(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0016594
(43) 공개일자 2007년02월08일

(21) 출원번호 10-2005-0071398
(22) 출원일자 2005년08월04일
심사청구일자 없음

(71) 출원인 에스케이 주식회사
서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자 유홍
대전광역시 유성구 원촌동 140-1 SK(주) 대덕기술원
신동철
대전광역시 유성구 원촌동 140-1 SK(주) 대덕기술원
진재규
대전광역시 유성구 원촌동 140-1 SK(주) 대덕기술원
권순기
경상남도 진주시 가좌동 900번지 경상대학교 공과대학
김윤희
경상남도 진주시 가좌동 900번지 경상대학교 공과대학

(74) 대리인 청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 다이스트릴벤젠 유도체, 이로부터 제조되는유기전기발광고분자 및 유기전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 유기발광고분자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 발광 성능 개선에 효과적인, 특정의 다이스티릴벤젠계(distyrylbenzene-based) 유도체 및 이를 단량체로 사용하여 중합된 유기발광고분자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 단량체로부터 제조된 전기발광고분자는 주쇄 내의 다이스티릴벤젠 잔기(moiety)에 벌키한 치환체가 융합된 것으로서 높은 용해도, 높은 광안정성 및 열안정성, 필름 성형성 및 높은 양자효율을 갖는 고순도의 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용될 수 있다.

대표도

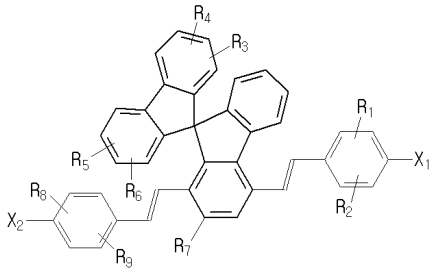
도 3

특허청구의 범위

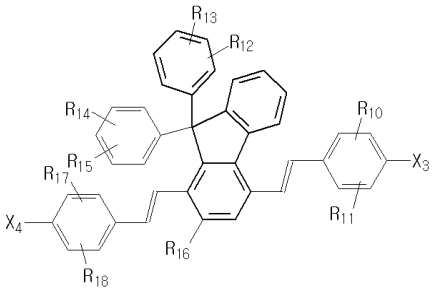
청구항 1.

하기 구조식 1 또는 구조식 2로 표시되는 유기전기발광고분자 제조용 다이스티릴벤젠 유도체:

구조식 1



구조식 2



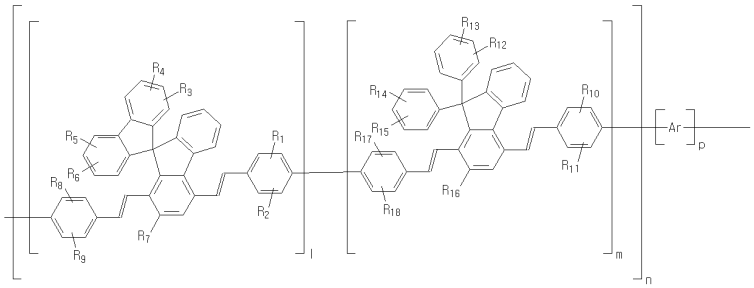
상기에서, R_1 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1～20의 직쇄 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; 탄소수 3～40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; 탄소수 3～40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; 탄소수 12～60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고; 그리고

X_1, X_2, X_3 및 X_4는 각각 독립적으로 Cl, Br, I, $B(OH)_2$, 또는 임.

청구항 2.

제1항에 따른 구조식 1 및 구조식 2의 화합물을 단량체로 하여 각각 유도된 잔기 중 적어도 하나를 포함하며, 하기 구조식 3으로 표시되는 유기발광고분자:

구조식 3



상기에서, R_1 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 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; 탄소수 3～40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; 탄소수 3～40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; 탄소수 12～60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고;

Ar은 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, 탄소수 2～60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

l 및 m은 각각 0～1,000의 정수로서, l 및 m이 모두 0이 되는 경우는 배제되고;

