



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0092903
(43) 공개일자 2012년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0012822
(22) 출원일자 2011년02월14일
심사청구일자 2011년02월14일

(71) 출원인
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
(72) 발명자
문두경
서울특별시 서초구 서초동 서초2차 e-편한세상 203동 802호
송호준
서울특별시 강남구 압구정동 미성아파트 28-1205 (뚝섬에 계속)
(74) 대리인
이은철

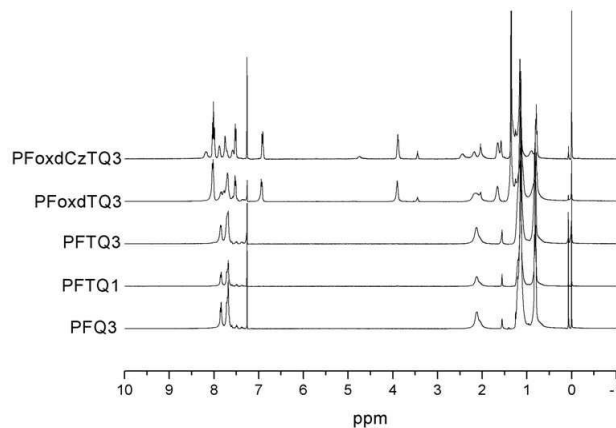
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 퀴나크리돈 또는 퀴녹살린을 함유하는 유기 전계발광고분자 및 이를 이용한 유기 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 퀴나크리돈 또는 퀴녹살린을 함유하는 유기 전계발광고분자 및 이를 이용한 유기 전기발광소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 분자간 상호작용을 최소화할 수 있는 치환체를 포함하며, 플로렌, 카바졸, 안트라센 및 그 유도체를 각각 주쇄로 하고, 상기 주쇄에 퀴나크리돈 또는 퀴녹살린을 함유하는 구조를 갖는 유기 전계발광고분자 및 이를 이용한 유기 전기발광소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

허정립

서울특별시 성동구 한림말길 50, 103동 1501호 (옥수동, 옥수하이츠아파트)

송관옥

서울특별시 성동구 용답중앙길 86, 202호 (용답동)

이승민

경기도 동두천시 못골로 60, 기상아파트 101동 811호 (생연동)

이장용

서울특별시 동대문구 무학로20길 10 (용두동)

허수원

경기도 구리시 수택동 대림한숲아파트 101-1803

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008K00203

부처명 지식경제부

연구사업명 자원순환및산업에너지기술개발보급사업

연구과제명 인듐 저감 투명전극을 이용한 유기전계발광소자, 유기태양전지 제작 및 특성평가

주관기관 한국세라믹기술원

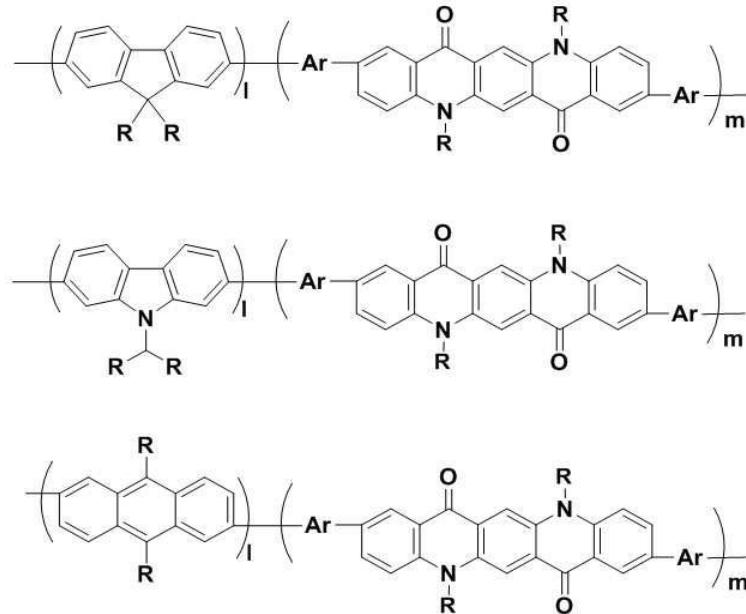
연구기간 2008.10.01 ~ 2011.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

퀴나크리돈을 첨가하여 공중합한 하기 화학식 1의 구조를 갖는 백색 유기 전계발광고분자 [poly(fluorene-co-quinacridone)].

[화학식 1]



단, 상기에서 R은 독립적으로 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기이거나 옥사디아졸(oxadiazole) 유도체를 포함하며, Ar은 벤젠(benzene) 및 나프탈렌(naphtalene), 싸이오펜(thiophene), 싸이아졸(thiazole), 퓨즈드 싸이오펜(fused thiophene), 피롤(pyrrrole), 피리딘(pyridine)으로 이루어진 군으로부터 선택되며, l과 m은 각각 모노머의 몰 비로써 1~100의 정수이며, N은 1~100,000의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 퀴나크리돈은 2,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,12-dihexylquinolino[2,3-b]acridine-7,14(5H,12H)-dione인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광고분자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 백색 유기전계발광고분자는 (1)톨루엔(Toluene)에 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene), 5,12-dihexylquinolino[2,3-b]acridine-7,14(5H,12H)-dione, 5,5'-(4,4'-(6,6'-(2,7-dibromo-9H-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(oxy)bis(4,1-phenylene))bis(2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole) 및 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)을 넣고 교반하는 단계;

(2)테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium)을 0.5~10몰%을 넣고 10분간 교반하는 단계;

- (3)탄산칼륨(K_2CO_3)용액을 다른 2구 플라스크에 넣어 진공으로 산소제거하고 질소로 충전하는 단계;
- (4)알리콥트 336을 1~2방울 떨어뜨려 72시간(85℃) 교반하는 단계;
- (5)브로모벤젠(bromobenzene)을 1~2방울 떨어뜨리고 12시간 반응하는 단계;
- (6)TLC확인 후 반응이 종결되면 HCl로 담금질 시키는 단계; 및
- (7)클로로포름으로 추출 및 증류수로 씻은 후 수분제거 하고 컬럼 정제하는 단계;로 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광고분자.

청구항 4

제 1항의 유기 전계발광고분자를 발광 재료로서 채용한 유기 전기발광소자.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 소자는 ITO 위에 PEDOT:PSS를 스핀 코팅하여 열처리 한 후 상기의 전기발광고분자를 스핀 코팅하여 열처리 한 다음 바륨 플루오라이드(BaF_2)와 바륨(Ba), 알루미늄(Al)을 각각 진공 증착하여 디바이스를 제조하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

청구항 6

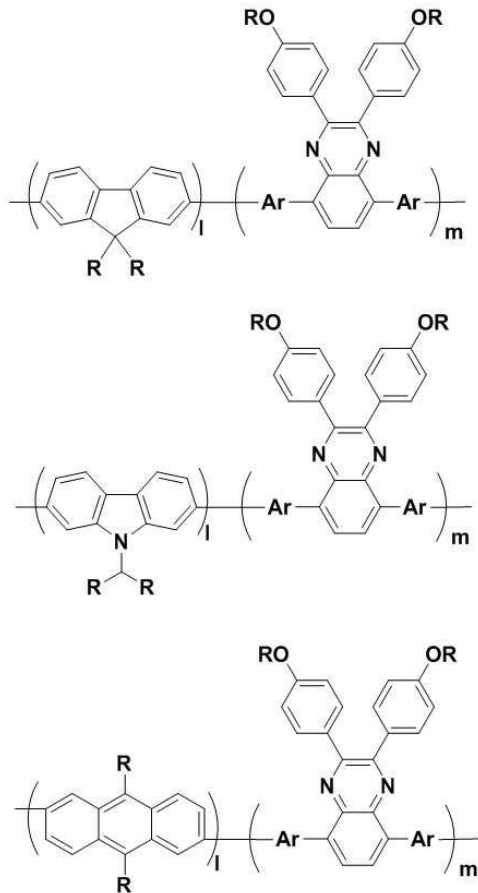
제 4항에 있어서,

상기 소자는 6~7V에서 백색발광을 나타내는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

청구항 7

퀴녹살린을 첨가하여 공중합한 하기 화학식 2의 구조를 갖는 백색 유기 전계발광고분자 [poly(fluorene-co-quinoxaline)].

[화학식 2]



단, 상기에서 R은 독립적으로 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기이거나 옥사디아졸(oxadiazole) 유도체를 포함하며, Ar은 벤젠(benzene) 및 나프탈렌(naphtalene), 싸이오펜(thiophene), 싸이아졸(thiazole), 퓨즈드 싸이오펜(fused thiophene), 피롤(pyrrrole), 피리딘(pyridine)으로 이루어진 군으로부터 선택되며, l과 m은 각각 모노머의 몰 비로써 1~100의 정수이며, N은 1~100,000의 정수이다.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 귀속살린은 5,5'-(4,4'-(6,6'-(2,7-dibromo-9H-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(oxy)bis(4,1-phenylene))bis(2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole)인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광고분자.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 백색 유기 전계발광고분자는 (1)톨루엔(Toluene)에 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene), 5,12-dihexylquinolino[2,3-b]acridine-7,14(5H,12H)-dione, 5,5'-(4,4'-(6,6'-(2,7-dibromo-9H-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(oxy)bis(4,1-phenylene))bis(2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole) 및 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)을 넣고 교반하는 단계;

(2)테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium)을 0.5~10몰%을 넣고 10분간 교반하는 단계;

(3)탄산칼륨(K_2CO_3)용액을 다른 2구 플라스크에 넣어 진공으로 산소제거하고 질소로 충전 한 후 플라스크에 넣는 단계;

(4)알리큐오트 336을 1~2방울 떨어뜨려 72시간(85℃) 교반하는 단계;

(5)브로모벤젠(bromobenzene)을 1~2방울 떨어뜨리고 12시간 반응하는 단계;

(6)TLC확인 후 반응이 종결되면 HCl로 담금질 시키는 단계;

(7)클로로포름으로 추출 및 증류수로 씻은 후 수분제거 하고 컬럼 정제하는 단계; 로 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광고분자.

