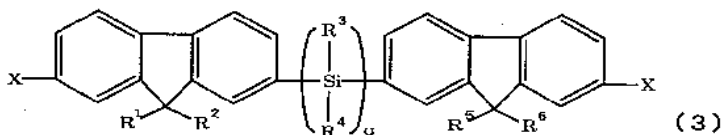
청구항 13

제 10 항에 있어서, 식 (2) 에 있어서, R^7 및 R^8 이 n-옥틸기인 일렉트로루미네선스 폴리머.

청구항 14

하기 식 (3) 으로 나타내는 비스플루오레닐실란 화합물:

[화학식 3]



(식 중, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아르알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기 및 지방족 헤테로 고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기이고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기이고, q 는 1 또는 2 이고, X 는 할로젠 원자이다).

청구항 15

삭제

청구항 16

제 14 항에 있어서, 식 (3) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기이고, R^3 및 R^4 가 아릴기이고, q 가 1 인 비스플루오레닐실란 화합물.

청구항 17

제 14 항에 있어서, 식 (3) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기이고, R^3 및 R^4 가 페닐기이고, q 가 1 인 비스플루오레닐실란 화합물.

청구항 18

제 14 항에 있어서, 식 (3)에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 페닐기이고, q가 1이고, X가 브롬 원자인 비스플루오레닐실란 화합물.

청구항 19

제 14 항에 있어서, 식 (3)에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기이고, R^3 및 R^4 가 알킬기인 비스플루오레닐실란 화합물.

청구항 20

제 14 항에 있어서, 식 (3)에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기이고, R^3 및 R^4 가 메틸기인 비스플루오레닐실란 화합물.

청구항 21

제 14 항에 있어서, 식 (3)에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 메틸기이고, X가 브롬 원자인 비스플루오레닐실란 화합물.

청구항 22

제 1 항 또는 제 3 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 일렉트로루미네선스 폴리머로 이루어지는 발광층이 한 쌍의 전극에 협지되어 있는 유기 일렉트로루미네선스 소자.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은, 유기 일렉트로루미네선스 (EL: Electroluminescence) 소자의 발광층 재료로서 유용한 EL 폴리머, 그 제조 원료인 비스플루오레닐실란 화합물 및 EL 폴리머를 사용한 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 종래, 유기 EL 소자의 발광층을 구성하는 유기 EL 재료로서 π 공액 폴리머와 σ 공액 폴리머가 알려져 있다.
- <3> π 공액 폴리머로는 폴리(파라페닐렌비닐렌) (PPV), 폴리(파라페닐렌) (PPP) 등으로 대표되는 것이 널리 이용되고 있다. 이러한 π 공액 폴리머 중에서, 청색 발광을 나타내는 것으로서 폴리(9,9-디아릴플루오렌) (PDAF) 이 실제로 사용되고 있다 (Y. Ohmori et al, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, L1941).
- <4> 또한, σ 공액 폴리머로서 폴리실란류 (일본 특허공개공보 평9-78060호), 폴리실올류 (S. Yamaguchi et al, Chem. Eur. J., 2000, 6, 1683) 등의 사용이 제안되어 있다.
- <5> 또한, π 공액계와 σ 공액계를 하나의 분자 중에 구비한 π - σ 공액 폴리머로서 플루오렌 유도체 단위 (π 공액계) 와 디아릴렌실란 유도체 단위 (σ 공액계) 로 이루어지는 폴리머도 제안되어 있다 (일본 공개특허공보 2001-55447호).
- <6> 그러나, π 공액 폴리머의 경우, 중합도가 증대하면 공액계가 길어지기 때문에 HOMO-LUMO 의 에너지 갭 (E_g) 이 작아지고, 발광이 적색측으로 시프트된다는 문제가 있었다. 특히, 청색 발색 폴리머의 경우에는 색순도가 악화된다는 문제가 있었다. 또한, π 공액 폴리머 중의 방향족고리가 차지하는 비율이 매우 높아지기 때문에, 유기 용제에 대한 용해성이 충분하다고는 할 수 없어, 스핀 코트법 등의 간편한 막형성법을 적용할 수 없는 경우가 있다는 문제도 있었다.
- <7> 또한, σ 공액 폴리머의 경우, 홀 이동도는 크지만 전자 수송능 및 전자 주입능이 불충분하다는 문제가 있었다.
- <8> 한편, π - σ 공액 폴리머의 경우에는, σ 공액 폴리머의 결점을 완화시키는 것이 일반적으로 가능해졌지만, 여전히 색순도가 높은 청색 발광이 얻어지지 않는다는 문제가 있었다.

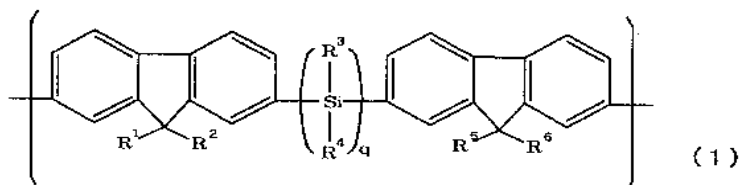
<9> 본 발명은, 특히 청색 발광의 색순도가 매우 높은, 신규 π - σ 공액 폴리머를 제공하는 것, 그 π - σ 공액 폴리머의 신규 제조 원료를 제공하는 것, 그리고 그 π - σ 공액 폴리머를 사용한 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

<10> 본 발명자들은, 특정한 치환기를 갖는 비스플루오레닐실란 화합물을 중합시켜 얻어지는 폴리머에 의해 상기 서술한 목적을 달성할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

<11> 즉, 본 발명은 하기 식 1 로 나타내는 반복 단위를 갖는 일렉트로루미네선스 폴리머를 제공한다:

화학식 1

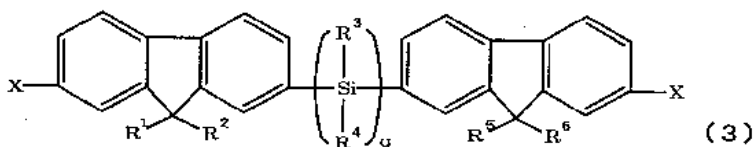


<12> (1)

<13> (식 중, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기이고, q 는 1 또는 2 이다).

<14> 또, 본 발명은 식 (3) 으로 나타내는 비스플루오레닐실란 화합물을 제공한다:

화학식 3



<15> (3)

<16> (식 중, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기이고, q 는 1 또는 2 이고, X 는 할로젠 원자이다).

<17> 그리고, 본 발명은, 전술한 일렉트로루미네선스 폴리머로 이루어지는 발광층이 한 쌍의 전극에 협지되어 있는 유기 일렉트로루미네선스 소자를 제공한다.

실시예

<70> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다.

참고예 1

<72> (2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌의 합성)

<73> 환류 냉각관이 부착된 200ml 3-구(口)(three-necked) 플라스크에, 2,7-디브로모플루오렌 10.0g (31.0mmol), 1-브로모옥탄 19.7g (89.0mmol), 디메틸설폭시드 25ml, 수산화나트륨 24.9g (623mmol), 물 50ml 를 첨가하여 80℃ 로 가열하였다. 2,7-디브로모플루오렌의 용해를 확인한 후, 염화벤질트리에틸암모늄 608mg (2.66mmol) 을 첨가하여, 20 시간 가열 교반하였다.

<74> 얻어진 반응액을 헥산으로 추출한 다음, 추출액을 건조시키고, 헥산을 증류 제거한 후, 가열 감압하에 과잉의 1-브로모옥탄을 증류 제거하였다. 계속해서, 얻어진 잔류물을 칼럼 크로마토그래피 (담체: 실리카 겔, 용출액: 헥산) 에 의해 정제함으로써, 무색 결정으로서 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌을 분리하였다 (수량 14.31g (26.1mmol), 수율 84.1%). 또, 얻어진 화합물의 동정은 MS, 1H NMR, ^{13}C NMR 에 의해 실시하였다.

참고예 2

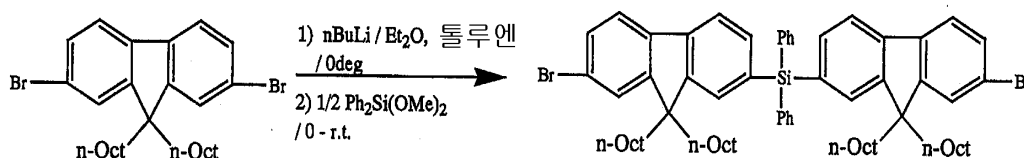
<76> (2, 7 위치에 보론 구조를 도입한 식 (15) 플루오렌 화합물 (R^1 = n-옥틸기) 의 합성)

<77> 질소 기류하, 100ml 적하 깔대기, 환류 냉각관을 구비한 200ml 3-구(three-necked) 플라스크에, 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 8.20g (15.0mmol), 테트라히드로푸란 100ml 를 첨가하였다. 메탄올-드라이아이스 욕(浴)을 사용하여 반응 용기를 -78℃ 로 냉각시킨 후, n-부틸리튬 (1.58M 헥산 용액) 28.0ml (44.2mmol) 를 적하 깔대기로부터 적하하였다. -78℃ 를 유지한 채로 약 1 시간 교반한 후, 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 9.0ml (44mmol) 를 첨가하여, 메탄올-드라이아이스 욕을 떼어내고 약 11 시간 교반하였다.

<78> 얻어진 반응액을 디에틸에테르로 추출한 후, 추출액을 건조시키고, 디에틸에테르를 증류 제거한 후에 얻어진 무색 결정을 메탄올로 세정하여 정제함으로써, 무색 결정으로서 식 (15) 플루오렌 화합물 ($R^1 = n$ -옥틸기) 을 얻었다 (수량 7.94g (12.4mmol, 수율 83.2%). 또, 얻어진 화합물의 동정은 ^1H NMR, ^{13}C NMR 에 의해 실시하였다.

<79> 실시예 1

<80> (비스플루오레닐디페닐실란의 합성)



<81>

<82> 질소 기류하, 환류 냉각관 및 적하 깔대기를 부착시킨 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에, 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 4.90g (8.94mmol), 디에틸에테르 20ml, 톨루엔 10ml 를 첨가하였다. 빙욕 하에서 n-부틸리튬헥산 용액 (1.6M) 6.1ml (9.76mmol) 를 적하하였다. 부틸리튬헥산의 적하에 동반하여 용액은 적색으로 변화하였다. 그대로 약 1 시간 교반한 후, 디메톡시디페닐실란 1.03g (4.21mmol) 을 첨가하고, 밤새 교반하여 반응시켰다.

<83> 반응 종료후, 반응액을 추출 처리하고, 얻어진 추출액을 건조시켜 농축한 다음, 농축물로부터 쿠겔로아 감압 증류 (200℃/0.1mmHg) 에 의해 저분자 성분을 제거하였다. 계속해서 증류 잔류물로부터, 칼럼 크로마토그래피 (담체; 실리카 겔, 용출액; 헥산:톨루엔 = 6:1) 에 의해 $R_f = 0.71$ 인 성분을 분리 채취하여, 형광을 갖는 무색 오일형상 물체로서 식 (10) 의 비스플루오레닐디페닐실란을 단리하였다 (수량 2.77g, 수율 60.9%). 얻어진 화합물의 동정 데이터는 다음과 같다:

<84> ^1H NMR (CDCl_3 , δ);

<85> 7.67-7.14 (m, 22H), 1.90 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 8H), 1.22-1.03 (m, 40H), 0.82 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 12H), 0.61 (brs, 8H).

<86> ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ);

<87> 153.2, 149.3, 141.4, 139.7, 136.2, 135.1, 134.7, 132.9, 130.7, 129.9, 129.5, 127.8, 126.1, 121.4, 121.3, 119.3, 55.4, 40.2, 31.9, 30.1, 29.40, 29.37, 24.0, 22.7, 14.2.

<88> ^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ); -13.3.

