

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0102865
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2006년09월28일

(21) 출원번호 10-2005-0024889

(22) 출원일자 2005년03월25일

(71) 출원인 에스케이 주식회사
 서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자 유홍
 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 212동 1403호
 신동철
 대전 유성구 전민동 296-1 303호
 이상수
 대전 유성구 전민동 세종아파트 106동 1107호
 진재규
 대전 유성구 전민동 세종아파트 110동 905호

(74) 대리인 청운특허법인

심사청구 : 없음

(54) 9-플루오렌-2-일-2,7-플루오레닐 단위 함유 전기발광고분자및 이를 이용한 전기발광소자

요약

본 발명은 고기능성 전기발광고분자에 관한 것으로, 플루오렌의 9-위치에, 치환된 플루오렌닐기들을 도입한, 9-플루오렌-2-일-2,7-플루오레닐 단위 함유 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다.

본 발명에 따른 전기발광고분자는 고효율의 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료 제조시 필요한 특별한 단량체(host units)를 가지며, 높은 용해도, 높은 열안정성 및 높은 양자효율 등의 고기능성을 갖는다.

대표도

도 4

색인어

발광고분자, 발광소자, 청색발광, 양자효율, 플루오렌, 플루오레닐

명세서

도면의 간단한 설명

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

도 2는 본 발명의 바람직한 실시태양에 따른 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 바람직한 실시태양에 따른 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.

도 4는 본 발명의 전기발광고분자의 제조시 사용되는 모노머들의 제조과정을 보여주는 반응개요도이다.

※ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 ※

11 : 기관 12 : 애노드

13 : 정공수송층 14 : 발광층

15 : 전자수송층 16 : 캐소드

17 : PEDOT/PSS 층 (500Å)

18 : 본 발명의 전기발광고분자 화합물 층 (100~2000Å)

19 : LiF (20Å)

20 : Al (700Å)

21 : 본 발명의 전기발광고분자 화합물 층 (100~2000Å)

22 : Ca (500Å)

23 : Al (1,500Å)

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 9-플루오렌-2-일-2,7-플루오레닐 단위 함유 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율의 성질을 갖는 9-플루오렌-2-일-2,7-플루오레닐 단위 함유 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 이들이 결합된 소자로 분류할 수 있다.

이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광 디스플레이(electroluminescence display)는 응답속도가 빠르며 자기 발광형이기 때문에 배면광(backlight)이 필요 없고, 휘도가 뛰어나는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다.

이러한 전기발광소자는 발광층(light emitting layer) 형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다.

유기 전기발광현상(electroluminescence, EL)은 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상이다. 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/m²의 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.

이와 관련하여, 도 1에 기판/애노드(anode)/정공수송층(hole transport layer)/발광층/전자수송층(electron transport layer)/캐소드로 제조되는 일반적인 전기발광소자의 구조를 나타내었다.

도 1을 참조하면, 기판(11) 상부에 애노드(anode; 12)가 형성되어 있다. 상기 애노드(12)의 상부에는 정공수송층(13), 발광층(14), 전자수송층(15) 및 캐소드(cathode; 16)가 순차적으로 형성되어 있다. 여기에서 정공수송층(13), 발광층(14) 및 전자수송층(15)은 유기 화합물로 이루어진 유기박막들이다. 상기 구조의 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 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 있어 발광특성이 우수하다. 그러나, 잉크젯 프린팅이나 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 전기 발광 소자가 1990년에 처음으로 발표된 후 유기고분자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자는 저분자에 비하여 내열성이 우수하고, 잉크젯 프린팅 및 스핀코팅이 가능하여 표시소자의 대형화가 용이하다. 발광재료로는 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 및 청색중에서 고효율의 적색과 녹색 발광고분자 재료는 얻을 수 있으나, 고효율의 청색발광 고분자 재료는 얻기 어렵다.

또한, 청색발광 고분자 재료로서 폴리페닐렌 유도체와 폴리플루오렌 유도체 등이 보고되었다. 폴리페닐렌의 경우 높은 산화안정성과 열안정성을 가지나 낮은 발광효율과 용해도가 좋지 않은 단점을 가진다.

한편, 상기 폴리플루오렌 유도체와 관련하여, 선행기술은 다음과 같다:

미국 특허 제6,255,449호에는 발광 다이오드의 발광층 또는 운반자 수송층과 같은 발광 물질로서 적합한 9-치환된-2,7-디할로플루오렌 화합물, 및 이들의 올리고머 및 폴리머가 개시되어 있다.

미국 특허 제6,309,763호 및 제6,605,373호에는 반복단위 내에 플로린기와 아민기를 함유하는 전기발광 공중합체가 소개되어 있다. 상기 763특허에 따르면, 이러한 공중합체는 전기발광 소자의 발광층 또는 정공수송층으로서 유용하다.

WO 02/77060호에는 스피로플루오렌 단위를 함유하는 공액성 폴리머가 개시되어 있다. 상기 특허에 따르면, 상기 폴리머는 PLED와 같은 전자 부품의 발광 물질로서 향상된 프로파일 특성을 나타낸다.

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

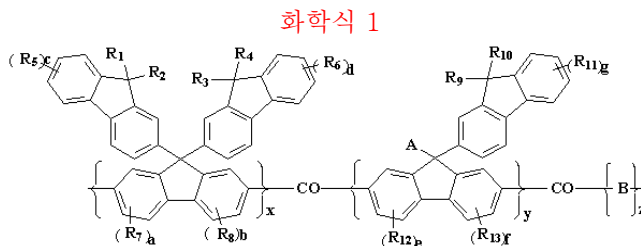
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 따라, 본 발명자들은 우수한 열안정성과 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화할 수 있으며, 유리전이온도(Tg) 및 열안정성 등이 우수한 치환된 플루오레닐기가 9-위치에 치환된 플루오렌 단위를 포함하는 새로운 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트재료로 사용할 수 있는 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자를 개발하게 된 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은 높은 열 및 산화안정성을 가지면서 분자간 상호작용이 최소화되고 에너지 전이가 용이하며, 진동 모드(vibronic mode)를 최대한 억제시켜 우수한 발광효율을 나타내며, 고효율의 청색, 녹색 및 적색 등을 구현하는데 필요한 호스트 물질로서 작용하는 전기발광고분자를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 상기 전기발광고분자를 이용하여 제작되는 전기발광소자를 제공하는데 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전기발광고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다:



상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고;

R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환

되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이며;

a, b, c, d, e, f 및 g는 각각 서로 같거나 다르게, 1~3의 정수이고;

A는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; 또는 F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기이고;

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

x는 1 내지 100,000의 정수이고, y는 1 내지 100,000의 정수이며, z는 0 내지 100,000의 정수이다.

