

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2001 - 0096922
(43) 공개일자 2001년11월08일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0020606
(22) 출원일자 2000년04월19일

(71) 출원인 일진다이아몬드(주)
김규섭,최승
충북 음성군 대소면 오류리 614 - 2
한국과학기술원
윤덕용
대전 유성구 구성동 373 - 1

(72) 발명자 심홍구
대전광역시유성구어은동99한빛아파트132 - 1302
안택
대전광역시유성구구성동373 - 1한국과학기술원화학과동측기숙사
송승용
서울특별시은평구신사2동200 - 89

(74) 대리인 정지원
특허법인 신성

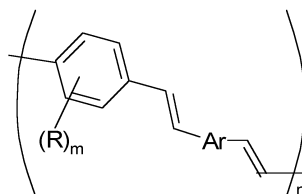
심사청구 : 있음

(54) 높은 효율의 청색 및 녹색 광발광 및 전기발광 고분자, 그제조방법 및 이를 이용한 전기발광소자

요약

본 발명은 페닐렌 골격과 아릴렌 골격, 특히 카바졸 또는 플루오렌 골격이 에틸렌 다리에 의하여 서로 연결된 구조, 즉 완전히 공액화된 구조를 가지는 화학식 1과 같은 청색 또는 녹색 발광 고분자를 제공한다.

화학식 1



여기에서, R은 실릴기, 알킬기 또는 알콕시기이고, m은 1~4의 정수이며, Ar은 아릴렌기이다. 본 발명의 고분자에서, 카바졸 또는 플루오렌 골격은 높은 정공수송 능력 또는 우수한 발광 효율을 발휘할 수 있게 하며, 페닐렌 골격에 치환된 실릴기, 알킬기, 또는 알콕시기는 원하는 청색 또는 녹색의 발광 파장 영역에서 발광할 수 있게 한다. 따라서, 적절한 치환기의 선택에 의하여 원하는 발광 파장대를 얻을 수 있다. 또한, 실릴기가 치환된 페닐렌비닐렌 호모폴리머가 녹색 또는 오렌지색, 심지어는 적색의 발광파장 영역에서 발광하는데 반하여, 페닐렌비닐렌과 아릴렌비닐렌이 공중합된 본 발명의 발광 고분자는 청색의 발광파장 영역에서 발광한다.

대표도

도 1

색인어

발광 고분자, 페닐렌 비닐렌, 아릴렌 비닐렌, 카바졸, 플루오렌, 전기 발광 소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 전기발광소자의 단면도

도 2는 본 발명의 방법에 의하여 제조된 발광 고분자들의 UV 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프

도 3은 본 발명의 방법에 의하여 제조된 발광 고분자들의 PL 발광 스펙트럼을 도시한 그래프

도 4는 본 발명의 방법에 의하여 제조된 발광 고분자들의 EL 발광 스펙트럼을 도시한 그래프

도 5는 본 발명의 방법에 의하여 제조된 고분자를 이용한 단일층 발광소자의 전압 - 전류 특성을 도시한 그래프

도 6는 본 발명의 방법에 의하여 제조된 고분자를 이용한 단일층 발광소자의 전압 - 발광 세기 특성을 도시한 그래프

< 도면의 주요 부분에 대한 부호 설명 >

1: 기판 2: 반투명 전극

3: 정공 수송 층 4: 고분자 발광 층

5: 전자 수송 층 6: 금속 전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광 효율이 우수한 발광 고분자, 그 제조방법 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 치환기로서 알콕시기, 알킬기 또는 실릴기를 가지는 벤젠 유도체를 한 단량체로 사용하고, 발광 효율이 높은 플루오렌 유도체 또는 정공 수송능력이 우수한 카바졸 유도체를 다른 단량체로 사용하여, 이 단량체들을 교대 공중합시킴으로써 제조되는 발광 효율이 높은 청색 또는 녹색 발광 고분자, 그 제조방법 및 그 발광 고분자를 이용한 전기발광소자에

관한 것이다.

고분자 전기발광소자에서 발광재료로는 일반적으로 폴리(1,4-페닐렌비닐렌) (PPV), 폴리파라페닐렌 (PPP), 폴리티오펜 (PT) 등과 같은 -공액 고분자가 가장 일반적이다. 이 가운데 PPV와 그 유도체들은 전기 발광 소자의 발광 재료로 가장 많이 사용되고 있다. PPV는 그 자체로 발광층으로 사용될 뿐 아니라, 정공 수송 특성이 좋아 다층 박막 소자에서 정공 수송층으로도 많이 사용되고 있다. 하지만 PPV 혹은 그 유도체들로서는 디스플레이 소자 제작에 필요한 청색발광을 얻기가 어려우며, 또한 높은 전기발광 효율을 위해서는 높은 광발광 효율이 우선적으로 요구어진다고 보고되고 있다.

특히 미국특허 제 5,247,190호에는 전도성 고분자로 알려진 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)과 그 유도체들을 발광물질로 사용하는 것이 기재되어 있고, Macromolecules vol.31, p631, (1998) 에서는 페닐기를 치환시켜 청색발광 고분자를 합성하였으며 또한 Macromolecules vol.32, p5162, (1999) 높은 광발광 효율을 보이는 고분자를 디페닐기로 치환시켜 합성하였다.

하지만 아직 이들 고분자를 이용한 전기발광 소자의 성능에 있어서는 아직도 만족스럽지 못한 문제점이 있으며, 공중합체가 아닌 단일 중합체에서는 치환체만 바꾸어 고분자의 물성을 제어하기에는 한계가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

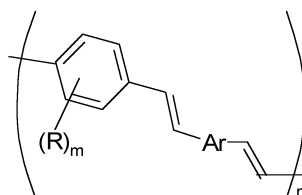
따라서, 본 발명은 높은 광발광 및 전기발광을 보이는 청색 및 녹색 발광 고분자 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

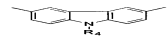
또한, 본 발명은 상기의 청색 및 녹색 발광 고분자를 발광층으로 포함하는 전기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 본 발명의 목적은, 하기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 청색 또는 녹색 발광 고분자에 의하여 달성된다. 본 발명의 청색 또는 녹색 발광 고분자는 페닐렌 골격과 아릴렌 골격, 특히 카바졸 또는 플루오렌 골격이 에틸렌 다리에 의하여 서로 연결된 구조, 즉 완전히 공액화된 구조를 가진다.

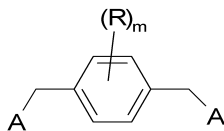
화학식 1



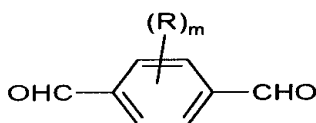
여기에서, R은 실릴기, 알킬기 또는 알콕시기이고, m은 1~4의 정수이며, Ar은 아릴렌기, 특히 ,  와 같은 카바졸 또는 플루오렌기이다. 상기에서 R₄, R₅ 및 R₆는 수소 또는 C1 내지 C20의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

본 발명의 청색 또는 녹색 발광 고분자는 단량체로서 하기의 화학식 2의 페닐렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트와 아릴렌 디알데히드를 반응시켜 고분자화함으로써 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 청색 또는 녹색 발광 고분자는 단량체로서 하기의 화학식 3으로 표시되는 페닐렌 디알데히드와 아릴렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트를 반응시켜 고분자화함으로써 얻을 수도 있다.

화학식 2



화학식 3



상기에서 R은 실릴기, 알킬기 또는 알콕시기이고, m은 1~4의 정수이다. 또한, A는 $-P^+R'_3$ 또는 $-P(OR')_2$ 이다. 이 때, R'는 알킬기이다.

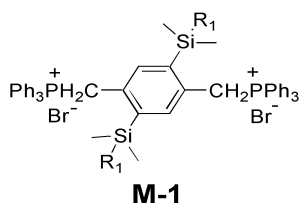
또한, 상기 본 발명의 목적은 발광층에 상기 발광 고분자를 포함하는 본 발명의 전기 발광 소자에 의하여 달성된다.

본 발명의 청색 또는 녹색 발광 고분자는 벤젠 고리에 실릴기, 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 페닐렌비닐렌 단위와 카바졸비닐렌 또는 플루오렌비닐렌과 같은 아릴렌비닐렌 단위로 이루어진, 완전히 공액화된 구조를 가진다. 여기에서, 카바졸 또는 플루오렌 골격은 높은 정공수송 능력 또는 우수한 발광 효율을 발휘할 수 있으며, 페닐렌 골격에 치환된 실릴기, 알킬기, 또는 알콕시기는 원하는 청색 또는 녹색의 발광 파장 영역에서 발광할 수 있게 하며, 적절한 치환기의 선택에 의하여 원하는 발광 파장대를 얻을 수 있다. 이 때, 실릴기는 전자주개 능력이 거의 없기 때문에 알콕시기 및 알킬기에 비하여 고분자의 밴드갭을 크게 하여 발광 파장을 단파장으로 이동시켜 청색 발광을 가능하게 한다. 반면에, 알콕시기 또는 알킬기는 녹색 또는 청녹색의 발광파장에서 발광하게 한다. 한편, 실릴기가 치환된 페닐렌비닐렌 호모폴리머는 녹색 또는 오렌지색, 심지어는 적색의 발광파장 영역에서 발광하지만, 본 발명의 발광 고분자는 청색의 발광파장 영역에서 발광한다. 이것은 본 발명의 발광 고분자가 페닐렌비닐렌 단위와 카바졸비닐렌 또는 플루오렌비닐렌과 같은 아릴렌비닐렌 단위가 공중합된 구조이기 때문에 가능하다.