청구항 10

제 7항의 유기 전계발광고분자를 발광 재료로서 채용한 유기 전기발광소자.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 소자는 ITO 위에 PEDOT:PSS를 스핀 코팅하여 열처리 한 후 상기의 유기발광고분자를 스핀 코팅하여 열처리 한 다음 바륨 플루오라이드(BaF_2)와 바륨(Ba), 알루미늄(Al)을 각각 진공 증착하여 디바이스를 제조하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 소자는 6~7V에서 백색발광을 나타내는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 퀴나크리돈 또는 퀴녹살린을 함유하는 유기 전계발광고분자 및 이를 이용한 유기 전기발광소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 분자간 상호작용을 최소화할 수 있는 치환체를 포함하며, 플로렌, 카바졸, 안트라센 및 그 유도체를 각각 주쇄로 하고, 상기 주쇄에 퀴나크리돈 또는 퀴녹살린을 함유하는 구조를 갖는 유기 전계발광고분자 및 이를 이용한 유기 전기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 수년 동안 디스플레이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 그 중 가장 주목받고 있는 분야가 고분자 발광 소자(Polymer light-emitting diode, PLED)이다. PLED는 기존의 LCD나 CRT에 비해서 자체 발광 소자이기 때문에 백라이트(backlight)가 필요하지 않으며, 광시야각이 우수하고, 초경량 초박형이며, 소비전력이 낮고, 대조비 등이 우수한 특징이 있다.

[0003] 또한, 응답속도가 빠르고 높은 해상도를 가지기 때문에 동영상 재생이 우수하며, 기질(substrate)로 플라스틱을 사용하여 구부릴 수 있는 장점을 갖고 있고, 제작 공정 측면에서 살펴보면, 고분자는 진공 증착 공정이 필요 없어 제작 공정이 간단하며, 대량 생산 및 대면적 생산에 용이한 점을 가지고 있다.

[0004] 이러한, 고분자 백색 발광 소자를 구현하기 위해서는 주쇄에 결합 된 각각의 분자들이 전압 인가에 따라 청색, 녹색, 적색이 혼합되어 백색광을 구현하는 단일형 고분자 및 청색, 녹색, 적색을 발광하는 고분자 물질을 각각 혼합하는 방법 또는 디바이스제작 시 각 층마다 다른 색을 발광하는 고분자를 적층하여 구현하는 방법이 있다. 이들 중 상 분리 현상이 일어나서 효율 및 색감의 안정성의 구현에 문제가 없는 단일형 고분자가 큰 장점을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 결국, 본 발명은 청색 발광 물질을 주체로 배열하고 소량의 황색 발광 물질을 함유함으로써 청색 발광 물질에서 황색 발광 물질로의 효과적인 에너지 전이를 발생시켜 전 가시광 영역에서 스펙트럼이 나타나 백색발광특성을 나타내는 유기 전계발광고분자를 제공하는데 그 주된 목적이 있다.
- [0006] 또한, 본 발명은 상기 전계발광고분자를 발광재료로 사용하여 고효율, 장수명의 유기 전기발광소자를 제공하는 데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 백색 발광을 구현할 수 있는 재료로서 청색 발광물질을 주체로 하여 소량의 황색 발광물질을 공중합한 유기 전계발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자를 제공한다.
- [0008] 본 발명에 있어서, 청색 발광 재료로 사용될 수 있는 물질은 플로렌(flourene), 카바졸(carbazole), 안트라센(anthracene) 및 그 유도체 등이 있으며, 황색 발광 재료로 사용될 수 있는 물질은 퀴나크리돈(quinacridone), 퀴녹살린(quinoxaline), 벤조사아디아자졸(benzothiadiazole) 등이 있으며, 바람직하게는 퀴나크리돈 또는 퀴녹살린이다.

발명의 효과

- [0009] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 청색 발광 물질을 주체로 하고 소량의 황색 발광 물질을 첨가하여 공중합함으로써 청색 발광 물질에서 황색 발광 물질로의 효과적인 에너지 전이를 발생시켜 전 가시광 영역에서 스펙트럼이 나타나 최종적으로 백색발광특성을 나타내는 유기 전계발광고분자를 제공하는 효과가 있다.
- [0010] 본 발명에 따른 유기 전기발광소자는 안정된 백색발광을 보이며, 그 발광효율이 우수하므로, 평판 및 플라스틱 디스플레이용 소자로 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 열중량 분석(Thermogravimetric analysis; TGA) 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 UV 흡수 스펙트럼이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 PL(Photoluminescence) 스펙트럼이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 전기화학적 특성을 평가한 CV(cyclicvoltammetry) 그래프 및 화합물들의 밴드다이아그램이다.
- 도 6는 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 전기발광특성을 측정하기 위해 제작한 유기 전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 화학식 1로 표시되는 화합물의 전기발광(Electroluminescence) 스펙트럼이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 화학식 1로 표시되는 화합물의 색좌표 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 화학식 1로 표시되는 화합물의 휘도-전압 그래프이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.
- 도 11은 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물의 UV 흡수 스펙트럼이다.
- 도 12는 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물의 PL(Photoluminescence) 스펙트럼이다.
- 도 13은 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물의 전기화학적 특성을 평가한 CV(cyclicvoltammetry) 그래프

프이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물의 전기발광(Electroluminescence) 스펙트럼이다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물의 색좌표 그래프이다.

도 16은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물의 휘도-전압 그래프이다.

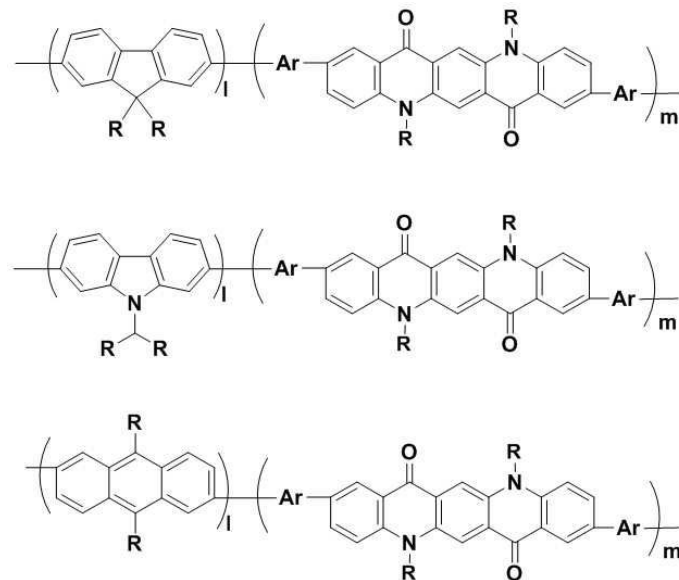
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0013] 본 발명은 백색 발광 재료로서 청색 발광 물질과 소량의 황색 발광 물질을 공중합한 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계발광고분자를 제공한다.

[0014] 구체적으로, 본 발명은 청색 발광 물질인 플로렌, 카바졸, 안트라세 및 그 유도체, 바람직하게는 플로렌을 주쇄로 하여 소량의 황색 발광 물질인 퀴나크리돈을 첨가하여 공중합한 하기 화학식 1의 유기 전계발광고분자 [poly(fluorene-co-quinacridone)]을 제공한다.