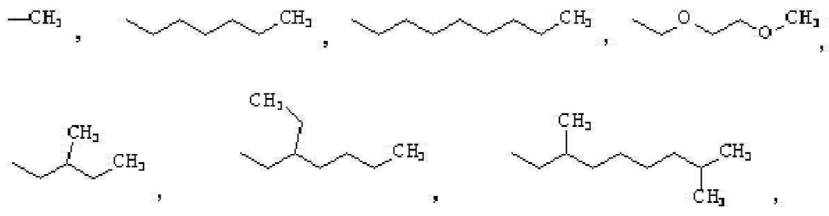
n은 1～20,000의 정수이며; 그리고

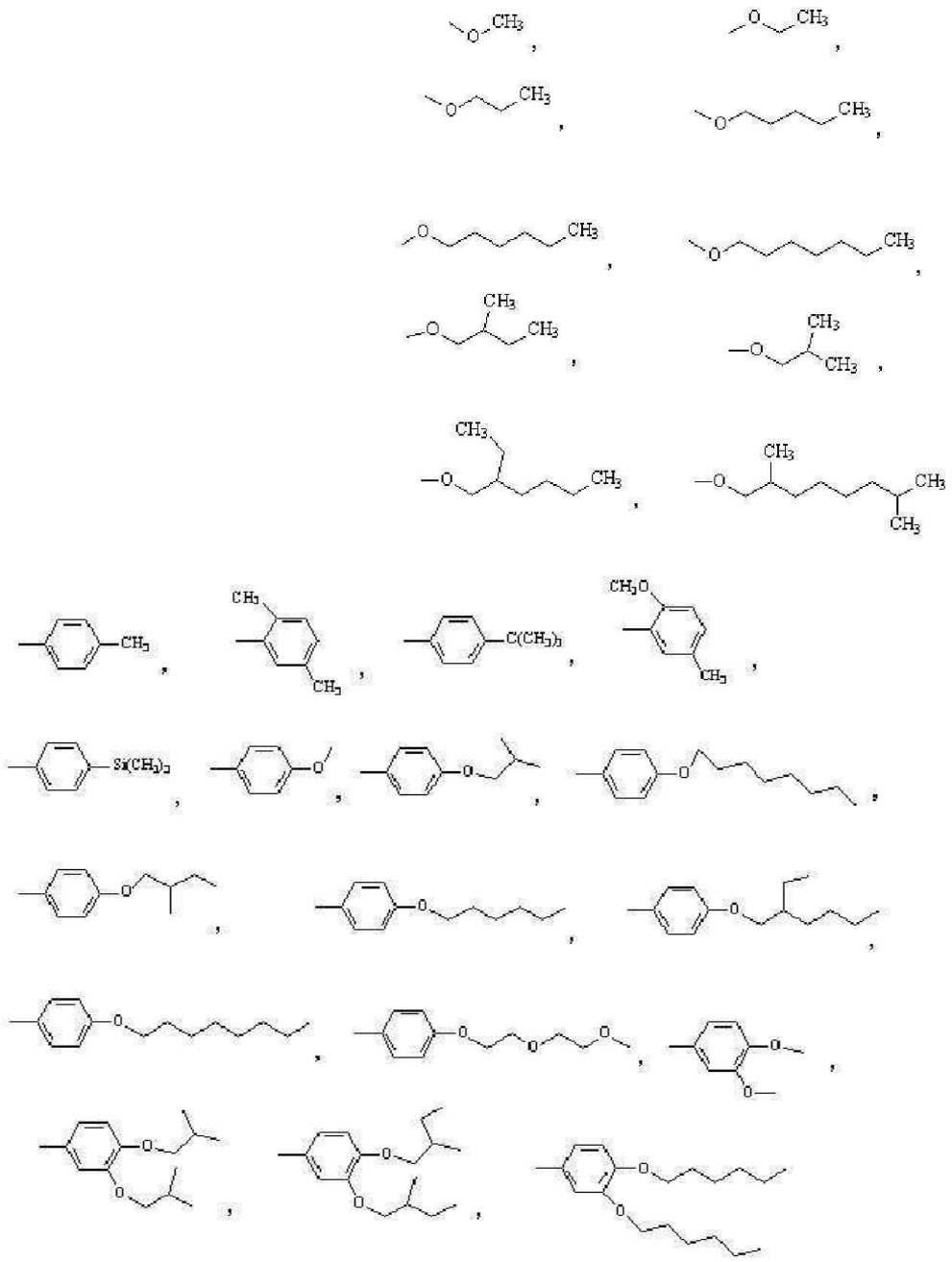
p는 0～10,000의 정수임.

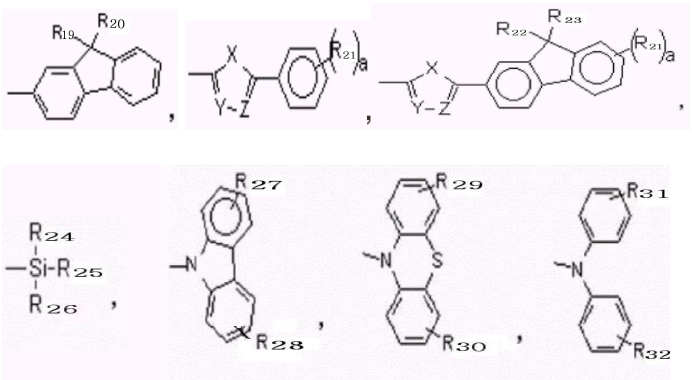
청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 R_1 내지 R_{18}은 하기의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광고분자:

수소,







상기에서,

R_{19} 및 R_{20}은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,

R_{21}은 수소, 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 알콕시기 또는 트리알킬실릴기이고,

R_{22} 및 R_{23}은 각각 독립적으로, 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,

R_{24}, R_{25} 및 R_{26}은 각각 독립적으로, 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,

R_{27}, R_{28}, R_{29}, R_{30}, R_{31} 및 R_{32}는 각각 독립적으로, 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,

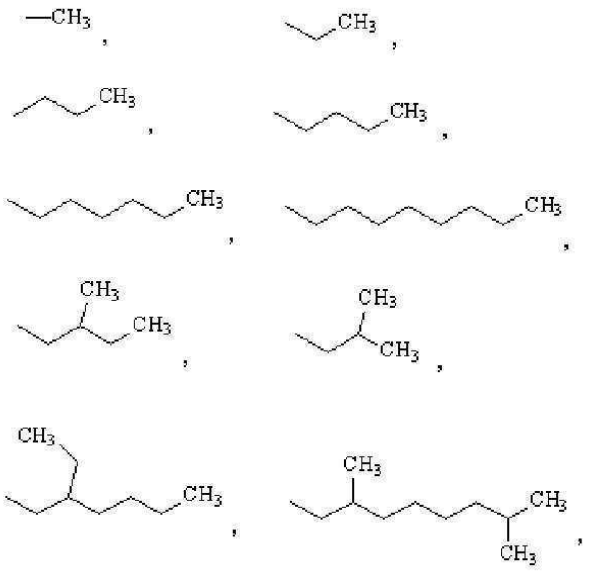
X는 O 또는 S이고, Y 및 Z는 N이며, 그리고

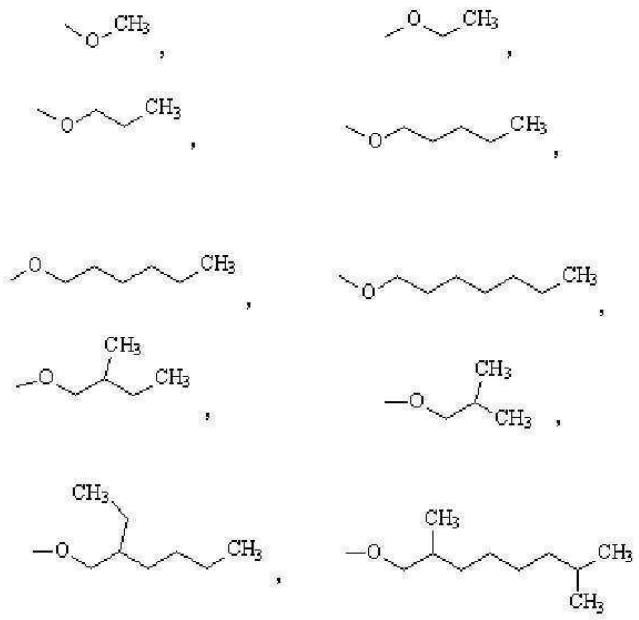
a는 1～3의 정수임.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 R_7 및 R_{16}은 하기의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광고분자:

수소,





청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 Ar은 하기의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광고분자:

(i) 탄소수 6~60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기;

(ii) N, S, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 2~60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기;

(iii) 탄소수 6~60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌기;

(iv) 탄소수 6~60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기;

(v) 탄소수 12~60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 및

(vi) 이들의 결합,

상기에서, 상기 Ar의 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 선택됨.