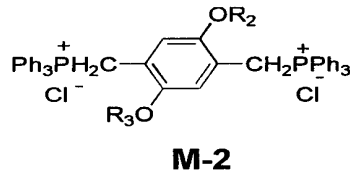
본 발명의 청색 또는 녹색 발광 고분자는 단량체로서 화학식 2의 페닐렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트와 아릴렌 디알데히드의 위티그(Wittig)반응 또는 위티그 - 에몬스(Wittig - Emons) 반응에 의하여, 그리고 단량체로서 화학식 3의 페닐렌 디알데히드와 아릴렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트의 반응에 의하여 얻을 수 있다.

본 발명의 발광 고분자를 제조하기 위한 단량체로서 화학식 2의 페닐렌 디포스포늄염의 구체적인 예로서 실릴기가 치환된 페닐렌 디포스포늄염을 화학식 4에 나타내고, 알콕시기가 치환된 페닐렌 디포스포늄염을 화학식 5에 나타낸다.

화학식 4



화학식 5

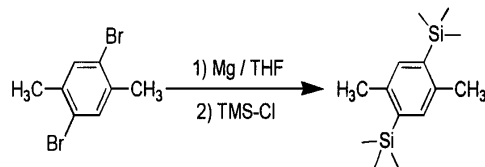


여기에서, R₁, R₂ 및 R₃ 는 알킬기, 특히 C1 내지 C20의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

이제, 단량체인 화학식 2의 페닐렌 디포스포늄염의 제조방법을 설명한다. 먼저, 실릴기가 치환된 구체적인 예로서 화학식 4의 페닐렌 디포스포늄염(R₁ 이 메틸기인 경우)의 제조방법은 다음과 같다.

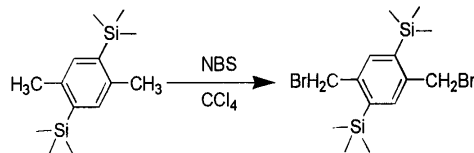
먼저 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 2,5 - 디브로모 - 파라 - 크실렌으로부터 그리그나드(Grignard) 시약을 얻고 이것을 클로로트리메틸실란과 그리그나드 반응시켜서 벤젠 고리의 2, 5 위치에 트리메틸실릴기가 치환된 중간체인 2,5 - 비스 - (트리메틸실릴) - 파라 - 크실렌을 합성한다.

반응식 1



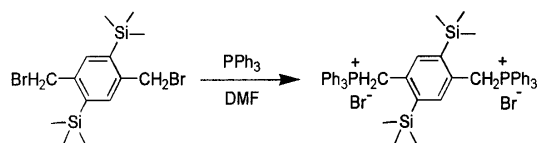
다음으로 하기 반응식 2에서와 같이, 상기 반응식 1에서 제조된 2,5 - 비스 - (트리메틸실릴) - 파라 - 크실렌을 N - 브로모숙신이미드 (N - bromosuccinimide, NBS)와 반응시켜 중간체인 2,5 - 비스(트리메틸실릴) - 1,4 - 비스(브로모메틸)벤젠 을 제조한다.

반응식 2



다음으로 하기 반응식 3에서와 같이, 상기 반응식 2에서 제조된 2,5 - 비스(트리메틸실릴) - 1,4 - 비스(브로모메틸)벤젠 을 트리페닐포스핀과 반응시켜서 실릴이 치환된 페닐렌 디포스포늄염 단량체를 얻는다.

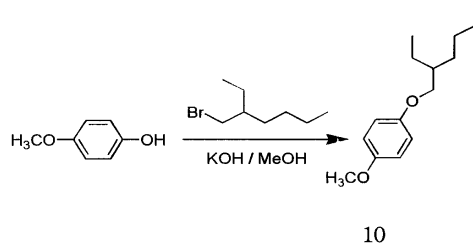
반응식 3



한편, 화학식 2의 페닐렌 디포스포늄염의 구체적인 예로서 화학식 5로 표시되는 알콕시기가 치환된 페닐렌 디포스포늄염의 합성방법은 다음과 같다.

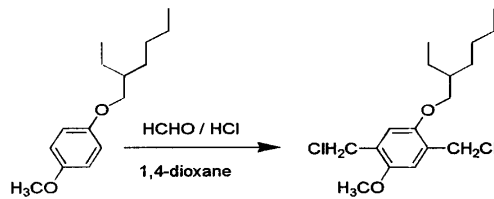
먼저 하기 반응식 4에서 나타낸것처럼 4-메톡시페놀을 2-에틸헥실브로마이드와 반응시켜서 중간체인 4-(2-에틸헥실옥시)-1-메톡시벤젠 을 제조한다.

반응식 4



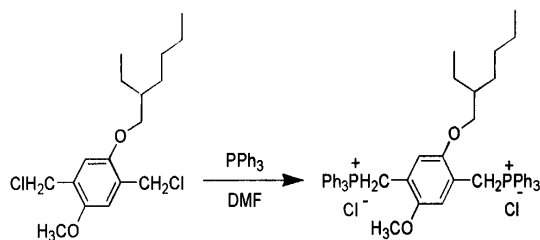
다음으로 하기 반응식 5에서와 같이, 상기 반응식 4에서 제조된 4-(2-에틸헥실옥시)-1-메톡시벤젠을 클로로메틸레이션을 통해서 벤젠 고리의 1, 4 위치에 클로로메틸 (-CH₂Cl) 그룹을 도입하여 1,4-비스(클로로메틸)-5-(2-에틸헥실옥시)-2-메톡시벤젠을 제조한다.

반응식 5



다음으로 하기 반응식 6에서와 같이, 상기 반응식 5에서 제조된 1,4-비스(클로로메틸)-5-(2-에틸헥실옥시)-2-메톡시벤젠을 트리페닐포스핀과 반응시켜서 알콕시기가 치환된 페닐렌 디포스포늄염 단량체를 얻는다.

반응식 6

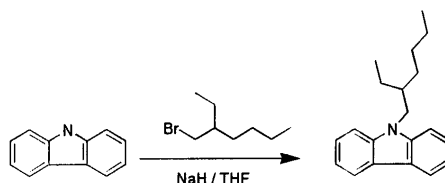


상기에서는 본 발명의 발광 고분자를 제조하는데 사용되는 한 단량체로서 페닐렌 디포스포늄염의 구체적인 화합물의 제조방법을 예시하였으나, 본 발명의 발광 고분자의 단량체에 해당하는 다른 페닐렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트도 상기과 같은 방법으로 또는 유사한 방법으로 제조할 수 있다는 것은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 쉽게 이해될 수 있을 것이다.

이제, 본 발명의 발광 고분자를 제조하는데 사용되는 다른 단량체로서 아릴렌 디알데히드, 특히 카바졸 또는 플루오렌 디알데히드의 제조방법을 구체적인 화합물을 예로 들어 설명한다.

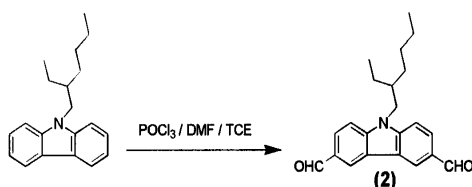
먼저, 카바졸 디알데히드 단량체를 제조하기 위하여, 하기 반응식 7에서와 같이 카바졸과 2 - 에틸헥실옥시 브로마이드를 반응시켜서 9 - (2 - 에틸헥실)카바졸을 제조한다.

반응식 7



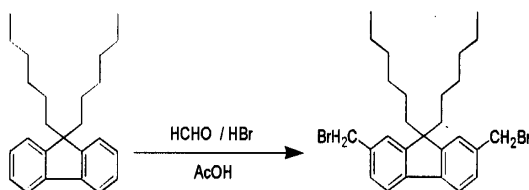
다음으로 하기 반응식 8에서와 같이, 상기 반응식 7에서 제조된 9 - (2 - 에틸헥실)카바졸을 빌스마이어 (Vilsmeier) 반응을 통해서 알데히드 그룹을 도입시켜서 알킬기가 치환된 카바졸디알데히드 단량체를 얻는다.

반응식 8



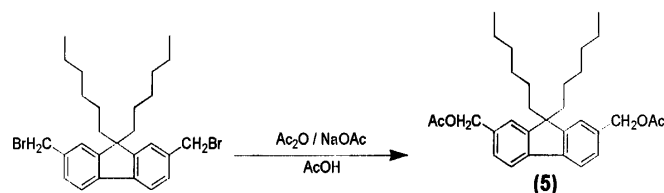
아릴렌 디알데히드 단량체의 다른 예로서 플루오렌 디알데히드 단량체를 제조하기 위하여, 먼저 하기 반응식 9에 나타난 바와 같이 9,9 - 디 - n - 헥실플루오렌을 브로모메틸레이션(bromomethylation)을 통해서 -CH₂Br을 도입시켜 아래와 같은 2,7 - 비스(브로모메틸) - 9,9 - 디 - n - 헥실플루오렌 중간체를 제조한다.

반응식 9



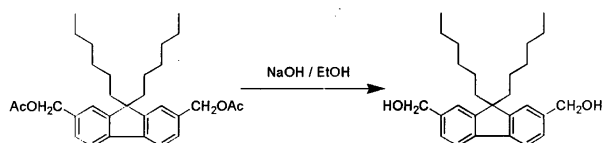
다음으로 하기 반응식 10에서와 같이, 상기 반응식 9에서 제조된 2,7 - 비스(브로모메틸) - 9,9 - 디 - n - 헥실플루오렌을 아세트산 무수물(acetic anhydride)와 반응시켜 하기와 같은 [7 - (아세틸옥시메틸) - 9,9 - 디 - n - 헥실플루오렌 - 2 - 일]메틸아세테이트의 중간체를 제조한다.

