

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0073075  
(43) 공개일자 2005년07월13일

(21) 출원번호 10-2004-0001258  
(22) 출원일자 2004년01월08일

(71) 출원인 에스케이 주식회사  
서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자 유홍  
대전광역시유성구전민동엑스포아파트212-1403  
최원중  
대전광역시유성구전민동세종아파트109-806  
김종욱  
대전광역시유성구전민동세종아파트105-507  
권순기  
경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학  
안준환  
경상남도진주시가좌동900번지경상대학교공과대학

(74) 대리인 청운특허법인

심사청구 : 없음

(54) 색 순도 및 발광효율을 개선하기 위한 불규칙적 구조의유기 발광고분자의 제조방법

요약

본 발명은 유기 전기발광고분자의 제조방법에 관한 것으로, 출발물질에 해당하는 유기 전기발광고분자를 알켄 화합물, 루이스 산 및 유기 용매를 포함하는 반응 용액으로 처리함으로써, 상기 유기 전기발광고분자의 주쇄에 상기 알켄 화합물로 부터 유도되는 치환기를 측쇄로서 불규칙적으로 도입한 것을 특징으로 한다. 상기 방법에 따라, 통상적으로 알려진 유기 전기발광고분자 주쇄에 분자간 또는 분자 내 에너지 전이를 원활하게 하고, 전자 또는 정공의 주입 및 전달을 용이하게 할 수 있는 기능성 치환체를 측쇄로 도입함으로써 분자간 상호작용을 최소화하고, 이로 인한 색 순도, 열 안정성 및 발광효율을 개선할 수 있다.

대표도

도 2

색인어

발광고분자, 플루오렌, 알켄, 루이스 산, 색 순도, 전기발광소자, 발광효율

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 폴리(9,9-디헥실플루오렌)의 1H-NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 합성된 화합물 1의 1H-NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 합성된 화합물 2의 1H-NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 4a는 폴리(9,9-디헥실플루오렌)의 클로로포름 용액에서의 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 4b는 폴리(9,9-디헥실플루오렌)의 필름 상에서의 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 5a는 본 발명의 실시예 1에 따라 합성된 화합물 1의 클로로포름 용액에서의 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따라 합성된 화합물 1의 필름 상에서의 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 6a는 본 발명의 실시예 2에 따라 합성된 화합물 2의 클로로포름 용액에서의 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 6b는 본 발명의 실시예 2에 따라 합성된 화합물 2의 필름 상에서의 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기전기발광 고분자(electroluminescent polymer)의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 통상적으로 알려진 유기 전기발광고분자 주쇄에 분자간 또는 분자 내 에너지 전이를 원활하게 하고, 전자 또는 정공의 주입 및 전달을 용이하게 할 수 있는 기능성 치환체를 측쇄로 불규칙하게 도입함으로써 분자간 상호작용을 최소화하고, 이로 인한 색순도, 열안정성 및 발광효율을 개선할 수 있는 방법에 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 핵이 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 필요 없고, 휘도가 뛰어나는 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, 이때 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 알루미나-퀴논(alumina-quinone)이라는  $\pi$ -공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000cd/m<sup>2</sup>의 다중구조를 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.

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, 스피코팅이 불가능하고, 내열성이 불량하여 소자의 구동시 발생하는 구동열에 의하여 열화되거나 또는 재결정화되는 문제점이 있다. 이에 반하여, 유기막 형성시 고분자를 이용하는 경우, 고분자 주쇄에 있는  $\pi$ -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  $\pi$ -전자공액 고분자( $\pi$ -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 전기 발광 소자가 1990년에 처음으로 발표된 후 유기고분자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자는 저분자에 비하여 내열성이 우수하고, 스피코팅이 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. 그러나, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티오펜 유도체 등과 같은 재료로는 빛의 3원색인 적색, 녹색, 그리고 청색 중에서 고효율의 적색발광고분자 또는 녹색발광고분자 재료를 얻을 수 있으나, 고효율의 청색발광고분자재료는 얻기 어렵다. 그리고, 청색 발광고분자재료로서 폴리페닐렌 유도체와 폴리플루오렌 유도체 등이 보고되었다. 폴리페닐렌의 경우 높은 산화안정성과 열안정성을 가지나 낮은 발광효율과 용해도가 좋지않은 단점을 가진다. 그리고 폴리플루오렌 유도체들의 경우 청색발광고분자로 가장 많은 연구가 되고 있으나, 여전히 한 분자에서 생성된 엑시톤과 인접한 다른 분자의 엑시톤 간의 상호작용을 최소화해야 하는 과제를 갖고 있다.

전술한 과제를 해결하기 위하여, 유기 전기발광고분자의 단량체의 구조를 변형시키거나 단량체에 다양한 벌키(bulky) 구조의 치환기를 도입하여 엑시톤 발생 및 엑시톤간의 상호작용을 최소화하려는 노력이 다수 보고되고 있다.

이와 관련하여, 본 출원인의 WO 02/28984호는 엑시톤간의 상호작용을 최소화하기 위하여 폴리(페닐렌비닐렌)계 발광 고분자의 반복 단위 내의 측쇄에 벌키한 치환기, 즉 스피로바이플루오레닐기를 도입한 유기 전기발광고분자를 개시하고 있다.