청구항 6.

제2항에 있어서, 상기 유기발광고분자의 수평균 분자량이 1,500~10,000,000이고, 분자량분포가 1~50인 것을 특징으로 하는 유기발광고분자.

청구항 7.

제2항에 따른 유기 전기발광고분자를 포함하는 적어도 하나의 층을 애노드와 캐소드 사이에 구비하며, 상기 층이 정공수송층, 발광층, 전자수송층 또는 홀 블로킹층인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 전기발광소자의 구조가 애노드/발광층/캐소드, 애노드/정공수송층/발광층/캐소드, 또는 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광 성능 개선에 효과적인 발광 고분자 제조용 단량체 및 이로부터 제조된 발광 고분자에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 주쇄 내의 다이스티릴벤젠 잔기(distyrylbenzene moiety)에 벌키한 치환체가 융합됨으로써, 우수한 색순도, 높은 용해도, 높은 광안정성 및 열안정성, 필름 성형성 및 높은 양자효율을 갖는 유기전기발광고분자 제조를 위한 단량체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 단량체로부터 중합 또는 공중합을 통하여 제조된 유기전기발광고분자 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 핵이 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 알루미나-퀴논(alumina-quinone)이라는 π-공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000cd/㎡의 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 유기 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 유기 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 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 있어 발광특성이 우수하다. 그러나, 잉크젯 프린팅이나 스핀코팅이 불가능하고 내열성이 불량하여 소자의 구동시 발생되는 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. 다양한 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. 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.

한편, 유기전기발광고분자의 주쇄 내에 다이스티릴벤젠 잔기를 포함하는 발광고분자가 알려져 있다. 예를 들면, 미국특허번호 제5,514,878호는 다이스티릴벤젠 잔기로 이루어지는 공액 영역 및 비공액 영역으로 이루어지는 공액 고분자를 개시하고 있다. 또한, 미국특허번호 제5,653,914호는 가공 가능한 고분자 매트릭스 및 다이스티릴벤젠인 발색 성분으로 이루어지는 발광층을 갖는 전기발광 디바이스를 개시하고 있다. 그러나, 상기 선행기술에서 개시된 유기발광 고분자의 경우에는 다이스티릴벤젠 잔기를 포함하고 있음에도 불구하고 여전히 색순도 등의 요구 특성, 특히 고순도의 청색 발광 특성 면에서 개선의 여지가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은 지속적으로 연구한 결과, 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화 할 수 있고, 종래의 발광 고분자, 특히 다이스티릴벤젠 잔기를 갖는 발광 고분자의 발광 효율 및 색순도를 확연하게 개선시킬 수 있고 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용할 수 있는 전기발광고분자의 단량체로서 신규의 다이스티릴벤젠 유도체 및 이를 이용한 중합체 또는 공중합체를 개발하게 된 것이다.

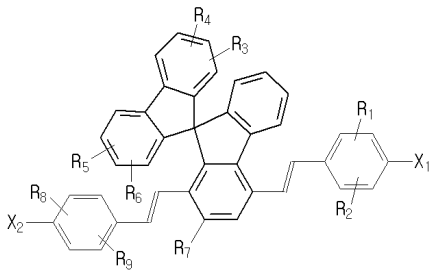
따라서, 본 발명의 목적은 높은 열 및 산화안정성을 갖고, 분자간 상호작용이 최소화되고 에너지 전이가 용이하며, 진동 모드(vibronic mode)를 최대한 억제시켜 우수한 발광효율을 나타내며, 그리고 고효율 및 고순도의 청색, 녹색 및 적색(특히, 청색)을 구현하는데 필요한 호스트 물질로서 작용하는 유기 전기발광고분자 제조용 단량체로 유용한 신규의 다이스티릴벤젠계 유도체를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 신규의 다이스티릴벤젠계 유도체를 이용하여 중합 또는 공중합된 유기전기발광고분자를 제공하는 것이다.

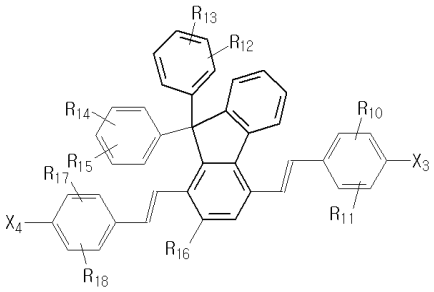
본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기전기발광고분자를 이용하여 제작되는 전기발광소자를 제공하는 것이다.

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 구체예에 따라 제공되는 유기전기발광고분자의 제조용 단량체로서 유용한 다이스티릴벤젠 유도체는 하기 구조식 1 또는 구조식 2로 표시된다:

[구조식 1]



〔구조식 2〕

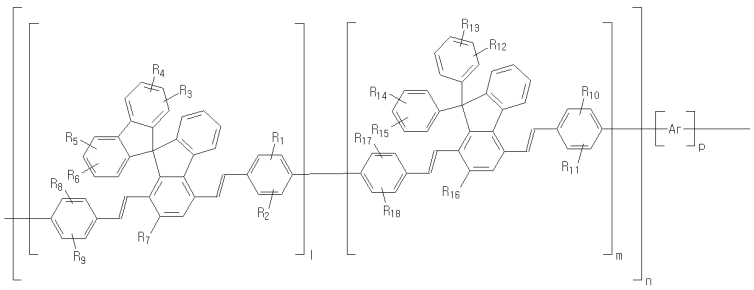


상기에서, R_1 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1～20의 직쇄 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; 탄소수 3～40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; 탄소수 3～40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; 탄소수 12～60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고; 그리고

X_1, X_2, X_3 및 X_4는 각각 독립적으로 Cl, Br, I, $B(OH)_2$, 또는 임.

본 발명의 다른 구체예에 따라 제공되는 유기발광고분자는 하기 구조식 3으로 표시된다:

〔구조식 3〕



상기에서, R_1 내지 R_{18}은 상기와 같고;

Ar은 탄소수 6~60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, 탄소수 2~60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

l 및 m은 각각 0~1,000의 정수로서, l 및 m이 모두 0이 되는 경우는 배제되고;

n은 1~20,000의 정수이며; 그리고

p는 0~10,000의 정수이다.