상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전기발광소자는 상기 유기 전기발광고분자를 포함하는 적어도 하나의 층을 애노드와 캐소드 사이에 가지며, 여기서, 상기 층은 계면층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 또는 홀 블락킹층인 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

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

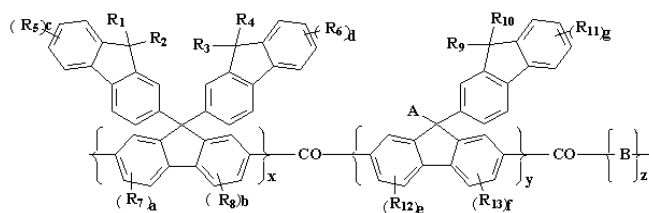
전술한 바와 같이, 본 발명에서는 높은 용해도, 높은 열안정성, 높은 양자효율을 갖는 고순도 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용될 수 있는 9-플루오렌-2-일-2,7-플루오레닐 단위 함유 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자가 제공된다.

본 발명에 따른 전기발광고분자는 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율의 성질을 갖는 재료로서 주사슬로 사용되는 플루오렌의 9-위치에 큰 치환체인 플루오레닐기를 도입함으로써 치환체가 주사슬과 같은 구조를 하고 있어 주사슬과 치환체간의 배열이 랜덤하게 되고, 또한, 치환체에 의한 분자간 엑사이머(excimer)가 최대한 억제되는 특성이 발휘되어 폴리플루오렌계(polyfluorenes)의 가장 큰 문제점 중의 하나인 어그리게이션(aggregation) 및/또는 엑사이머의 형성이 극도로 억제되며, 단파장인 치환기로부터 주사슬로의 분자내 또는 분자간 에너지전이가 가능하다.

또한, 주사슬로 사용되는 플루오렌기의 9-위치는 치환된 큰 플루오레닐기에 의해 회전 및 진동 모드가 억제되어 비방사 감쇄(nonradiative decay)를 크게 감소시키는 역할을 하므로 본 발명의 유기 전기발광고분자는 우수한 색순도, 휘도 및 고효율의 발광특성을 나타낸다.

본 발명에 따른 9-플루오렌-2-일-2,7-플루오레닐 단위 함유 전기발광고분자는 하기 화학식 1로 표시된다:

화학식 1



상기 식에서, R_1, R_2, R_3, R_4, R_9 및 R_{10} 은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고;

$R_5, R_6, R_7, R_8, R_{11}, R_{12}$ 및 R_{13} 은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이며;

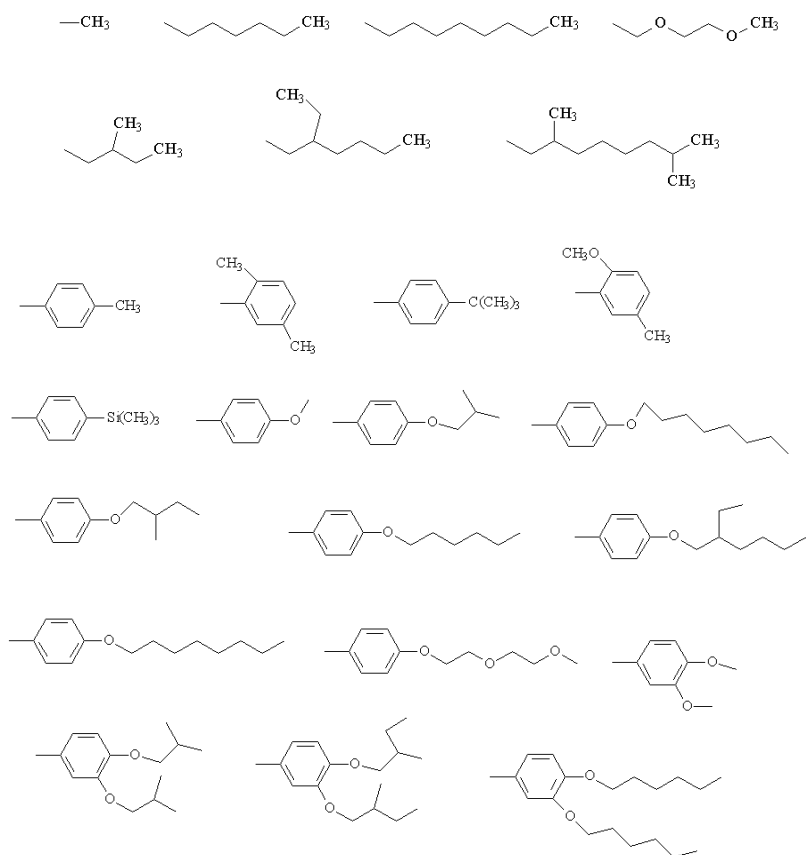
a, b, c, d, e, f 및 g는 각각 서로 같거나 다르게, 1~3의 정수이고;

A는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; 또는 F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기이고;

B는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며; 그리고, x는 1 내지 100,000의 정수이고, y는 1 내지 100,000의 정수이며, z는 0 내지 100,000의 정수이다. 바람직하게는, $x + y : z$ 는 50~100 : 0~50의 비를 갖는다.

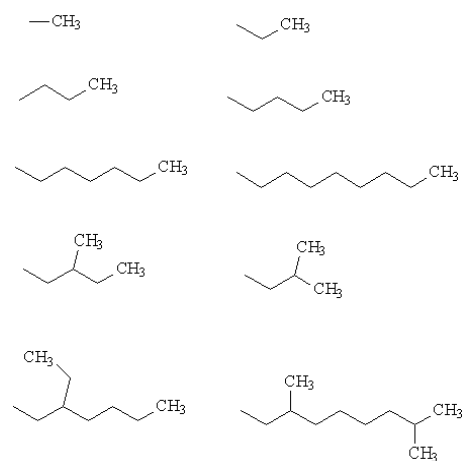
상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 전기발광고분자는 랜덤 공중합체 또는 교대 공중합체이다.

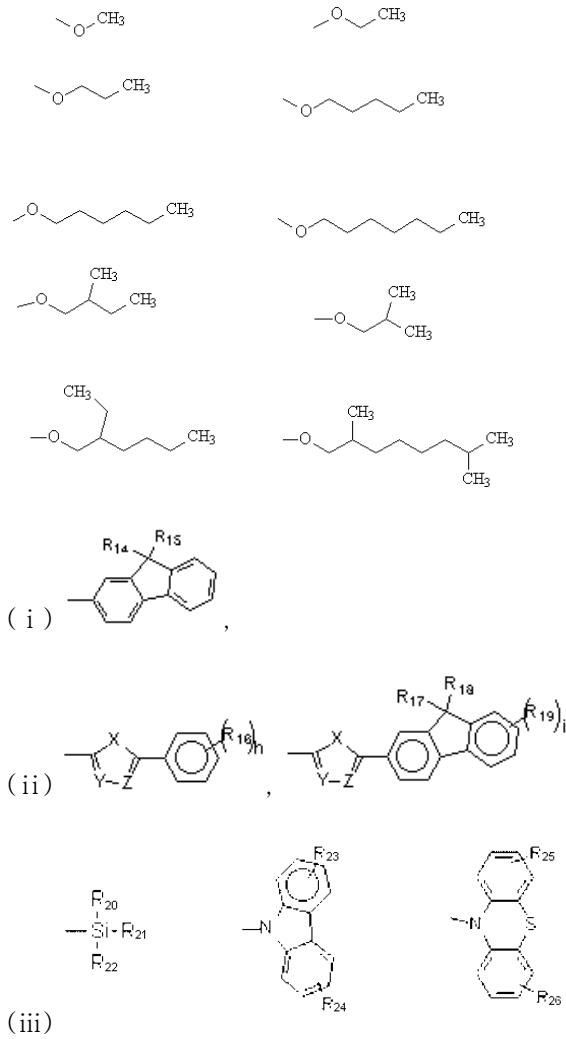
바람직하게는, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_9 및 R_{10} 은 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있다:



바람직하게는, 상기 R₅, R₆ 및 R₁₁은 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있다:

수소,

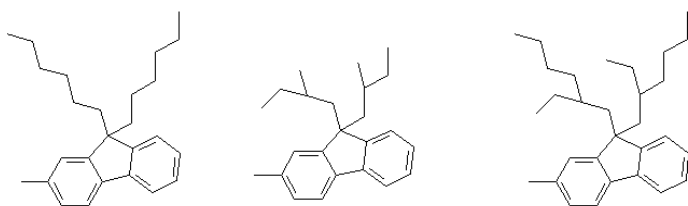




상기 식에서,

(i) R_{14} 및 R_{15} 는 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,

이러한 플루오레닐 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:



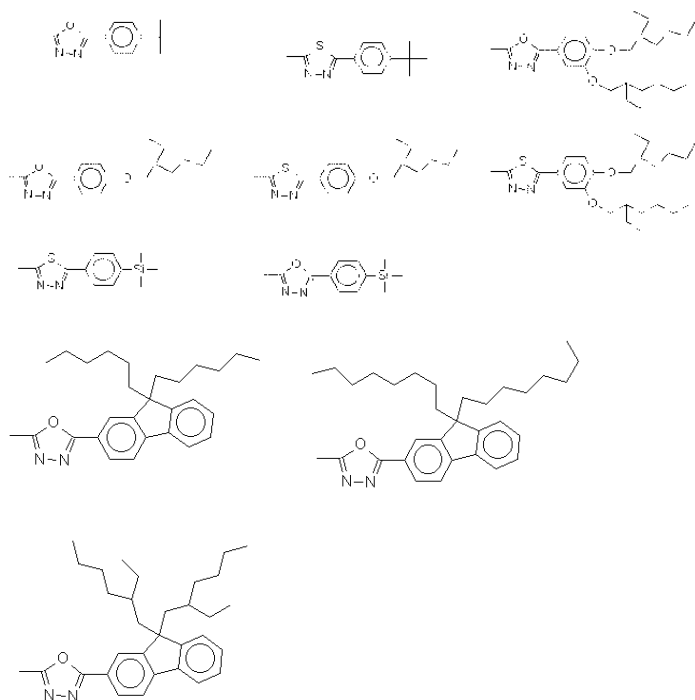
(ii) R_{16} 은 수소, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 알콕시기 또는 트리알킬실릴기이고,

R_{17} 및 R_{18} 은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, R_{19} 은 수소, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 알콕시기 또는 트리알킬실릴기이고,

X는 O 또는 S이고, Y 및 Z는 N이며, 그리고

h 및 i는 서로 같거나 다르게, 각각 1~3의 정수이고,

상술한 헤테로고리를 갖는 아릴 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:

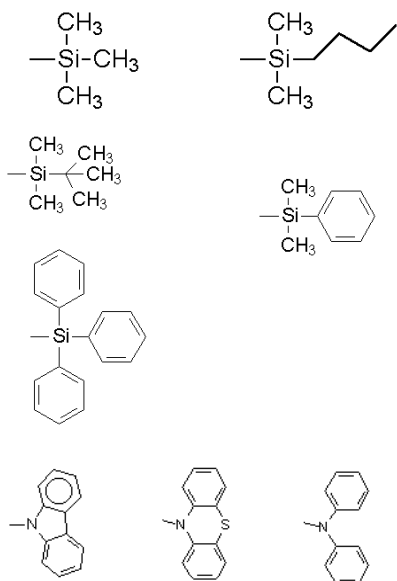


그리고,

(iii) R_{20} , R_{21} 및 R_{22} 는 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이고, 그리고

R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} 및 R_{28} 은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이며,

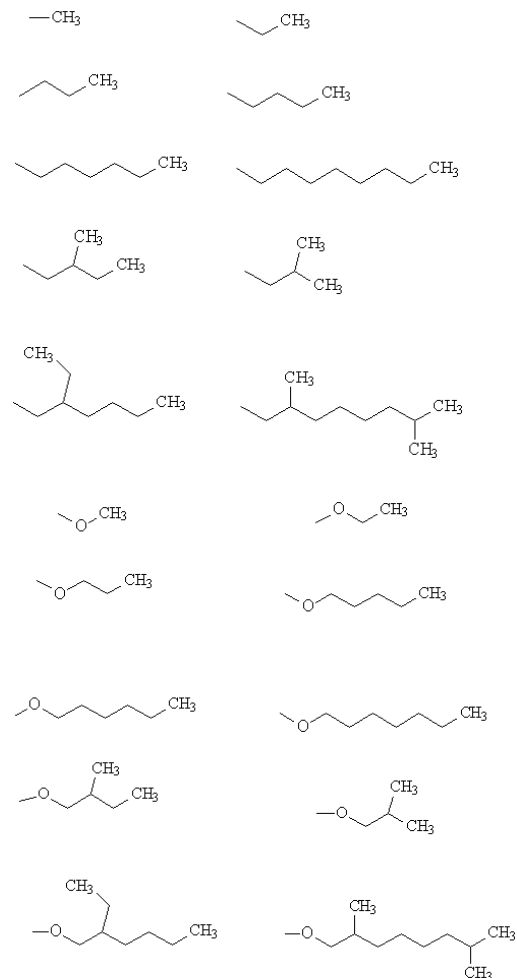
이러한 실릴 화합물, 카바졸 화합물, 페노티아진(phenothiazine) 화합물 및 아릴아민 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있다:



가장 바람직하게는, 상기 R₅, R₆ 및 R₁₁은 각각 수소이다.

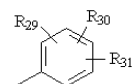
바람직하게는, 상기 R₇, R₈, R₁₂ 및 R₁₃은 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물로부터 선택된다:

수소,



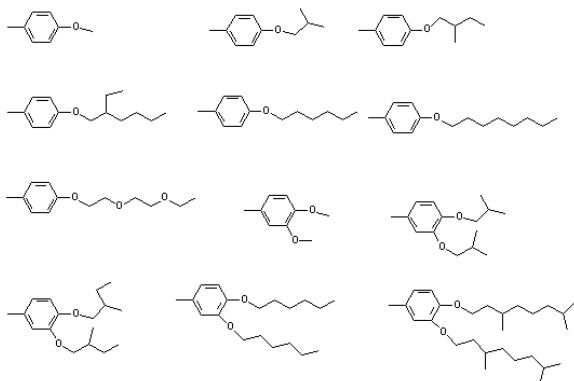
가장 바람직하게는, 상기 R₇, R₈, R₁₂ 및 R₁₃은 각각 수소이다.

바람직하게는, 상기 A는 다음의 화합물로 표시될 수 있다:



여기서, R₂₉, R₃₀ 및 R₃₁은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기이다.