<89> FAB-MS; 1116 (M^+)

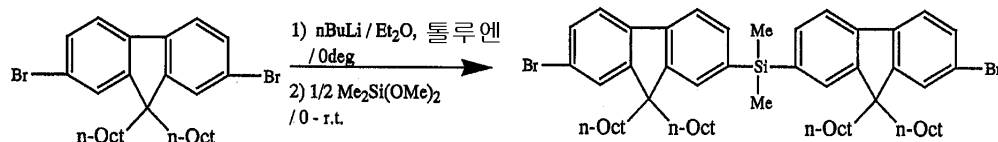
<90> 원소분석;

<91> 이론치 C75.1%, H8.1% ($\text{C}_{70}\text{H}_{90}\text{Br}_2\text{Si}$ 에 대해서)

<92> 실측치 C75.5%, H8.1%

실시예 2

<94> (비스플루오레닐디메틸실란의 합성)



<95>

<96>

질소 기류하, 환류 냉각관 및 적하 깔대기를 부착시킨 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에, 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 5.00g (9.11mmol), 디에틸에테르 20ml, 톨루엔 10ml 를 첨가하였다. 빙욕 하에서 n-부틸리튬헥산 용액 (1.6M) 6.2ml (9.92mmol) 를 적하하였다. 부틸리튬의 적하에 동반하여 용액은 적색으로 변화하였다. 그대로 약 1 시간 교반한 후, 디메톡시디메틸실란 520mg (4.33mmol) 을 첨가하고, 밤새 교반하여 반응시켰다.

<97>

반응 종료후, 반응액을 추출 처리하고, 얻어진 추출액을 건조시켜 농축한 다음, 농축물로부터 쿠겔로아 감압 증류 (200℃/0.1mmHg) 에 의해 저분자 성분을 제거하였다. 계속해서 증류 잔류물로부터, 칼럼 크로마토그래피 (담체; 실리카 겔, 용출액; 헥산:톨루엔 = 7:1) 에 의해 $R_f = 0.75$ 인 성분을 분리 채취하여, 형광을 갖는 무색 오일형상 물체로서 식 (11) 의 비스플루오레닐디메틸실란을 단리하였다 (수량 3.20g, 수율 75.0%). 얻어진 화합물의 동정 데이터는 다음과 같다:

<98>

^1H NMR (CDCl_3 , δ);

<99>

7.67-7.14 (m, 12H), 1.93 (brs, 8H), 1.23-1.05 (m, 40H), 0.823 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 12H), 0.62 (brs, 14H).

<100>

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ);

<101>

153.0, 149.3, 140.8, 139.9, 137.3, 132.9, 129.8, 128.3, 126.1, 121.12, 121.07, 119.0, 55.4, 40.1, 31.9, 30.0, 29.28, 29.25, 23.8, 22.7, 14.2, -1.68.

<102>

^{29}Si NMR $\square(\text{CDCl}_3$, δ); -7.08.

<103>

FAB-MS; 992 (M^+)

<104>

원소분석;

<105>

이론치 C72.4%, H8.7% ($\text{C}_{60}\text{H}_{86}\text{Br}_2\text{Si}$ 에 대해서)

<106>

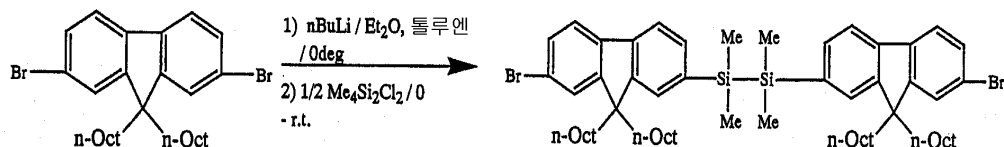
실측치 C73.3%, H8.9%

<107>

실시예 3

<108>

(1,2-비스플루오레닐테트라메틸디실란의 합성)



<109>

<110>

질소 기류하, 환류 냉각관 및 적하 깔대기를 부착시킨 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에, 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 4.99g (9.10mmol), 디에틸에테르 20ml, 톨루엔 10ml 를 첨가하였다. 빙욕 하에서 n-부틸리튬헥산 용액 (1.6M) 6.2ml (9.92mmol) 을 적하하였다. 부틸리튬의 적하에 동반하여 용액은 적색으로 변화하였다. 그대로 약 1 시간 교반한 후, 1,2-디클로로테트라메틸디실란 810mg (4.33mmol) 을 첨가하고, 밤새 교반하여 반응시켰다.

<111>

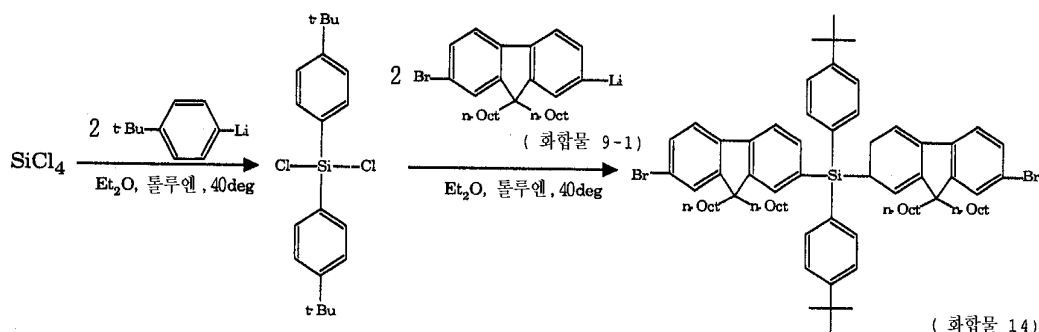
반응 종료후, 반응액을 추출 처리하고, 얻어진 추출액을 건조시켜 농축한 다음, 농축물로부터 쿠겔로아 감압 증

류 (200℃/0.1mmHg) 에 의해 저분자 성분을 제거하였다. 계속해서 증류 잔류물로부터, 칼럼 크로마토그래피 (담재: 실리카 겔, 용출액: 헥산:톨루엔 = 7:1) 에 의해 Rf = 0.73 인 성분을 분리 채취하여, 형광을 갖는 무색 오일형상 물체로서 식 (12) 의 1,2-비스플루오레닐테트라메틸디실란을 단리하였다 (수량 2.04g, 수율 46.8%). 얻어진 화합물의 동정 데이터는 다음과 같다:

- <112> ^1H NMR (CDCl_3 , δ);
- <113> 7.68-7.31 (m, 12H), 1.93 (t, J=7.5Hz, 8H), 1.27-0.93 (m, 0H), 0.826 (t, J=6.9Hz, 12H), 0.64 (brs, 8H), 0.37 (s, 12H).
- <114> ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ);
- <115> 152.8, 149.3, 140.3, 140.0, 138.1, 132.2, 129.8, 127.9, 126.1, 121.1, 121.0, 119.0, 55.3, 40.3, 31.9, 30.1, 29.4, 29.3, 23.8, 22.7, 14.2, -3.8.
- <116> ^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ); -21.3.
- <117> FAB-MS; 1050 (M^+).
- <118> 원소분석;
- <119> 이론치 C70.7%, H8.8% ($\text{C}_{62}\text{H}_{92}\text{Br}_2\text{Si}_2$ 에 대해서)
- <120> 실측치 C71.3%, H8.9%

<121> 실시예 4

<122> (비스플루오레닐-디(t-부틸페닐)실란의 합성)



<123>

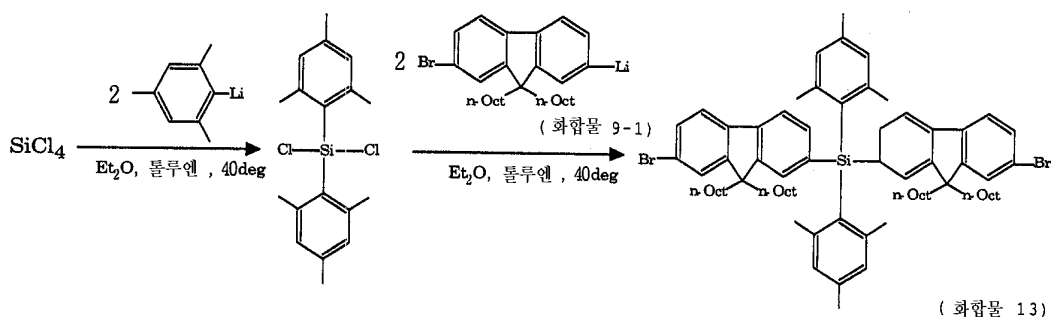
<124> 질소 기류하, 환류 냉각관 및 적하 깔대기를 부착시킨 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에, 사염화규소 1.16g (6.82mmol), 디에틸에테르 10ml, 톨루엔 15ml 를 첨가하였다. 거기에, 별도 조제한 4-t-부틸페닐리튬 (14.7mmol) 의 디에틸에테르 용액 (15ml) 을 적하하여, 40℃ 에서 약 72 시간 반응시켰다. 그리고, 별도 조제한 2-브로모-7-리튬-9,9-디옥틸플루오렌 (화합물 9-1) (14.5mmol) 의 디에틸에테르 (25ml) · 톨루엔 (15ml) 혼합 용액을 적하하여, 40℃ 에서 약 72 시간 반응시켰다. 디에틸에테르로부터 추출하고, 건조시켜 농축한 다음, 쿨겔로아 감압 증류 (200℃/0.1mmHg) 에 의해 저분자 성분을 제거하였다. 계속해서 증류 잔류물로부터, 칼럼 크로마토그래피 (담재: 실리카 겔, 용출액: 헥산:톨루엔 = 3:1) 에 의해 Rf = 0.80 인 성분을 분리 채취하여, 형광을 가지고 약간 황색을 띤 오일형상 물체로서 화합물 14 를 단리하였다. 수량 4.89g (3.97mmol), 수율 58.2%. 얻어진 화합물의 동정 데이터는 다음과 같다:

- <125> ^1H NMR (CDCl_3 , δ);
- <126> 7.65-7.34 (m, 20H), 1.90 (brs, 8H), 1.32 (s, 18H), 1.28-0.83 (m, 40H), 0.83 (t, J=6.9Hz, 12H), 0.62 (brs, 8H).

- <127> ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ);
- <128> 153.7, 152.3, 149.1, 141.2, 139.9, 136.0, 135.2, 133.5, 131.3, 130.7, 128.1, 126.1, 124.7, 121.3, 121.2, 119.2, 55.4, 40.3, 34.7, 31.9, 31.3, 30.2, 29.50, 29.46, 24.0, 22.8, 14.2
- <129> ^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ); -13.9
- <130> FAB-MS; 1228 (M^+).
- <131> 원소분석;
- <132> 이론치 C76.1%, H8.6% ($\text{C}_{78}\text{H}_{106}\text{Br}_2\text{Si}$ 에 대해서)
- <133> 실측치 C76.4%, H8.6%

실시예 5

- <135> (비스플루오레닐디메틸실란의 합성)



- <136>
- <137> 질소 기류하, 환류 냉각관 및 적하 깔대기를 부착시킨 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에, 사업화규소 1.19g (7.00mmol), 디에틸에테르 10ml, 톨루엔 10ml 를 첨가하였다. 거기에, 별도 조제한 메시틸리튬 (14.6mmol) 의 디에틸에테르 용액 (15ml) 을 적하하여, 40℃ 에서 약 72 시간 반응시켰다. 그리고, 별도 조제한 2-브로모-7-리티오-9,9-디옥틸플루오렌 (화합물 9-1) (14.5mmol) 의 디에틸에테르 (25ml) · 톨루엔 (15ml) 혼합 용액을 적하하여, 40℃ 에서 약 72 시간 반응시켰다. 디에틸에테르로부터 추출하여, 건조시켜 농축한 다음, 쿨겔로아 감압 증류 (200℃/0.1mmHg) 에 의해 저분자 성분을 제거하였다. 계속해서 증류 잔류물로부터, 칼럼 크로마토그래피 (담체; 실리카 겔, 용출액; 헥산:톨루엔 = 3:1) 에 의해 $R_f = 0.82$ 인 성분을 분리 채취하여, 형광을 가지고 약간 황색을 띤 오일형상 물체로서 화합물 13 을 단리하였다. 수량 2.42g (2.01mmol), 수율 28.7%. 얻어진 화합물의 동정 데이터는 다음과 같다:

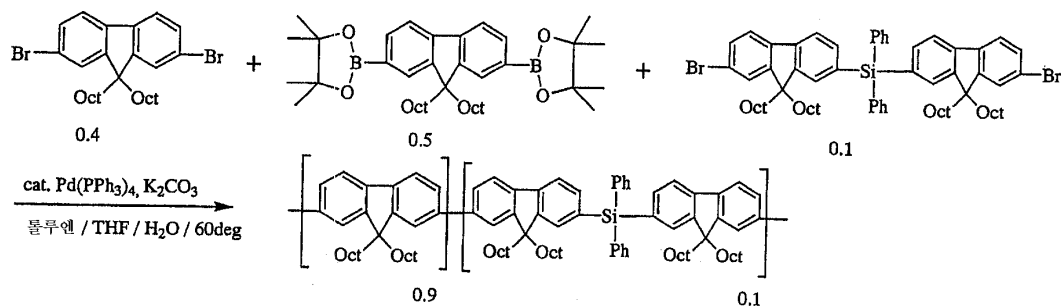
- <138> ^1H NMR (CDCl_3 , δ);
- <139> 7.70-7.40 (m, 12H), 6.83 (s, 4H), 2.34 (s, 12H), 2.26 (s, 6H), 1.91 (brs, 8H), 1.25-0.90 (m, 40H), 0.82 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 12H), 0.60 (brs, 8H).
- <140> ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ);
- <141> 153.0, 149.3, 146.0, 144.3, 140.9, 139.8, 136.5, 134.5, 130.3, 129.8, 129.4, 129.1, 126.1, 121.3, 121.1, 119.2, 55.5, 40.3, 31.9, 30.1, 29.4, 29.3, 26.1, 24.0, 22.8, 21.2, 14.2
- <142> ^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ); -16.7
- <143> FAB-MS; 1081 ($\text{M}^+ - \text{Mes}$).
- <144> 원소분석;

<145> 이론치 C75.9%, H8.5% ($C_{76}H_{102}Br_2Si$ 에 대해서)

<146> 실측치 C75.3%, H8.7%.