본 발명의 다른 구체예에 따르면, 애노드와 캐소드 사이에 상기 구조식 3으로 표시되는 유기 전기발광고분자를 포함하는 적어도 하나의 층이 구비되며, 상기 층이 정공수송층, 발광층, 전자수송층 또는 홀 블로킹(hole blocking)층인 것을 특징으로 하는 유기전기발광 소자가 제공된다.

발명의 구성

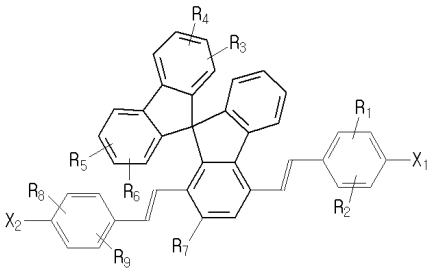
본 발명은 첨부된 도면을 참고로 하여 하기의 설명에 따라 모두 달성될 수 있다.

전술한 바와 같이, 본 발명은 높은 용해도, 높은 열안정성, 높은 양자효율을 갖는 고순도 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료로 사용될 수 있는, 우수한 색순도, 높은 용해도, 높은 광안정성 및 열안정성, 필름 성형성 및 높은 양자효율을 갖는 유기전기발광고분자 제조시 단량체로 유용한 다이스티릴벤젠 유도체에 관한 것이다. 또한, 상기 다이스티릴벤젠 유도체를 이용하여 중합 또는 공중합을 통하여 제조된 유기전기발광고분자 및 이를 이용한 전기발광소자가 제공된다.

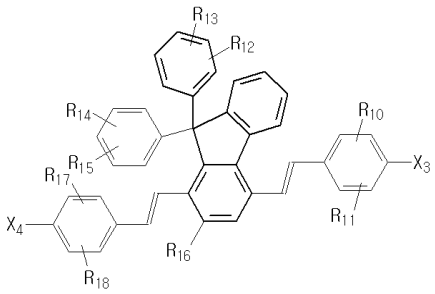
본 발명에 따라 제공되는 다이스티릴벤젠 유도체는 다이스티릴벤젠 잔기에 벌키한 치환체가 융합된 형태로서, 이를 단량체로 하여 제조된 발광고분자의 경우에는 주쇄와 융합된 치환체가 수직 형태로 배열되어 분자간 엑시머 형성 및/또는 어그리게이션(aggregation)이 최대한 억제되는 특성을 갖는다. 특히, 종래에 주쇄 내에 다이스티릴벤젠 잔기를 갖는 발광고분자에 비하여 색순도 및 물성이 우수한 특성을 부여할 수 있다. 또한, 주쇄 내에서 장파장인 다이스티릴벤젠 잔기로 분자 내 또는 분자간 에너지 전이를 가능하게 하고, 다이스티릴벤젠 잔기에 융합된 벌키한 치환체로 인하여 치환체로부터 주쇄로, 또는 주쇄로부터 치환체로의 에너지 전이가 가능하여 발광효율의 개선을 부여할 수 있다. 이외에도, 다이스티릴벤젠 잔기에 융합된 큰 치환체에 의하여 회전 및 진동 모드가 억제되어 비방사 감쇄(non-radiative decay)를 크게 감소시킬 수 있기 때문에 고효율의 발광특성을 나타냄과 동시에 우수한 색순도, 휘도 및 효율을 갖는다.

본 발명에 따른 다이스티릴벤젠 유도체는 하기 구조식 1 또는 구조식 2로 표시된다:

구조식 1



구조식 2



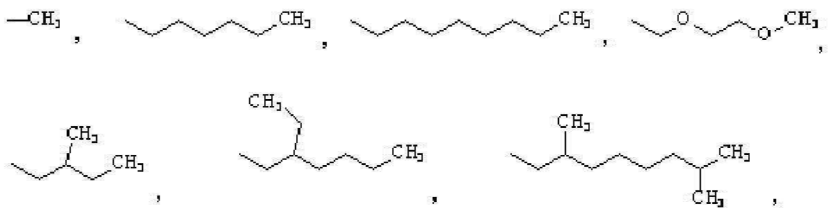
상기에서, R_1 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 탄소수 1～20의 직쇄 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; 탄소수 3～40의 치환되거나 치환되지 않은 트리알킬실릴기; 탄소수 3～40의 치환되거나 치환되지 않은 아릴실릴기; 탄소수 12～60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진기; 또는 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기이고; 그리고

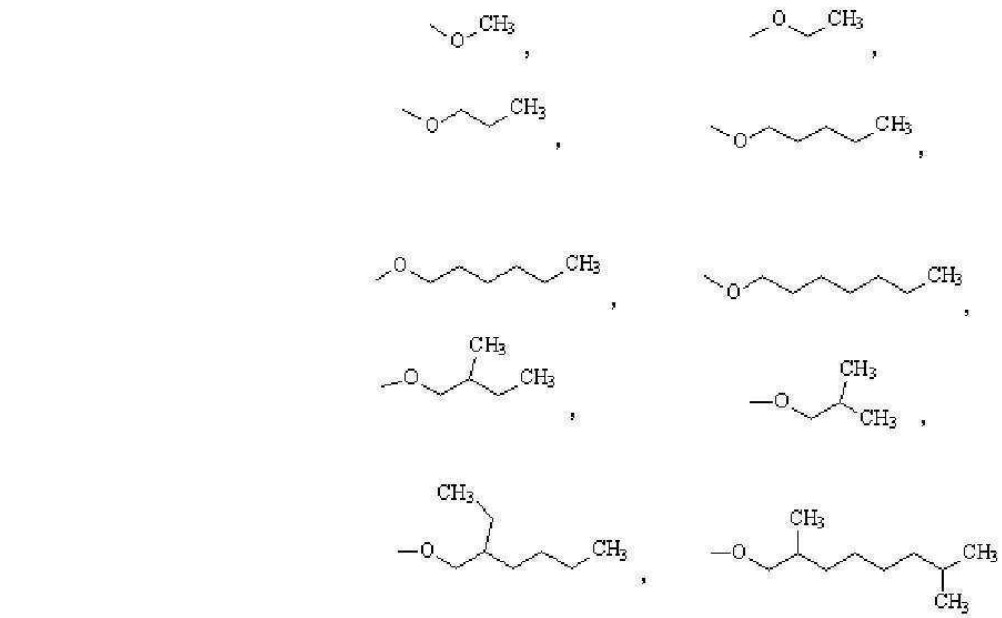
X_1, X_2, X_3 및 X_4는 각각 독립적으로 Cl, Br, I, $B(OH)_2$, 또는 이다.