또한, 본 출원인의 WO 03/40255호는 9,10-디페닐안트라센 및 비닐렌으로 구성되는 주쇄에 높은 열안정성을 가지면서 입체 장애(steric hindrance)를 부여할 수 있는, 벌키한 치환체를 측쇄로 도입함으로써 우수한 청색발광 효율을 나타낼 수 있는 유기 전기발광고분자를 개시하고 있다.

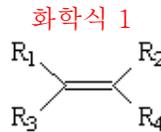
그러나, 전술한 기술은 유기 발광고분자의 합성시 반복 단위의 측쇄에 별기한 치환기를 도입한 것으로서, 중합된 후에는 전체 고분자 구조의 규칙성이 유지되어 의도하는 목적이 달성되지 못하는 경우가 빈번히 발생하는 실정이다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

전술한 기술적 요구에 따라 본 발명자들은 지속적으로 연구한 결과, 우수한 열안정성과 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화 할 수 있는 불규칙적 구조를 갖도록 전기발광고분자의 처리방법에 관한 발명을 하게 된 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은 다양한 유기 전기발광고분자에 높은 열 및 산화안정성을 가지면서 분자간 상호작용이 최소화 되고, 에너지 전이가 용이하며 우수한 발광효율을 나타낼 수 있도록, 상기 유기 전기발광고분자의 주쇄에 별기한 치환기를 불규칙적으로 도입하는, 개선된 유기 전기발광고분자의 제조방법을 제공하는 것이다.

상기 목적 및 기타 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따라 제공되는 유기 전기발광고분자의 제조방법은 반복 단위 내에 전기발광성 주쇄를 갖는 유기 전기발광고분자를 하기 화학식 1로 표시되는 알켄 화합물, 루이스 산 및 유기 용매를 포함하는 반응 용액으로 처리함으로써, 상기 유기 전기발광고분자의 주쇄에 상기 알켄 화합물로부터 유도되는 치환기를 측쇄로서 불규칙적으로 도입한 것을 특징으로 한다:



상기 식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 같거나 상이하며, 상호간에 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있고;

수소 또는 탄소수 5~30의 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알킬기가 치환된 아릴기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기; 나프탈렌, 안트라센 등과 같이 융합된 벤젠 링을 갖는 탄소수 6~24의 아릴기; 탄소수 4~25의 알킬아미노(alkyl amino)기 또는 아릴아미노기를 갖는, 탄소수 5~20의 아릴기; 탄소수 1~25의 알킬기 또는 아릴기를 갖는 카바졸 유도체; C-9 위치에 탄소수 2~30의 알킬기, 폴리알콕사이드기, 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기; 및 탄소수 4~35의 알킬기, 아릴기, 알킬 또는 알콕시기가 치환된 아릴기가 치환된 실릴기를 포함하는 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택됨.

**발명의 구성 및 작용**

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

본 발명에 따르면, 반복 단위 내에 전기발광성 부분을 갖는 유기 전기발광고분자의 주쇄에 별기한 치환기를 측쇄로서 불규칙적으로 도입함으로써 높은 열 및 산화안정성을 가지면서 분자간 상호작용이 최소화되고, 에너지 전이가 용이하며 우수한 발광효율을 나타낼 수 있도록 하는 유기 발광고분자의 처리방법에 관한 것이다.

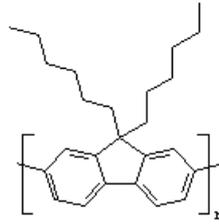
이를 위하여, 먼저 반복 단위 내에 전기발광성 주쇄를 갖는 유기 전기발광고분자가 제공된다. 본 발명에 있어서, 상기 유기 전기발광고분자는 특별히 한정되는 것이 아니며, 일반적으로 알려진 PPV계 발광고분자, PP계 발광고분자, 플루오렌계 발광고분자, PTh계 발광고분자 등을 사용할 수 있다. 이와 관련하여, 하기 화학식 2로 표시되는 플루오렌계 발광고분자를 사용할 수 있으나, 이러한 플루오렌계 발광고분자는 예시적인 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다:



상기 식에서, R 및 R'는 전술한 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub>의 정의와 같고, n은 1~100,000의 정수이다. 또한, 상기 플루오렌계 고분자의 전형적인 분자량 및 PDI(polydispersity)는 각각 약 10000~500000 및 약 1~10의 범위이면 족하다.

보다 구체적으로는, 하기 화학식 3과 같이, R 및 R'이 각각 헥실기인 플루오렌계 유기 전기발광고분자가 예시적으로 사용될 수 있다:

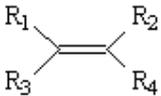
화학식 3



상기 식에서, n은 전술한 바와 같다.

본 발명에 따르면, 전술한 유기 전기발광고분자는 주쇄에 별기한 치환기를 불규칙적으로 도입하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 알켄 화합물, 루이스 산 및 유기 용매를 포함하는 반응 용액으로 처리한다.