<147> 실시예 6

<148> (플루오렌 폴리머의 합성 (SiPh 모노머 함유율 10%))



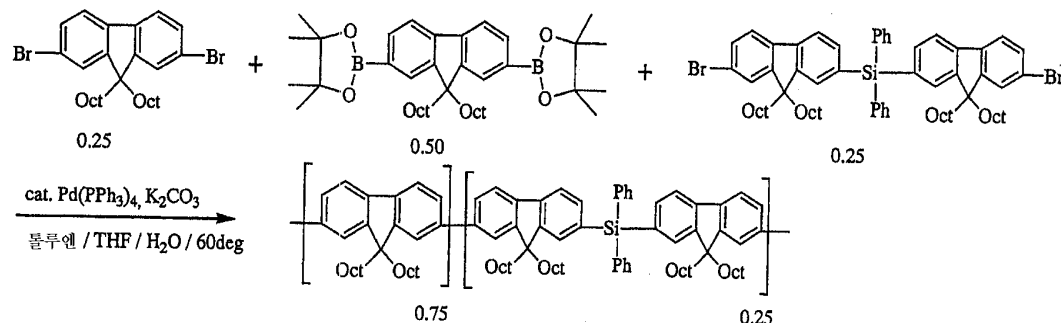
<149>

<150> 질소 기류하, 환류 냉각관이 부착된 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에 비스(7-브로모-9,9-디옥틸플루오레닐)디페닐실란 518mg (0.463mmol), 2, 7 위치에 보론 구조를 도입한 9,9-디옥틸플루오렌 1.55g (2.41mmol), 2,7-디브로모플루오렌 1.06g (1.93mmol), 탄산칼륨 2.26g (16.4mmol), THF 15ml, 증류수 8ml 를 첨가하여 60℃ 로 가열하였다. 기질의 용해를 확인한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 스페큘러로 하나 가득 첨가하여, 약 48 시간 가열 교반하였다. 그리고 톨루엔 5ml 를 첨가하여 약 24 시간 가열 환류하였다. 냉각 후 톨루엔을 첨가하여 가능한 한 용매를 증류 제거하면, 점성이 높은 물체가 얻어졌다.

<151> 얻어진 이 물체를, 1N 염산, 1N 수산화나트륨 수용액, 증류수의 순으로 세정하여, 탄산칼륨을 제거하였다. 또, 소량의 따뜻한 THF 에 녹여 메탄올로부터의 재침전을 2 회 반복하고, 속슬레 추출(S Soxhlet's extract) (아세톤) 을 약 48 시간 실시하여 정제함으로써, 식 (4) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디페닐실란) 를 10몰%, 식 (2) 의 플루오렌 단위를 90몰% 함유하는 EL 폴리머를 얻었다 (수량 1.22g). 이 폴리머는, GPC (용출액: THF, 분자량 기지 표준 폴리스티렌과의 비교에 의한) 의 결과, Mw (중량평균 분자량) 34686, Mn (수평균 분자량) 14181 을 나타내었다. 또한, 이 폴리머 중의 무기 금속 원소 농도는, EDX (에너지 분산형 형광 X 선 측정) 의 검출 한계 (0.1%) 미만이었다.

<152> 실시예 7

<153> (플루오렌 폴리머의 합성 (SiPh 모노머 함유율 25%))



<154>

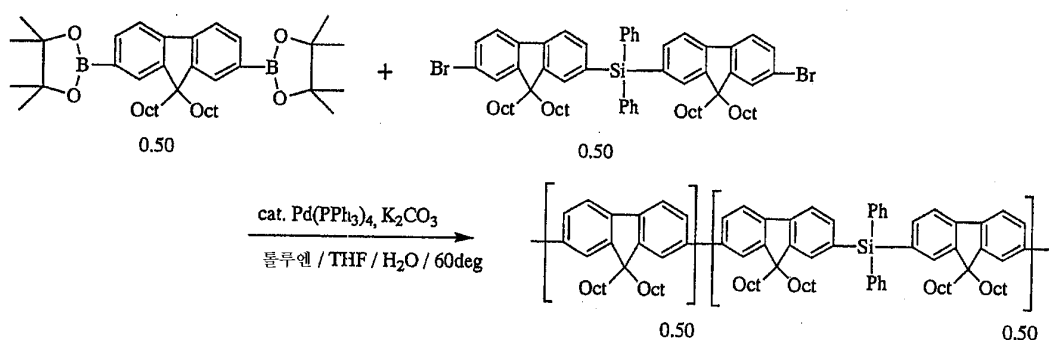
<155> 질소 기류하, 환류 냉각관이 부착된 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에 비스(7-브로모-9,9-디옥틸플루오레닐)디페닐실란 1.28g (1.14mmol), 2, 7 위치에 보론 구조를 도입한 9,9-디옥틸플루오렌 1.51g (2.35mmol), 2,7-디브로모플루오렌 648mg (1.17mmol), 탄산칼륨 2.20g (15.9mmol), THF 15ml, 증류수 8ml 를 첨가하여 60℃ 로 가열하였다. 기질의 용해를 확인한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 스페큘러로 하나 가득 첨가하여, 약 48 시간 가열 교반하였다. 그리고 톨루엔 5ml 를 첨가하여 약 24 시간

가열 환류하였다. 냉각 후 톨루엔을 첨가하여 가능한 한 용매를 증류 제거하면, 점성이 높은 물체가 얻어졌다.

<156> 얻어진 이 물체를, 1N 염산, 1N 수산화나트륨 수용액, 증류수의 순으로 세정하여, 탄산칼륨을 제거하였다. 또, 소량의 따뜻한 THF 에 녹여 메탄올로부터의 재침전을 2 회 반복하고, 속슬레 추출 (아세톤) 을 약 48 시간 실시하여 정제함으로써, 식 (4) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디페닐실란) 를 25몰%, 식 (2) 의 플루오렌 단위를 75몰% 함유하는 EL 폴리머를 얻었다 (수량 958mg). 이 폴리머는, GPC (용출액: THF, 분자량 기지 표준 폴리스티렌과의 비교에 의한) 의 결과, Mw (중량평균 분자량) 13667, Mn (수평균 분자량) 8979 을 나타내었다. 또한, 이 폴리머 중의 무기 금속 원소 농도는, EDX (에너지 분산형 형광 X 선 측정) 의 검출 한계 (0.1%) 미만이었다.

<157> 실시예 8

<158> (플루오렌 폴리머의 합성 (-Si(Ph)₂- 모노머 함유율 50%))



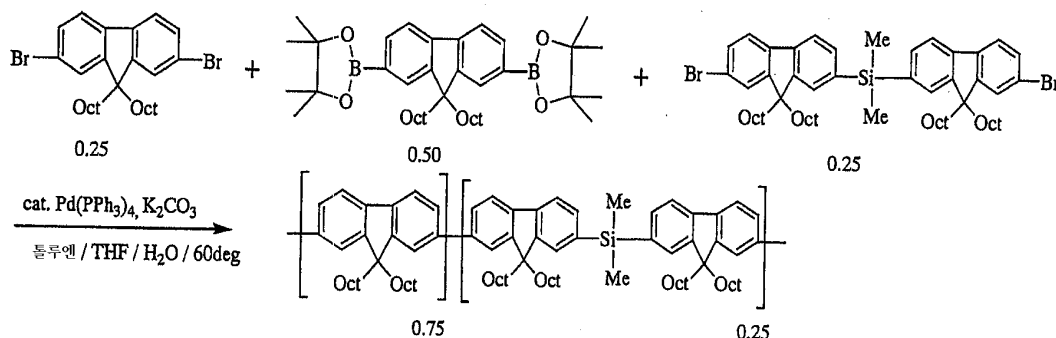
<159>

<160> 질소 기류하, 환류 냉각관이 부착된 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에 비스(7-브로모-9,9-디옥틸플루오레닐)디페닐실란 998mg (0.892mmol), 2, 7 위치에 보론 구조를 도입한 9,9-디옥틸플루오렌 586mg (0.911mmol), 탄산칼륨 2.24g (16.2mmol), THF 15ml, 증류수 8ml 를 첨가하여 60℃ 로 가열하였다. 기질의 용해를 확인한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 스패츨러로 하나 가득 첨가하여, 약 48 시간 가열 교반하였다. 그리고 톨루엔 5ml 를 첨가하여 약 24 시간 가열 환류하였다. 냉각 후 톨루엔을 첨가하여 가능한 한 용매를 증류 제거하면, 점성이 높은 물체가 얻어졌다.

<161> 얻어진 이 물체를, 1N 염산, 1N 수산화나트륨 수용액, 증류수의 순으로 세정하여, 탄산칼륨을 제거하였다. 또, 소량의 따뜻한 THF 에 녹여 메탄올로부터의 재침전을 2 회 반복하고, 속슬레 추출 (아세톤) 을 약 48 시간 실시하여 정제함으로써, 식 (4) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디페닐실란) 를 50몰%, 식 (2) 의 플루오렌 단위를 50몰% 함유하는 EL 폴리머를 얻었다 (수량 1.04g). 이 폴리머는, GPC (용출액: THF, 분자량 기지 표준 폴리스티렌과의 비교에 의한) 의 결과, Mw (중량평균 분자량) 13214, Mn (수평균 분자량) 5108 을 나타내었다. 또한, 이 폴리머 중의 무기 금속 원소 농도는, EDX (에너지 분산형 형광 X 선 측정) 의 검출 한계 (0.1%) 미만이었다.

<162> 실시예 9

<163> (플루오렌 폴리머의 합성 (-Si(Me)₂- 모노머 함유율 25%))



<164>

<165>

질소 기류하, 환류 냉각관이 부착된 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에 비스(7-브로모-9,9-디옥틸플루오렌)디메틸실란 990mg (0.99mmol), 2, 7 위치에 보론 구조를 도입한 9,9-디옥틸플루오렌 1.35g (2.10mmol), 2,7-디브로모플루오렌 636mg (1.16mmol), 탄산칼륨 2.20g (15.9mmol), THF 15ml, 증류수 8ml 를 첨가하여 60℃ 로 가열하였다. 기질의 용해를 확인한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 스페큘러로 하나 가득 첨가하여, 약 48 시간 가열 교반하였다. 그리고 톨루엔 5ml 를 첨가하여 약 24 시간 가열 환류하였다. 냉각 후 톨루엔을 첨가하여 가능한 한 용매를 증류 제거하면, 점성이 높은 물체가 얻어졌다.