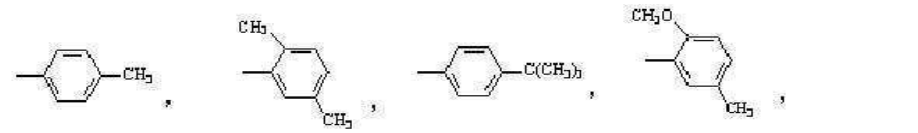
상술한 다이스티릴벤젠 유도체는 당업계에서 알려진 개별 반응을 이용하여 합성될 수 있는 바, 전형적으로는 알킬화 반응, 브롬화 반응, 그리그냐드 반응, Wittig 반응 등이 수반된다. 이와 관련하여, 보다 구체적인 합성 메커니즘은 도 2 및 도 3에 도시되어 있으며, 후술하는 제조예에서 상세하게 기재된다. 다만, 본 발명이 반드시 이러한 구체적인 합성 메커니즘에 한정되는 것은 아님을 주목해야 한다.

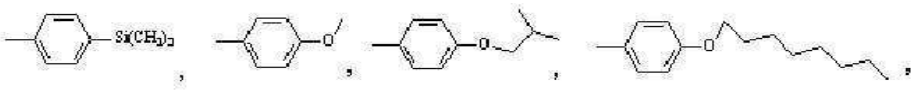
본 발명의 바람직한 태양에 따르면, 상기 R_1 내지 R_{18}의 대표적인 예는 하기와 같다.

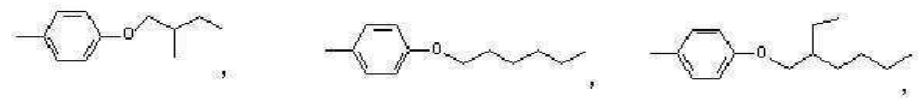
수소,

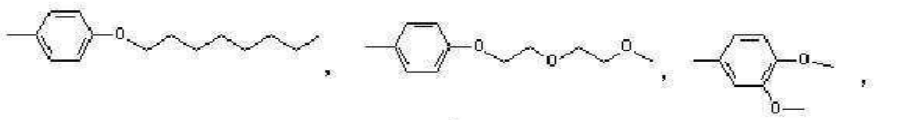


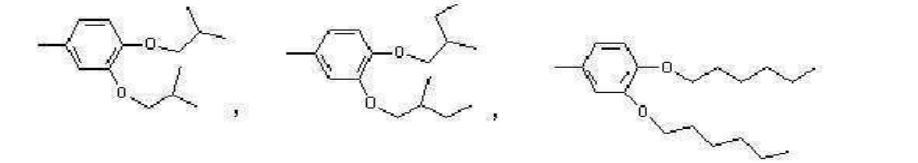


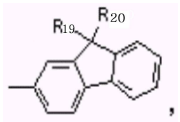


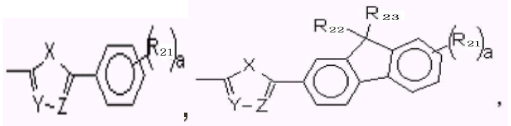


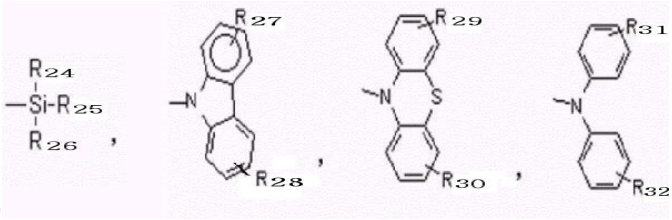






(i)  ,

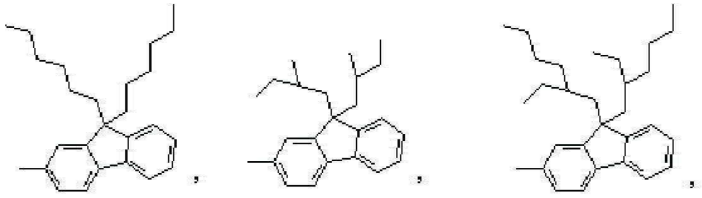
(ii)  ,

(iii) 

상기 식에서,

(i) R_{19} 및 R_{20}은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,

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



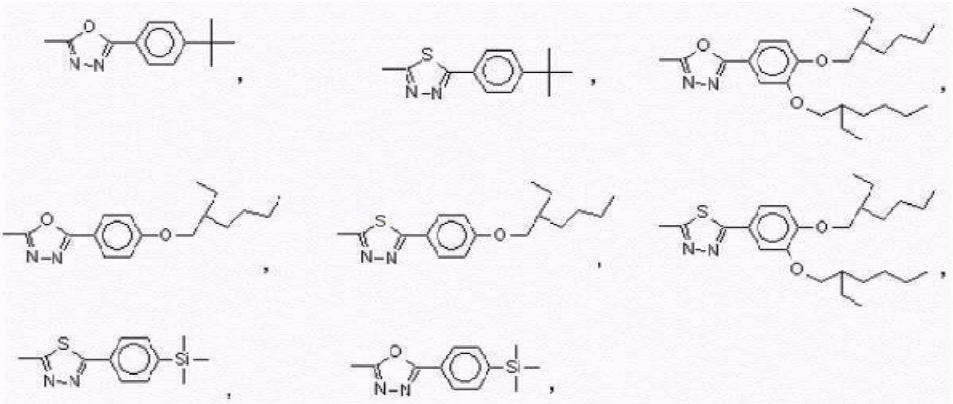
(ii) R_{21}은 수소, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 알콕시기 또는 트리알킬실릴기이고,

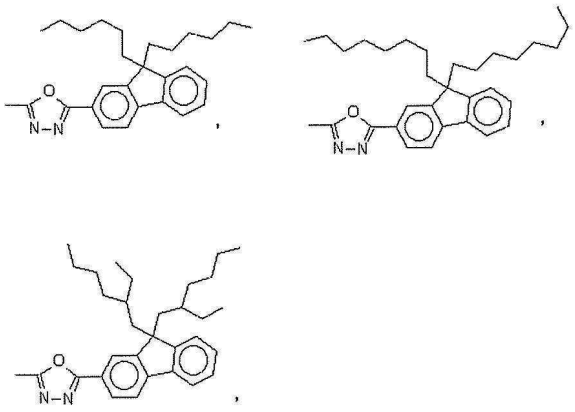
R_{22} 및 R_{23}은 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며,

X는 O 또는 S이고, Y 및 Z는 N이며, 그리고

a는 1~3의 정수이다.