반응식 10



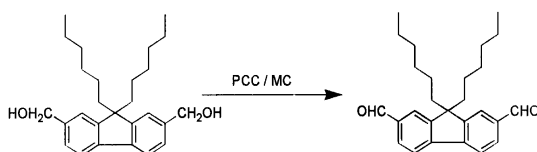
다음으로 상기 반응식에서 제조된 [7-(아세틸옥시메틸)-9,9-디-n-헥실플루오렌-2-일]메틸아세테이트를 NaOH와 반응시켜서 ([9,9-디헥실-7-(하이드록시메틸)플루오렌-2-일]메탄올) 중간체를 아래 반응식 11에서와 같이 제조한다.

반응식 11



다음으로 상기 제조된 반응시켜서 ([9,9-디헥실-7-(하이드록시메틸)플루오렌-2-일]메탄올)을 PCC와 반응시켜서 최종적으로 플루오렌디알데히드를 하기 반응식 12와 같이 제조하였다.

반응식 12

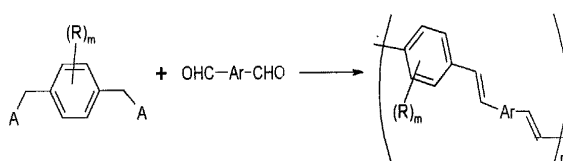


상기에서, 본 발명의 발광 고분자의 단량체로서 화학식 2로 표시되는 페닐렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트와 아릴렌 디알데히드, 특히 카바졸 디알데히드 또는 플루오렌 디알데히드의 제조예를 구체적인 화합물을 통하여 예시하였다.

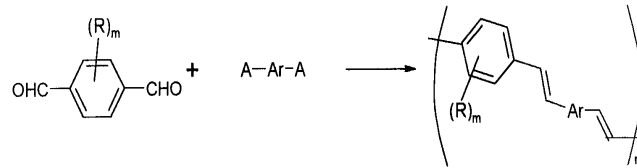
한편, 본 발명의 발광 고분자의 단량체로서 화학식 3으로 표시되는 페닐렌 디알데히드 및 아릴렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트의 제조도 상기에서 설명한 방법, 이와 유사한 방법 및 지금까지 알려진 유기화합물의 합성방법에 따라 용이하게 수행될 수 있다는 것을 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 이해할 수 있을 것이다.

본 발명의 발광 고분자는 단량체로서 하기의 화학식 2의 페닐렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트와 아릴렌 디알데히드를 반응시켜 고분자화합으로써 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 청색 또는 녹색 발광 고분자는 단량체로서 하기의 화학식 3으로 표시되는 페닐렌 디알데히드와 아릴렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트를 반응시켜 고분자화합으로써 얻을 수도 있다. 이것을 하기 반응식에 나타내었다.

반응식 13



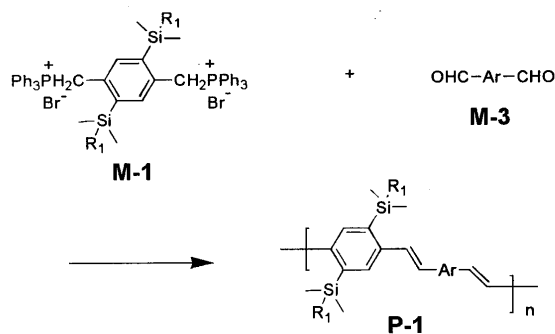
반응식 14



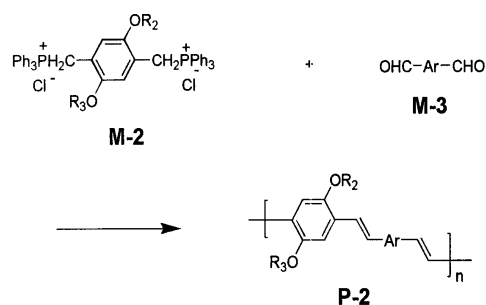
상기에서, R, Ar, A 및 m은 상기에서와 같다.

보다 구체적으로, 하기의 반응식 15 및 16와 같이, 실릴기를 치환기로 가지는 페닐렌 디포스포늄염(M-1)과 아릴렌 디알데히드(M-3)를 반응시켜서 본 발명의 발광 고분자(P-1)을 얻을 수 있으며, 또한, 알콕시기를 치환기로 가지는 페닐렌 디포스포네이트(M-2)와 아릴렌 디알데히드(M-3)를 반응시켜서 본 발명의 발광 고분자(P-2)를 얻을 수 있다.

반응식 15



반응식 16



상기 본 발명의 발광 고분자는 실릴기가 치환된 페닐렌 비닐렌 단위 또는 알콕시기가 치환된 페닐렌비닐렌 단위와 아릴렌비닐렌 단위가 규칙적으로 반복되는 구조를 가지고 있다.

상기 발광 고분자에서 실릴기가 치환된 페닐렌비닐렌단위는 실릴기가 전자주개 능력이 거의 없기 때문에 알콕시가 치환된 페닐렌비닐렌단위보다 고분자 자체의 밴드갭을 크게 하여 발광파장을 단파장으로 이동시켜 청색발광을 가능케 하

며, 또한 카바졸비닐렌 혹은 플루오렌비닐렌 등의 아릴렌비닐렌 단위는 정공의 수송능력이 우수하여 발광 고분자내로의 전자와 정공의 주입과 수송이 용이하고, 전자와 정공의 결합에 의해 생성되는 여기자의 형성 확률을 높여 이를 이용한 전기 발광 소자의 발광 효율을 크게 향상 시킨다. 또한 플루오렌 그룹은 높은 광발광 및 전기발광 효율을 가능하게 한다.

다음으로, 도 1은 상기와 같이 제조된 본 발명의 발광 고분자를 이용하여 제조한 전기발광소자의 구조를 나타낸다.

본 발명의 전기발광소자는 기판(1) 상부에 반투명전극(2), 정공수송층(3), 고분자 발광층(4), 전자수송층(5) 및 금속 전극(6)을 순차적으로 적층하여 형성하며, 여기에서, 본 발명의 전기발광 소자는 간단하게 기판 상부에 반투명전극, 고분자 발광층 및 금속전극으로 구성되는 단일층 전기발광 소자로 형성될 수도 있다. 그리고 고분자 발광층(4)으로는 상기와 같이 제조된 발광 고분자를 사용한다. 이때, 고분자 발광층은 상기 발광 고분자만을 사용하여 형성할 수도 있고, PVK(polyvinylcarbazole)와 같은 전자 또는 정공 수송 고분자를 블렌딩하여 형성할 수도 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 다음의 실시예들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위를 한정 하는 것은 아니다.

(실시예 1)

2,5 - 비스 - (트리메틸실릴) - 파라 - 크실렌의 제조

5.5 g (0.2274 mol)의 Mg를 플라스크에 넣어 가열하여 표면의 불순물을 제거한 후에 10 mL정도의 THF를 넣고 디브로모에탄을 넣어 활성화시킨후에, 20.0 g (0.0758 mol)의 2,5 - 디브로모 - p - 크실렌을 THF에 넣어 녹인 용액을 활성화된 Mg - THF 용액에 천천히 넣는다. 3시간 정도 지나면 회색빛의 현탁(suspension) 상태가 된다. 이용액에 30 mL의 클로로트리메틸실란을 천천히첨가한 후에 5시간 정도 환류시키면서 반응을 보낸다. 반응이 끝난 후 물과 HCl로 남은 Mg를 다 녹인 후에 에틸렌 아세테이트로 유기층을 추출한 후에 $MgSO_4$ 로 미량의 물을 제거한 후에 용매를 제거하면 흰색의 최종 화합물 (14.1 g, 74)이 얻어진다.

Mp 56 - 57°C. 1H - NMR ($CDCl_3$) δ 7.25 (s, 2H), 2.43 (s, 6H), 0.33 (s, 18H). ^{13}C - NMR ($CDCl_3$) δ 139.50, 139.14, 135.67, 22.55, -0.16. 원소분석. $C_{14}H_{26}Si_2$ 에 대한 이론치: C, 67.12; H, 10.46. 측정치: C, 66.88; H, 10.63.

(실시예 2)

2,5 - 비스(트리메틸실릴) - 1,4 - 비스(브로모메틸)벤젠의 제조

흰 고체 화합물인 2,5 - 비스 - 트리메틸실릴 - p - 크실렌 5.0 g (0.02 mol)과 7.1 g (0.0404 mol)의 N - 브로모숙신이미드(NBS)을 40 mL의 사염화 탄소에 녹인다. 계속해서 반응용기에 질소분위기를 만들어 주고 개시제로서 벤조일 퍼옥사이드를 소량 넣어주고 반응 온도를 90°C까지 올리고 3시간 정도 환류시킨다. 반응 용기 표면에 숙신이미드의 흰 고체가 나타나면 반응을 종결하고 메틸렌클로라이드로 추출한 후에 MeOH에서 재결정하여 순수한 흰색의 화합물을 얻었다. 5.1 g (62).

Mp 96 - 97°C. 1H - NMR ($CDCl_3$) δ 7.53 (s, 2H), 4.61 (s, 4H), 0.40 (s, 18H). ^{13}C - NMR ($CDCl_3$) δ 142.12, 140.89, 137.40, 34.08, 0.28. 원소분석. $C_{14}H_{24}Si_2Br_2$ 에 대한 이론치: C, 41.18; H, 5.92. 측정치: C, 39.91; H, 5.73.