화학식 1



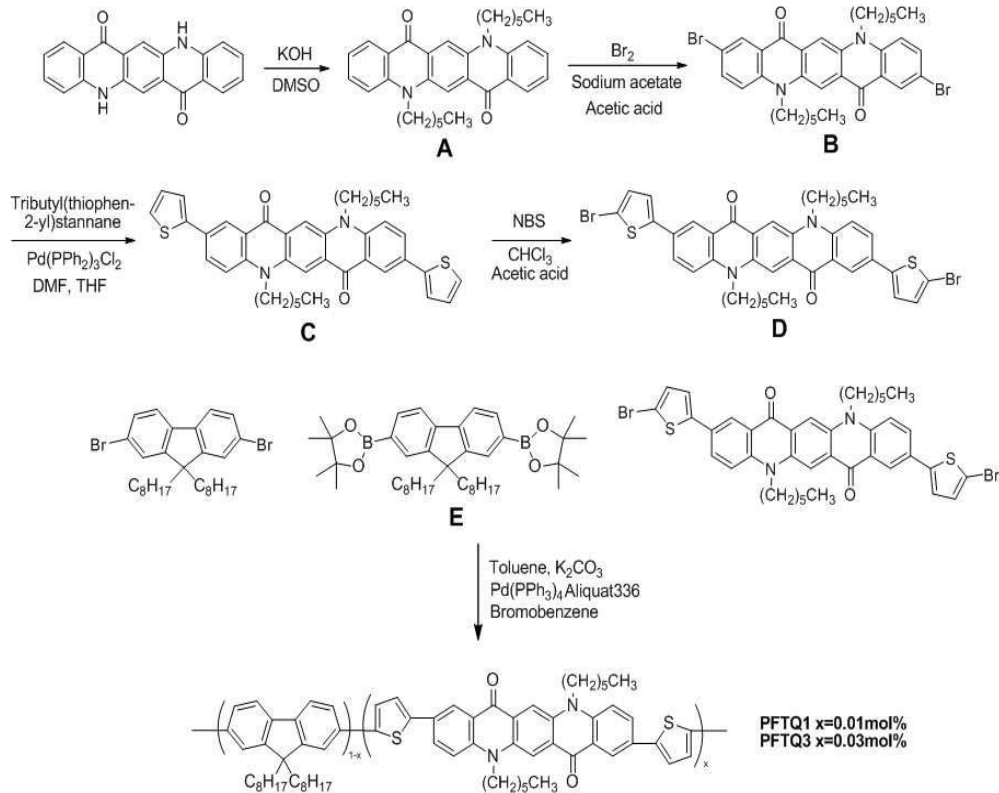
[0015]

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 식의 R은 독립적으로 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기이거나 옥사디아졸(oxadiazole) 유도체를 포함하며, Ar은 벤젠(benzene) 및 나프탈렌(naphtalene), 싸이오펜(thiophene), 싸이아졸(thiazole), 퓨즈드 싸이오펜(fused thiophene), 피롤(pyrolle), 피리딘(pyridine)을 포함한다. l과 m은 각각 모노머의 몰 비로써 1~100의 정수이며, N은 1~100,000의 정수인 것이 바람직하다.

[0017] 또한, 본 발명은 플로렌을 주쇄로 하여 퀴나크리돈을 첨가하여 상기 화학식 1의 구조를 갖는 유기 전계발광고분자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 유기 전계발광고분자는 하기의 반응식 1의 과정으로 제조될 수 있다.

[0019] [반응식 1]



[0020]

[0021] 구체적으로, 본 발명에 따른 고분자는 스즈키 커플링(suzuki coupling)을 이용하여 제조할 수 있다. 이 때, 용매로는 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 디메틸포름아미드(DMF)등을 사용할 수 있으며, 1내지 5몰 K_2CO_3 와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium)을 0.5~10몰%를 사용하며, 알리콴트 336(Aliquot 336)와 테트라뷰틸 암모늄 브로마이드(tetrabutylammonium bromide)를 사용하여 중합체를 얻을 수 있다.

[0022] 상세하게는 톨루엔(Toluene)에 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene), 2,2'-(9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2,7-다이)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란) 및 2,9-비스(5-브로모티오펜-2-일)-5,12-디헥실퀴놀리노[2,3-b]아크리딘-7,14(5H,12H)-디온을 넣고 교반 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium)을 0.5~10몰%를 넣고 10분간 교반 한다. 또한, 탄산칼륨(K_2CO_3)용액을 다른 2구 플라스크에 넣어 진공으로 산소제거하고 질소로 충전 한 후 플라스크에 넣고 알리콴트 336을 1~2방울 떨어뜨려 72시간(85℃) 교반한다. 이후 브로모벤젠(bromobenzene)을 1~2방울 떨어뜨리고 12시간 반응한다. TLC확인 후 반응이 종결되면 HCl로 담금질 시킨다. 클로로포름으로 추출 및 증류수로 씻은 후 수분제거 하고 컬럼 정제한다.

[0023] 본 발명에서는 상기와 같이 전계발광고분자를 제조하는 방법을 설명하였으나, 고분자 화합물을 제조방법은 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 상기 화학식 1을 만족하는 고분자 화합물을 제조하는 어떠한 방법도 무방하다.

[0024] 본 발명에서 제조된 화학식 1의 유기 전계발광고분자는 5wt% loss가 약 420℃인 높은 열적안정성을 나타내었으며(도 2참조), PL 스펙트럼에 나타나듯이 용액 상에서는 청색 발광, 필름 상에서는 청색발광과 황색 발광의 피크를 확인할 수 있다(도 4참조). 이는 파이-파이 적층에 인한 것으로 전기발광 특성에서 백색 발광의 가능성을 보였다.

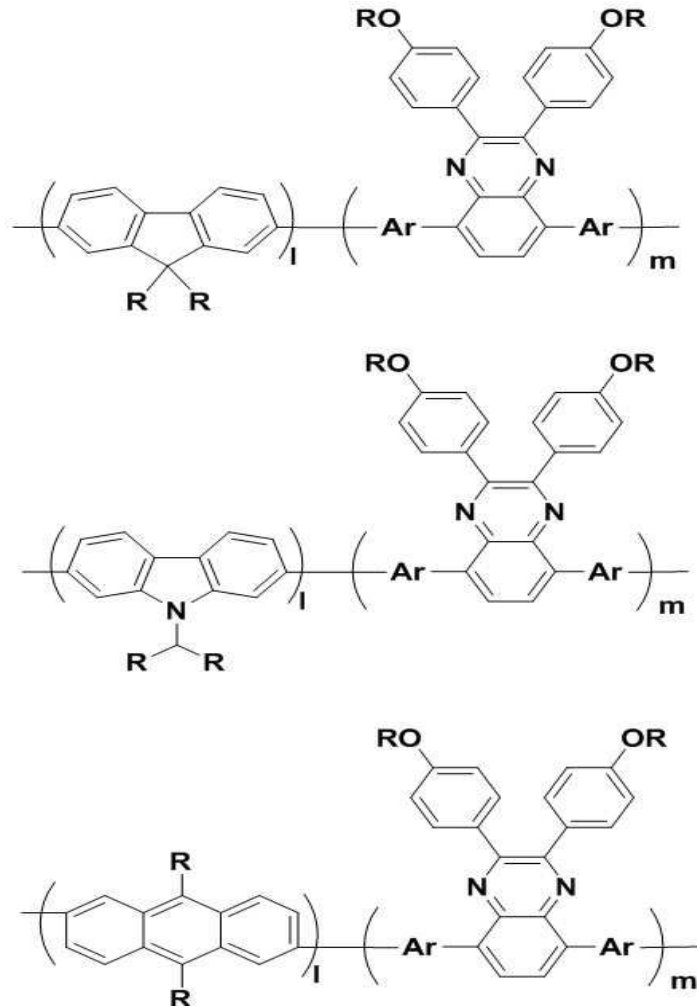
[0025] 또한, 본 발명은 상기 고분자를 발광 재료로서 채용한 고효율, 장수명의 유기전기발광소자를 제공한다.

[0026] 본 발명에 따른 유기 전계발광소자는 ITO 위에 PEDOT:PSS를 스핀 코팅하여 열처리 한 후 상기의 전기발광고분자를 스핀 코팅하여 열처리한 다음 불화바륨(BaF_2)과 바륨(Ba), 알루미늄(Al)을 각각 진공 증착하여 디바이스를 제조하는 것을 특징으로 하며, 이 때 제조된 디바이스는 6~7V에서 백색발광을 나타낸다.

[0027] 또한, 본 발명은 백색 발광 재료로서 청색 발광 물질과 소량의 황색 발광 물질을 공중합한 하기 화학식 2로 표시되는 유기 전계발광고분자를 제공한다.

[0028] 구체적으로, 본 발명은 청색 발광 물질인 플로렌, 카바졸, 안트라세 및 그 유도체, 바람직하게는 플로렌을 주쇄로 하여 소량의 황색 발광 물질인 퀴녹살린을 첨가하여 공중합한 하기 화학식 2의 유기 전계발광고분자 [poly(fluorene-co-quinoxaline)]를 제공한다.