이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있다:



바람직하게는, 상기 B는

(i) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기;

(ii) N, S, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자가 방향족 링에 포함된 C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기;

(iii) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌기;

(iv) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기;

(v) C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 및

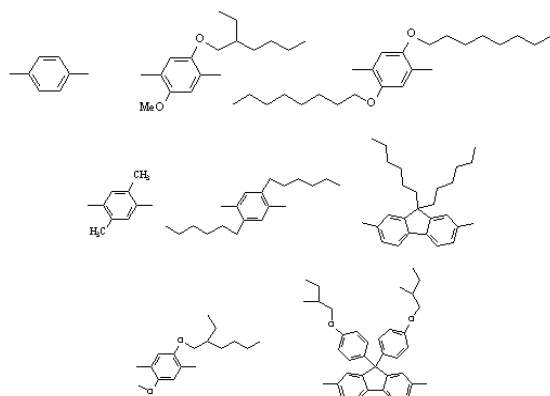
(vi) 이들의 결합

으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

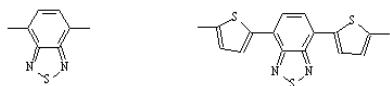
여기서, 상기 B는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 또는 실릴기와 같은 치환기를 가질 수 있다.

보다 구체적으로는,

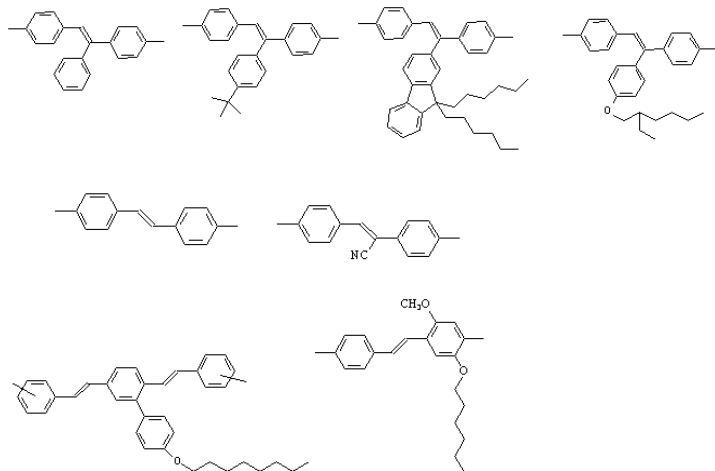
(i) 상기 B가 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기 중, 페닐렌기 또는 플루오레닐기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:



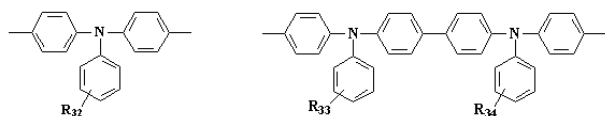
(ii) 상기 B가 C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:



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

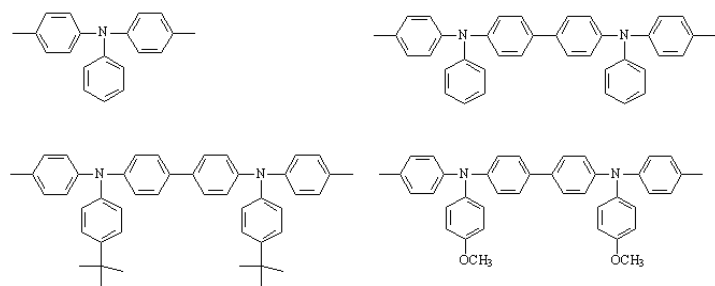


(iv) 상기 B가 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고,



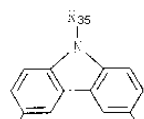
상기 식에서, R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄는 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이고,

보다 구체적으로는 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있으며:



그리고,

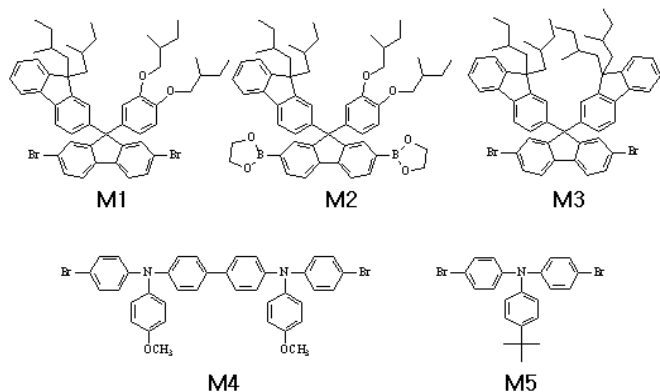
(v) 상기 B가 C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있다;



상기 식에서, R_{35} 는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이다.

상술한 바와 같은 본 발명의 전기발광고분자를 제조하기 위한 방법 중 하나는 다음과 같다. 즉, 알킬화 반응, 브롬화 반응, 그리냐드 반응, 산화 반응 등을 통하여 단량체들을 제조한 후, 야마모토 커플링 반응 및 스즈키 커플링 반응 등의 C-C 커플링반응을 통하여 최종적으로 유기 전기발광고분자들을 제조할 수 있다. 이로부터 얻어진 고분자들의 수평균 분자량은 1,500~10,000,000이며, 분자량분포는 1~50이다.

한편, 본 발명의 전기발광고분자를 제조하기 위하여 사용되는 모노머들을 일례를 들어 나타내면 다음과 같지만, 다음의 특정한 모노머들은 본 발명을 예시하기 위한 것이며 본 발명을 제한하는 것으로서 해석해서는 안된다.



상술한 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 열안정성, 산화안정성 및 용해도가 우수하고, 분자간 상호작용이 최소화되며, 에너지전이가 용이하고, 진동 모드를 최대한 억제시켜 높은 발광효율을 나타내는 청색, 녹색 및 적색발광용 호스트로 적용될 수 있다.

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

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

도 1은 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 구성된 일반적인 전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도로서, 이를 참조하여 본 발명의 유기 전기발광고분자를 적용하여 전기발광소자를 제조하는 방법을 설명하면 다음과 같다.

먼저, 기판(11) 상부에 애노드(12) 전극용 물질을 코팅한다.

여기서, 기판(11)으로는 통상적인 전기발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다.

또한, 애노드(12) 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.

다음으로, 상기 정공수송층(13)이 애노드(11) 전극 상부에 진공증착 또는 스퍼터링하여 형성될 수 있고, 상기 발광층(14)이 스프인코팅, 잉크젯 프린팅 등의 용액코팅법을 통해 형성될 수 있다. 또한, 상기 전자수송층(15)이 캐소드(16)가 형성되기 전에 발광층(14)의 상부에 형성된다. 이때, 상기 발광층(14)의 두께는 5nm~1 μm 인 것이 좋고, 바람직하게는 10~500nm인 것이 좋으며, 상기 정공수송층 및 전자수송층의 두께는 각각 10~10,000Å인 것이 좋다.

본 발명에 따르면, 상기 전자수송층(15)에는 통상적인 전자수송층 형성용 물질이 사용되거나, 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 진공증착, 스퍼터링, 스프인코팅 또는 잉크젯 프린팅하여 형성시킬 수도 있다.