(실시예 3)

2,5 - 비스(트리메틸실릴) - 1,4 - 크실렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드)의 제조

트리페닐포스핀 4.3 g (0.0163 mol)과 실시예 2에서 수득한 2,5 - 비스(트리메틸실릴) - 1,4 - 비스(브로모메틸)벤젠 7.4 g (0.0074 mol)을 30 mL 을 DMF에 같이 녹인 후, 24 시간 동안 상온에서 교반시키면서 반응을 보낸다. 반응이 완결되면 디에틸 에테르에서 침전을 시켜서 흰색의 고체 화합물을 얻는다. 여과와 진공건조를 거쳐 최종으로 실릴기가 치환된 단량체를 얻을 수 있었다. 6.1 g (89).

Mp 299 - 300°C. ^1H - NMR (DMSO - d_6) δ 7.94 - 7.55 (m, 30H), 7.05 (s, 2H), 5.01 (d, 4H), - 0.31 (s, 18H). 원소분석. $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{Br}_2\text{P}_2$ 에 대한 이론치: C, 64.35; H, 5.79. 측정치: C, 63.02; H, 6.04.

(실시예 4)

4 - (2 - 에틸헥실옥시) - 1 - 메톡시벤젠의 제조

20.0 g의 4 - 메톡시페놀 (0.016 mol)과 12.8 g 의 KOH (1.2 eq)를 MeOH에 녹인 후 41 mL의 2 - 에틸헥실 브로마이드 (1.3 eq)를 넣은 다음 80°C에서 12 시간동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 에틸아세테이트로 추출한 후 감압증류에 의해 상기의 중간체를 합성하였다. 30.0 g (79).

^1H - NMR (CDCl_3 , ppm) δ 6.8 (s, 4H), 3.8 (d, 2H), 3.7 (s, 3H), 1.6 - 1.2 (m, 9H), 0.9 (m, 6H). 원소분석. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 에 대한 이론치: C, 76.22; H, 10.26. 측정치: C, 75.11; H, 10.23.

(실시예 5)

1,4 - 비스(클로로메틸) - 5 - (2 - 에틸헥실옥시) - 2 - 메톡시벤젠의 제조

30.0 g (0.13 mol)의 상기 실시예 4에서 수득한 반응중간체와 과량의 HCl 및 HCHO를 1,4 - 디옥산(dioxane)에 녹인 후 90°C에서 12 시간동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 메틸렌클로라이드로 추출한 후 MeOH에서 결정화하여, 침전물을 여과한 다음 진공건조하여 30.0 g (71)의 화합물을 얻었다.

Mp 67 - 68°C. ^1H - NMR (CDCl_3 , ppm) δ 6.8 (d, 2H), 4.5 (s, 4H), 3.8 (d, 2H), 3.7 (s, 3H), 1.6 - 1.3 (m, 9H), 0.9 (m, 6H). 원소분석. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Cl}_2$ 에 대한 이론치: C, 61.26; H, 7.88. 측정치: C, 60.89; H, 7.57.

(실시예 6)

1 - (2 - 에틸헥실옥시) - 4 - 메톡시 - 2,5 - 크실렌비스(트리페닐포스포늄 브로마이드)의 제조

5.0 g (0.015 mol)의 상기 실시예 5에서 수득한 반응생성물과 8.7 g (0.033 mol)의 트리페닐포스핀을 30 mL의 DMF에 녹인후 24 시간동안 가열하여 환류시킨다. 반응이 끝나면, 반응물을 diethyl ether 에 붓는다. 생성물을 거른 후에 진공하에서 말리면 알콕시가 치환된 단량체를 하얀 파우더 형태 (11.2 g, 87)로 얻어진다.

Mp 218 - 219°C. ^1H - NMR (CDCl_3 , ppm) δ 7.87 - 7.54 (m, 30H), 6.75 (s, 1H), 6.53 (s, 1H), 5.06 (d, 2H), 4.95 (d, 2H), 2.94 (s, 2H), 2.79 (s, 3H), 1.30 - 0.95 (m, 9H), 0.84 (t, 3H), 0.71 (t, 3H). 원소분석. $\text{C}_{53}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ 에 대한 이론치: C, 74.19; H, 6.53. 측정치: C, 70.32; H, 6.45.

(실시예 7)

9 - (2 - 에틸헥실)카바졸의 제조

플라스크에 20.0 g (0.12 mol)의 카바졸과 30.3 (0.016 mol)의 2 - 에틸헥실 브로마이드를 250 mL의 무수 THF에

녹이고 여기에 6.5 g (0.16 mol)의 NaH를 넣는다. 반응 혼합물을 48 h 동안 환류시키면서 반응을 진행시킨다. 반응 후 메틸렌클로라이드로서 추출하여 유기층을 분리해 낸다. 반응하지 않고 남은 카바졸은 컬럼 크로마토그래피로서 그리고 2 - 에틸헥실 브로마이드는 진공 분별증류(vacuum distillation) (40°C/3 mmHg)로서 제거하고 최종적으로 무색의 액체 화합물 (15.1 g, 45)을 얻을 수가 있었다.

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 8.11 (d, 2H, Ar H), 7.43 (m, 4H, Ar H), 7.26 (m, 2H, Ar H), 4.17 (d, 2H, -NC $\text{H}_2\text{CH}(\text{Et})$ -), 2.08 (m, 1H, -NCH $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})$ -), 1.35 (m, 8H, -CH $_2$ -), 0.87 (m, 6H, -CH $_3$). 원소분석. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_1$ 에 대한 이론치: C, 85.96; H, 9.04; N, 5.01. 측정치: C, 86.01; H, 9.01; N, 4.99.

(실시예 8)

9 - (2 - 에틸헥실)카바졸 - 3,6 - 디카르보알데하이드[9 - (2 - ethylhexyl) - carbazole - 3,6 - dicarbaldehyde]의 제조

얼음이 채워진 베스(Ice bath)에 16.7 mL (0.22 mol)의 무수 DMF를 넣은 500 mL 플라스크를 일단 냉각시켜둔다. 여기에다 16.8 mL (0.18 mol)의 포스포러스 옥시클로라이드(phosphorous oxychloride)를 30 분 동안 천천히 첨가하도록 한다. 그리고 나서 앞서 얻은 화합물 5.0 g (0.0018 mol)을 30 mL의 1,1,2 - 트리클로로에탄에 녹여서 위의 냉각용액에 넣고 반응 용기의 온도를 90°C 정도까지 올려서 2일 동안 반응을 진행시킨다. 반응이 끝나면 혼합물을 일단 온도를 냉각시키고 이것을 온도가 낮은 물에 붓고 수산화나트륨 수용액을 사용해서 pH를 6 - 8정도가 되도록 중화시킨다. 이것을 에틸 아세테이트로서 추출하고 MgSO_4 로서 미량의 물을 제거하고 감압하에서 농축시킨다. 이렇게 얻은 화합물을 전개액 n - 헥산/에틸아세테이트 (10/1, 부피비)로서 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 최종적으로 순수한 흰색의 화합물 (2.9 g, 48)을 분리할 수가 있었다.

Mp: 112°C. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 10.12 (s, 2H, -CHO), 8.65 (s, 2H, Ar H), 8.05 (d, 2H, Ar H), 7.51 (d, 2H, Ar H), 4.24 (d, 2H, -NCH $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})$ -), 2.05 (m, 1H, -NCH $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})$ -), 1.32 (m, 8H, -CH $_2$ -), 0.87 (m, 6H, -CH $_3$). 원소분석. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ 에 대한 이론치: C, 78.77; H, 7.53; N, 4.18. 측정치: C, 79.02; H, 7.89; N, 4.37.

(실시예 9)

2,7 - 비스(브로모메틸) - 9,9 - 디 - n - 헥실플루오렌의 제조

4 g (10 mmol)의 9,9 - 디 - n - 헥실플루오렌과 3 g (100 mmol)의 파라포름알데히드를 플라스크에 넣어서 얼음이 채워진 베스(ice bath)하에서 냉각시킨다. 여기에 30HBr용액 80 mL를 천천히 첨가한후에 60 - 70°C에서 24시간 반응시킨다. 반응물은 메틸렌클로라이드로서 추출하고 컬럼 크로마토그래피를 이용해 최종적으로 점성이 있는(viscous) 용액 4.2 g (81)을 얻었다.

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): δ 7.61 (d, 2H, Ar H), 7.34 (d, 4H, Ar H), 4.58 (s, 4H, -CH $_2\text{Br}$), 1.92 (m, 4H; 플루오렌의 9 - 위치에 있는 헥실기의 α - CH $_2$) 1.06 (12H; $\beta \sim \delta$ - CH $_2$), 0.76 - 0.75 (10H; ϵ - CH $_2$ and CH $_3$). 원소분석. $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{Br}_2$ 에 대한 이론치: C, 62.32; H, 6.97. 측정치: C, 62.36; H, 6.92.

(실시예 10)

[7 - (아세틸옥시메틸) - 9,9 - 디 - n - 헥실플루오렌 - 2 - 일]메틸아세테이트의 제조

실시예 9에서 얻은 화합물 4.0 g (7.7 mmol)과 무수 나트륨 아세테이트 (3.2 g, 38.6 mmol)과 아세트산 무수물 (2.17 mL, 23.1 mmol)과 아세트산 (40 mL)를 함께 섞어서 90°C에서 3시간동안 반응시킨다. 반응이 완결되면 냉각시키고 메틸렌클로라이드로서 추출한다. 감압하에서 용매를 날리고 황색의 액체를 3.1 g (83.7)를 얻었다.

¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.65 (d, 2H, Ar H), 7.34 (d, 4H, Ar H), 5.15 (s, 4H, -CH₂O-), 2.12 (s, 6H, -OCOCH₃), 1.93 (m, 4H; 플루오렌의 9- 위치에 있는 헥실기의 α-CH₂), 1.02 (12H; β~δ-CH₂), 0.77-0.70 (10H; ε-CH₂ and CH₃). 원소분석. C₃₁H₄₂O₄에 대한 이론치: C, 77.79; H, 8.84. 측정치: C, 77.71; H, 8.87.