<166>

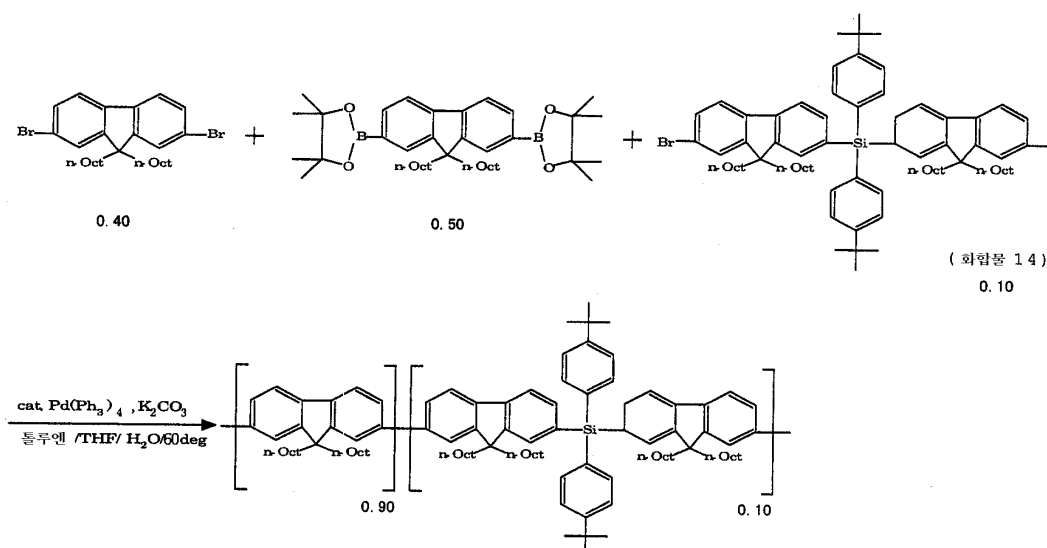
얻어진 이 물체를, 1N 염산, 1N 수산화나트륨 수용액, 증류수의 순으로 세정하여, 탄산칼륨을 제거하였다. 또, 소량의 따뜻한 THF 에 녹여 메탄올로부터의 재침전을 2 회 반복하고, 속슬레 추출(아세톤) 을 약 48 시간 실시하여 정제함으로써, 식 (5) 의 반복 단위 (비스플루오렌디메틸실란) 를 25몰%, 식 (2) 의 플루오렌 단위를 75몰% 함유하는 EL 폴리머를 얻었다 (수량 403mg). 이 폴리머는, GPC (용출액: THF, 분자량 기지 표준 폴리스티렌과의 비교에 의한) 의 결과, Mw (중량평균 분자량) 23273, Mn (수평균 분자량) 9767 을 나타내었다. 또한, 이 폴리머 중의 무기 금속 원소 농도는, EDX (에너지 분산형 형광 X 선 측정) 의 검출 한계 (0.1%) 미만이었다.

<167>

실시예 10

<168>

(플루오렌 폴리머의 합성 (-Si(tBuPh)₂- 모노머 함유율 10%))



<169>

<170>

질소 기류하, 환류 냉각관이 부착된 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에 부틸페닐실란 (화합물 14) 289mg (0.235mmol), 2, 7 위치에 보론 구조를 도입한 9,9-디옥틸플루오렌 750mg (1.17mmol), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 515mg (0.935mmol), 탄산칼륨 2.22g (16.1mmol), THF 15ml, 증류수 8ml 를 첨가하여 60℃ 로 가열하였다. 기질의 용해를 확인한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 스페큘러로 하나 가득 첨가하여, 약 48 시간 가열 환류하였다. 냉각 후 톨루엔을 첨가하여 가능한 한 용매를 증류 제거하면, 점성이 높은 물체가

얻어졌다.

<171>

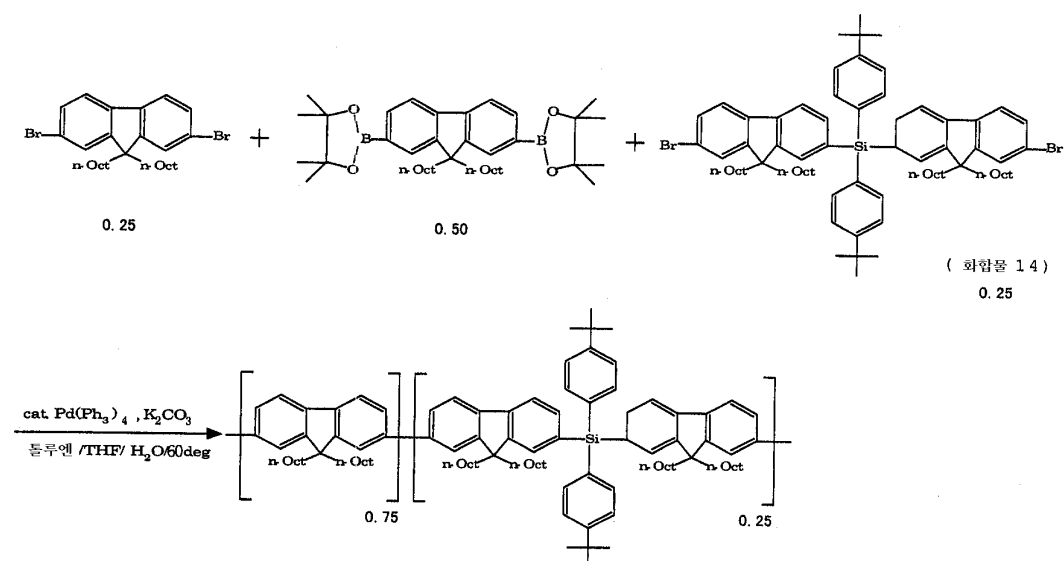
얻어진 이 물체를, 1N 염산, 1N 수산화나트륨 수용액, 증류수의 순으로 세정하여, 탄산칼륨을 제거하였다. 또, 소량의 따뜻한 THF 에 녹여 메탄올로부터의 재침전을 2 회 반복하고, 속슬레 추출 (아세톤) 을 약 48 시간 실시하여 정제함으로써, 식 (8) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디-t-부틸페닐실란) 를 10몰%, 식 (2) 의 플루오렌 단위를 90몰% 함유하는 EL 폴리머를 얻었다 (수량 464mg). 이 폴리머는, GPC (용출액: THF, 분자량 기지 표준 폴리스티렌과의 비교에 의한) 의 결과, Mw (중량평균 분자량) 27671, Mn (수평균 분자량) 11185 을 나타내었다. 또한, 이 폴리머 중의 무기 금속 원소 농도는, EDX (에너지 분산형 형광 X 선 측정) 의 검출 한계 (0.1%) 미만이었다.

<172>

실시예 11

<173>

(플루오렌 폴리머의 합성 (-Si(t-BuPh)₂ 모노머 함유율 25%))



<174>

<175>

질소 기류하, 환류 냉각관이 부착된 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에 비스(7-브로모-9,9-디옥틸플루오레닐)디-t-부틸페닐실란 (화합물 14) 720mg (0.585mmol), 2, 7 위치에 보론 구조를 도입한 9,9-디옥틸플루오렌 750mg (1.17mmol), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 321mg (0.585mmol), 탄산칼륨 2.20g (15.9mmol), THF 15ml, 증류수 8ml 를 첨가하여 60℃ 로 가열하였다. 기질의 용해를 확인한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 스패출러로 하나 가득 첨가하여, 약 48 시간 가열 환류하였다. 냉각 후 톨루엔을 첨가하여 가능한 한 용매를 증류 제거하면, 점성이 높은 물체가 얻어졌다.

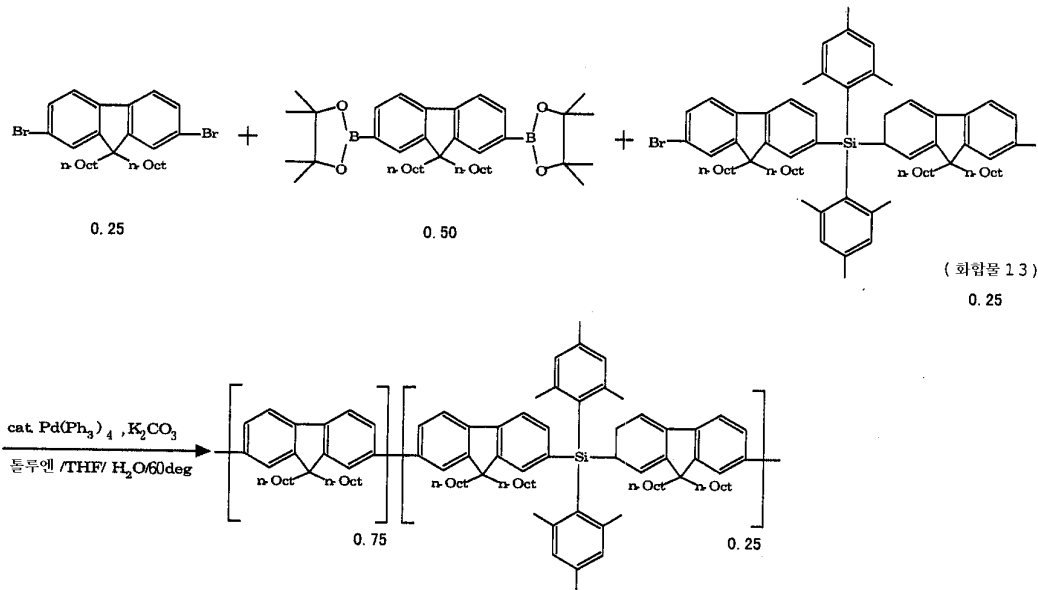
<176>

얻어진 이 물체를, 1N 염산, 1N 수산화나트륨 수용액, 증류수의 순으로 세정하여, 탄산칼륨을 제거하였다. 또, 소량의 따뜻한 THF 에 녹여 메탄올로부터의 재침전을 2 회 반복하고, 속슬레 추출 (아세톤) 을 약 48 시간 실시하여 정제함으로써, 식 (8) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디-t-부틸페닐실란) 를 25몰%, 식 (2) 의 플루오렌 단위를 75몰% 함유하는 EL 폴리머를 얻었다 (수량 454mg). 이 폴리머는, GPC (용출액: THF, 분자량 기지 표준 폴리스티렌과의 비교에 의한) 의 결과, Mw (중량평균 분자량) 27340, Mn (수평균 분자량) 9530 을 나타내었다. 또한, 이 폴리머 중의 무기 금속 원소 농도는, EDX (에너지 분산형 형광 X 선 측정) 의 검출 한계 (0.1%) 미만이었다.

<177>

실시예 12

<178> (플루오렌 폴리머의 합성 (-Si(Mes)₂ 모노머 함유율 25%))



<179>

<180> 질소 기류하, 환류 냉각관이 부착된 100ml 3-구(three-necked) 플라스크에 비스(7-브로모-9,9-디옥틸플루오레닐)디메틸실란 (화합물 13) 704mg (0.585mmol), 2, 7 위치에 보론 구조를 도입한 9,9-디옥틸플루오렌 750mg (1.17mmol), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 323mg (0.589mmol), 탄산칼륨 2.20g (15.9mmol), THF 15ml, 증류수 8ml 를 첨가하여 60℃ 로 가열하였다. 기질의 용해를 확인한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 스패출러로 하나 가득 첨가하여, 약 48 시간 가열 환류하였다. 냉각 후 톨루엔을 첨가하여 가능한 한 용매를 증류 제거하면, 점성이 높은 물체가 얻어졌다.

<181> 얻어진 이 물체를, 1N 염산, 1N 수산화나트륨 수용액, 증류수의 순으로 세정하여, 탄산칼륨을 제거하였다. 또, 소량의 따뜻한 THF 에 녹여 메탄올로부터의 재침전을 2 회 반복하고, 속슬레 추출 (아세톤) 을 약 48 시간 실시하여 정제함으로써, 식 (7) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디메틸실란) 를 25몰%, 식 (2) 의 플루오렌 단위를 75몰% 함유하는 EL 폴리머를 얻었다 (수량 1.096g). 이 폴리머는, GPC (용출액: THF, 분자량 기지 표준 폴리스티렌과의 비교에 의한) 의 결과, Mw (중량평균 분자량) 20290, Mn (수평균 분자량) 11663 을 나타내었다. 또한, 이 폴리머 중의 무기 금속 원소 농도는, EDX (에너지 분산형 형광 X 선 측정) 의 검출 한계 (0.1%) 미만이었다.