상기 정공수송층(13) 및 전자수송층(15)은 운반자들을 발광 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다. 본 발명에서 사용가능한 정공수송층(13) 및 전자수송층(15) 형성 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 정공수송층 물질로는 (폴리(스티렌설포닉에시드)(PSS)층으로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌 디옥시-티오펜)(PEDOT)인 PEDOT:PSS, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)이 좋고, 전자수송층 물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq₃), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole), 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-phenyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 좋다.

한편, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자를 용액코팅법을 통해서 층을 형성할 경우, 다른 플루오렌계 고분자, 폴리페닐렌비닐렌계, 폴리파라페닐렌계 등의 공액 이중결합을 갖는 고분자들과 블렌딩하여 사용할 수도 있고, 경우에 따라서는 바인더 수지들을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 바인더 수지들의 예로는, 폴리비닐카바졸, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 폴리스티렌, 아크릴 고분자, 메타크릴 고분자, 폴리부티랄, 폴리비닐아세탈, 디알릴프탈레이트 고분자, 페놀수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 폴리설폰 수지 또는 우레아 레진 등이 있으며, 이 수지들은 각각 또는 조합하여 사용될 수 있다.

선택적으로는, LiF(lithium fluoride)와 같은 정공-차단층(hole-blocking layer)을 진공증착 등의 방법으로 더욱 형성시켜 발광층(14)에서의 정공의 전달속도를 제한하고, 전자-정공의 결합확률을 증가시킬 수 있다.

마지막으로, 상기 전자수송층(15) 상에 캐소드(16) 전극용 물질을 코팅한다.

상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), Al:Li, Ba:Li, Ca:Li 등이 사용된다.

상술한 방법에 따라 제조될 수 있는 본 발명의 전기발광소자의 일례로서, 도 2 및 도 3에 본 발명의 바람직한 실시태양에 따른 전기발광소자의 구조를 나타내었다.

도 2를 참조하면, 본 발명의 바람직한 실시태양에 따른 전기발광소자는 기관(11), 애노드(12), PEDOT:PSS를 사용하여 된 정공수송층(17; 500Å), 본 발명의 화학식 1로 표시되는 전기발광고분자를 사용하여 된 발광층(18; 100~2000Å), LiF를 사용하여 된 정공-차단층(19; 20Å), 및 Al을 사용하여 된 캐소드층(700Å)으로 구성될 수 있다.

도 3을 참조하면, 본 발명의 또 다른 바람직한 실시태양에 따른 전기발광소자는 기관(11), 애노드(12), PEDOT:PSS를 사용하여 된 정공수송층(17; 500Å), 본 발명의 화학식 1로 표시되는 전기발광고분자를 사용하여 된 발광층(21; 100~2000Å), 그리고 각각 Ca(22; 500Å) 및 Al(23; 1500Å)을 사용하여 된 Ca:Al 캐소드층으로 구성될 수 있다.

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

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

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 주사슬로 사용되는 플루오렌의 9-위치에 큰 치환체인 플루오레닐기를 도입함으로써 치환체가 주사슬과 같은 구조를 하고 있어 주사슬과 치환체간의 배열이 랜덤해지고, 치환체에 의한 분자간 엑사이머가 최대한 억제되는 특성이 발현되어 폴리플루오렌계의 가장 큰 문제점 중의 하나인 어그리게이션 및/또는 엑사이머의 형성이 억제된다. 또한, 단파장인 치환기로부터 주사슬로의 분자내 또는 분자간 에너지전이가 가능할 뿐만 아니라, 주사슬로 사용되는 플루오렌기의 9-위치는 치환된 큰 플루오레닐기에 의해 회전 및 진동 모드가 억제되어 비방사 감쇄를 크게 감소시켜 우수한 열안정성, 광안정성, 용해성, 필름 성형성 및 높은 양자효율의 성질을 갖는다. 이에 따라, 본 발명의 유기 전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자는 우수한 색순도, 휘도 및 높은 효율 특성을 나타낸다. 뿐만 아니라, 큰 치환체에 의한 회전장애로 인하여 유리전이온도(Tg)가 높아 소자의 수명을 크게 향상시킬 수 있는 특징을 갖는다.

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

제조예 1

- (9-(9,9-di(2-methyl)butylfluoren-2-yl)-2,7-dibromofluoren-9-ol) (1)의 합성

Mg 3.3g(137mmol)을 500mL 3구 플라스크에 넣은 다음, 9,9-디(2-메틸)부틸-2-브로모플루오렌 44g(114mmol)을 THF 200mL에 녹여 서서히 적하하여 그리냐드 시약을 만든다. 반응조 온도를 -40°C 이하로 내린 다음 질소기류하에서 2,7-디브로모플루오렌 30g(91mmol)을 첨가한 후 온도를 서서히 상온으로 올린 다음 10시간동안 교반한다. 반응물을 물에 붓고 디에틸 에테르로 추출한 다음 용매를 회전증발기로 날린다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 43g(67mmol, 73%)의 9-(9,9-디(2-메틸)부틸플루오렌-2-일)-2,7-디브로모플루오렌-9-올 (1)을 얻었다.

제조예 2

- (1,2-di(2-methyl)butyloxy benzene) (2)의 합성

500mL 둥근 플라스크에 화합물 카테콜 20g(91mmol)과 2-메틸 부틸 p-톨루엔설포네이트 107g(436mmol)를 DMSO 200mL에 녹인 다음 칼륨 터셔리 부톡사이드 (t-BuOK) 53g(473mmol) 당량을 서서히 첨가하고, 70°C 에서 12시간동안 반응시킨다. 반응물을 물 500mL에 붓고, 염화메틸(methylene chloride)을 사용하여 추출한 후 용매를 회전증발기로 제거하고, 헥산과 에틸아세테이트 혼합용매를 사용한 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 1,2-디(2-메틸)부틸옥시벤젠 (2) 37g(148mmol, 81%)을 얻었다.

제조예 3

- 단량체 M1의 합성

2L 둥근플라스크에 상기 실시예 1에서 얻은 화합물 (1) 50g(78mmol)과 실시예 2에서 얻은 화합물 (2) 23.3g(93mmol)을 1000mL의 디클로로메탄에 녹인 후 온도를 0°C 로 낮추고, 교반하면서 메탄 술폰산 7.5g(78mmol)를 디클로로메탄 100mL에 녹인 용액을 천천히 주입한 다음 2시간 동안 교반한다. 반응물을 물에 붓고 디에틸 에테르로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 날린다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 2,7-디브로모-9-(9,9-디(2-메틸부틸)플루오렌-2-일)-9-(3,4-디(2-메틸)부틸옥시페닐)플루오렌 (M1)을 67g(65mmol, 84%) 얻었다.