화학식 1

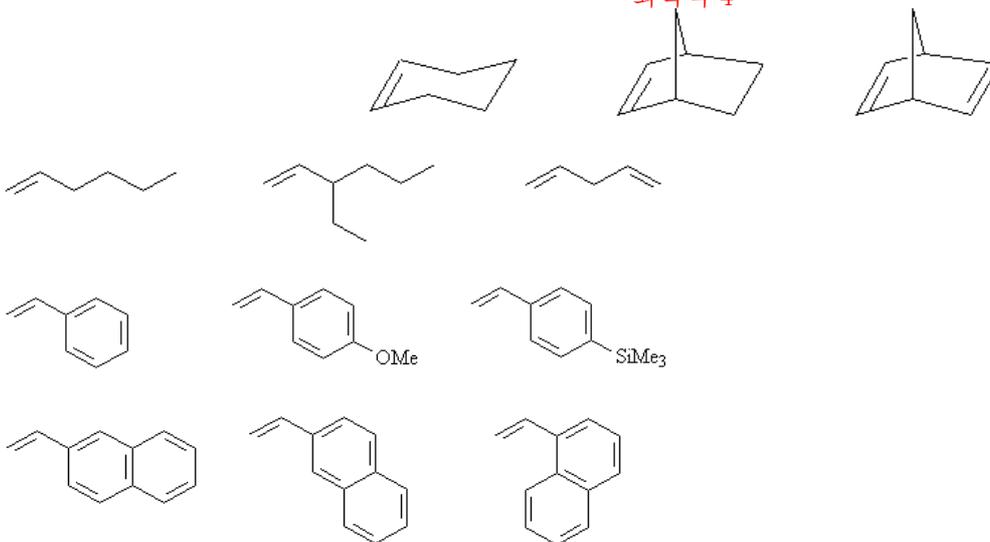


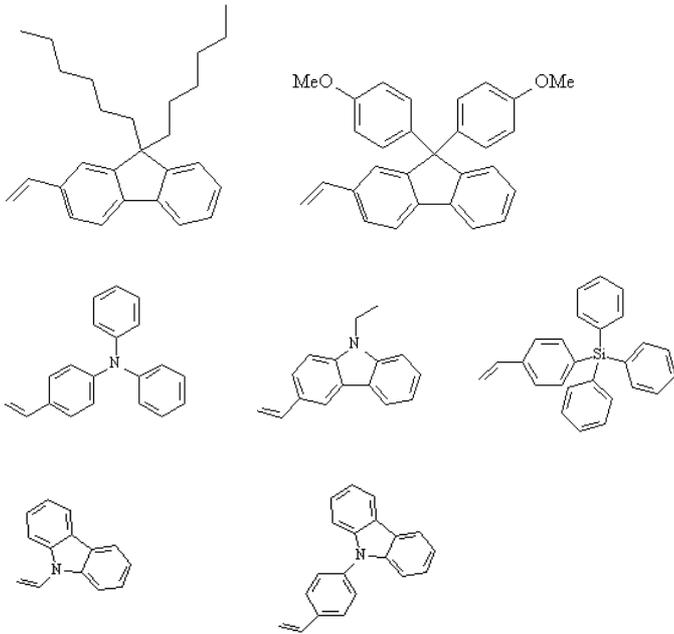
상기 식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub>는 서로 같거나 상이하며, 상호간에 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있고;

수소 또는 탄소수 5~30의 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알킬기가 치환된 아릴기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기; 융합된 벤젠 링을 갖는 탄소수 6~24의 아릴기; 탄소수 4~25의 알킬아미노(alkyl amino)기 또는 아릴아미노기를 갖는, 탄소수 5~20의 아릴기; 탄소수 1~25의 알킬기 또는 아릴기를 갖는 카바졸 유도체; C-9 위치에 탄소수 2~30의 알킬기, 폴리알콕사이드기, 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기; 및 탄소수 4~35의 알킬기, 아릴기, 알킬 또는 알콕시기가 치환된 아릴기가 치환된 실릴기를 포함하는 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

전술한 알켄 화합물의 대표적인 예는 하기 화학식 4와 같으며, 이로부터 선택될 수 있다:

화학식 4





이때, 루이스 산으로는 통상적인 유기합성에 사용되는 염화철(III), 염화알루미늄(III), 요오드(Iodine, I<sub>2</sub>), 불화붕소(III) 등을 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 염화알루미늄(III) 또는 염화철(III)을 사용할 수 있다.

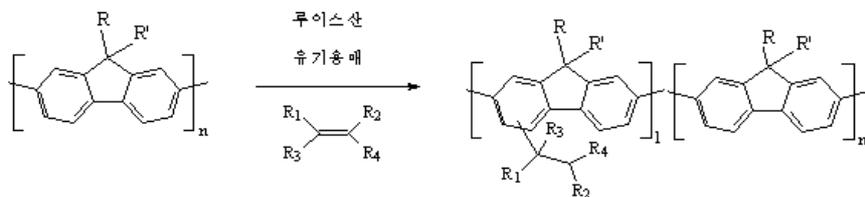
또한, 유기용매는 반응물 및 고분자의 용해도에 따라 극성 및 무극성의 용매 또는 이의 혼합용액을 다양하게 사용할 수 있는 바, 예를 들면 통상적인 유기합성에 사용되는 노말헥산, 시클로헥산, 에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 염화메틸렌 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 바람직하게는, 시클로헥산, 염화메틸렌, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 유기용매의 사용량과 관련하여, 유기용매의 양이 지나치게 적은 경우에는 루이스 산에 대한 용해도가 저하될 수 있는 반면, 유기용매의 양이 지나치게 많은 경우에는 첨가물질과 고분자와의 충돌회수 감소에 의한 반응성 저하가 문제될 수 있다. 따라서, 본 발명에 있어서, 바람직한 유기 용매와 반응물의 중량비(g/ml)는 약 0.5~10% 정도가 적당하다.