<182> 비교예 1

<183> 비스(7-브로모-9,9-디옥틸플루오레닐)디페닐실란을 사용하지 않는 것 외에는 실시예 6 과 동일한 조작을 반복함으로써, 식 (2) 의 플루오렌 단위만으로 이루어지는 폴리(9,9-디옥틸플루오렌)을 얻었다. 이 폴리머는, 중량평균 분자량 37097 를 나타내었다.

<184> 평가

<185> EL 폴리머의 EL 스펙트럼은, 그 형광 스펙트럼과 거의 동일한 형상을 나타내는 것이 알려져 있다. 따라서, EL 스펙트럼을 직접 평가하는 것이 아니라, 그것과 플러스 상관을 나타내는 형광 스펙트럼을 조사함으로써 EL 폴리머의 특성을 다음에 설명하는 바와 같이 평가하였다.

<186> EL 폴리머 필름의 포토루미네선스 (형광) 스펙트럼 측정

<187> 실시예 6~12 및 비교예 1 의 EL 폴리머에 대해서, 그 톨루엔 용액 (0.5wt%) 을 회전 속도가 제어된 스핀코터에 의해 석영 유리 위에 건조 두께 100nm 이 되도록 도포하였다. 도포 후, 자외 가시 흡수 스펙트럼을 측정하여, 최대 흡수 파장에서 여기했을 때의 포토루미네선스 (형광) 스펙트럼을 측정하였다. 그 후, EL 폴리머

필름을 감압 (0.1mmHg (13.3Pa)) 하, 50℃ 에서 1 시간, 계속해서 100℃ 에서 1 시간 가열하고, 실온으로 되돌린 것을 동일한 방법으로 측정하였다. 측정 결과를 도 1~8 에 나타낸다.

<188> 비교예 1 의 폴리(9,9-디옥틸플루오렌)은, 도 1A 의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) 에서 알 수 있듯이, EL 소자의 색순도를 악화시키는 원인이 되는, 540nm 부근에 엑시머 유래의 형광의 발광을 확인할 수 있었다.

<189> 한편, EL 폴리머로서, 식 (2) 의 플루오렌 화합물에 식 (4) 의 비스플루오렌 화합물을, 그 함유량 (0% (도 1A) →10% (도 2A) →25% (도 3A)) →50% (도 4A)) 을 증대시키면서 공중합시키면 540nm 부근의 엑시머 유래의 형광의 발광이 억제되고, 마찬가지로, 식 (8) 의 비스플루오렌 화합물을, 그 함유량 (10% (도 6A) →25% (도 7A)) 을 증대시켜 공중합시킨 경우에도 540nm 부근의 엑시머 유래의 형광의 발광이 억제된다. 특히, 엑시머 형성을 촉진시키기 위해 열 처리를 실시하여도 그 억제 효과가 유지되고 있었다 (도 2A 에 대하여 도 2B, 도 3A 에 대하여 도 3B, 도 4A 에 대하여 도 4B, 도 6A 에 대하여 도 6B-도 6C, 도 7A 에 대하여 도 7B-도 7C, 도 8A 에 대하여 도 8B-도 8C 를 참조). 즉, 폴리(9,9-디옥틸플루오렌)은, 열 처리의 전후에서 완전히 스펙트럼 형상이 변화되어 있지만 (도 1A 와 도 1B), 비스플루오렌닐디페닐실란이 25몰% 이상 함유되어 있는 폴리머에서는 그 다지 변화는 보이지 않고 (도 3A 와 도 3B, 도 4A 와 도 4B), 비스플루오렌닐디-t-부틸페닐실란이 25몰% 함유되어 있는 폴리머 (도 7) 나 비스플루오렌닐디메틸실란이 25몰% 함유되어 있는 폴리머 (도 8) 에서도 엑시머 형성이 현저하게 억제되어 있었다. 또, 스펙트럼의 형상이 변화하지 않는 점에서는 비스플루오렌닐디메틸실란도 유효하며, 열 안정성이 우수하였다 (도 5A 와 도 5B).

<190> 유기 EL 소자의 제작

<191> ITO (인듐-산화주석) [200nm 두께, 시트 저항 10Ω/sq 이하, 투과율 80% 이상] 으로 피복된 유리 기재를 시판하는 세정제로 초음파 처리하고, 이어서 탈이온수로 린스한 후, 계속해서 아세톤, 그리고 IPA (이소프로필알코올) 로 초음파 처리, 마지막으로 IPA 로 자비(煮沸)하여 탈지 처리를 실시하였다. 그 후, 엑시머 조사 장치에 수분간 노출시켰다.

<192> 이 기관 위 (ITO 면 위) 에 0.45μm 의 PP 필터로 여과한 홀 수송성 폴리머 (Baytron P (TP AI 4083), Bayer 제조) 를 회전 속도가 제어된 스핀 코터에 의해 건조 두께가 70nm 이 되도록 도포하고, 감압 건조기 (100℃×1 시간) 로 건조시켜, 홀 수송성 폴리머층을 형성하였다.

<193> 다음으로, 비교예 1, 실시예 6 및 실시예 7 의 각각의 EL 폴리머의 톨루엔 용액 (0.5wt%) 을 0.45μm 의 PTFE 필터로 여과하였다. 이어서, 그 폴리머 용액을 먼저 형성한 홀 수송성 폴리머층 위에, 회전 속도가 제어된 스핀 코터에 의해 건조 두께가 100nm 이 되도록 도포하고, 건조시켜 발광층을 형성하였다.

<194> 이 발광층 위에, 칼슘을 두께 20nm, 이어서 알루미늄을 두께 150nm 가 되도록 진공 (10⁻⁶Torr 이하) 증착시켜 캐소드층을 형성하여, 유기 EL 소자를 얻었다.

<195> 얻어진 유기 EL 소자의 ITO 측에 플러스의 극성을 부여하고, 알루미늄측에 마이너스의 극성을 부여한 결과, 일렉트로루미네선스 (EL) 에 대응하는 발광을 확인할 수 있었다 (도 9, 도 10, 도 11).

<196> 또, 얻어진 일렉트로루미네선스 (EL) 스펙트럼은, 대응하는 포토루미네선스 (형광) 스펙트럼과 잘 대응하고 있다 (도 9 와 도 1A, 도 10 와 도 2A 및 도 11 과 도 3A).

산업상 이용 가능성

<197> 본 발명에 의하면, π-σ 공액계의 플루오렌 폴리머임에도 불구하고, 엑시머 형성에 의한 일렉트로루미네선스의 색순도의 악화가 크게 억제된 신규 π-σ 공액 폴리머가 제공된다. 이 신규 π-σ 공액 폴리머는, 특히 청색 발광의 색순도가 대단히 높은 것이다.

<198> 본 발명의 일렉트로루미네선스 폴리머는 유기 일렉트로루미네선스 소자의 발광 재료로서 유용하고, 본 발명의 비스플루오렌닐실란 화합물은 일렉트로루미네선스 폴리머의 제조 원료로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

<19> 도 1 은, 비교예 1 의 폴리(9,9-디옥틸플루오렌) 필름의 가열 처리전의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트

럼) (도 A) 및 가열 처리후의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 B) 이다.

<19> 도 2 는, 실시예 6 의 EL 폴리머 필름 (식 (4) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디페닐실란) 10몰%) 의 가열 처리전의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 A) 및 가열 처리후의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 B) 이다.

<20> 도 3 은, 실시예 7 의 EL 폴리머 필름 (식 (4) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디페닐실란) 25몰%) 의 가열 처리전의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 A) 및 가열 처리후의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 B) 이다.

<21> 도 4 는, 실시예 8 의 EL 폴리머 필름 (식 (4) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디페닐실란) 50몰%) 의 가열 처리전의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 A) 및 가열 처리후의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 B) 이다.

<22> 도 5 는, 실시예 9 의 EL 폴리머 필름 (식 (5) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디메틸실란) 25몰%) 의 가열 처리전의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 A) 및 가열 처리후의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 B) 이다.

<23> 도 6 은, 실시예 10 의 EL 폴리머 필름 (식 (8) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디t-부틸페닐실란) 10몰%) 의 가열 처리전의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 A) 및 가열 처리후의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 B, C) 이다.

<24> 도 7 은, 실시예 11 의 EL 폴리머 필름 (식 (8) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디t-부틸페닐실란) 25몰%) 의 가열 처리전의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 A) 및 가열 처리후의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 B, C) 이다.

<25> 도 8 은, 실시예 12 의 EL 폴리머 필름 (식 (7) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디메틸실란) 25몰%) 의 가열 처리전의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 A) 및 가열 처리후의 자외 가시 흡수 스펙트럼 (형광 스펙트럼) (도 B, C) 이다.

<26> 도 9 는, 비교예 1 의 폴리(9,9-디옥틸플루오렌)을 발광층으로 한 유기 EL 소자의 일렉트로루미네선스 스펙트럼이다.

<27> 도 10 은, 실시예 4 의 EL 폴리머 필름 (식 (4) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디페닐실란) 10몰%) 을 발광층으로 한 EL 소자의 일렉트로루미네선스 스펙트럼이다.

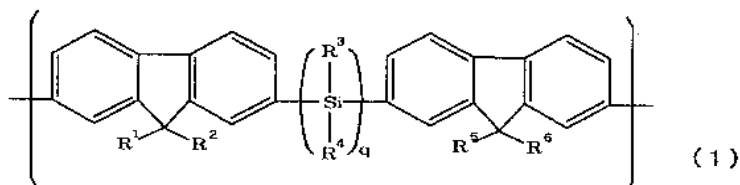
<28> 도 11 은, 실시예 5 의 EL 폴리머 필름 (식 (4) 의 반복 단위 (비스플루오레닐디페닐실란) 25몰%) 을 발광층으로 한 EL 소자의 일렉트로루미네선스 스펙트럼이다.

<29> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<30> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<31> 본 발명의 EL 폴리머는, 이하의 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는다:

<32> [화학식 1]



<33>

<34> 식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이다. 따라서, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 은 동일하거나 또는 상이할 수도 있다. 여기서, 치환기로는, 직쇄, 분기 또는 고리를 갖는 알킬기, 예를 들어, t-부틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기; 직쇄, 분기 또는 고리를 갖는 알케닐기, 예를 들어, 프로페닐기; 직쇄, 분기 또는 고리를 갖는 알키닐기, 예를 들어, 에티닐기; 아르알킬기, 예를 들어, 벤질기; 아릴기, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피라닐기; 탄소 이외의 원소 (질소 원자, 황 원자 및/또는 산소 원자 등) 가 방향족의 일부를 구성하는 헤테로 아릴기, 예를 들어, 피리딜기, 티에닐기, 카르바졸릴기; 알콕시

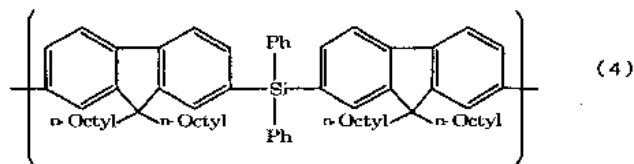
기, 예를 들어, 메톡시기, 이소프로폭시기; 아릴옥시기, 예를 들어, 페녹시기, 나프톡시기; 지방족 헤테로 고리 기, 예를 들어, 피페리딜기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 로는, 페닐기, 나프틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기, n-헥실기가 바람직하고, n-옥틸기가 특히 바람직하다.

<35> 또한, 식 (1) 에 있어서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기이고, 따라서, R^3 및 R^4 는 동일하거나 또는 상이할 수도 있다. 여기서 아릴기로는, 페닐기, p-톨릴기, 메시틸기, 4-t-부틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기 등을 들 수 있고, 알킬기로는, 직쇄, 분기 또는 고리를 가질 수도 있고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, R^3 및 R^4 로는, 메틸기, 에틸기, t-부틸기, p-톨릴기, 메시틸기, 4-t-부틸페닐기, 나프틸기, 또는 안트릴기가 바람직하고, 메틸기, 페닐기가 특히 바람직하다.

<36> 또, q 는 1 또는 2 이고, X 는 할로젠 원자, 특히 브롬 원자이다.