이러한 헤테로고리를 갖는 아릴 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있으며:



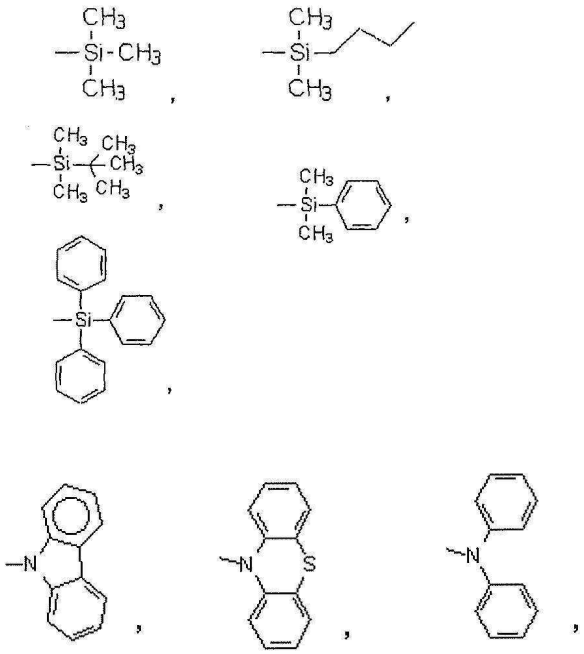


그리고,

(iii) R_{24}, R_{25} 및 R_{26}은 각각 독립적으로, 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

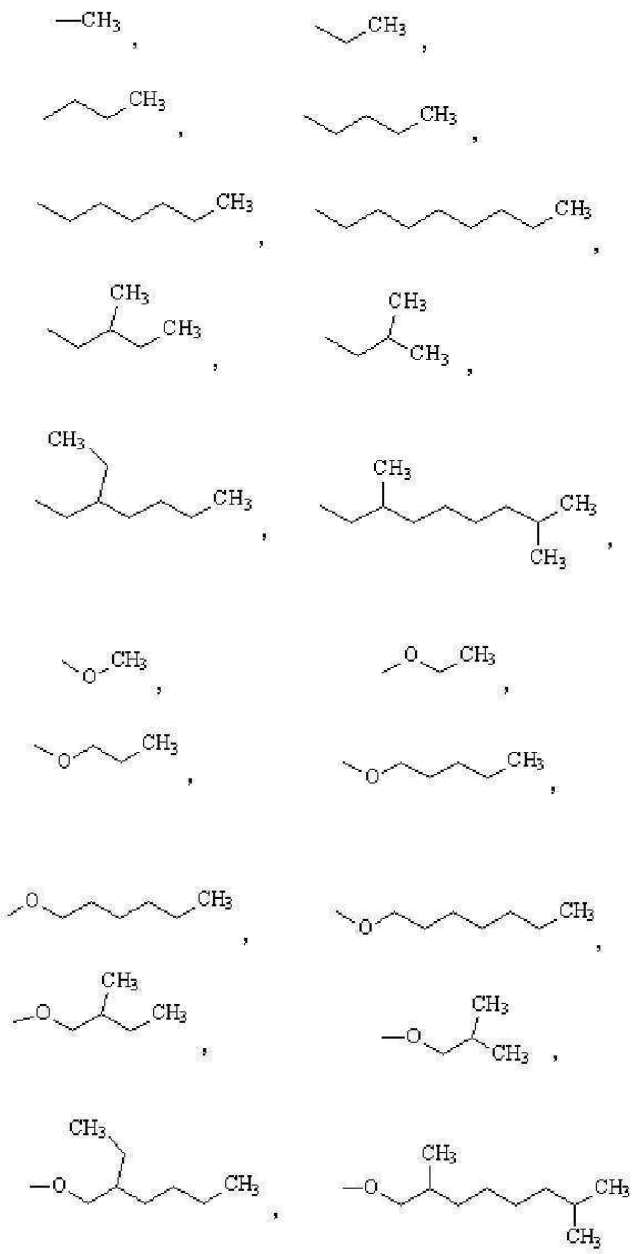
R_{27}, R_{28}, R_{29}, R_{30}, R_{31} 및 R_{32}는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이며,

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



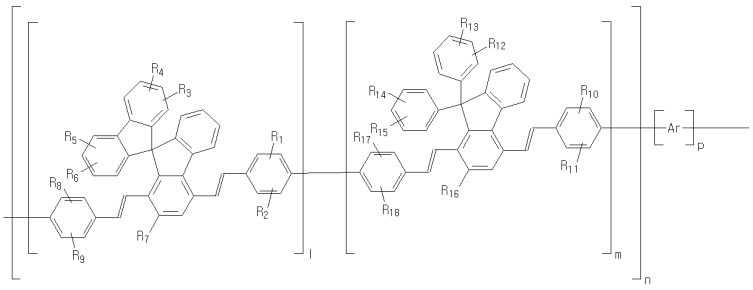
또한, 본 발명의 바람직한 태양에 따르면, R_7 및 R_{16}의 대표적인 예는 하기와 같다:

수소,



한편, 상기와 같이 합성된 구조식 1 및 구조식 2의 화합물은 중합 또는 공중합을 통하여 합성되는 바, 하기 구조식 3으로 표시된다.

구조식 3



상기에서, R_1 내지 R_{18}은 상기와 같고;

Ar은 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물, 탄소수 2～60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 방향족 화합물 및 이들의 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

l 및 m은 각각 0～1,000의 정수로서, l 및 m이 모두 0이 되는 경우는 배제되고;

n은 1～20,000의 정수이며; 그리고

p는 0～10,000의 정수이다.

즉, 상기 구조식으로 표시되는 고분자의 경우, 주쇄 내에서 구조식 1 또는 2로부터 유도되는 잔기 단독(즉, 구조식 3에서 l이 0이거나 m이 0인 경우) 또는 결합된 형태(즉, 구조식 3에서 l 및 m 모두 0이 아닌 경우)로 존재한다. 상기 중합 또는 공중합법으로는 당업계에서 알려진 어떠한 방법이 채택될 수 있으나, 바람직하게는 야마모토(Yamamoto) 커플링 반응 또는 스즈키(Suzuki) 커플링반응과 같은 C-C 커플링반응을 통하여 수행될 수 있다.