화학식 2



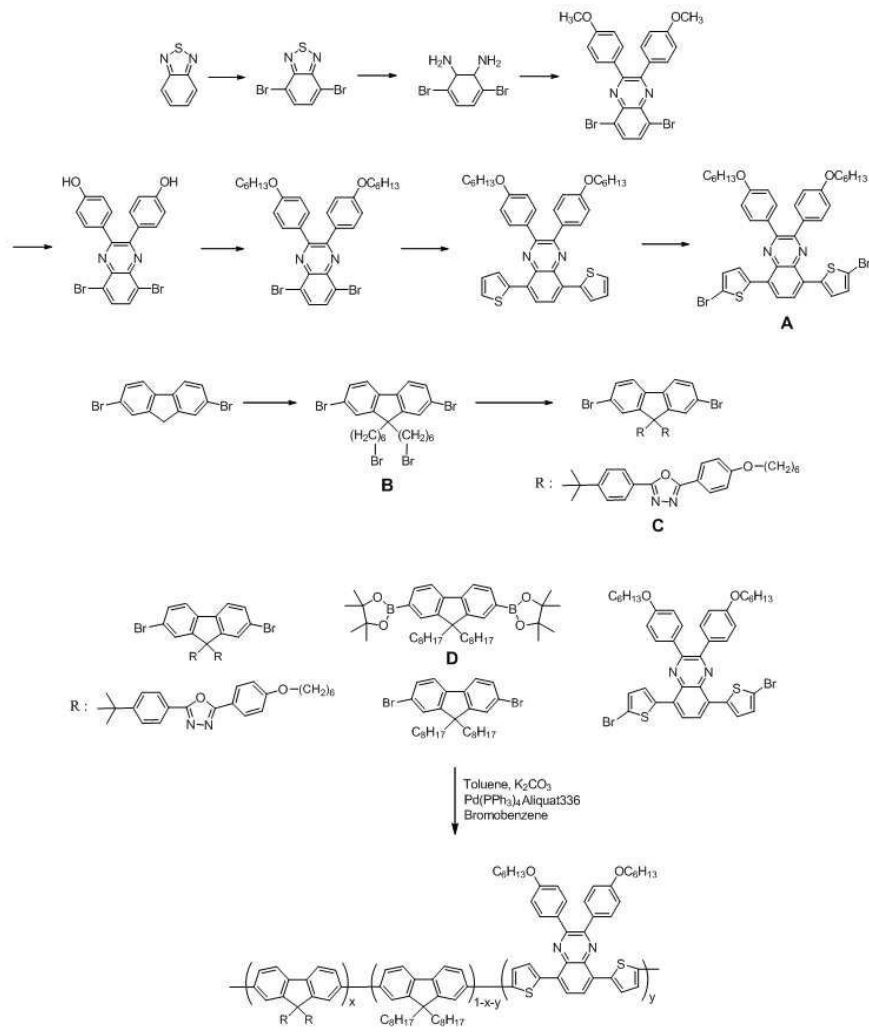
[0029]

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 식의 R은 독립적으로 수소원자;탄소수 1 내지 25의 알킬기이거나 옥사디아졸(oxadiazole) 유도체를 포함하며, Ar은 벤젠(benzene)및 나프탈렌(naphtalene), 싸이오펜(thiophene), 싸이아졸(thiazole), 퓨즈드 싸이오펜(fused thiophene), 피롤(pyrrrole), 피리딘(pyridine)을 포함한다. l과 m은 각각 모노머의 몰 비로써 1~100의 정수이며, N은 1~100,000의 정수인 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 본 발명은 플로렌을 주쇄로 하여 퀴녹살린을 첨가하여 상기 화학식 2의 구조를 갖는 유기 전계발광고분자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0032] 본 발명의 유기 전계발광고분자는 하기의 반응식 2의 과정으로 제조될 수 있다.

[0033] [반응식 2]



[0034]

[0035] 구체적으로, 본 발명에 따른 고분자는 스즈키 커플링(suzuki coupling)을 이용하여 제조할 수 있다. 이 때, 용매로는 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 디메틸포름아미드(DMF)등을 사용할 수 있으며, 1내지 5몰 K_2CO_3 와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium)을 0.5~10몰%를 사용하며, 알리큐오트 336(Aliquot336)와 테트라뷰틸 암모늄 브로마이드(tetrabutylammonium bromide)를 사용하여 중합체를 얻을 수 있다.

[0036] 상세하게는 톨루엔(Toluene)에 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene), 5,12-dihexylquinolino[2,3-b]acridine-7,14(5H,12H)-dione, 5,5'-(4,4'-(6,6'-(2,7-dibromo-9H-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(oxy)bis(4,1-phenylene))bis(2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole) 및 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)을 넣고 교반 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium)을 0.5~10몰%를 넣고 10분간 교반 한다. 또한, 탄산칼륨(K_2CO_3)용액을 다른 2구 플라스크에 넣어 진공으로 산소제거하고 질소로 충전 한 후 플라스크에 넣고 알리큐오트 336을 1~2방울 떨어뜨려 72시간(85℃) 교반한다. 이후 브로모벤젠(bromobenzene)을 1~2방울 떨어뜨리고 12시간 반응한다. TLC확인 후 반응이 종결되면 HCl로 담금질 시킨다. 클로로포름으로 추출 및 증류수로 씻은 후 수분제거 하고 컬럼 정제한다.

[0037] 본 발명에서는 상기와 같이 전계발광고분자를 제조하는 방법을 설명하였으나, 고분자 화합물을 제조방법은 특별히 한정시킬 필요는 없으며, 상기 화학식 2를 만족하는 고분자 화합물을 제조하는 어떠한 방법도 무방하다.

[0038] 본 발명에서 제조된 화학식 2의 유기 전계발광고분자는 도3에 PL 스펙트럼에 나타나듯이 용액 상에서는 청색 발광을 나타냈고 필름 상에서는 청색발광과 황색 발광의 피크를 나타냈다. 이는 파이-파이 적층에 인한 것으로 Electroluminescence 특성에서 백색 발광의 가능성을 보였다.

- [0039] 또한, 본 발명은 상기 전계발광고분자를 발광 재료로서 채용한 고효율, 장수명의 유기전계발광소자를 제공한다. 유기전계 발광소자의 제조방법으로는 ITO위에 PEDOT:PSS를 스핀 코팅하여 열처리 한 후 본 발명에서 얻어진 고분자를 스핀 코팅하여 열처리 하였으며, 이후 바륨 플루오라이드(BaF₂)와 바륨(Ba), 알루미늄(Al)을 각각 진공 증착하여 디바이스를 제조하였다. 제조된 디바이스는 6~7V에서 백색발광을 나타내었다.
- [0040] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0041] **실시예 1. 유기 전기발광소자의 제조 (1)**
- [0042] 퀴나크리돈(Quinacridone, Aldrich사) 5g과 포타슘하이드록사이드(Potassium hydroxide, Aldrich사) 22g을 디메틸설폭사이드(DMSO) 50ml에 녹이고, 1-브로모헥세인(1-bromohexane, Aldrich사) 26g을 서서히 첨가하였다. 이후 반응 혼합물은 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 물로 씻어준 후 컬럼을 통해 정제하여 화합물 A(5,12-dihexylquinolino[2,3-b]acridine-7,14(5H,12H)-dione) 5.5g을 얻었다.
- [0043] 상기 얻어진 화합물 A 2g과 소듐아세테이트(sodium acetate, Aldrich사) 0.8g을 아세트산 용액에 녹여 100도로 가열한 다음, 브로민(bromine; Br₂, Aldrich사) 1.5g을 아세트산에 녹인 용액을 천천히 넣어주었다. 이 후 1시간정도 교반 후 소듐바이설페이트(sodium bisulfate; NaHSO₃, 삼천사)로 씻어주고 에틸아세테이트(Ethyl acetate, 삼천사)로 재결정 정제하여 화합물 B(2,9-dibromo-5,12-dihexylquinolino[2,3-b]acridine-7,14(5H,12H)-dione) 2.4g을 얻었다.
- [0044] 상기 얻어진 화합물 B 1g과 트리메틸싸이오펜2일스테네인(Trimethyl(thiophen-2-yl)stannane, Aldrich사) 2g을 디엠에프(DMF, Aldrich사) 20ml에 녹이고, 비스트리페닐포스핀팔라듐(II)디클로라이드(Bis(triphenylphosphine)palladium(II)dichlororide, Aldrich사)를 넣어 130도에서 가열하여 16시간 교반 하였다. 이 후 온도를 상온으로 내린 후 헥세인(hexane, 삼천사)으로 씻어 주고 컬럼 정제하여 화합물 C (5,12-dihexyl-2,9-di(thiophen-2-yl)quinolino[2,3-b]acridine-7,14(5H,12H)-dione) 0.23g을 얻었다.
- [0045] 상기 얻어진 화합물 C 0.23g과 클로로포름(Chloroform, Aldrich사) 10ml와 아세트산 10ml에 녹이고 브로모석신 이미드(N-bromosuccinimide, Aldrich사) 0.14g을 천천히 넣어 주었다. 이 후 상온에서 24시간 정도 교반 후 물로 씻어주고 클로로포름(chloroform, 삼천사)로 재결정 정제하여 화합물 D(2,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,12-dihexylquinolino[2,3-b]acridine-7,14(5H,12H)-dione) 0.22g을 얻었다.
- [0046] 한편, 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene, Aldrich사) 5g을 건조된 THF 30ml에 녹이고, -78℃로 온도를 낮춘 후 2.2당량의 노르말부틸리튬(n-BuLi, Aldrich사)을 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물은 2시간 동안 -78℃에서 교반한 다음, 2-아이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, Aldrich사)을 첨가하고, 2시간 동안 -78℃에서 교반 후 서서히 상온으로 온도를 높이면서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 클로로포름으로 유기물을 추출하고, 물로 씻은 후 헥산으로 재결정하여 혼합물 E (2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane))를 3.5g 얻었다.
- [0047] 상기에서 얻어진 화합물 D 0.00024g, 화합물 E 0.35g, 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene, Aldrich사) 0.27g을 톨루엔 20ml에 녹이고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), Aldrich사) 0.015g을 첨가하여 10분간 교반한 후, 2몰 포타슘카보네이트(K₂CO₃, Aldrich사) 수용액 10ml와 알리콴트336(Aliquot336, Aldrich사)을 1방울 넣어 90℃에서 48시간 동안 교반하였다. 마지막으로 브로모벤젠(Bromo benzene)을 0.5ml 첨가하여 12시간 교반한 다음 정제하여 화학식 1의 유기 전계발광고분자를 0.30g을 얻었다.
- [0048] 합성한 고분자를 이용하여 다음과 같은 조건으로 소자를 제작하였다. PEDOT:PSS는 0.45μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 filtering하였으며, shaker에서 교반하여 PEDOT과 PSS가 상분리 되는것을 막았다. AedotronTMC는 5μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 filtering하였으며, 역시 shaker에서 교반하여 PEDOT-PEG와 C104-의 고른 분산을 도왔다. Polymer는 chlorobenzene에 0.5wt%의 농도로 용해시켜 24시간 교반해 주었으며, 5μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 filtering 하였다. 준비된 substrate와 시료들을 glove box로 이송하였으며, 여러 조건으로 spin