이때, 사용가능한 알켄 화합물 및 루이스 산의 사용량은 유기 전기발광고분자의 주쇄에 도입하고자 하는, 알켄 화합물로부터 유도된 치환기의 치환정도에 따라 결정된다. 예를 들면, 알켄 화합물의 사용량이 지나치게 적으면 고분자로의 치환정도가 작아지기 때문에 의사이며 방지효과가 저하되는 반면, 알켄 화합물의 사용량이 지나치게 많으면 알켄 간의 자가 첨가 반응이 부반응으로 발생하여 정반응의 수율이 감소할 가능성이 크다. 또한, 루이스 산의 사용량이 너무 적은 경우에는 치환반응의 매개 역할을 할 수 없는 반면, 루이스 산의 사용량이 너무 많은 경우에는 한정된 유기용매 내에서의 용해도 한계로 인하여 첨가의 의미가 없을 뿐만 아니라 오히려 부반응을 촉진할 위험성이 있다. 상기의 점을 고려하여, 상기 알켄 화합물 및 루이스 산은 바람직하게는 각각 전기발광성 주쇄의 반복 단위 당 약 0.5~20 당량 및 약 1~10 당량으로 사용될 수 있다.

전술한 바와 같이, 별키한 치환체를 측쇄로 하여 고분자 주쇄에 불규칙적으로 도입하는 반응에 있어서, 반응 온도는 약 -100~200°C의 범위이면 가능하고, 바람직하게는 0~100°C의 온도 범위가 채택될 수 있다. 이때, 지나치게 낮은 온도에서는 반응을 위한 활성화에너지가 부족하여 반응성이 저하될 수 있으며, 지나치게 높은 온도에서는 반응용매의 기화 및 고분자의 열화가능성으로 인한 반응성 감소가 우려되므로, 적절한 범위에서 조절하는 것이 바람직하다.

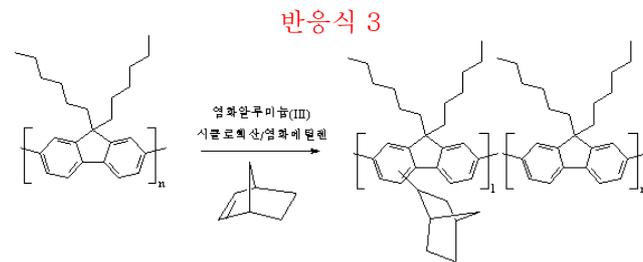
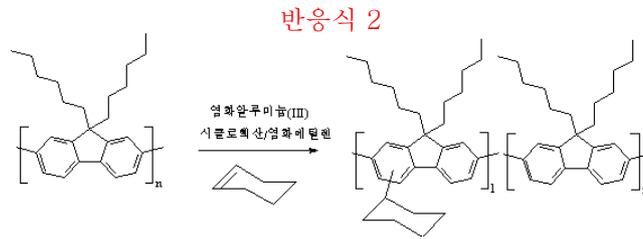
본 발명의 일 구체예에 따르면, 유기 발광고분자의 주쇄에 알켄 화합물로부터 유도되는 치환기가 도입되는 과정은 하기 반응식 1과 같다:

반응식 1



상기 식에서, R, R', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub>, 그리고 n은 전술한 바와 같고, n=1+ m이고, 바람직하게는 0.1≤1/1+ m≤1이다.

본 발명의 다른 구체예에 따르면, 폴리(9,9-디헥실플루오렌)에 알켄 화합물로서 시클로헥센 및 노보넨을 각각 사용하여 하기 반응식 2 및 3에 따라 화합물 1 및 화합물 2가 제조된다:



즉, 상기 유기 전기발광고분자는 고분자 주체의 불특정 위치에 입체 장애를 부여할 수 있는 치환기를 가지고 있기 때문에 고분자 사슬간의  $\pi$ -스태킹( $\pi$ -stacking)이 억제되며, 밴드 갭(band gap)이 증가하여 색 순도가 더욱 향상된 청색발광고분자(특히, 화합물 1 및 2)를 얻을 수 있다. 상기와 같이 분자 내에 벌키한 치환기를 도입하면 고분자 사슬간의 2차원 및 3차원적인 상호작용이 방지되고, 분자간 상호작용에 의하여 엑시톤이 소광되는 것을 억제시킬 수 있다. 특히, 분자 간 및 분자 내 에너지 전이, 정공 및 전자 주입 및 전달을 용이하게 할 수 있고, 발광소자에 도입할 경우에는 고분자 유기 막 내부의  $\pi$ -스태킹으로 인한 발광특성저하문제가 해결되어 발광효율도 개선될 수 있다. 따라서, 본 발명의 발광고분자를 발광물질로 사용하는 청색발광 유기 전자발광소자를 제조할 수 있으며, 상기 청색발광 유기 전기발광소자는 높은 발광효율을 구현할 수 있다.