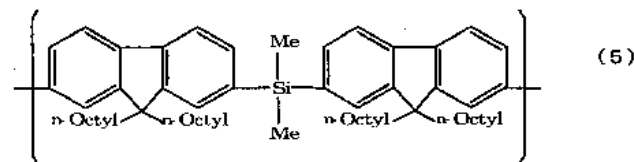
<37> 따라서, 본 발명의 일렉트로루미네선스 폴리머에 있어 식 (1) 의 반복 단위의 바람직한 구체예는, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 페닐기이고, q 가 1 인 것 (식 (4)); R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 메틸기이고, q 가 1 인 것 (식 (5)); R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 메틸기이고, q 가 2 인 것 (식 (6)); R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 메시틸기이고, q 가 1 인 것 (식 (7)); R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 p-t-부틸페닐기이고, q 가 1 인 것 (식 (8))등을 들 수 있다:

화학식 4



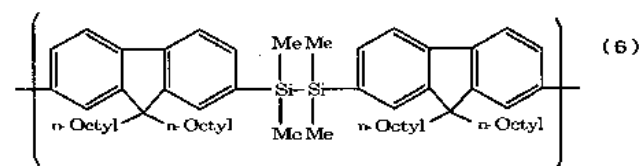
<38>

화학식 5



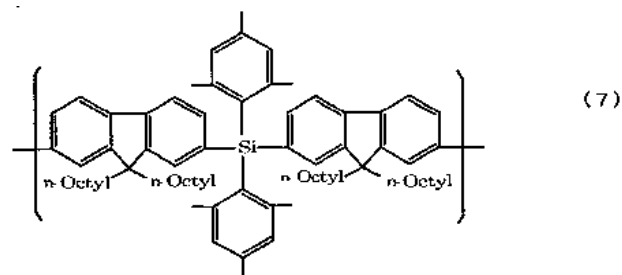
<39>

화학식 6



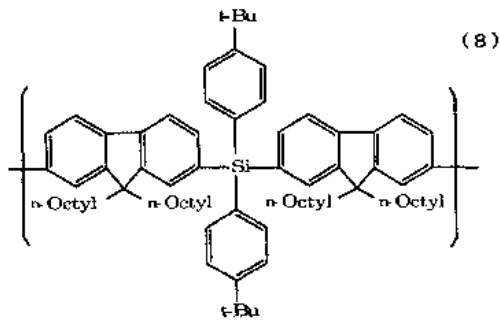
<40>

화학식 7



<41>

화학식 8

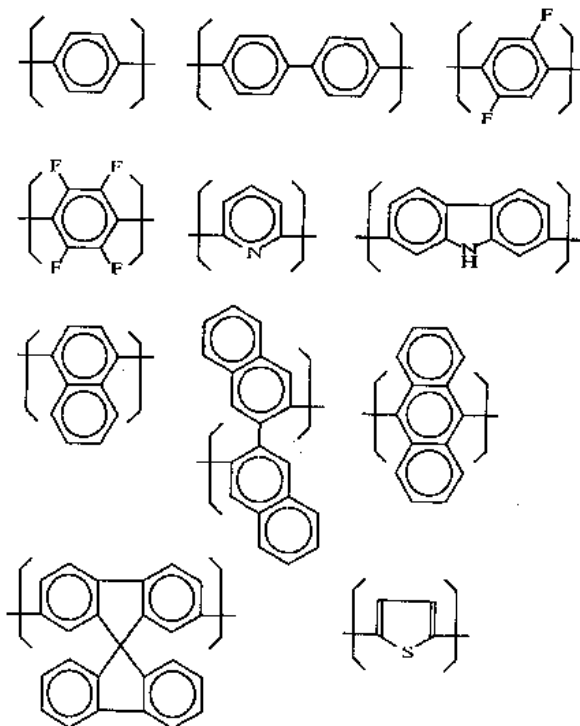


<42>

<43> 본 발명의 EL 폴리머는, 식 (1)의 반복 단위의 함유량이 지나치게 적으면 색순도가 높은 청색 발광을 얻을 수 없기 때문에, 적어도 0.1몰% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 1몰% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다.

<44> 또한, 본 발명의 EL 폴리머의 중량평균 분자량으로는, 지나치게 적으면 균일한 막제조가 어려워지고, 지나치게 크면 정제가 곤란하며, 또한, 용해성이나 용액의 안정성이 불충분해지기 때문에, 바람직하게는 1000~50000000, 보다 바람직하게는 2000~500000 이다.

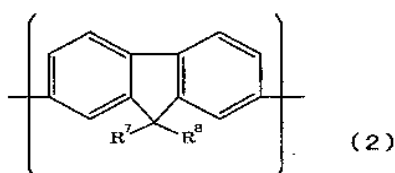
<45> 또, 본 발명의 EL 폴리머는, 필요에 따라서, 식 (1)의 반복 단위에 추가로, 이하에 나타내는 다른 반복 단위:



<46>

<47> 바람직하게는 식 (2)의 반복 단위 (플루오렌 단위):

화학식 2



<48>

<49> 를, 바람직하게는 10~99.9몰%, 보다 바람직하게는 50~99몰% 함유해도 된다.

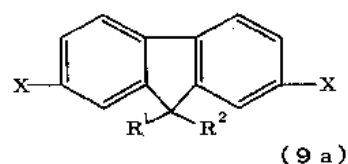
<50> 식 (2) 중, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이다. 따라서, R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 또는

상이할 수도 있다. 여기서, 치환기로는, 직쇄, 분기 또는 고리를 갖는 알킬기, 예를 들어, t-부틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기; 직쇄, 분기 또는 고리를 갖는 알케닐기, 예를 들어, 프로페닐기; 직쇄, 분기 또는 고리를 갖는 알킬닐기, 예를 들어, 에틸닐기; 아르알킬기, 예를 들어, 벤질기; 아릴기, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 안트라닐기, 피라닐기; 탄소 이외의 원소 (질소 원자, 황 원자 및/또는 산소 원자 등) 가 방향족의 일부를 구성하는 헤테로 아릴기, 예를 들어, 피리딜기, 티에닐기, 카르바졸릴기; 알콕시기, 예를 들어, 메톡시기, 이소프로폭시기; 아릴옥시기, 예를 들어, 페녹시기, 나프톡시기; 지방족 헤테로 고리기, 예를 들어, 피페리딜기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, R^7 및 R^8 로는, 페닐기, 나프틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기, n-헥실기가 바람직하고, n-옥틸기가 특히 바람직하다.

<51> 본 발명의 EL 폴리머는, 다음과 같이 제조할 수 있다.

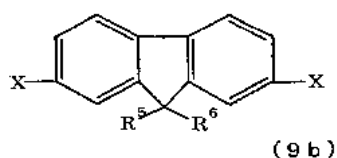
<52> 즉, 식 (9a) 및 (9b):

화학식 9a



<53>

화학식 9b

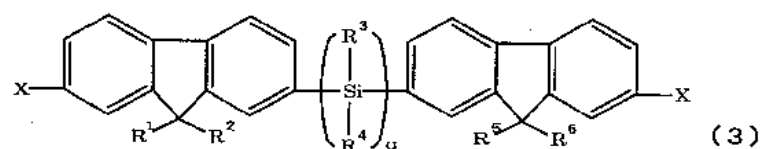


<54>

<55> (식 (9a) 및 (9b) 중, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 은, 식 (1) 에서 정의한 바와 동일하고, X 는 할로젠 원자, 바람직하게는 브롬 원자이다):

<56> 의 2,7-할로게노플루오렌 유도체 (일본 특허출원 평11-51535호의 실시예 1 의 제조 조작 참조) 에, 알킬리튬 (바람직하게는 n-부틸리튬)을 용매 중 (에테르, 톨루엔 등) 에서 바람직하게는 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ 에서 작용시키고, 또 식 (4) 및 (5) 와 같은 모노실란 타입의 화합물을 제조하는 경우에는 $(R^3R^4)_2SiY_2$ (여기서, R^3 및 R^4 는, 식 (1) 에서 정의한 바와 동일하고, Y 는, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 메톡시기, 에톡시기 등이며, 바람직하게는 염소 원자 또는 메톡시기이다.) 를, 식 (6) 과 같은 디실란 타입의 화합물을 제조하는 경우에는 $(R^3R^4)_4Si_2Y_2$ (여기서, R^3 , R^4 및 Y 는 전술한 바와 동일하다.) 를, 식 (9a) 및 (9b) 의 화합물의 함계량에 대하여 약 그 절반의 몰량으로 반응시킴으로써 식 (3) 으로 나타내는 비스플루오렌릴실란 화합물을 중간 원료로서 얻는다:

<57> [화학식 3]

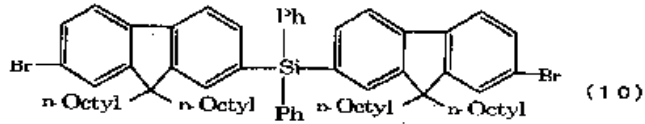


<58>

<59> (식 중, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 그리고 q 는 식 (1) 에서 정의한 바와 동일하고, X 는 식 (9a) 및 (9b) 에서 정의한 바와 동일하다). 이 중간 원료는 신규 화합물로서, 본 발명의 EL 폴리머의 제조 원료로 대단히 유용하다. 여기서, 식 (3) 의 화합물의 바람직한 것으로는, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 페닐기이고, q 가 1 이고, X 가 브롬 원자인 것 (식 (10)); R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 메틸기이고, q 가 1 이고, X 가 브롬 원자인 것 (식 (11)); R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 메틸기이고,

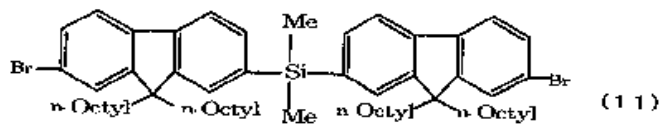
q 가 2 이고, X 가 브롬 원자인 것 (식 (12)); R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 메틸기이고, q 가 1 이고, X 가 브롬 원자인 것 (식 (13)); 그리고 R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 이 n-옥틸기이고, R^3 및 R^4 가 p-t-부틸페닐기이고, q 가 1 이고, X 가 브롬 원자인 것 (식 (14)) 을 들 수 있다:

화학식 10



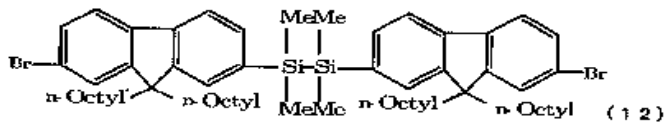
<60>

화학식 11



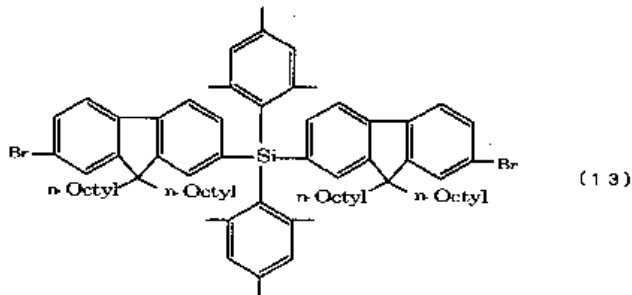
<61>

화학식 12



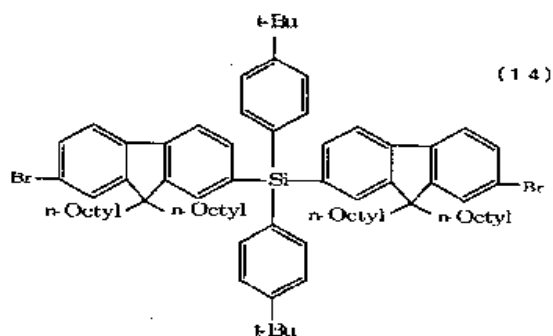
<62>

화학식 13



<63>

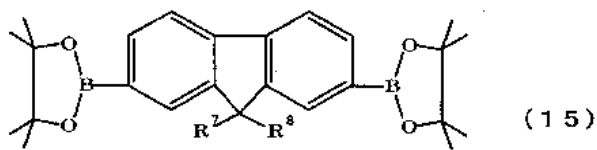
화학식 14



<64>

<65> 다음으로 식 (3) 의 비스플루오레닐실란 화합물에, 식 (15):

화학식 15



<66>

<67> (식 (15) 중, R^7 및 R^8 은, 식 (2) 에서 정의한 바와 동일하다):

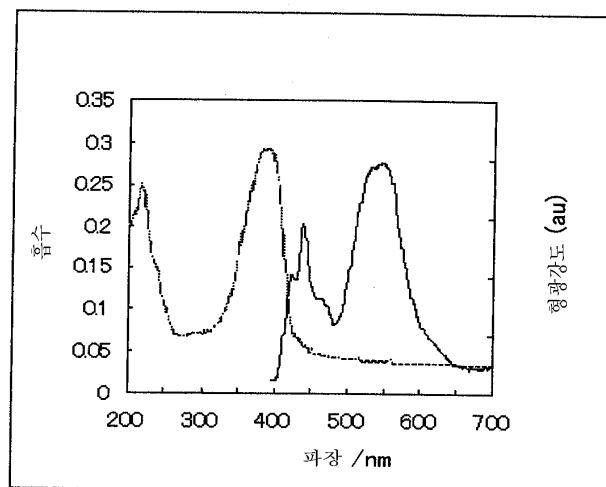
<68> 로 나타내는, 2, 7 위치에 보론 구조를 도입한 플루오렌 화합물과, 필요에 따라서 식 (2) 의 플루오렌 화합물을, 팔라듐 촉매 (예를 들어, $Pd(PPh_3)_4$) 와 탄산알칼리 (예를 들어, 탄산칼륨) 를 용매 (예를 들어, 톨루엔, THF, 물 등) 중에서 $0\sim 100^{\circ}C$ 에서 반응시킴으로써, 식 (1) 의 반복 단위를 갖는 EL 폴리머를 제조할 수 있다. 또, 식 (15) 의 화합물은, 식 (2) 의 화합물에, 알킬리튬 (예를 들어, n-부틸리튬) 의 존재하에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란을 용매 (예를 들어, 헥산, THF) 중 저온 (예를 들어, $-78^{\circ}C$) 에서 반응시킴으로써 제조할 수 있다 (N. Miyaura and A. Suzuki, Chem. Rev, 1995, 95, 2457 참조).