(실시예 11)

([9,9-디헥실-7-(하이드록시메틸)플루로엔-2-일]메탄올)의 제조

실시예 10에서 얻은 화합물 (5.2 g, 10.7 mmol)과 수산화나트륨 (2.17 g, 54.3 mmol)을 80 mL의 에탄올에 넣어서 40°C에서 2시간 동안 반응시킨다. 냉각후, 반응물을 100 mL의 증류수에 붓는다. 위의 혼합물에 농축 HCl을 용액의 pH가 7이 될 때까지 첨가한다. 이 용액을 메틸렌클로라이드로서 추출하고 감압하면 3.1 g (78.9)의 화합물을 얻을수가 있다.

¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.64 (d, 2H, Ar H), 7.28 (d, 4H, Ar H), 4.74 (s, 4H, -CH₂OH), 1.93 (m, 4H; 플루오렌의 9- 위치에 있는 헥실기의 α-CH₂), 1.03 (12H; β~δ-CH₂), 0.77-0.70 (10H; ε-CH₂ and CH₃). 원소분석. C₂₇H₃₈O₂에 대한 이론치: C, 82.18; H, 9.71; 측정치: C, 82.19; H, 9.69.

(실시예 12)

당량의 9,9-디-n-헥실플루오렌-2,7-디카르보알데하이드 (9,9-di-n-hexyl fluorene-2,7-dicarbaldehyde)의 제조

실시예 11에서 얻은 화합물 (3.0 g, 8.2 mmol)을 100 mL의 메틸렌 클로라이드에 넣고 냉각시킨후 PCC (5.3 g, 24.6 mmol)을 20 분 동안 조금씩 첨가한다. 혼합물을 8시간 동안 상온에서 산화가 완결될때까지 TLC로 확인하면서 반응을 보낸다. 검정색의 현탁물(suspension)이 생기면 이것에 150 mL의 디에틸 에테르로서 묶히고 30 분동안 추가로 교반시킨다. 혼합물을 실리카 겔을 이용해서 무기물과 녹지않는 입자들을 제거하고 100 mL의 1N-HCl과 물로 씻고 MgSO₄로 미세한 물을 제거한다. 용매를 감압하에서 제거하고 컬럼 크로마토그래피를 통해서 최종 화합물을 2.1 g (70.0) 얻었다.

¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 10.07 (s, 2H, -CHO), 7.89 (s, 6H, Ar H), 2.04 (m, 4H; 플루오렌의 9- 위치에 있는 헥실기의 α-CH₂), 0.98 (12H; β~δ-CH₂), 0.74-0.50 (10H; ε-CH₂ and CH₃). 원소분석. C₂₅H₃₂O₂에 대한 이론치: C, 82.37; H, 8.85. 측정치: C, 82.33; H, 8.81.

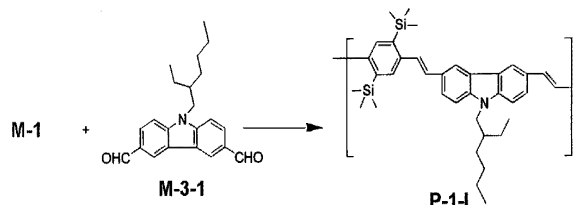
(실시예 13)

발광 고분자 P-1-I의 제조

단량체 2,5-비스(트리메틸실릴)-1,4-크실렌비스(트리페닐포스포늄브로마이드) 1.00 g (1.1 mmol)과 같은 당량의 9-(2-에틸헥실)카바졸-3,6-디카르보알데하이드 0.36 g (1.1 mmol)을 10 mL의 클로르포름에 용해시켜 용액을 만든다. 여기에 10 mL의 에탄올에 0.62 g (5.5 mmol)의 t-BuOK를 녹인 용액을 천천히 가한다. 상온에서 48시간 동안 반응시킨 후 메탄올을 이용하여 고분자를 얻었고 속슬렛(Soxhlet) 추출기로 3일동안 정제하여 0.42 g의 순수한 고분자를 합성하였다. 수득율은 69였다.

상기 반응의 반응식은 하기 반응식 17와 같다.

반응식 17



제조된 발광 고분자 (P - 1 - I)는 유기용매에 용해될 수 있고, 수평균 분자량이 8,400이고 분산도가 1.76이었다. 또한 UV 최대흡수파장은 도 2에 나타난 바와 같이 355 nm이었으며, 최대 광발광 스펙트럼은 도 3에 나타난 바와 같이 480 nm였다.

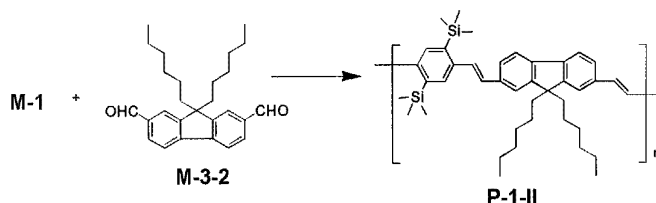
(실시예 14)

발광 고분자 P - 1 - II의 제조

단량체 2,5 - 비스(트리메틸실릴) - 1,4 - 크실렌비스(트리페닐포스포늄브로마이드) 1.00 g (1.1 mmol)과 같은 당량의 9,9 - 디 - n - 헥실플루오렌 - 2,7 - 디카르보알데하이드 0.42 g (1.1 mmol) 을 10 mL의 클로르포름에 용해시켜 용액을 만든다. 여기에 10 mL의 에탄올에 0.62 g (5.5 mmol)의 t - BuOK를 녹인 용액을 천천히 가한다. 상온에서 48시간 동안 반응시킨 후 메탄올을 이용하여 고분자를 얻었고 속슬렛(S Soxhlet) 추출기로 3일동안 정제하여 0.43 g의 순수한 고분자를 합성하였다. 수득율은 64였다.

상기 반응의 반응식은 하기 반응식 18과 같다.

반응식 18



제조된 발광 고분자 (P - 1 - II)는 유기용매에 용해될 수 있고, 수평균 분자량이 8,800이고 분산도가 1.90이었다. 또한 UV 최대흡수파장은 도 2에 나타난 바와 같이 385 nm이었으며, 최대 광발광 스펙트럼은 도 3에 나타난 바와 같이 495 nm였다.

(실시예 15)

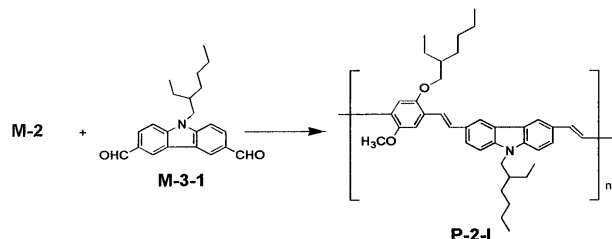
발광 고분자 P - 2 - I의 제조

단량체 1 - (2 - 에틸헥실옥시) - 4 - 메톡시 - 2,5 - 크실렌비스(트리페닐포스포늄 크로라이드) 1.00 g (1.2 mmol)과 같은 당량의 9 - (2 - 에틸헥실)카바졸 - 3,6 - 디카르보알데하이드 0.39 g (1.2 mmol)을 10 mL의 클로르포름에 용해시켜 용액을 만든다. 여기에 10 mL의 에탄올에 0.62 g (5.5 mmol)의 t - BuOK를 녹인 용액을 천천히 가한다. 상온에서 4

8시간 동안 반응시킨 후 메탄올을 이용하여 고분자를 얻었고 속슬렛(S Soxhlet) 추출기로 3일동안 정제하여 0.39 g의 순수한 고분자를 합성하였다. 수득율은 57였다.

상기 반응의 반응식은 하기 반응식 19과 같다.

반응식 19



제조된 발광 고분자 (P - 2 - I)는 유기용매에 용해될 수 있고, 수평균 분자량이 6,800이고 분산도가 2.05이었다. 또한 UV 최대흡수파장은 도 2에 나타난 바와 같이 410 nm이었으며, 최대 광발광 스펙트럼은 도 3에 나타난 바와 같이 520 nm였다.

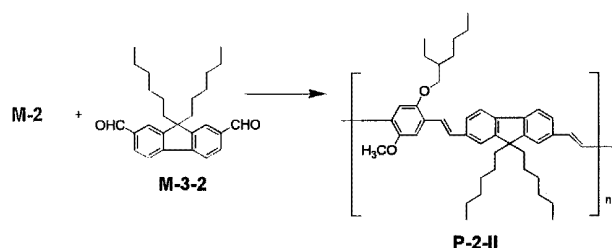
(실시예 16)

발광 고분자 P - 2 - II의 제조

단량체 1 - (2 - 에틸헥실옥시) - 4 - 메톡시 - 2,5 - 크실렌비스(트리페닐포스포니움 크로라이드) 1.00 g (1.2 mmol)과 같은 당량의 9,9 - 디 - n - 헥실플러렌 - 2,7 - 디카르보알데하이드 0.47 g 을 10 mL의 클로르포름에 용해시켜 용액을 만든다. 여기에 10 mL의 에탄올에 0.62 g (5.5 mmol)의 t - BuOK를 녹인 용액을 천천히 가한다. 상온에서 48시간 동안 반응시킨 후 메탄올을 이용하여 고분자를 얻었고 속슬렛(S Soxhlet) 추출기로 3일동안 정제하여 0.39 g의 순수한 고분자를 합성하였다. 수득율은 42였다.