특히, 통상적으로 단량체에 비하여 고분자 내에 포함된 동 단위체의 전자밀도가 증가하는 경향이 있는 바, 이는 본 발명에서 특정하고 있는 알킬화 반응에 유리한 조건임이 명백하다. 따라서, 광범위한 유기 전기발광고분자에 대하여도 적용이 가능하며, 이에 대한 추후 활용 방안이 더욱 증대될 것으로 판단된다.

전술한 바와 같이, 유기 전기발광고분자의 주체에 알켄 화합물로부터 유도된 치환기를 측쇄로서 도입한 유기 전기발광고분자는 전기발광소자 내의 한 쌍의 전극사이에 위치하는 발광층 또는 정공수송층 형성용 물질로 사용 가능하다. 이러한, 전기발광소자의 제조방법은 당업계에서 일반적으로 알려져 있는 바, 하기와 같다:

먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전기발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석( $\text{SnO}_2$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ) 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.

이때, 상기 발광층은 스핀코팅에 의하여 형성될 수 있고, 그 두께는 10 ~ 10,000 Å의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 상기 정공수송층은 애노드 전극 상부에 진공증착 또는 스퍼터링하여 형성될 수 있으며, 상기 전자수송층은 캐소드를 형성하기 전에 발광층의 상부에 형성된다. 상기 정공수송층은 통상적인 정공수송층 형성용 물질을 사용할 수도 있고, 화학식 1 또는 2의 고분자 화합물을 사용할 수도 있다. 상기 정공수송층 및 전자수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 정공수송층 물질의 예로는 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) doped with poly(styrenesulfonic acid)) 및 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)이 있다. 또한, 전자수송층 물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq<sub>3</sub>), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole, 퀴놀살린 유도체인 TPQ (1,3,4-tris[(3-penyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 사용가능하다. 상기 전자수송층 및 정공수송층은 운반자들을 발광 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다.

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.

#### 실시예 1

##### 화합물 1의 제조

본 실시예는 전술한 반응식 2에 따라 화합물 1의 제조에 관한 것이다.

폴리(9,9-디헥실플루오렌) 0.1g을 시클로헥산 7.5ml 및 염화메틸렌 7.5ml의 혼합 용매에 용해시킨 후에 온도를 0°C로 낮추어 염화알루미늄(III) 0.2g(플루오렌 단량체 대비 5 당량)을 고체 상태로 천천히 첨가하였다. 상기 폴리(9,9-디헥실플루오렌)의 분자량은 15000이었고 PDI는 2.5이었다. 5분 동안 교반한 후, 시클로헥센 0.3ml(플루오렌 단량체 대비 10 당량)을 천천히 첨가하였다. 온도를 서서히 상온으로 높이면서 12시간 동안 반응시켰다.

그 다음, 20ml의 탄산수소나트륨(sodium bicarbonate) 포화 수용액을 투입하여 반응을 종료시켰으며, 염화메틸렌 및 물을 이용하여 고분자 생성물을 추출하였다. 컬럼 크로마토그래피를 통하여 고분자로부터 반응 유기물질 및 금속산화물을 제거한 후, 분리된 고분자 생성물을 테트라하이드로퓨란 3ml에 용해시켜 20ml의 메탄올에 재침전시켰고, 이를 유리필터로 필터링하여 0.05g의 화합물 1을 수득하였다.

폴리(9,9-디헥실플루오렌)에 시클로헥실기가 도입되었는지 여부를 확인하기 위하여 반응 전·후에 대하여 <sup>1</sup>H-NMR 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다. 적분치를 이용한 계산결과, 폴리(9,9-디헥실플루오렌) 고분자의 각 단량체당 0.5개(즉, 2 단량체당 1개)의 시클로헥실기가 주쇄에 도입되었음을 확인할 수 있었다.

#### 실시예 2

##### 화합물 2의 제조

본 실시예는 전술한 반응식 3에 따라 화합물 2의 제조에 관한 것이다.

노보넨 0.28g(플루오렌 단량체 대비 10 당량)을 시클로헥산 7.5ml 및 염화메틸렌 7.5ml의 혼합 용매에 용해시킨 후 온도를 0°C로 낮추어 염화알루미늄(III) 0.2g(플루오렌 단량체 대비 5 당량)을 고체 상태로 천천히 첨가하였으며, 약 10분 동안 교반하였다. TLC를 통하여 노보넨의 자체중합반응이 일어나지 않음을 확인한 다음, 폴리(9,9-디헥실플루오렌) 0.1g을 천천히 첨가하였다. 온도를 서서히 상온으로 높이면서 12시간 동안 반응시켰다.

그 다음, 2ml의 탄산수소나트륨(sodium bicarbonate) 포화수용액을 넣어 반응을 종료시킨 뒤, 염화메틸렌 및 물을 이용하여 고분자 생성물을 추출하였다. 컬럼 크로마토그래피를 통하여, 고분자로부터 반응 유기물질 및 금속산화물을 제거한 후, 분리된 고분자 생성물을 테트라하이드로퓨란 3ml에 용해시켜 20ml의 메탄올에 재침전시켰고, 이를 유리필터로 필터링하여 0.07g의 화합물 2를 수득하였다.