<69> 본 발명의 EL 폴리머의 막을, 한 쌍의 전극에 발광층으로서 협지시키는 것에 의해 유기 EL 소자로 이용할 수 있다. 유기 EL 소자의 기본적 층 구성은, 공지된 유기 EL 소자와 동일한 방법으로 형성할 수 있다.

도면

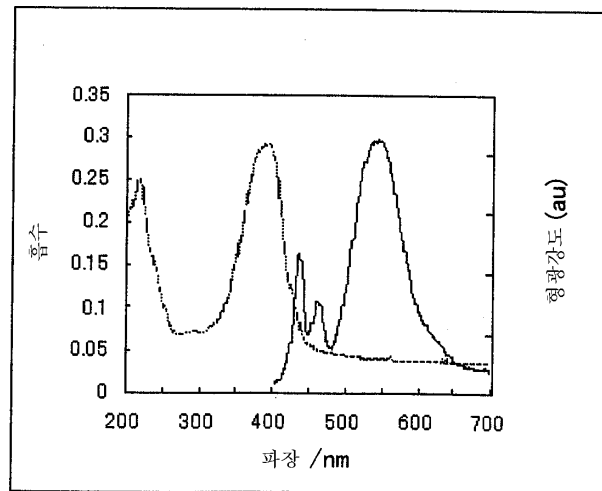
도면1A

비교예 1 가열전



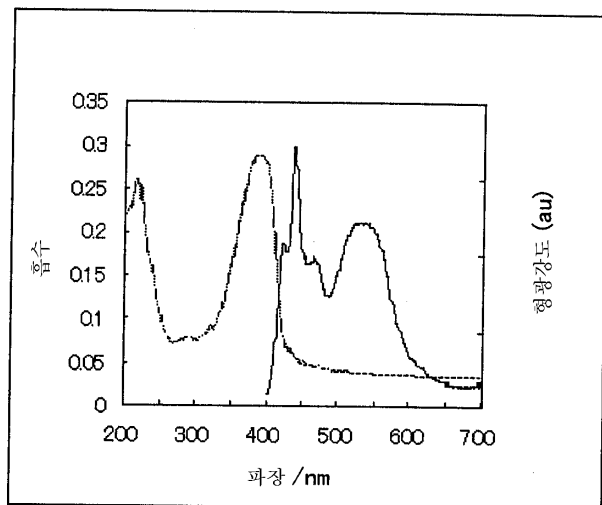
도면1B

비교예 1 가열후



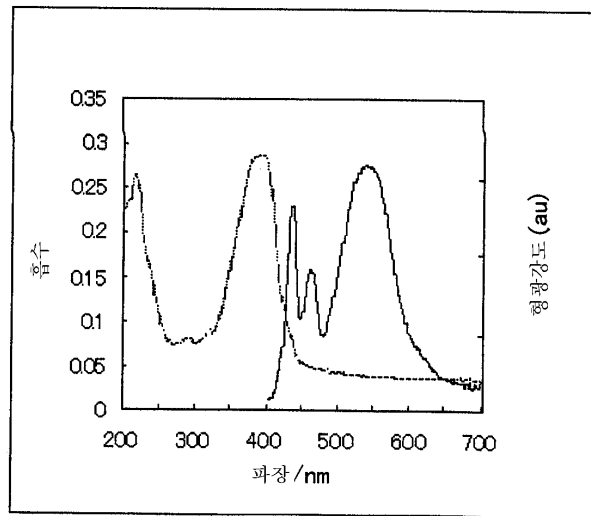
도면2A

실시예 6 가열전



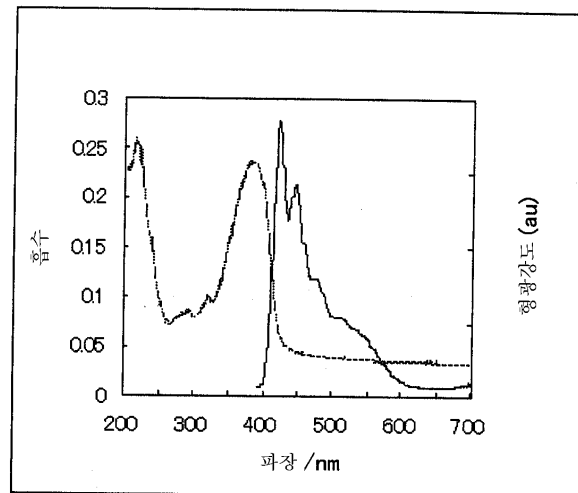
도면2B

실시예 6 가열후



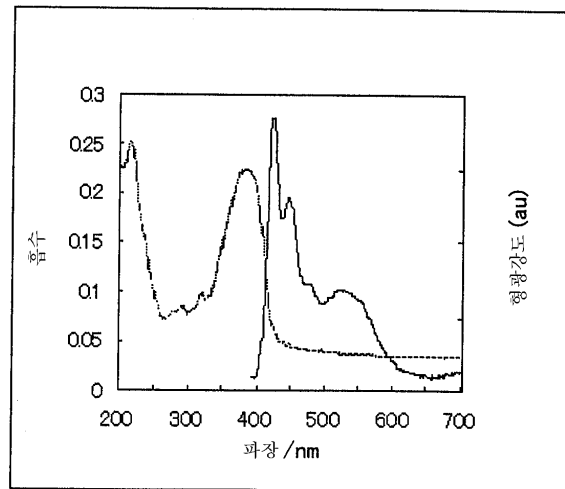
도면3A

실시예 7 가열전



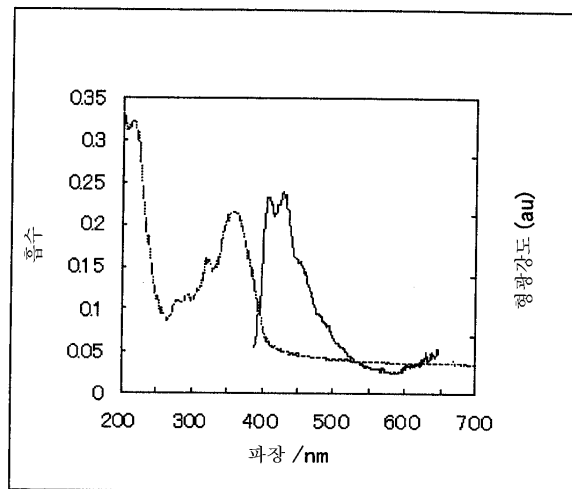
도면3B

실시예 7 가열후



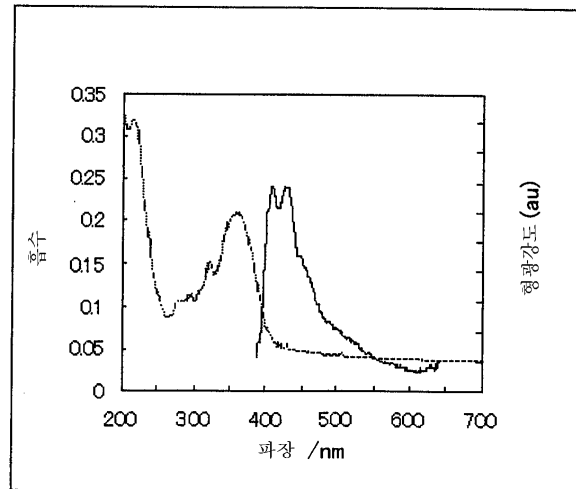
도면4A

실시예 8 가열전



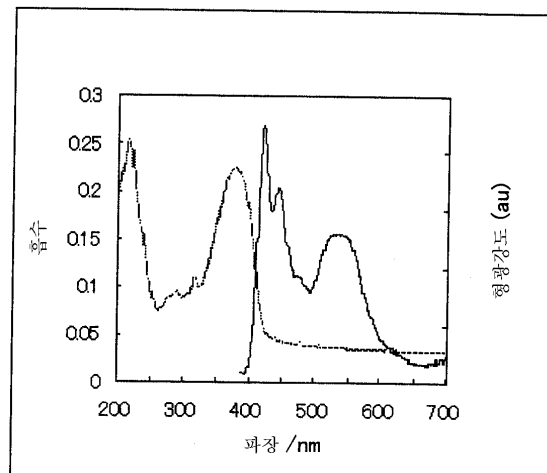
도면4B

실시예 8 가열후

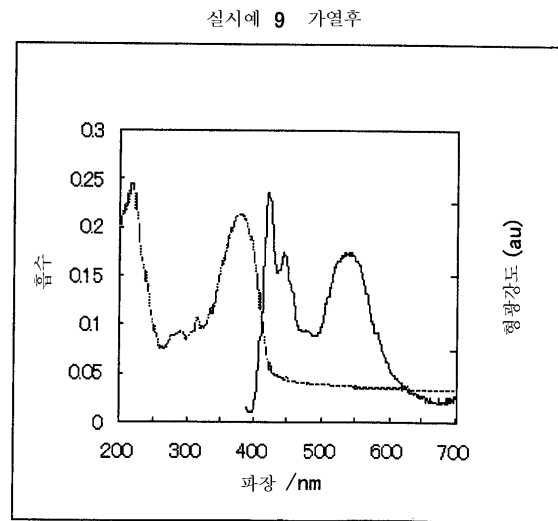


도면5A

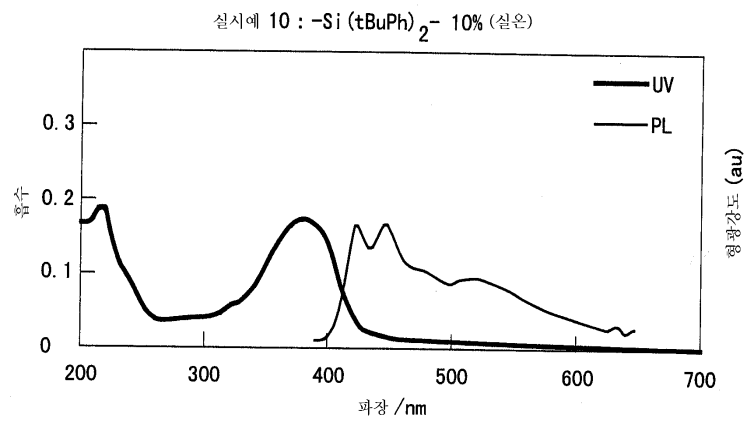
실시예 9 가열전



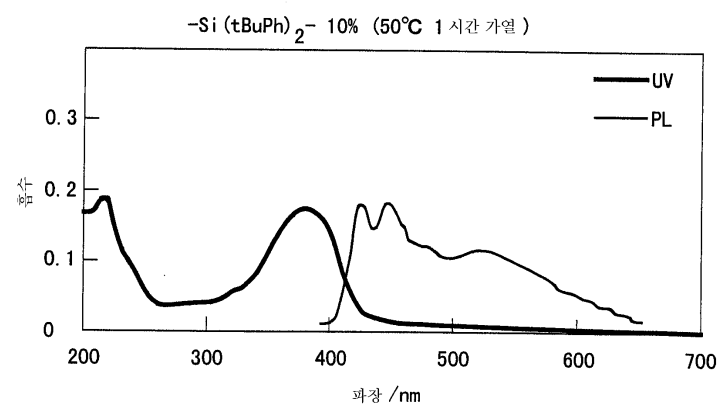
도면5B



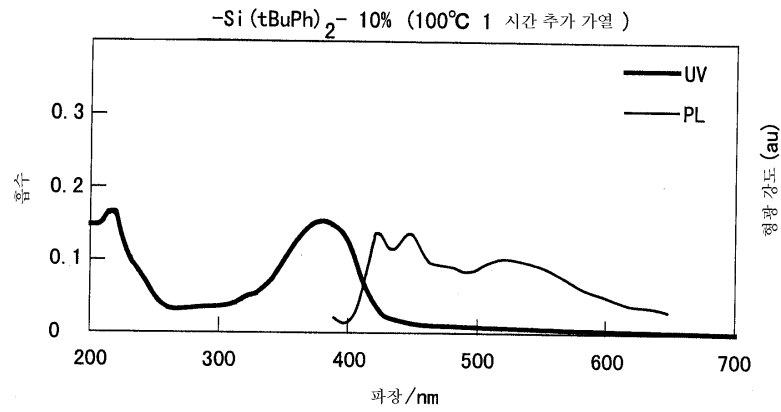
도면6A



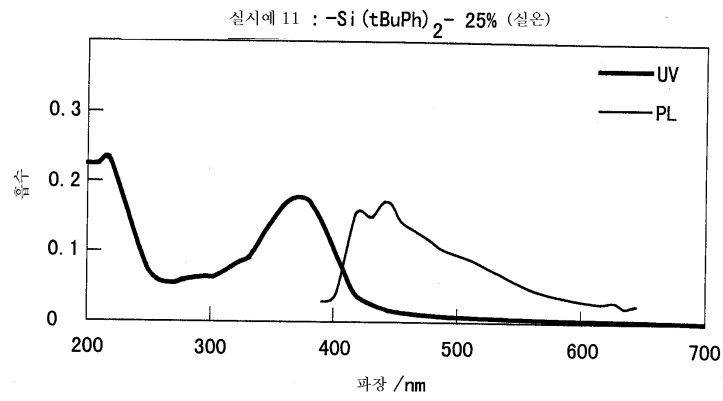
도면6B



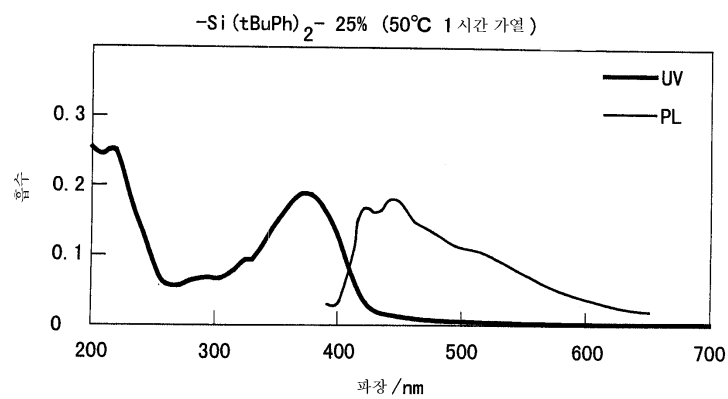
도면6C



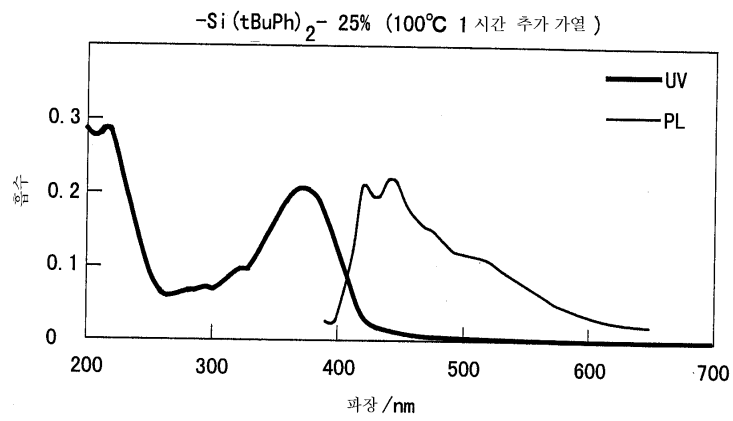
도면7A



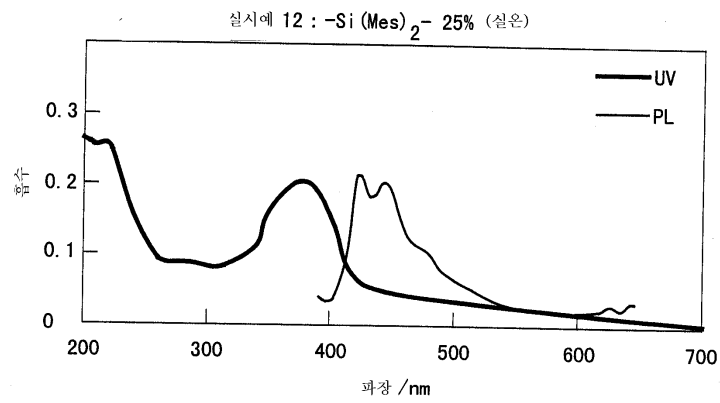
도면7B



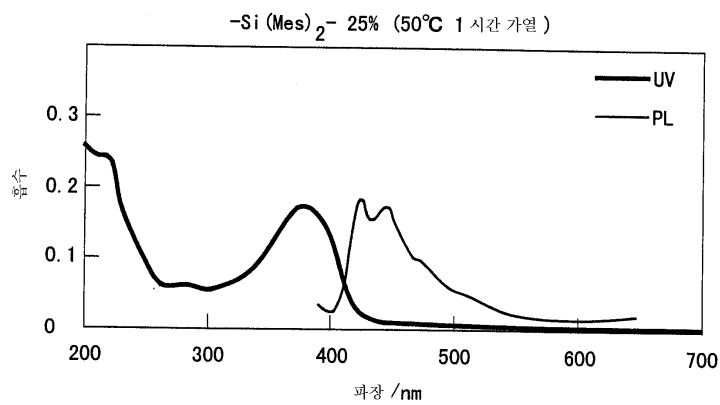
도면7C



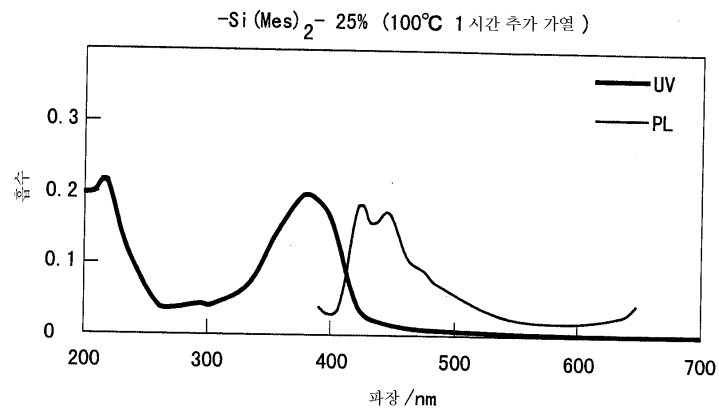
도면8A



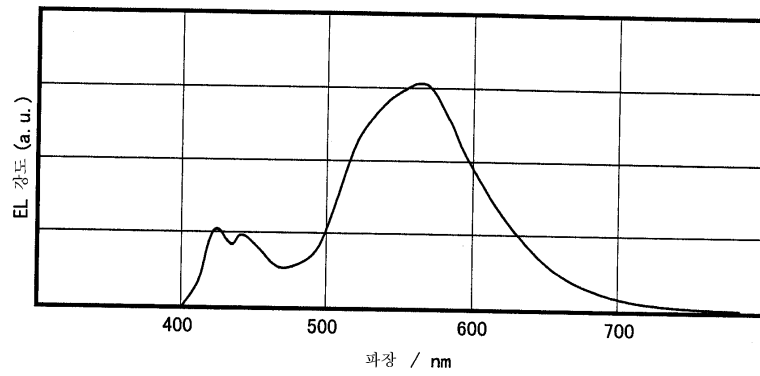
도면8B