상기 반응의 반응식은 하기 반응식 20과 같다.

반응식 20



제조된 발광 고분자 (P - 2 - II)는 유기용매에 용해될 수 있고, 수평균 분자량이 6,600이고 분산도가 1.95이었다. 또한 UV 최대흡수파장은 도 2에 나타난 바와 같이 430 nm이었으며, 최대 광발광 스펙트럼은 도 3에 나타난 바와 같이 540nm였다.

실릴기가 치환된 고분자 P-1-II의 경우 필름상태에서 아주 높은 광발광 효율을 보였다. 합성된 고분자 P-1-I, P-1-II, P-2-I 및 P-2-II의 필름상태에서의 광발광 효율을 PMMA 고분자에 디페닐안트라센(diphenylanthracene)을 도핑시킨 필름을 표준으로 잡고 상대적으로 측정하였다. 특히, P-1-II의 경우 광발광 양자효율은 $\Phi=0.81$ 정도의 값을 보였는데, 이것은 기존의 PPV 유도체에서 보고된 값들중에서 가장 높은 값들 중의 하나이다 (참고논문: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1996, 35, 2241; J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 231). 합성된 고분자들의 자외선-가시광선 (UV-visible) 파장, 광발광 파장, 광발광 양자효율을 아래 표 1에 요약하였다.

[표 1]

고분자	UV-visible $\lambda_{\max}$ (nm) ^a	광발광 $\lambda_{\max}$ (nm) ^a	Φ_{pl} ^a
P-1-I	355(310 및 250) ^b	480	0.64
P-1-II	385	495	0.81
P-2-I	410(310 및 250) ^b	520	0.59
P-2-II	430	540	0.26

a 이 값들은 석영(quartz) 위에 고분자를 코팅하여 측정하였다.

b 괄호안의 값은 카바줄의 특정 흡수 파장이다.

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 발광 고분자, 특히, 실릴기를 치환기로서 가지는 발광 고분자 P-1-I 및 P-1-II는 기존의 PPV 고분자에 비하여 발광 효율이 우수하다는 것을 알 수 있으며, PPV 고분자로는 얻을 수 없는 청색 또는 청녹색 영역에서 발광함을 알 수 있다.

(실시예 17)

상기 실시예 1에서 제조된 발광 고분자 (P-1-I)와 실시예 2에서 제조된 발광 고분자 (P-1-II)를 각각 발광층으로 하는 단일층 발광 소자를 제조하였다. 즉, 유리 기판에 ITO가 100nm 적층된 시판품을 사용하여, ITO 층 상에 100nm의 발광층을 형성하고, 이 발광층 상에 음극으로 사용되는 Al층을 1000Å 적층하여 단일층 발광소자를 제조하였다. 제조한 발광 소자의 전기발광 스펙트럼은 도 4에, 전압-전류 특성은 도 5에, 전압-발광세기 특성은 도 6에 나타내었다.

기존에 잘 알려진 MEH-PPV(폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌])와 똑같은 조건하에서 전기 발광 소자를 제작하여 합성된 P-1-I 및 P-1-II의 전기발광 효율을 조사하였다. 이 조사에 의하여, P-1-I의 경우는 기존의 MEH-PPV 고분자보다 13배, 광발광 효율이 가장 높았던 P-1-II의 경우는 기존의 MEH-PPV 고분자보다 32배 더 강하게 전기발광함을 확인하였다. 상대적 전기 발광 효율, 구동전압, 전기발광 파장, 발광색을 아래 표 2에 나타내었다.

[표 2]

고분자	상대적 전기발광효율	구동전압(V/m)	발광파장(nm)	발광색
MEH-PPV	1	5×10^7	595	오렌지색
P-1-I	13	1.8×10^8	480	청색
P-1-II	32	1.2×10^8	500	청녹색

상기 표 2에서 보는 바와 같이, 본 발명의 발광 고분자 특히, 치환기로서 실릴기를 가지는 발광 고분자 P-1-I 및 P-1-II는 기존의 MEH-PPV 고분자에 비하여 매우 우수한 전기 발광 효율을 가지고 MEH-PPV 고분자에서는 얻을 수 없는 청색 또는 청녹색 영역에서 발광함을 알 수 있다.

이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않은 한도내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

발명의 효과

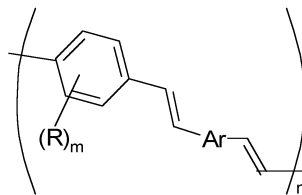
본 발명은 벤젠 고리에 실릴기, 알킬기, 또는 알콕시기를 치환기로 가지는 페닐렌비닐렌 반복단위와 아릴렌비닐렌, 특히 카바졸비닐렌 또는 플루오렌비닐렌 반복단위로 구성되는 구조를 가지는 청색 또는 녹색 발광 고분자, 이의 제조방법 및 이 고분자를 발광층으로 포함하는 전기발광소자를 제공한다. 본 발명의 발광 고분자는 페닐렌 골격 상의 치환기를 적절하게 선택함으로써 청색 또는 녹색에서 발광할 수 있고, 페닐렌 골격과 아릴렌 골격이 교대 공중합된 구조를 가지므로써 페닐렌비닐렌 호모폴리머에서는 얻기 어려운 청색 및 녹색에서 발광할 수 있으며, 또한, 우수한 발광 특성을 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1로 표시되는, 청색 또는 녹색 발광 고분자.

화학식 1



여기에서, Ar은 아릴렌기이고, R은 동일하거나 서로 다른 작용기로서, 실릴기, 알킬기 또는 알콕시기이며, n은 1~4의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

Ar은 하기 구조식의 카바졸 그룹이거나 하기 구조식의 플루오렌 그룹인

청색 또는 녹색 발광 고분자.

여기에서, R₄, R₅ 및 R₆는 수소 또는 C1 내지 C20의 선형 또는 분지형 알킬기임.

청구항 3.

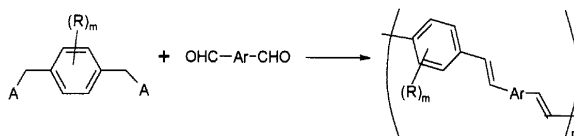
제1항 또는 제2항에 있어서,

n은 2이고, R은 실릴기 또는 알콕시기이며, 실릴기 또는 알콕시기가 2, 5 - 위치에 치환된 것인

청색 또는 녹색 발광 고분자.

청구항 4.

단량체로서 하기 반응식의 치환기를 가지는 페닐렌 디포스포늄염 또는 디포스포네이트와 아릴렌 디알데히드를 반응시킴으로써 제조되는 청색 또는 녹색 발광 고분자의 제조방법.



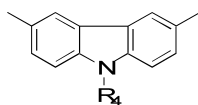
여기에서, - Ar - 은 아릴렌기이고, R은 동일하거나 서로 다른 작용기로서, 실릴기, 알킬기 또는 알콕시기이며, n은 1~4의 정수임. 또한, A는 -P(OR)₂ 또는 -P⁺R'₃이다. 이 때, R 및 R'는 알킬기 또는 아릴기이다.

청구항 5.

제4항에 있어서,

Ar은 하기 구조식의 카바졸 그룹이거나 하기 구조식의 플루오렌 그룹인

청색 또는 녹색 발광 고분자의 제조방법



여기에서, R₄, R₅ 및 R₆는 수소 또는 C1 내지 C20의 선형 또는 분지형 알킬기임.

청구항 6.

제4항에 있어서,

n은 2이고, R은 실릴기 또는 알콕시기이며, 실릴기 또는 알콕시기가 2, 5 - 위치에 치환된 것인

청색 또는 녹색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 7.

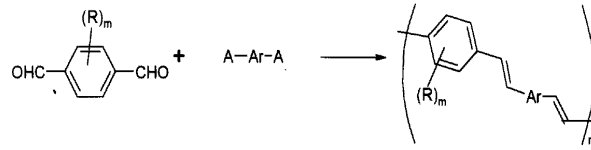
제4항에 있어서,

A는 -P⁺(C₆H₅)₃인

청색 또는 녹색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 8.

단량체로서 하기 반응식의 페닐렌 디알데히드와 아릴렌 디포스포네이트 또는 디포스포늄염을 반응시킴으로써 제조되는 청색 또는 녹색 발광 고분자의 제조방법.



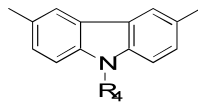
여기에서, - Ar - 은 아릴렌기이고, R은 동일하거나 서로 다른 작용기로서, 실릴기, 알킬기 또는 알콕시기이며, n은 1~4의 정수임. 또한, A는 -P(OR)₂ 또는 -P⁺R'₃이다. 이 때, R 및 R'는 알킬기 또는 아릴기이다.

청구항 9.

제8항에 있어서,

Ar은 하기 구조식의 카바졸 그룹이거나 하기 구조식의 플루오렌 그룹인

청색 또는 녹색 발광 고분자의 제조방법



여기에서, R₄, R₅ 및 R₆는 수소 또는 C1 내지 C20의 선형 또는 분지형 알킬기임.

청구항 10.

제8항에 있어서,

n은 2이고, R은 실릴기 또는 알콕시기이며, 실릴기 또는 알콕시기가 2, 5 - 위치에 치환된 것인

청색 또는 녹색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 11.

제8항에 있어서,

A는 -P⁺(C₆H₅)₃인

청색 또는 녹색 발광 고분자의 제조방법.

청구항 12.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 발광 고분자로 형성되는 고분자 발광층을 포함하는

전기 발광 소자.

청구항 13.

제12항에 있어서,

기판 상부에 반투명 전극, 상기 고분자 발광층, 금속 전극이 순차적으로 형성된 단일층 전기 발광 소자.