제조예 4

- 9-(9,9-di(2-methylbutyl)fluoren-2-yl)-9-(3,4-di(2-methyl)butyloxyphenyl) fluorine-2,7-diboronic acid (3)의 합성

250mL 둥근 플라스크에 10g의 화합물 (2)을 넣고 THF 60mL에 녹이고 -70°C 로 냉각시킨 다음 2당량의 2.5M-n-부틸리튬을 서서히 첨가한 후 2시간동안 -70°C ~ -40°C 의 저온에서 반응시킨 다음, 같은 온도에서 4당량의 트리에틸보레이트 (triethyl borate)를 첨가하고 12시간동안 방치시켜 둔다. 반응물을 3N-HCl 수용액에 부어서 4시간동안 교반한 다음 디에틸에테르(diethyl ether)로 추출하고 용매를 회전증발기로 제거한 후, 고형화된 물질을 톨루엔으로 반복해서 씻고 건조하여 9,9-디(9,9-디헥실플루오렌-2-일)플루오렌-2,7-디붕산 (3) 7g(76%)을 얻었다.

제조예 5

- 단량체 M2의 합성

100mL 둥근 플라스크에 상기 실시예 4에서 얻은 화합물 (3) 7g과 3당량의 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)과 무수 톨루엔 50mL를 넣은 다음 딘스탁(deanstark)장치를 설치하고 24시간 동안 환류시켜 물을 제거한 후, 톨루엔에서 재결정하여 9-(9,9-디(2-메틸부틸)플루오렌-2-일)-9-(3,4-디(2-메틸)부틸옥시페닐)플로린-2,7-비스보로닉 글리콜 에스테르 (M2) 6.5g(87%)을 얻었다.

제조예 6

- 단량체 M3의 합성

2L 둥근플라스크에 상기 화합물 (1) 50g과 9,9-디헥실플루오렌 200g을 1000mL의 디클로로메탄에 녹인 후 온도를 0℃로 낮추고, 교반하면서 메탄술폰산 10 mL를 디클로로메탄 100mL에 녹인 용액을 천천히 주입한 다음 2시간 동안 교반한다. 반응물을 물에 붓고 디에틸 에테르로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 날린다. 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 60g(58%)의 9,9-디(9,9-디헥실플루오렌-2-일)-2,7-디브로모플루오렌 (M3)을 얻었다.

제조예 7

- 단량체 M4의 합성

Buchwald와 Hartwig에 의해 개발된 합성경로에 따라 제조하였다.

제조예 8

- 단량체 M5의 합성

Buchwald와 Hartwig에 의해 개발된 합성경로에 따라 제조하였다.

실시예 1~11

- 전기발광고분자의 합성

상기 제조예 1 내지 실시예 8의 방법으로 제조한 모노머 M1, M2, M3, M4 및 M5를 탄소-탄소 커플링 반응으로 알려진 야마모토 커플링 반응(참조: Yamamoto et al., Macromolecules, Vol. 25, 1992, p. 1214-1223)과 스즈키 커플링 반응(참조: Chemical Reviewa, Vol. 95, 1995, p. 2457-2483)으로 공중합체를 제조하였으며, 그 조성, 중합방법과 분자량을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

실시예	중합방법	M1 (mmol)	M2 (mmol)	M3 (mmol)	M4 (mmol)	M5 (mmol)	분자량 (Mw)	분자량 (Mn)	PDI
1	Y	0.425		0.182	0.046		240000	6300	3.8
2	Y	0.401		0.172	0.086		220000	6000	3.7
3	Y	0.178		0.415	0.045		180000	5300	3.4
4	Y	0.169		0.393	0.084		160000	6700	2.4
5	Y	1.436		0.359	0.268		190000	7000	2.7
6	Y	1.250		0.536	0.267		170000	5300	3.2
7	Y	0.481		0.120	0.090		180000	6400	2.8
8	Y	0.493		0.123	0.069		180000	6700	2.7
9	Y	0.828		0.355	0.109	0.068	120000	5000	2.4
10	Y	0.329		0.263	0.033	0.033	140000	4500	3.1
11	S	0.120	0.346	0.136	0.090		800000	296000	2.7

Y: Yamamoto 커플링 반응으로 중합

S: Suzuki 커플링 반응으로 중합

실시예 12~22

- 전기발광소자의 제조

유리 기판상에 ITO(indium-tin oxide) 전극을 형성한 다음, 상기 ITO 전극의 상부에 다음 표 2에 나타낸 바에 따라 전기 발광소자용 고분자들을 스핀 코팅하여 400~1500Å 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 상부에 Al:Li를 진공증착하여 100~1200Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성하여 전기발광소자를 제작한 후 그 발광특성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	발광층	구동개시전압 (V)	최고효율 (cd/A)	색좌표 (x, y)
12	실시예 1	3.5	2.57	(0.149, 0.130)
13	실시예 2	3.0	3.04	(0.147, 0.120)
14	실시예 3	3.0	2.89	(0.148, 0.120)
15	실시예 4	3.0	2.12	(0.147, 0.107)
16	실시예 5	3.0	3.92	(0.149, 0.158)
17	실시예 6	3.0	2.53	(0.152, 0.158)
18	실시예 7	3.0	2.61	(0.149, 0.147)
19	실시예 8	3.0	2.42	(0.146, 0.111)
20	실시예 9	3.5	3.08	(0.148, 0.128)
21	실시예 10	3.0	2.88	(0.145, 0.109)
22	실시예 113.5	4.0	3.86	(0.149, 0.147)

상기 실시예 1 내지 실시예 11에서 얻어진 전기발광 고분자들은 M1, M2 및 M3로 이루어진 기본구조에 전공 전달 및 주입성질을 개선하기 위하여 아민계 모노머인 M4 및 M5를 사용하여 중합되었다. 한편, 이들로부터 제조된 전기발광소자들의 경우, 표 2에 나타낸 바와 같이, 3 내지 4V의 구동개시전압을 나타냈으며, 2.12 내지 3.98cd/A의 높은 발광효율을 나타내었다. 또한, TPD(Triphenyl Diamine)계열의 아민을 사용하였음에도 불구하고 우수한 색순도의 청색발광영역에서 발광특성 등을 나타내어 본 발명에서 개발한 전기발광고분자가 전기발광소자용 발광층으로서도 탁월한 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 전기발광고분자는 우수한 열안정성과 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화할 수 있으며, 기존의 폴리플루오렌계의 단점을 확연하게 개선시켜 전기발광소자의 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용되어 우수한 발광특성을 발현할 수 있다.