폴리(9,9-디헥실플루오렌)에 노보닐기가 도입되었는지 여부를 확인하기 위하여 반응 전·후에 대하여 <sup>1</sup>H-NMR 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 3에 나타내었다. 적분치를 이용한 계산결과, 폴리(9,9-디헥실플루오렌) 고분자의 각 단량체 당 0.5개(즉, 2 단량체 당 1개)의 노보닐기가 주쇄에 도입되었음을 확인할 수 있었다.

#### 실시예 3

##### 유기 전기발광고분자의 특성 평가

폴리(9,9-디헥실플루오렌)의 클로로포름 용액 내 및 필름상에서의 PL 스펙트럼을 도 4a 및 도 4b에 나타내었다. 또한, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 화합물 1 및 화합물 2의 클로로포름 용액 내 및 필름상에서의 PL 스펙트럼을 도 5a, 도 5b, 도 6a 및 도 6b에 각각 나타내었다.

상기 도면에서 알 수 있듯이, 폴리(9,9-디헥실플루오렌)의 필름상의 PL 최대파장치에 비하여 실시예 1 또는 2와 같이 시클로헥실기 또는 노보닐기가 도입된 폴리플루오렌의 필름상의 PL 최대 파장치가 15~20 정도 감소되었다. 이는 필름상에서 발생가능한 엑시톤 간 상호작용이 상당부분 감소하였음을 의미한다.

한편, 상기 도면에 따르면, 클로로포름 용액 상에서의 PL 최대 파장치는 큰 변화가 없음을 알 수 있는 바, 이는 본 발명을 이용한 제조방법을 통하여 제조된 유기 전기발광고분자의 주쇄 구조에는 큰 변화가 없다는 것을 의미한다.

따라서, 본 발명에 따른 방법이 유기 전기발광고분자의 화학적 안정성을 해하지 않으면서 별키한 치환기를 측쇄에 도입함으로써 높은 발광효율을 달성할 수 있음을 인식할 수 있다.

#### 발명의 효과

본 발명에 따라, 유기 전기발광고분자를 알켄 화합물, 루이스 산 및 유기 용매를 포함하는 반응 용액으로 처리할 경우, 반복 단위 내에 전기발광성 부분을 갖는 유기 전기발광고분자의 주쇄에 별키한 치환기를 측쇄로서 불규칙적으로 도입함으로

써 높은 열 및 산화안정성을 가지면서 엑시톤 간 상호작용이 최소화되고, 에너지 전이가 용이하며 우수한 발광효율을 나타낼 수 있는 장점을 갖는다. 또한, 스펀코팅 등의 간편한 방법으로 소자를 제작할 수 있는 발광고분자 물질의 본래의 장점을 최대한 함유할 수 있다. 이에 따라, 향후 적절한 치환체들의 도입을 통한 전기전도도 및 전자, 정공주입 및 전달효과의 향상 방안이 기대된다.

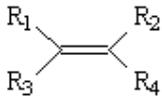
본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

반복 단위 내에 전기발광성 주쇄를 갖는 유기 전기발광고분자를 하기 화학식 1로 표시되는 알켄 화합물, 루이스 산 및 유기 용매를 포함하는 반응 용액으로 처리함으로써, 상기 유기 전기발광고분자의 주쇄에 상기 알켄 화합물로부터 유도되는 치환기를 측쇄로서 불규칙적으로 도입한 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자의 제조방법:

화학식 1



상기 식에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, 및 R<sub>4</sub>는 서로 같거나 상이하며, 상호간에 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있고;

수소 또는 탄소수 5~30의 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알킬기가 치환된 아릴기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기; 융합된 벤젠 링을 갖는 탄소수 6~24의 아릴기; 탄소수 4~25의 알킬아미노(alkyl amino)기 또는 아릴아미노기를 갖는, 탄소수 5~20의 아릴기; 탄소수 1~25의 알킬기 또는 아릴기를 갖는 카바졸 유도체; C-9 위치에 탄소수 2~30의 알킬기, 폴리알콕사이드기, 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기; 및 탄소수 4~35의 알킬기, 아릴기, 알킬 또는 알콕시기가 치환된 아릴기가 치환된 실릴기를 포함하는 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택됨.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 루이스 산은 염화철(III), 염화알루미늄(III), 요오드(Iodine, I<sub>2</sub>) 또는 불화붕소(III)인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자의 제조방법.

**청구항 3.**

제2항에 있어서, 상기 루이스 산은 염화알루미늄(III) 또는 염화철(III)인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자의 제조방법.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 상기 유기용매는 노말헥산, 시클로헥산, 에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 염화메틸렌 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자의 제조방법.

**청구항 5.**

제4항에 있어서, 상기 유기용매는 시클로헥산, 염화메틸렌, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자의 제조방법.

**청구항 6.**

제1항에 있어서, 상기 알켄 화합물은 반응 용액 내에 전기발광성 주쇄의 반복 단위 당 0.5~20 당량으로 함유되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자의 제조방법.