청구항 14.

제12항에 있어서,

기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 상기 고분자 발광층, 전자 수송층 및 금속 전극이 순차적으로 형성된 다층 박막 전기 발광 소자.

청구항 15.

제12항에 있어서, 상기 고분자 발광층은 상기 고분자와 전자 또는 정공 수송 고분자를 블렌딩하여 형성되는 전기 발광 소자.

청구항 16.

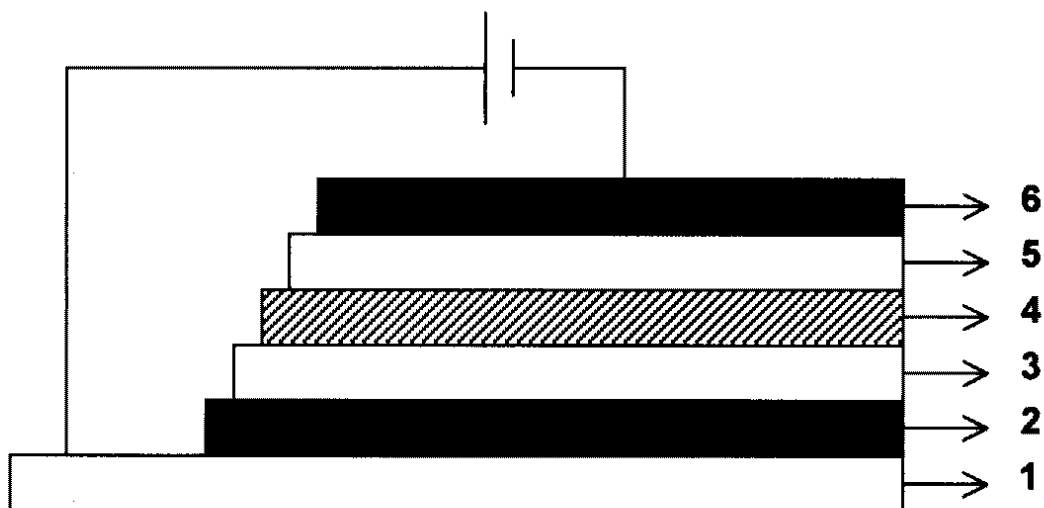
제15항에 있어서,

상기 수송 고분자는 PVK(polyvinylcarbazole)인

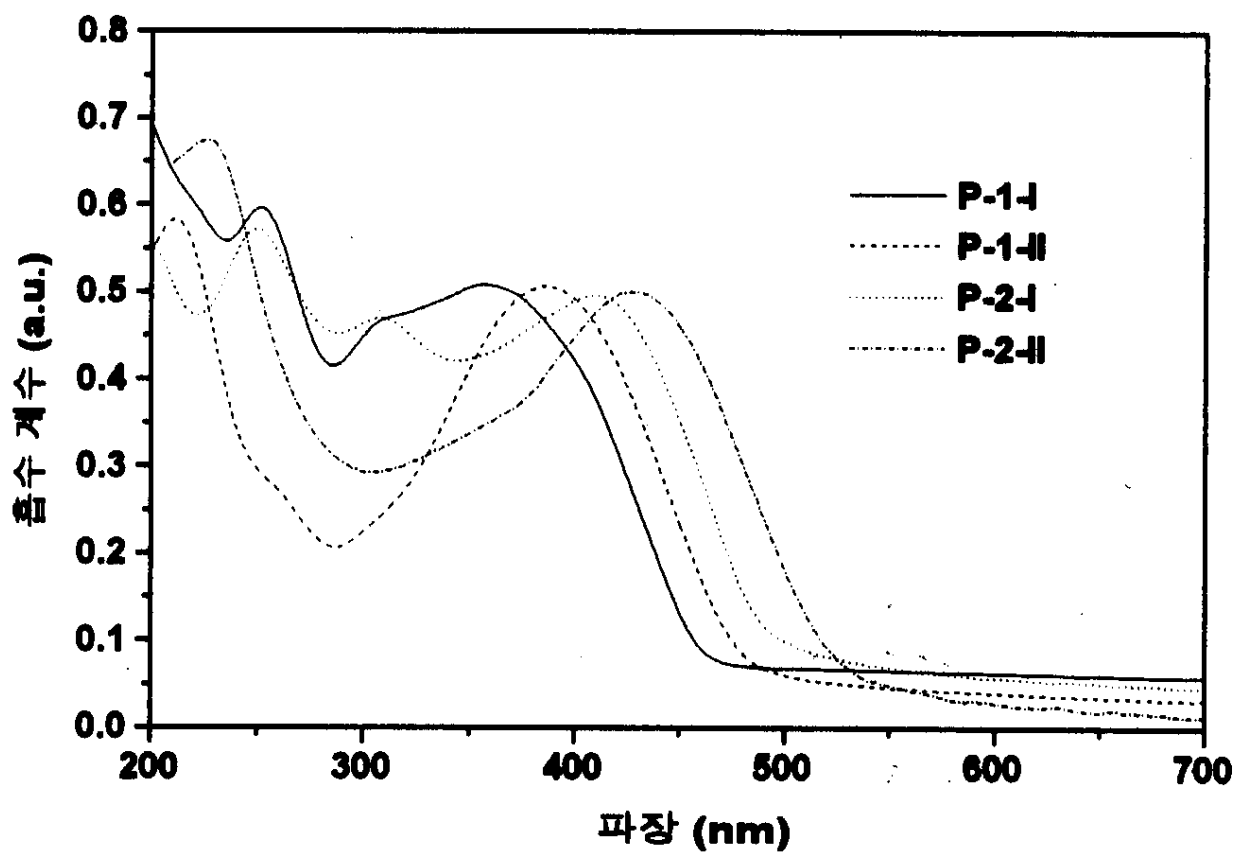
전기 발광 소자.