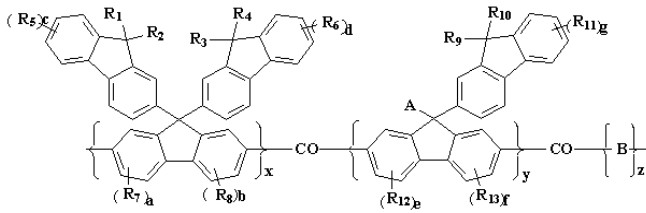
본 발명의 기술적 사상 또는 범위내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다. 따라서, 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위 및 그 동등범위에 의하여 명확해질 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

치환된 플루오레닐기가 플루오렌의 9-위치에 도입된, 하기 화학식 1로 표시되는 9-플루오렌-2-일-2,7-플루오레닐 단위 함유 전기발광고분자:

화학식 1



상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고;

R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; C3~C40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; C12~C60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이며;

a, b, c, d, e, f 및 g는 각각 서로 같거나 다르게, 1~3의 정수이고;

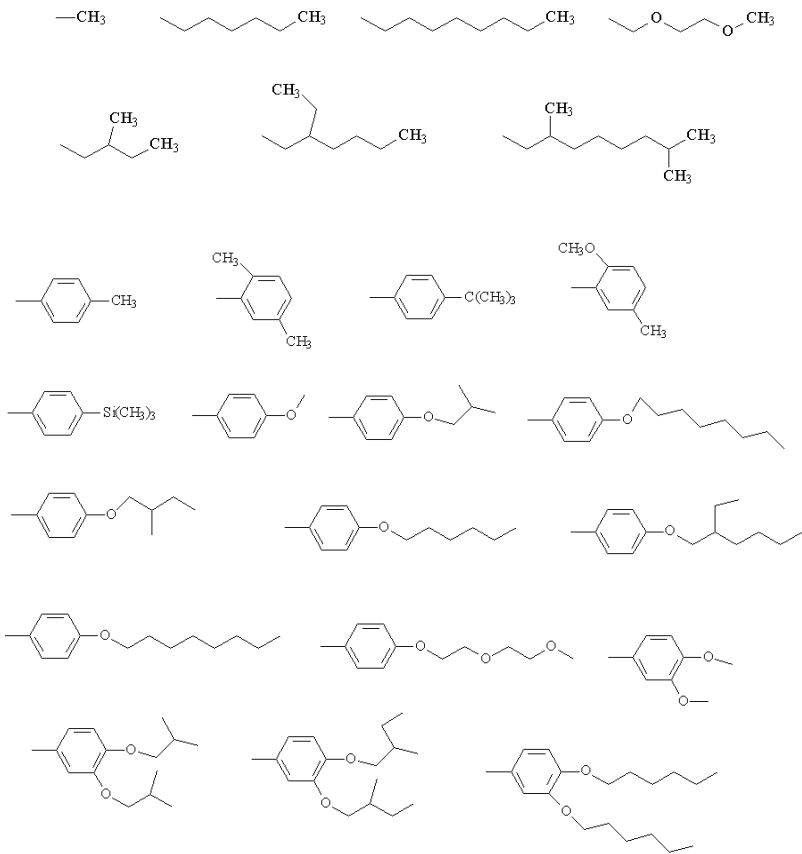
A는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 아릴기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기; 또는 F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된 탄소수 2~24의 헤테로고리를 갖는 아릴기이고;

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

x는 1 내지 100,000의 정수이고, y는 1 내지 100,000의 정수이며, z는 0 내지 100,000의 정수임.

청구항 2.

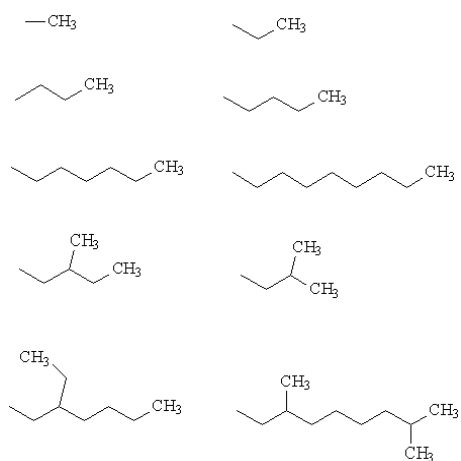
제1항에 있어서, 상기 R₁, R₂, R₃, R₄, R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기발광소자:

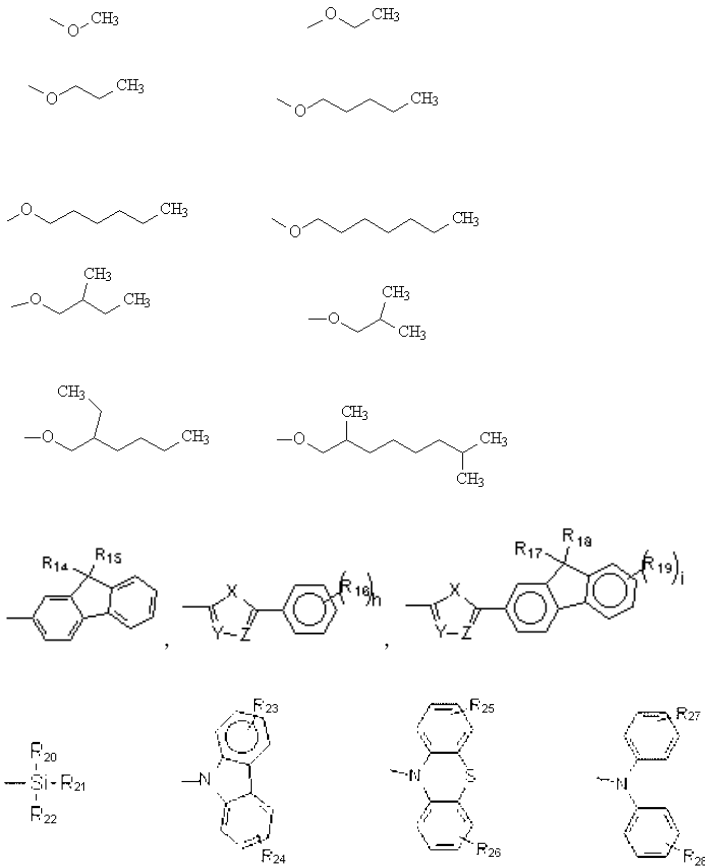


청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 R₅, R₆ 및 R₁₁은 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기발광공분자:

수소,





상기 식에서,

R_{14} 및 R_{15} 는 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,

R_{16} 은 수소, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 알콕시기 또는 트리알킬실릴기이고, 여기서, h 는 1~3의 정수이고,

R_{17} 및 R_{18} 은 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, R_{19} 는 수소, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 알콕시기 또는 트리알킬실릴기이며, X 는 O 또는 S이고, Y 및 Z 는 N이며, i 는 1~3의 정수이고,

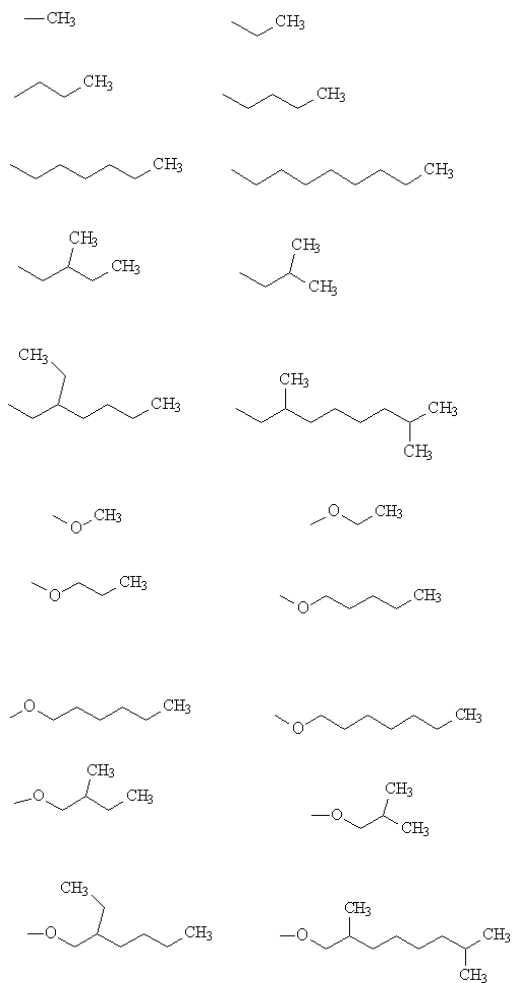
R_{20} , R_{21} 및 R_{22} 는 각각 서로 같거나 다르게, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이고, 그리고

R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} 및 R_{28} 은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기임.