coating 하였다. Spin coating 후 PEDOT:PSS는 110℃에서 20분, AedotronTMC는 140℃에서 20분, polymer는 90℃에서 1시간동안 열처리하여 잔류용매를 제거하였으며, 발광면을 제외한 전극부분의 고분자들을 지워주었다. EIL과 전극물질을 증착하기 위하여의 열증착기(thermal evaporator)의 고진공 챔버(1×10^{-6} torr 이하)로 이송하였으며, 모두 BaF2(0.1Å/s, 2nm)/Ba(0.2Å/s, 2nm)/Al(5Å/s, 200nm)순으로 전극을 형성하였다. 제조된 소자는 도7,8에 나타나듯이 6~7V에서 백색발광을 나타내었다.

[0049] 실시예 2. 유기 전기발광소자의 제조 (2)

[0050] 상기 화합물A(5,12-dihexylquinolino[2,3-b]acridine-7,14(5H,12H)-dione)는 문헌(Journal of materials and chemistry, 2009, 19, 4938-4945)을 참조하여 합성하였다.

[0051] 또한, 상기 화합물B(2,9-dibromo-5,12-dihexylquinolino[2,3-b]acridine-7,14(5H,12H)-dione)는 문헌(Organic electronics, 2007, 8, 773-783)을 참조하여 합성하였다.

[0052] 상기 얻어진 화합물 B 5.0g, 4-(5-(4-tert-부틸페닐)옥사디아졸-2-일)페놀(4-(5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenol) 5.0g, 포타슘카보네이트(Potassium carbonate, Aldrich사) 3.2g을 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, Aldrich사) 80ml에 녹여 90도로 가열한 24시간 정도 교반 하였다. 이 후 물로 씻어주고 컬럼 정제하여 화합물 C(5,5'-(4,4'-(6,6'-(2,7-dibromo-9H-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(oxy)bis(4,1-phenylene))bis(2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole)) 6.7g을 얻었다.

[0053] 한편, 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene, Aldrich사) 5g을 건조된 THF 30ml에 녹이고, -78℃로 온도를 낮춘 후 2.2당량의 노르말부틸리튬(n-BuLi, Aldrich사)을 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물은 2시간 동안 -78℃에서 교반한 다음, 2-아이스프로폭사-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, Aldrich사)을 첨가하고, 2시간 동안 -78℃에서 교반 후 서서히 상온으로 온도를 높이면서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 클로로포름으로 유기물을 추출하고, 물로 씻은 후 헥산으로 재결정하여 혼합물 D (2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane))를 3.5g 얻었다.

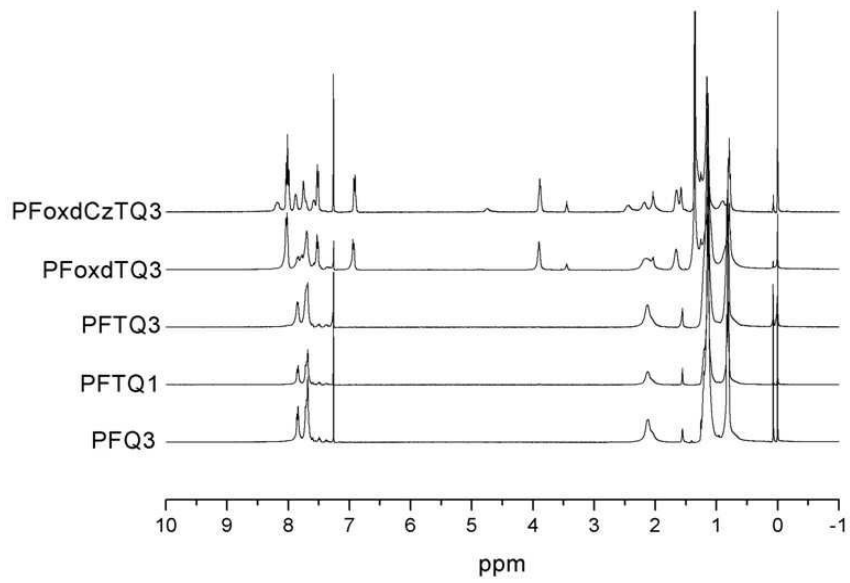
[0054] 상기에서 얻어진 화합물 A 0.0002g, 화합물 C 0.08g, 화합물 D 0.17g, 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌(9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorene, Aldrich사) 0.0.09g을 톨루엔 15ml에 녹이고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), Aldrich사) 0.008g을 첨가하여 10분간 교반한 후, 2몰 포타슘카보네이트(K₂CO₃, Aldrich사) 수용액 10ml와 알리큐오트336(Aliquot336, Aldrich사)을 1방울 넣어 90℃에서 48시간 동안 교반하였다. 마지막으로 브로모벤젠(Bromo benzene)을 0.5ml 첨가하여 12시간 교반한 다음 정제하여 화학식 1의 유기 전기발광고분자를 0.12g을 얻었다.

[0055] 합성한 고분자를 이용하여 다음과 같은 조건으로 소자를 제작하였다. PEDOT:PSS는 0.45μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 filtering하였으며, shaker에서 교반하여 PEDOT과 PSS가 상분리 되는것을 막았다. AedotronTMC는 5μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 filtering하였으며, 역시 shaker에서 교반하여 PEDOT-PEG와 C104-의 고른 분산을 도왔다. Polymer는 chlorobenzene에 0.5wt%의 농도로 용해시켜 24시간 교반해 주었으며, 5μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 filtering 하였다. 준비된 substrate와 시료들을 glove box로 이송하였으며, 여러 조건으로 spin coating 하였다. Spin coating 후 PEDOT:PSS는 110℃에서 20분, AedotronTMC는 140℃에서 20분, polymer는 90℃에서 1시간동안 열처리하여 잔류용매를 제거하였으며, 발광면을 제외한 전극부분의 고분자들을 지워주었다. EIL과 전극물질을 증착하기 위하여의 열증착기(thermal evaporator)의 고진공 챔버(1×10^{-6} torr 이하)로 이송하였으며, 모두 BaF2(0.1Å/s, 2nm)/Ba(0.2Å/s, 2nm)/Al(5Å/s, 200nm)순으로 전극을 형성하였다. 제조된 소자는 도14,15에 나타나듯이 6~7V에서 백색발광을 나타내었다.

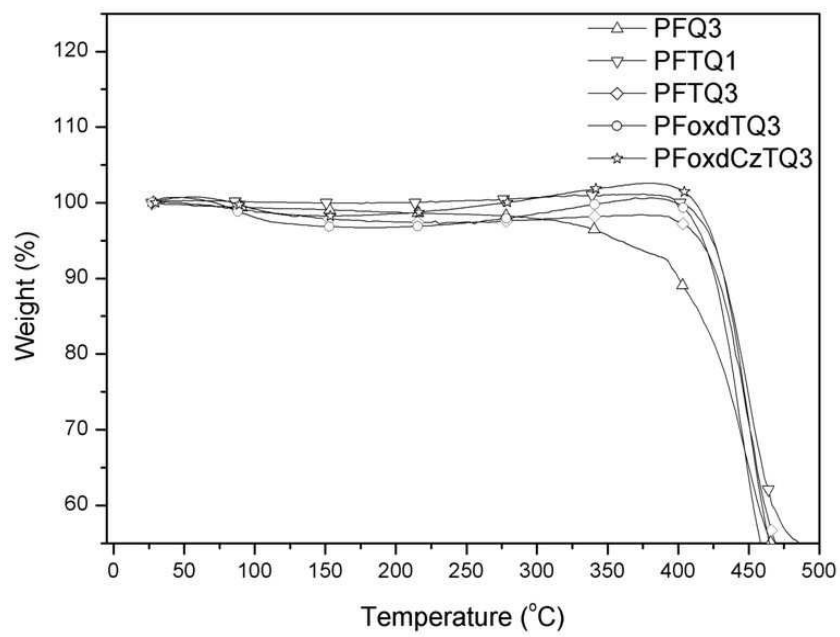
[0056] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