도면

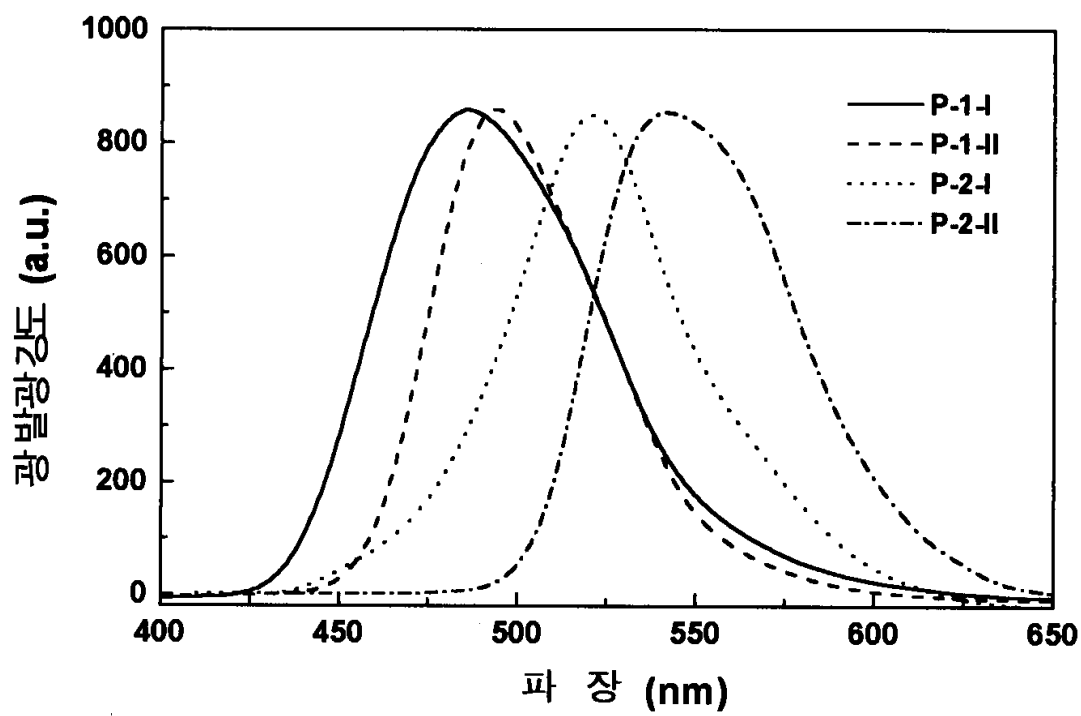
도면 1



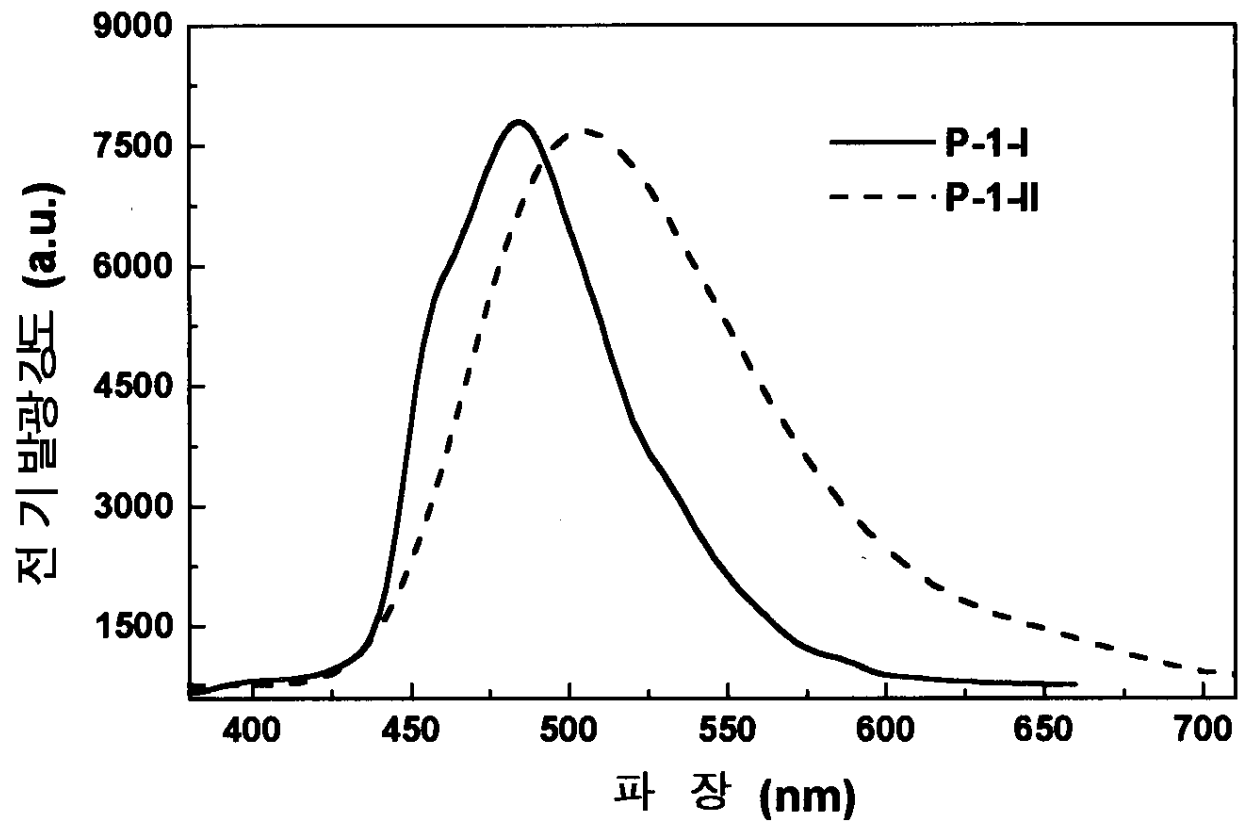
도면 2



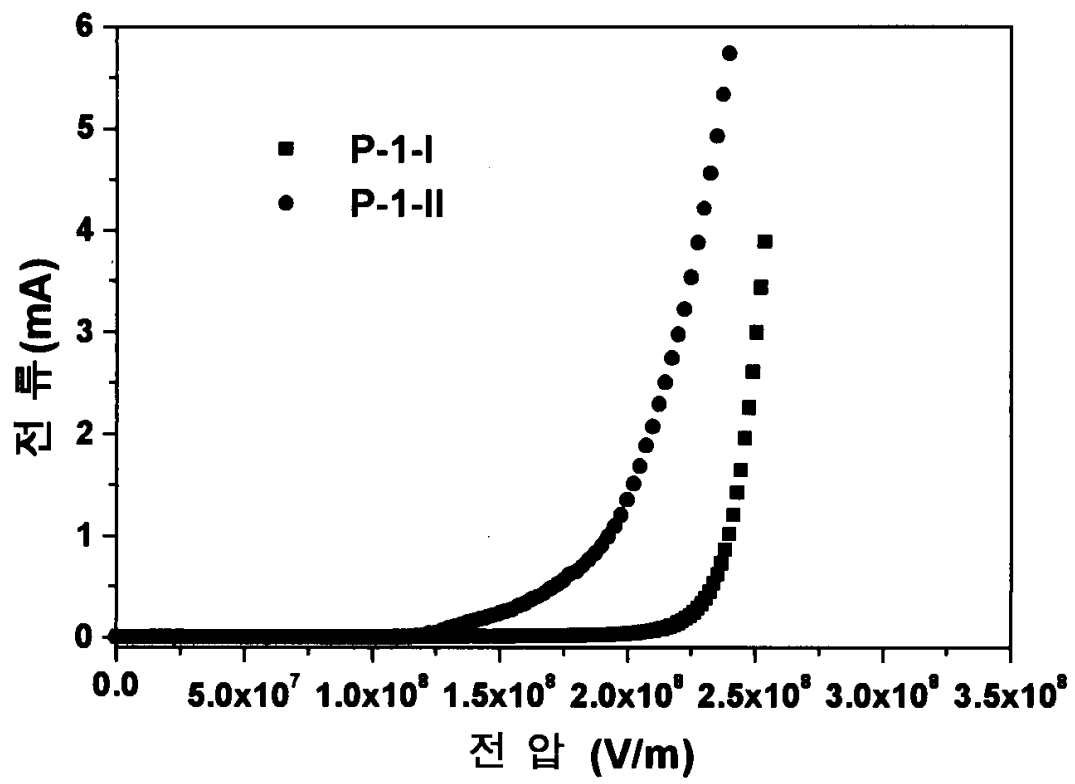
도면 3



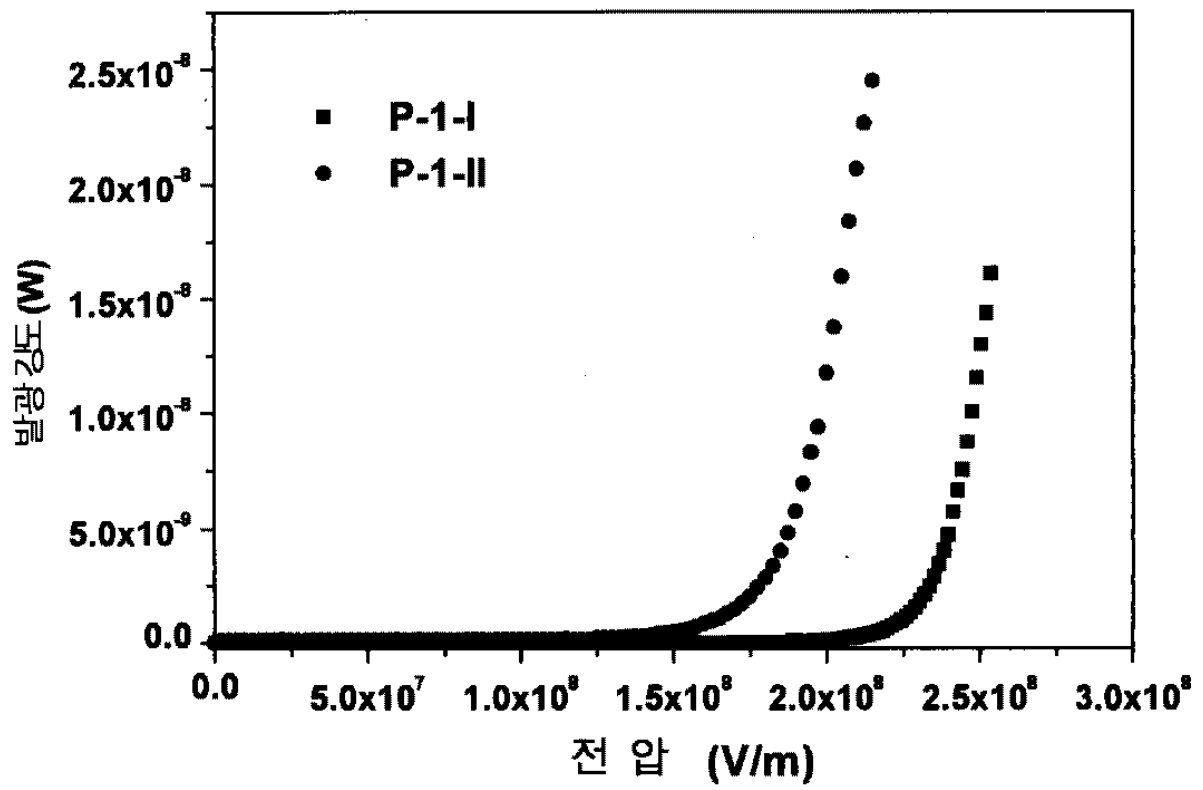
도면 4



도면 5



도면 6



专利名称(译)	高效蓝色和绿色光致发光和电致发光聚合物，其制造方法以及使用该聚合物的电致发光装置		
公开(公告)号	KR1020010096922A	公开(公告)日	2001-11-08
申请号	KR1020000020606	申请日	2000-04-19
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术院		
申请(专利权)人(译)	日进显示器有限公司 科学与韩国高等科技研究院		
当前申请(专利权)人(译)	日进显示器有限公司 科学与韩国高等科技研究院		
[标]发明人	SHIM HONGKU 심홍구 AHN TAEK 안택 SONG SEUNGYONG 송승용		
发明人	심홍구 안택 송승용		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	E02B7/28 E02B7/54		
代理人(译)	JEONG JI WON 该专利事务所		
其他公开文献	KR100374018B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供了亚苯基骨架和亚芳基骨架，化学式1具有这样的结构，其中特别是咪唑或茚骨架连接到乙烯腿上，换句话说，完全共轭的结构，蓝色或者相同的绿色发光聚合物。化学式1中的R活化为甲硅烷基，m为烷基或烷氧基为Ar为亚芳基，其固定数为1~4。本发明聚合物中的咪唑或茚骨架可以在亚苯基骨架中的取代甲硅烷基中发光，并且烷基或烷氧基是所需蓝色或绿色高孔的发射波长区域显示出运输能力或优异的发光效率。因此，可以通过选择适当的取代基获得所需的发光波长带。此外，取代甲硅烷基的亚苯基亚乙烯基均聚物是绿色或橙色，并且本发明的发光聚合物甚至在红色发射波长的区域内辐射，而亚苯基亚乙烯基和亚芳基亚乙烯基共聚物可以发光。蓝色发射波长的面积。发光聚合物，亚苯基亚乙烯基，亚芳基亚乙烯基，咪唑，茚，电致发光元件。