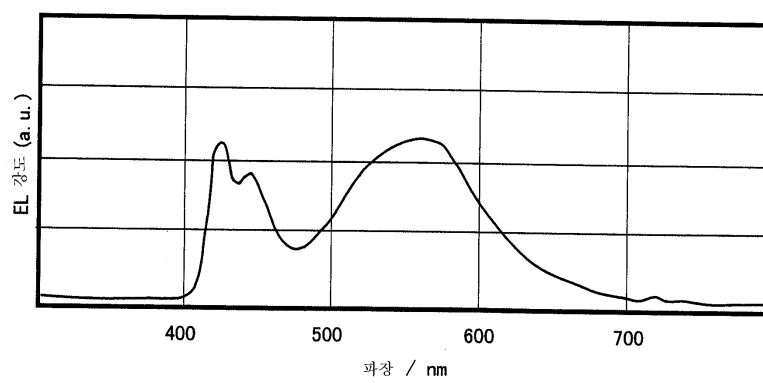
도면8C



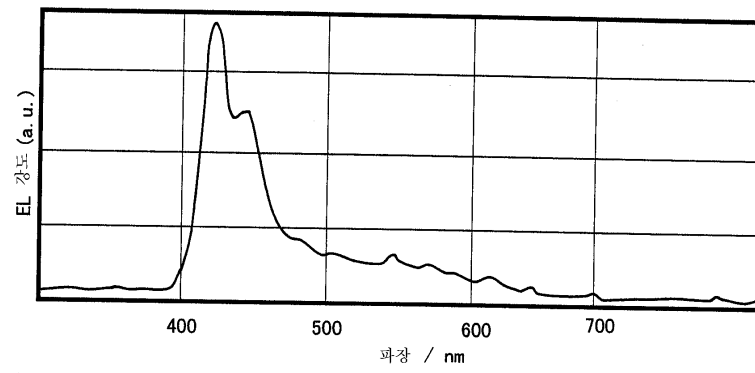
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	电致发光聚合物，双苄基硅烷化合物和有机电致发光元件		
公开(公告)号	KR100847709B1	公开(公告)日	2008-07-23
申请号	KR1020047009959	申请日	2003-10-14
[标]申请(专利权)人(译)	迪睿合股份有限公司 德科氧化铈日株式会社件		
申请(专利权)人(译)	德科氧化铈日株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	德科氧化铈日株式会社		
[标]发明人	SUNAGA TOMOYASU 스나가도모야스 ISHII JUNICHI 이시이주니찌 YANAGIBORI SUSUMU 야나기보리스스무 TSUKIOKA MIYUKI 즈끼오까미유키		
发明人	스나가도모야스 이시이주니찌 야나기보리스스무 즈끼오까미유키		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F7/08 C07F7/12 C08G61/02 C08G61/12 C08G77/52 C08G77/62 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	C08G77/62 C07F7/0812 C08G61/02 C08G61/12 C08G77/52 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1433 H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/0094 H01L51/5012 Y10S428/914		
优先权	2002301145 2002-10-15 JP 2003350152 2003-10-08 JP		
其他公开文献	KR1020050036903A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

具有由下式 (1) 表示的重复单元的电致发光聚合物通过聚合具有特定取代基的双苄基硅烷化合物而获得： [化学式1] 尽管该电致发光聚合物是 α -对称体系的苄基聚合物，但是由于准分子的形成导致的EL色纯度的劣化受到抑制，特别是蓝光发射的色纯度极高。 该电致发光聚合物可用作有机电致发光器件的发光材料。

비교예 1 가열전