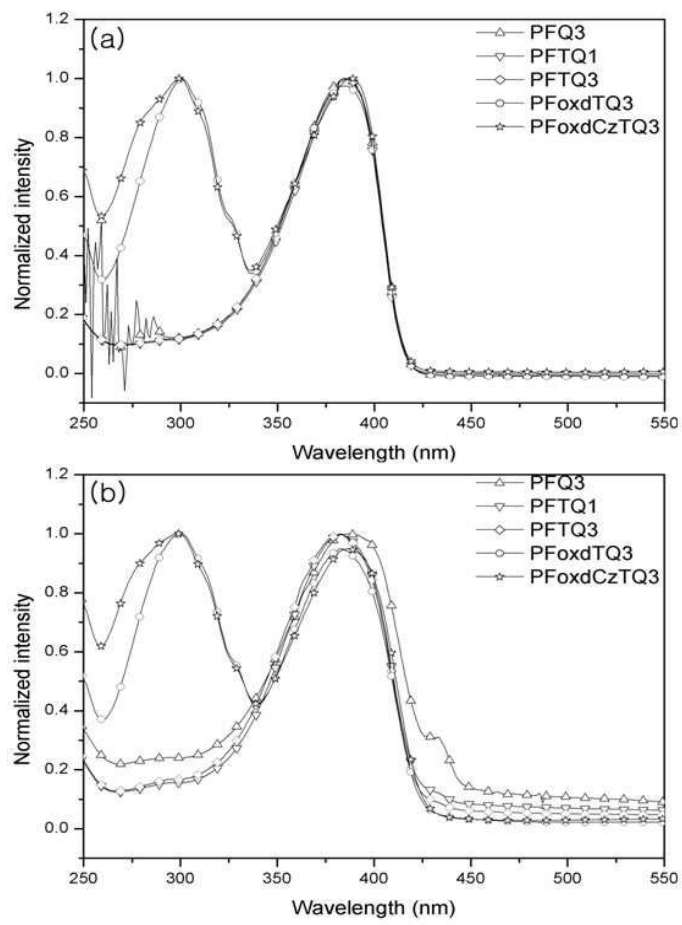
도면1



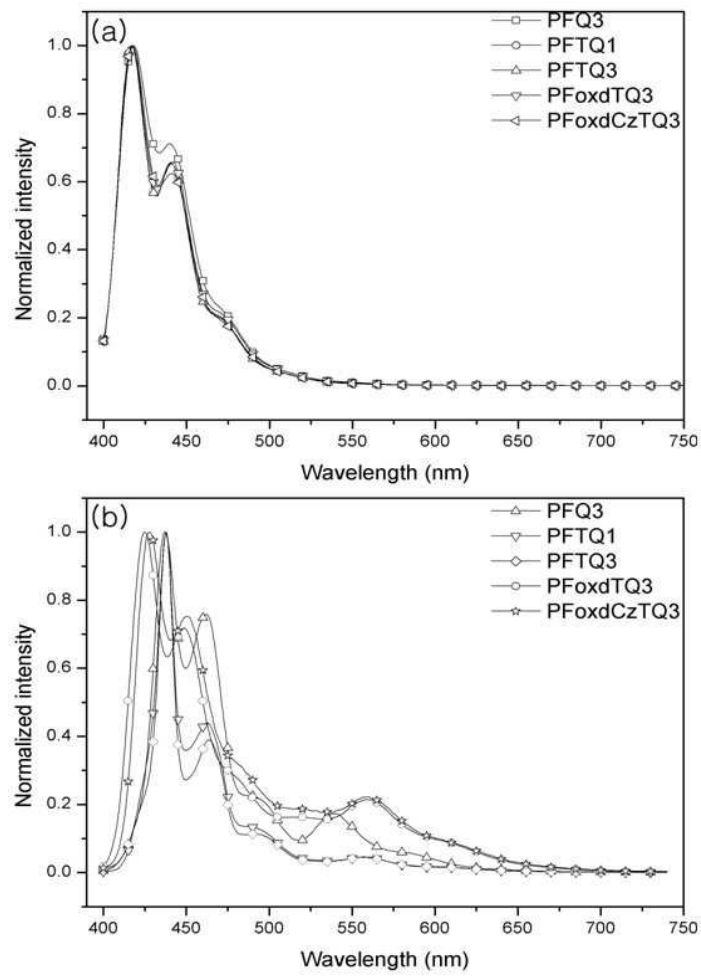
도면2



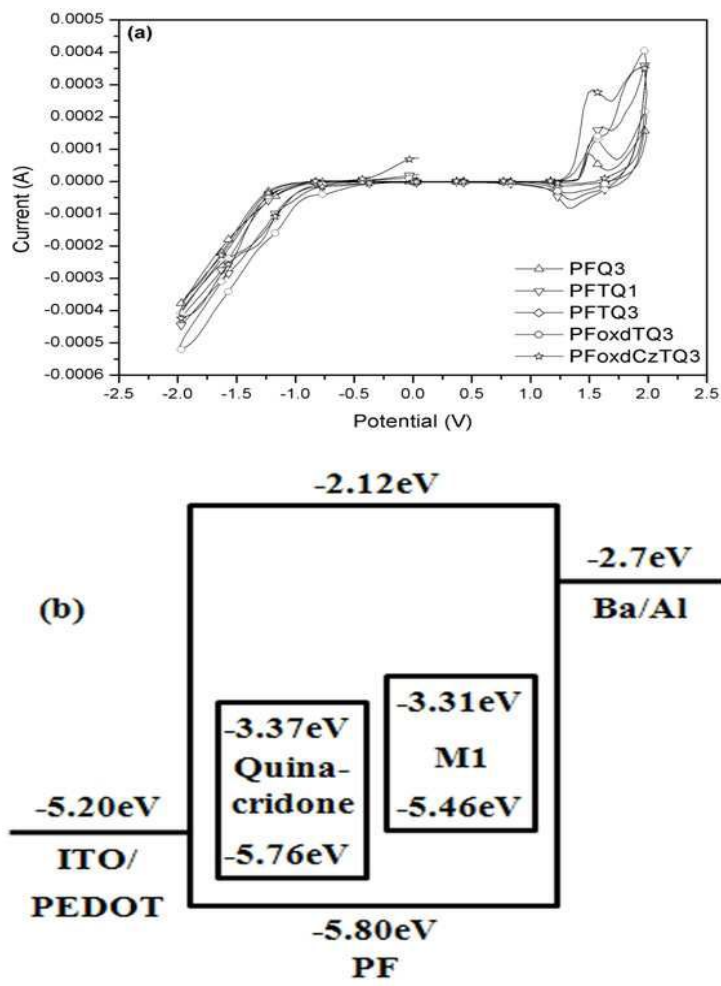
도면3



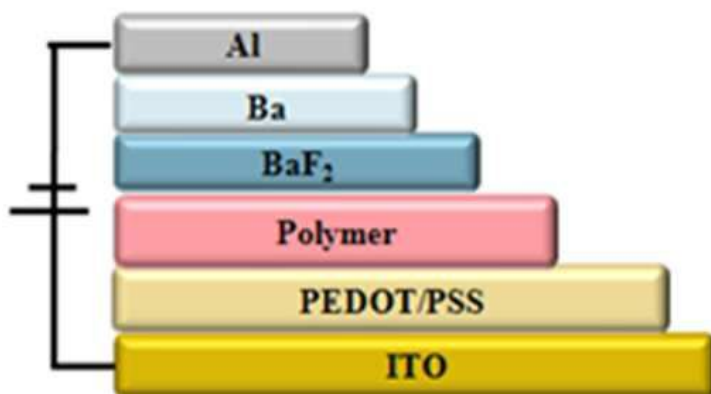
도면4



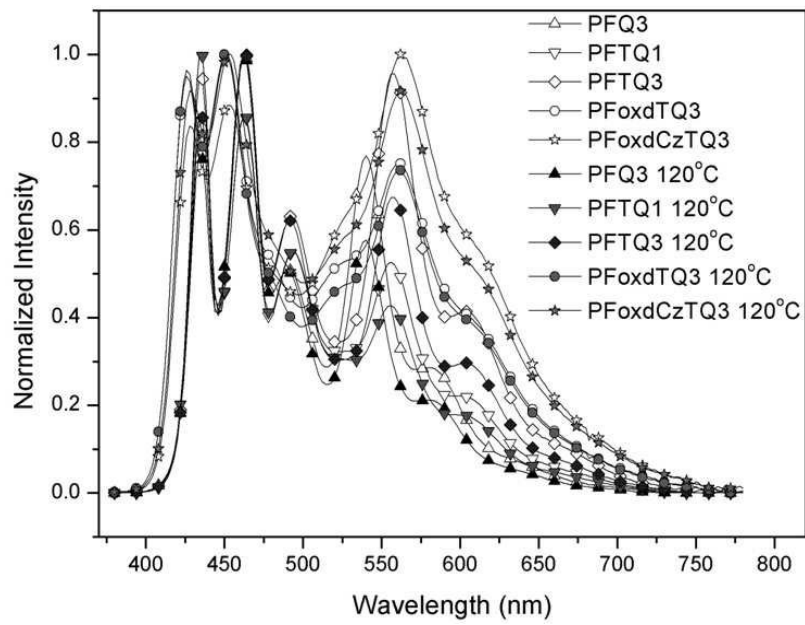
도면5



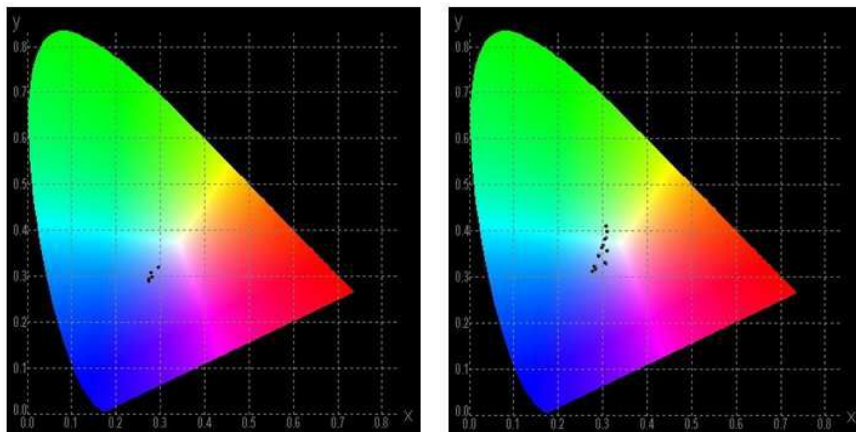
도면6



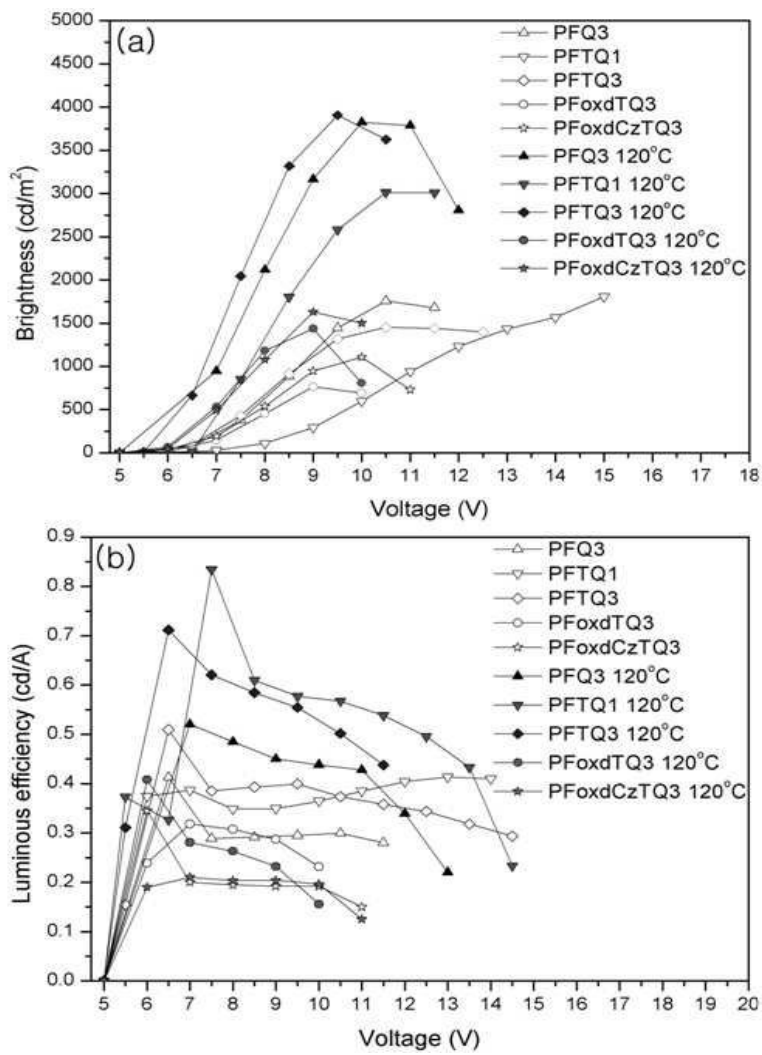
도면7



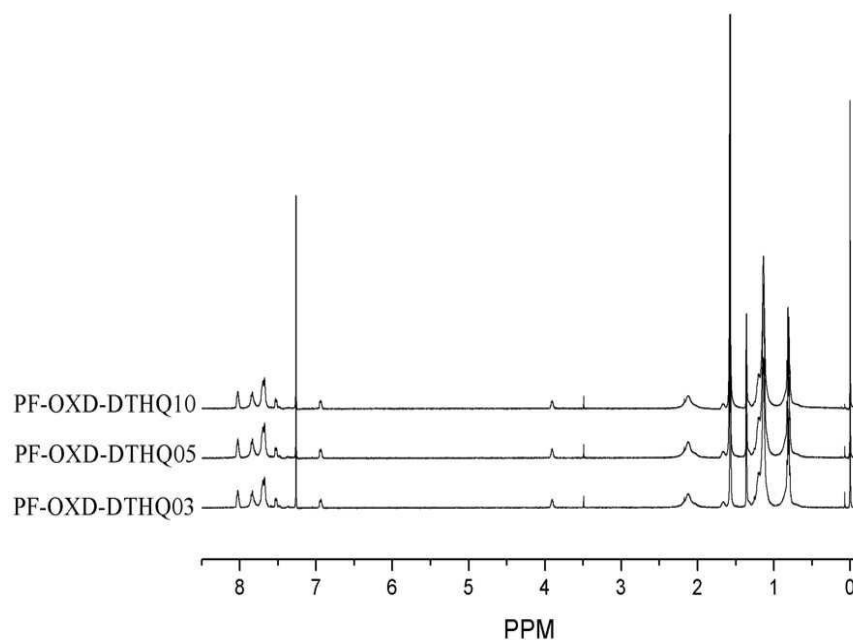
도면8



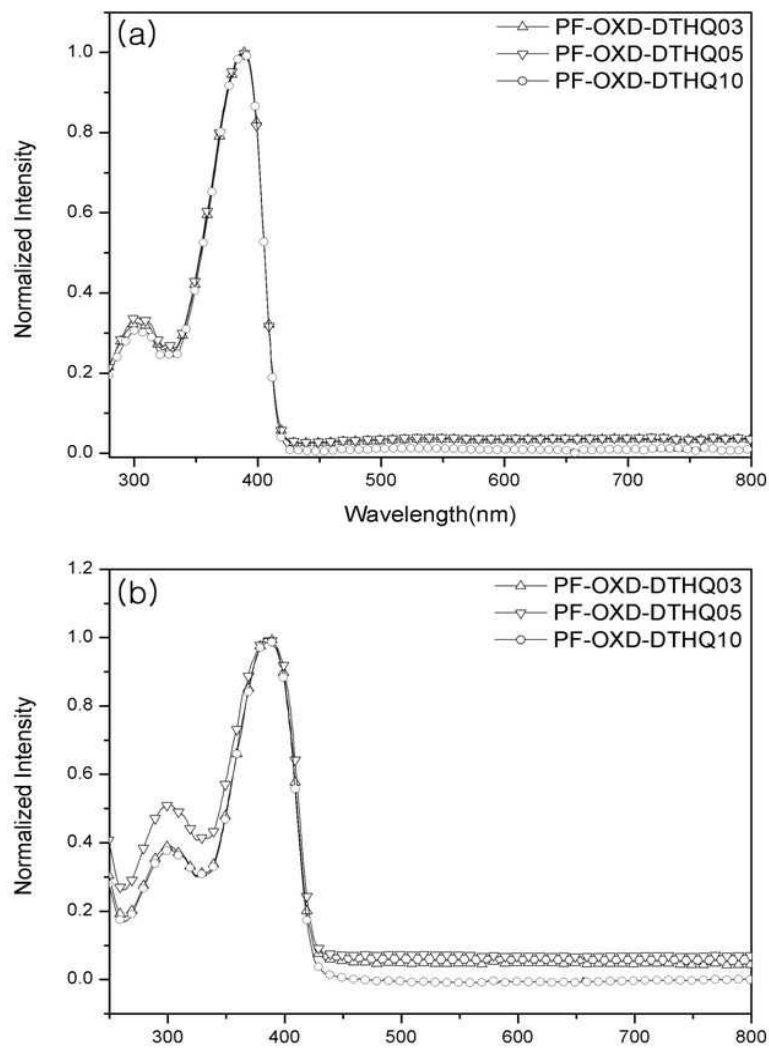
도면9



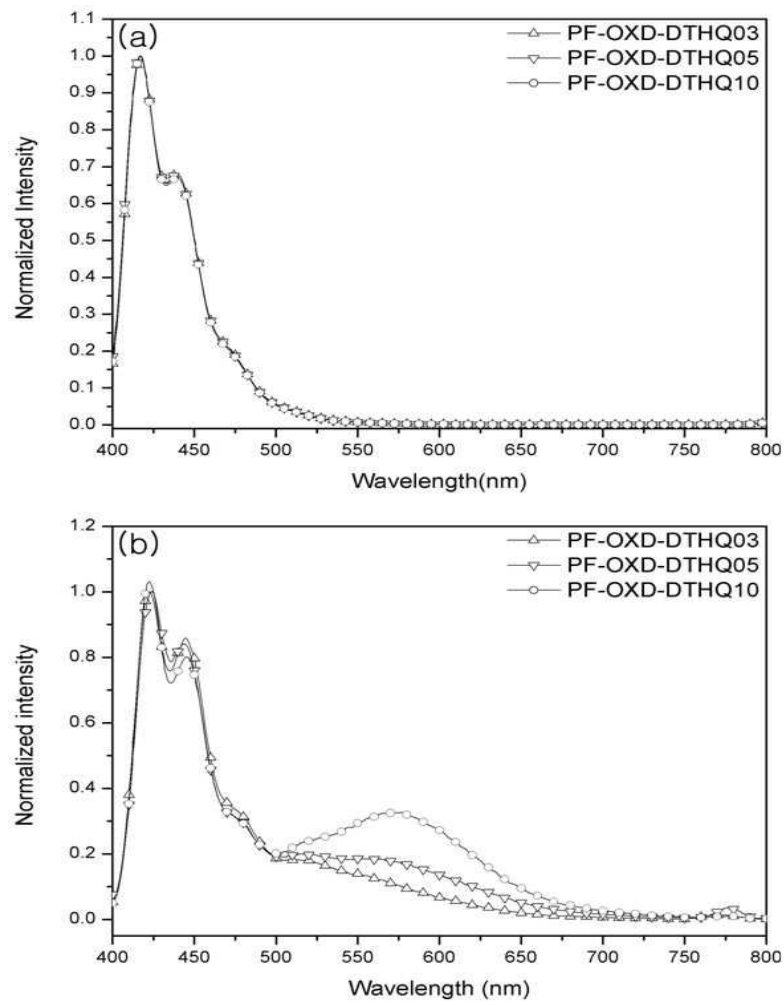
도면10