청구항 4.

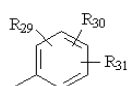
제1항에 있어서, 상기 R_7 , R_8 , R_{12} 및 R_{13} 은 각각 서로 같거나 다르게, 다음의 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기발광고분자.

수소,



청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 A는



인 것을 특징으로 하는 전기발광고분자:

여기서, R_{29} , R_{30} 및 R_{31} 은 각각 서로 같거나 다르게, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기임.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 B는:

(i) C6~C60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기;

(ii) N, S, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자가 방향족 링에 포함된 C2~C60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기;

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

으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

여기서, 상기 B의 치환기는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 및 실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 $x + y : z$ 는 50~100 : 0~50의 비를 갖는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 전기발광소자가 랜덤 공중합체 또는 교대 공중합체인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 전기발광소자는 수평균 분자량이 1,500~10,000,000이고, 분자량분포가 1~50인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 10.

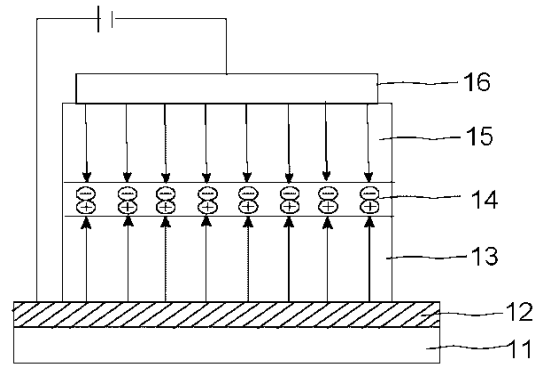
제1항에 따른 전기발광소자를 포함하는 적어도 하나의 층을 애노드와 캐소드 사이에 가지며, 여기서 상기 층은 계면층(interlayer), 정공수송층, 발광층, 전자수송층 또는 홀 블락킹층인 전기발광소자.

청구항 11.

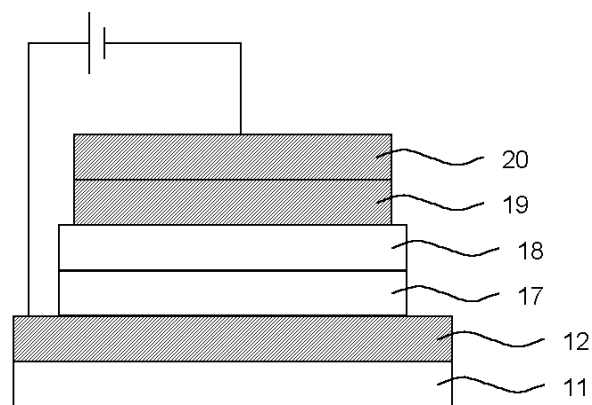
제10항에 있어서 상기 전기발광소자의 구조가 애노드/발광층/캐소드, 애노드/인터레이어층/발광층/캐소드, 애노드/인터레이어층/정공수송층/발광층/캐소드, 또는 애노드/인터레이어층/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

도면

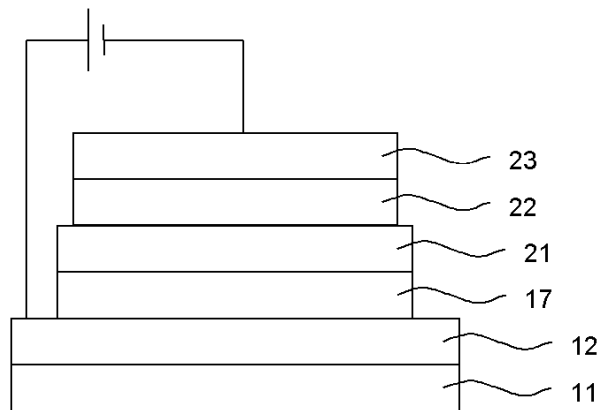
도면1



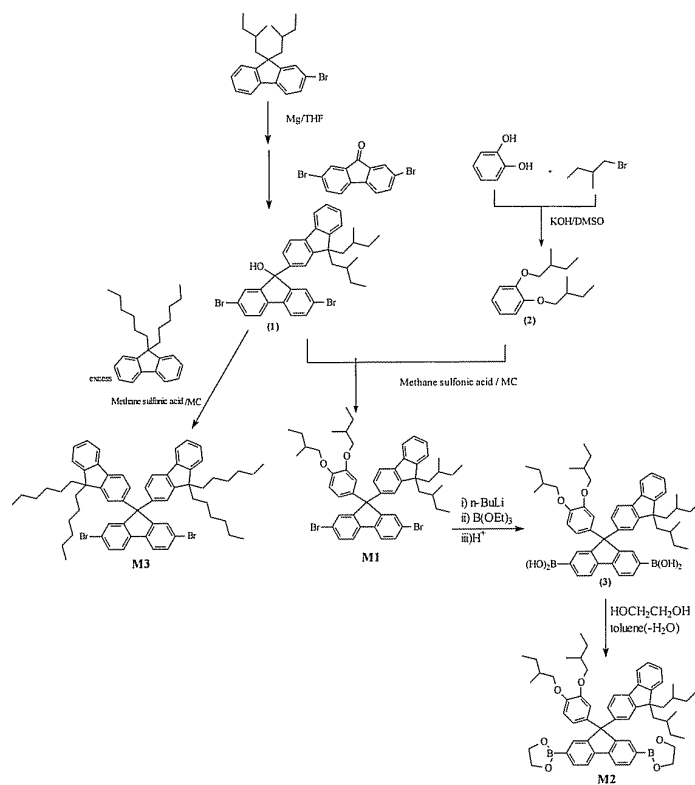
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	含有9-芴-2-基-2,7-芴基单元的电致发光聚合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020060102865A	公开(公告)日	2006-09-28
申请号	KR1020050024889	申请日	2005-03-25
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 SHIN DONG CHEOL 신동철 LEE SANG SOO 이상수 JIN JAE KYU 진재규		
发明人	유홍 신동철 이상수 진재규		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1425 C09K2211/1416 C09K11/06		
其他公开文献	KR101179321B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及引入的含有电致发光聚合物的9-芴-2-基-2,7-芴基单元和使用其作为高功能发光聚合物的芴的9-位取代的芴基的电致发光元件。根据本发明的电致发光聚合物包括必须具有高效蓝色和制造红光和绿色特殊单体(主体单元)的主体材料,并且具有高溶解度和高具有高量子效率等功能和高热稳定性。发光聚合物,发光器件,蓝光发射,量子效率,芴,芴基。