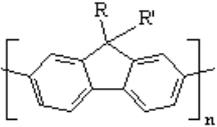




**청구항 11.**

제1항에 있어서, 출발물질인 유기 전기발광고분자가 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자의 제조방법:

화학식 2



상기 식에서, R 및 R'는 서로 같거나 상이하며, 상호간에 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있고;

수소 또는 탄소수 5~30의 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알킬기가 치환된 아릴기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기; 융합된 벤젠 링을 갖는 탄소수 6~24의 아릴기; 탄소수 4~25의 알킬아미노(alkyl amino)기 또는 아릴아미노기를 갖는, 탄소수 5~20의 아릴기; 탄소수 1~25의 알킬기 또는 아릴기를 갖는 카바졸 유도체; C-9 위치에 탄소수 2~30의 알킬기, 폴리알콕사이드기, 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 아릴기를 갖는 플루오레닐기; 및 탄소수 4~35의 알킬기, 아릴기, 알킬 또는 알콕시기가 치환된 아릴기가 치환된 실릴기를 포함하는 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며; 그리고

n은 1~100,000의 정수임.

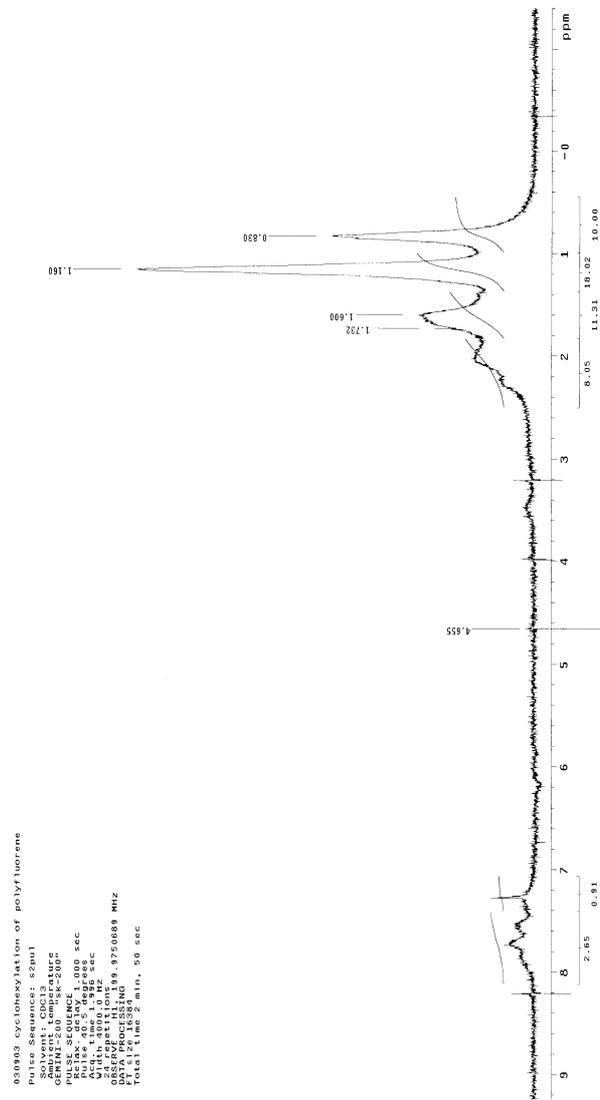
**청구항 12.**

제11항에 있어서, R 및 R'가 각각 핵실기인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광고분자의 제조방법.