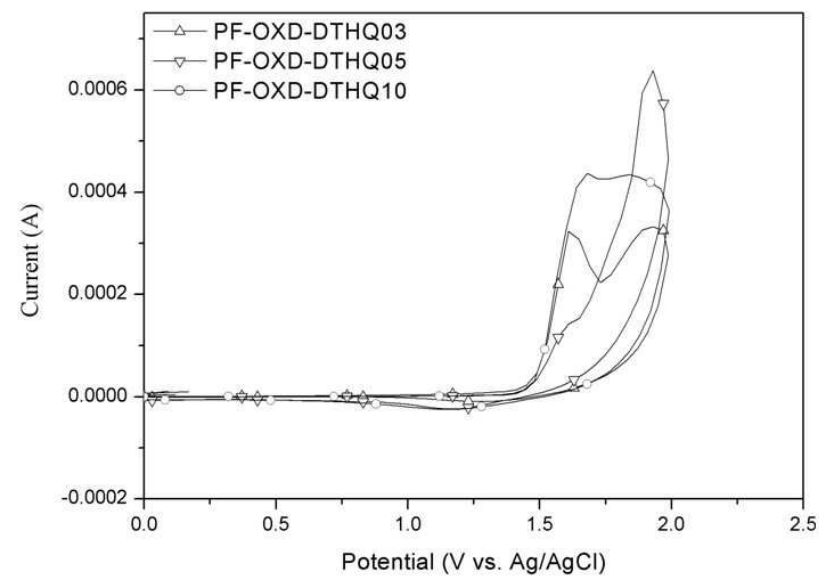
도면11



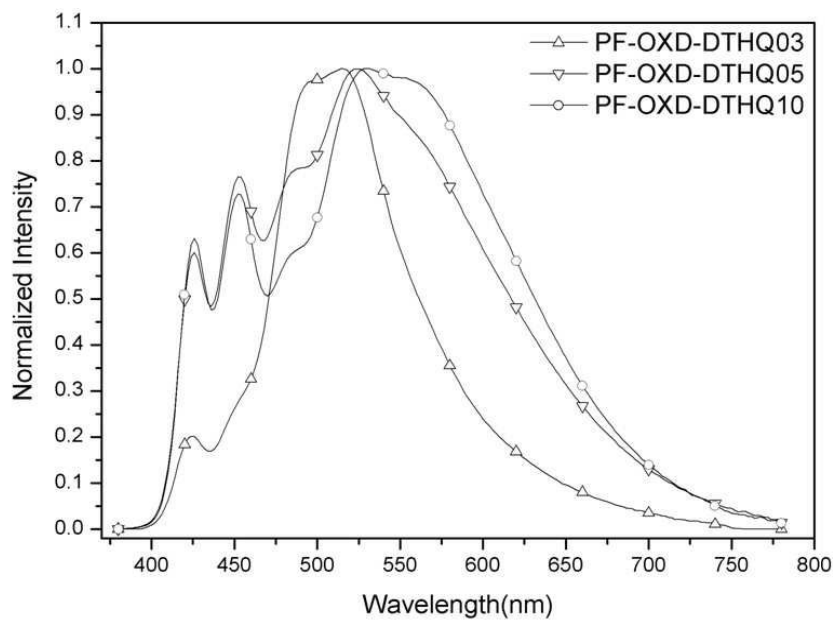
도면12



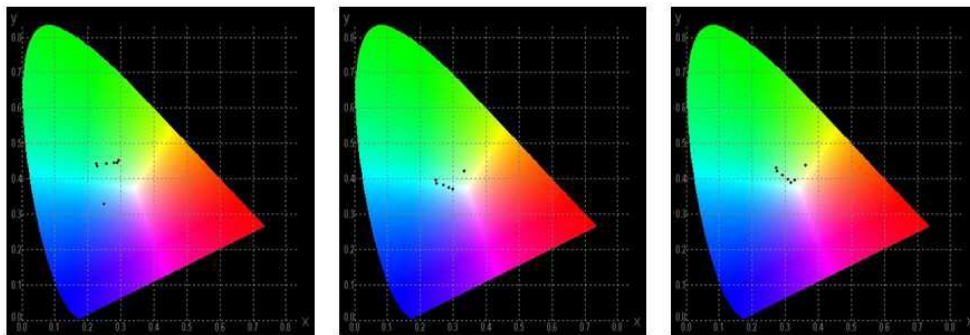
도면13



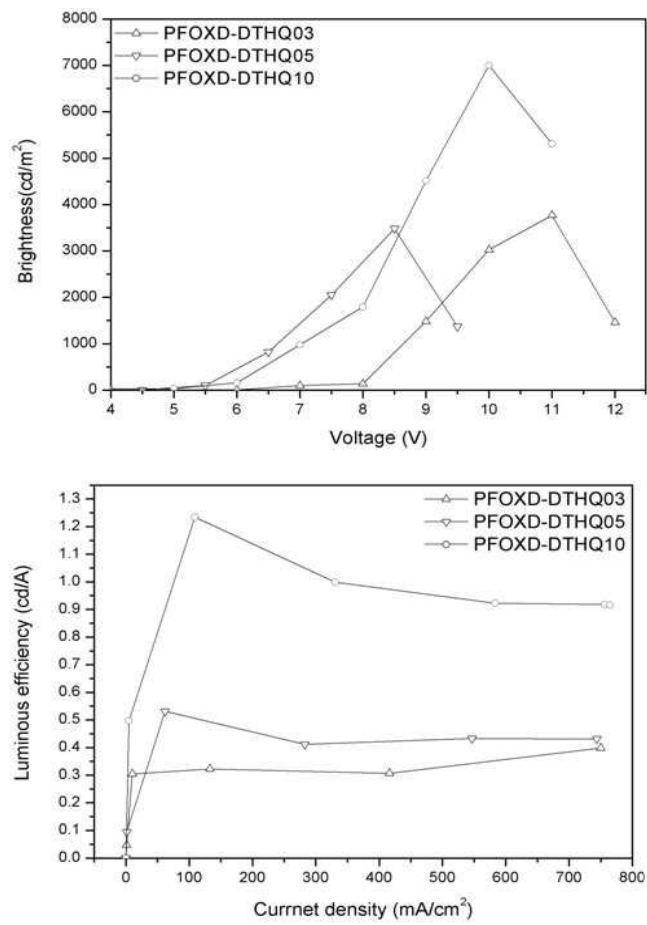
도면14



도면15



도면16



专利名称(译)	标题：含有喹吖啶酮或喹喔啉的有机电致发光聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020120092903A	公开(公告)日	2012-08-22
申请号	KR1020110012822	申请日	2011-02-14
[标]申请(专利权)人(译)	建国UNIV INDAL合作		
申请(专利权)人(译)	建国大学产学合作基金会		
当前申请(专利权)人(译)	建国大学产学合作基金会		
[标]发明人	MOON DOO KYUNG 문두경 SONG HO JUN 송호준 HAW JUNG RIM 허정림 SONG KWAN WOOK 송관욱 LEE SEUNG MIN 이승민 LEE JANG YONG 이장용 HEO SOO WON 허수원		
发明人	문두경 송호준 허정림 송관욱 이승민 이장용 허수원		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	Y02B20/181 C09K11/06 C07C2603/24 C07D209/82 C07D241/42 C09K2211/1416 C09K2211/1475 H01L51/0039 H01L51/0043		
代理人(译)	李不澈		
其他公开文献	KR101397085B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及含有喹吖啶酮或喹喔啉的有机电致发光聚合物和使用该电致发光聚合物的有机电致发光器件。更具体地说，本发明涉及含有喹吖啶酮或喹喔啉的有机电致发光聚合物，并且，使用具有蒽衍生物和喹吖啶酮或喹喔啉作为主链的有机电致发光聚合物的有机电致发光器件。 李章勇