도면

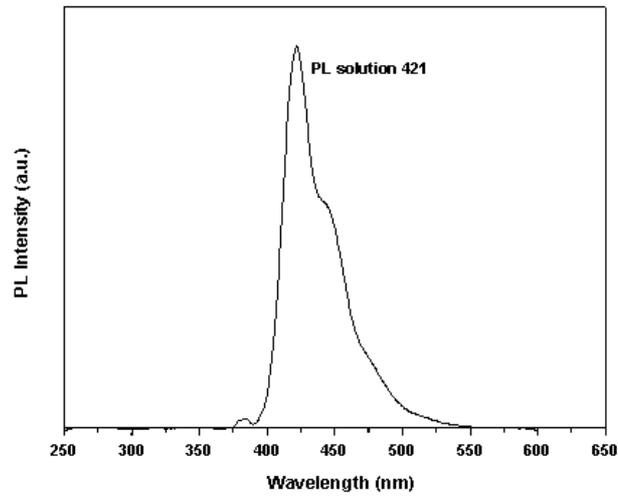


도면2

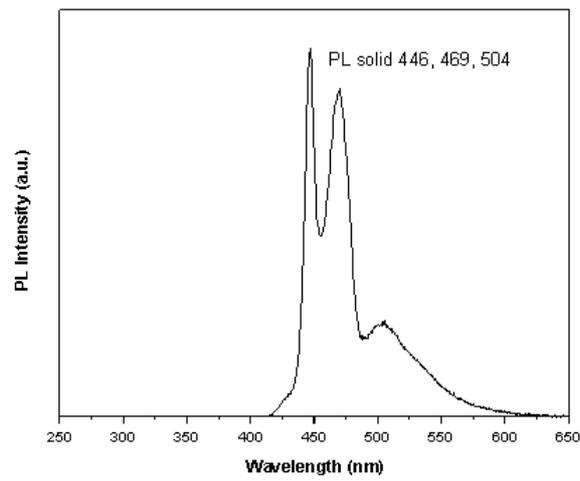




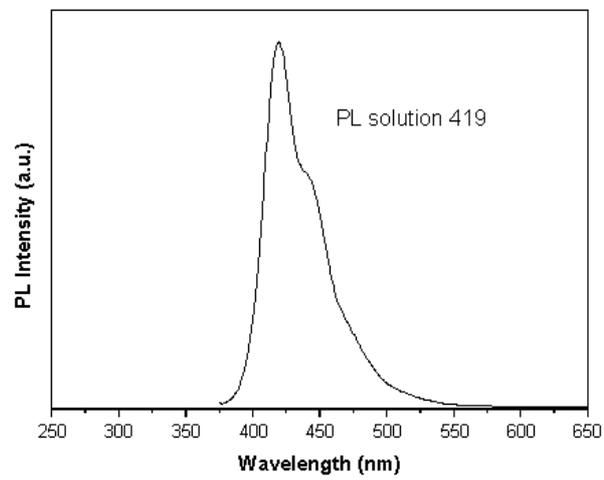
도면4a



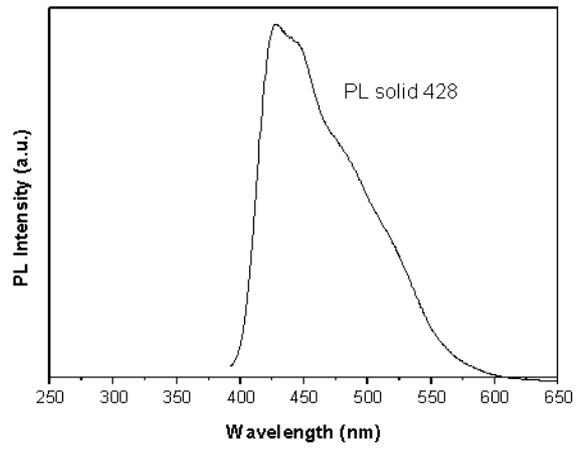
도면4b



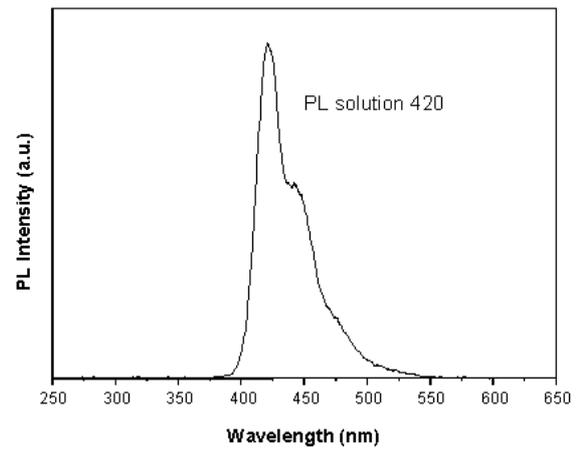
도면5a



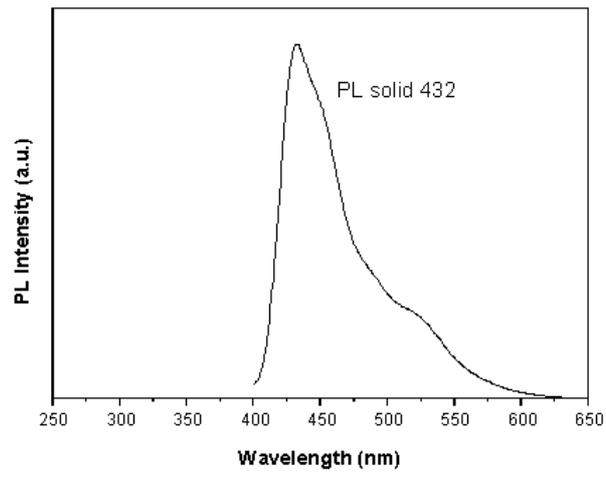
도면5b



도면6a



도면6b



专利名称(译)	制备具有不规则结构的有机发光聚合物的方法，用于改善色纯度和发光效率		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020050073075A</a>	公开(公告)日	2005-07-13
申请号	KR1020040001258	申请日	2004-01-08
申请(专利权)人(译)	SK创新股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	SK创新股份有限公司		
[标]发明人	YOU HONG 유홍 CHOI WEONJUNG 최원중 KIM JONGWOOK 김종욱 KWON SOONKI 권순기 AHN JUNHWAN 안준환		
发明人	유홍 최원중 김종욱 권순기 안준환		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	A63B69/04 B62K5/02 B62K25/04 B62M1/18 B62M9/06		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光聚合物的制备方法。并且，由其处理的有机电致发光聚合物的主链中的链烯化合物诱导的取代基非典型地引入到反应溶液中，所述反应溶液包括链烯基化合物，对应于原料的有机电致发光聚合物，以及路易斯酸和有机溶剂作为支链。根据该方法，通常它使已知的有机电致发光聚合物主链中的分子间或分子内能量转移平滑。通过引入促进电子或空穴注入和向支链传递的功能性取代基，使分子间相互作用最小化。由此可以提高色纯度，并且可以提高热稳定性和发光效率。发光聚合物，芴，烯烃，路易斯酸，色纯度，电致发光元件，发光效率。