또한, 본 발명에 있어서, 주쇄에 전술한 구조식 1 및 구조식 2로부터 유도되는 특정 다이스티릴벤젠 뿐만 아니라 다른 작용기를 선택적으로 포함할 수 있는 바, 구조식 3에서 Ar로 표시되는 성분이다. 즉, Ar은 전술한 구조식 1 및/또는 구조식 2의 단량체와 함께 공중합되는 성분으로서 발광고분자의 광학적 특성, 전기적 특성 등을 개질시키기 위하여 도입된다. 이때, 상기 구조식 3에서 n:p의 비가 약 100:1～100:30이 되도록 도입하는 것이 바람직하고, 약 100:5～100:20의 범위가 보다 바람직하다. 상기 Ar 성분의 대표적인 예는 하기와 같다:

(i) 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기;

(ii) N, S, O, P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 2～60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기;

(iii) 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌기;

(iv) 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기;

(v) 탄소수 12～60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기; 및

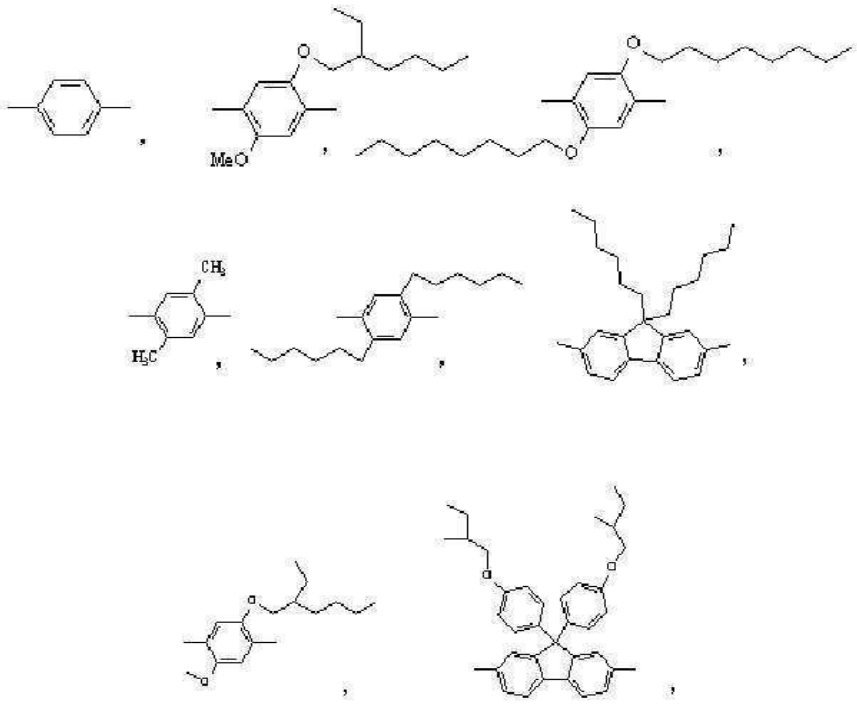
(vi) 이들의 결합

으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

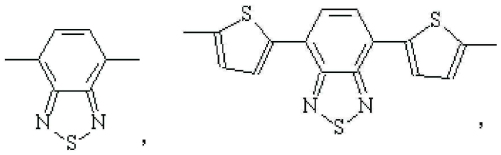
그리고, 상기 Ar은 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1～20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기; 시아노기(-CN); 또는 실릴기와 같은 치환기를 가질 수 있다.

보다 구체적으로는,

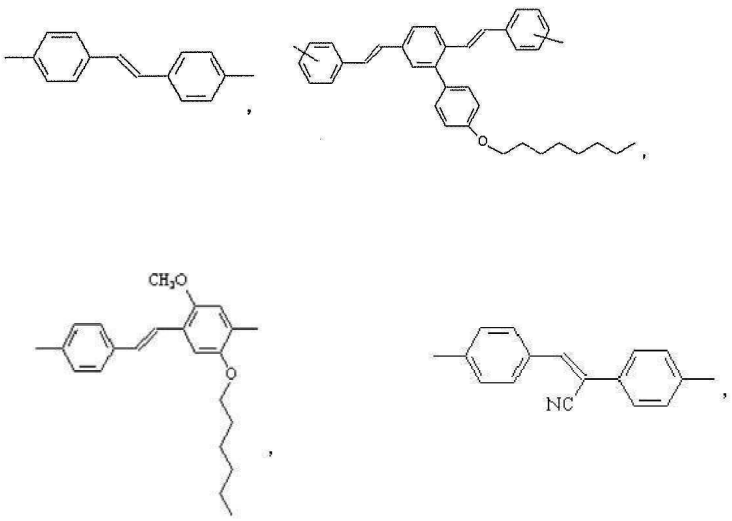
(i) 상기 Ar이 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌기 중, 페닐렌기 또는 플루오레닐기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:

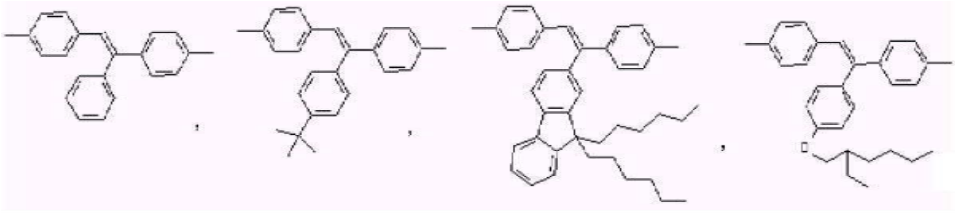


(ii) 상기 Ar이 탄소수 2~60의 치환되거나 치환되지 않은 헤테로고리아릴렌기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:

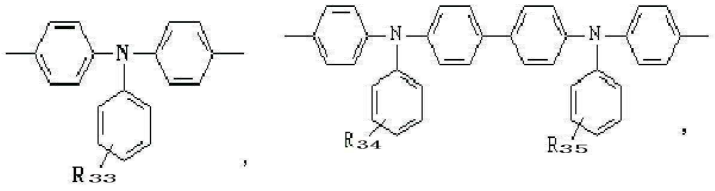


(iii) 상기 Ar이 탄소수 6~60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌비닐렌기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고:



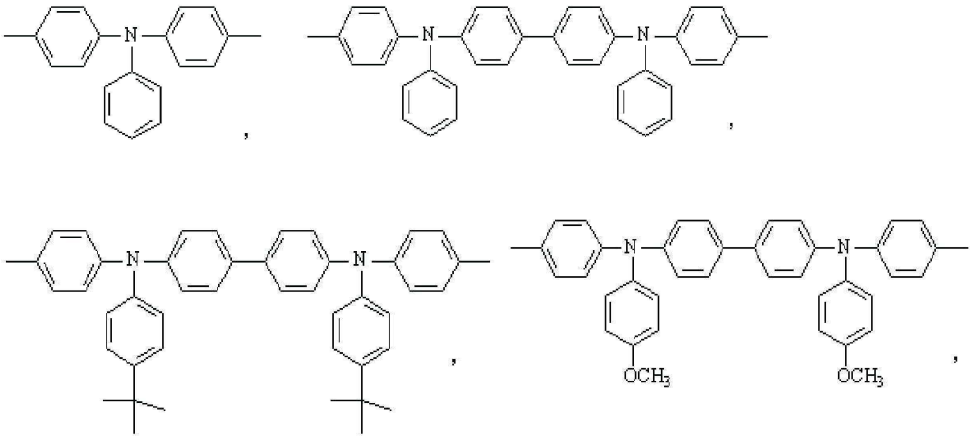


(iv) 상기 Ar이 탄소수 6~60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있고,



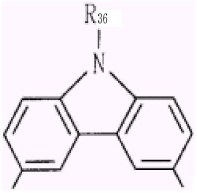
상기 식에서, R_{33}, R_{34} 및 R_{35}는 각각 독립적으로, 수소; 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이고,

보다 구체적으로는 다음의 화합물들로부터 선택될 수 있으며:



그리고,

(v) 상기 Ar이 탄소수 12~60의 치환되거나 치환되지 않은 카바졸기인 경우, 이러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같으며, 이로부터 선택될 수 있다;



상기 식에서, R_{36}은 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.

특히, 상기 Ar이 (iv) 탄소수 6～60의 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민기인 경우, 이들은 발광고분자 중 약 5～15 몰%의 양으로 함유될 수 있다.

상술한 바와 같이 얻어진 발광고분자의 수평균 분자량(M_n)은 바람직하게는 약 1,500～10,000,000, 보다 바람직하게는 약 10,000～1,000,000이며, 분자량분포(polydispersity; PDI)는 바람직하게는 약 1～50, 보다 바람직하게는 약 1.5～6.0이다

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 발광층, 정공수송층, 전자수송층 또는 홀 블로킹층 형성용 물질로 사용된다.

본 발명의 유기 전기발광소자는 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자 구성뿐만 아니라 정공수송층 및 전자수송층을 선택적으로 더욱 포함하여 구성될 수 있다.

도 1은 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 구성된 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도로서, 이를 참조하여 본 발명의 유기 전기발광고분자를 적용한 유기 전기발광소자의 일례는 다음과 같이 제조될 수 있다.

먼저, 기판(11) 상부에 애노드(12) 전극용 물질을 코팅한다.

여기서, 기판(11)으로는 통상적인 유기 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 스핀코팅, 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 5㎚～1㎛인 것이 좋고, 바람직하게는 10～200㎚인 것이 좋으며, 상기 정공수송층 및 전자수송층의 두께는 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, 스핀코팅 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-에틸렌디옥시-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; Alq_3), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenylyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole, 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-penyl-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 홀-블로킹층(hole-blocking layer) 또는 정공차단층을 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.

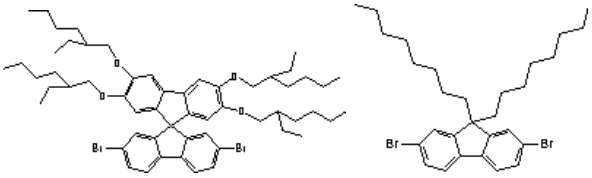
상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), Al:Li 등이 사용된다.

본 발명에 따른 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. 이러한 적층 구조는 예시적인 것으로서 본 발명에서 제공되는 발광고분자가 사용되는 한, 발광소자의 특정 적층 구조로 한정되는 것이 아님을 주목해야 한다.

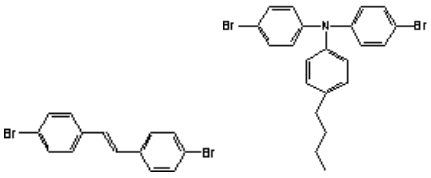
이외에도, 본 발명에 따른 유기 전기발광고분자는 고분자 유기 전기발광소자 뿐만 아니라, 광 다이오드에서의 광변환 재료 또는 고분자 TFT(Thin Film Transistor)에서의 반도체 재료로서도 이용할 수 있다.

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

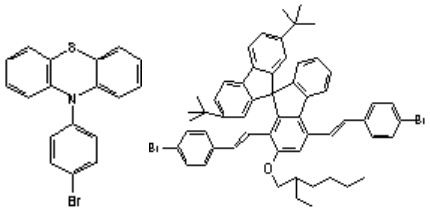
하기의 실시예 및 비교예에 있어서, S1 내지 S11로 언급되는 화합물은 발광고분자 제조를 위한 단량체로서 각각 하기의 구조식으로 표시된다.



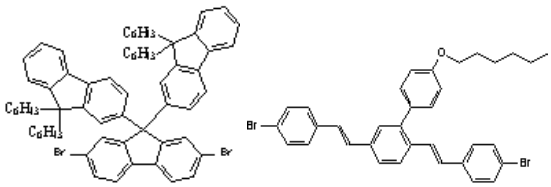
S1 S2



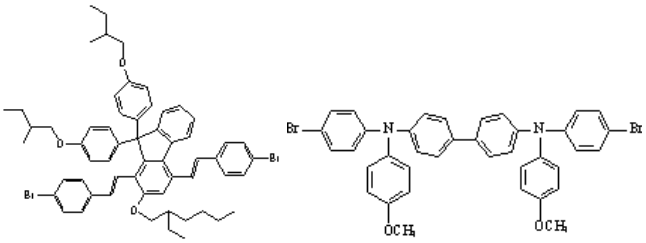
S3 S4



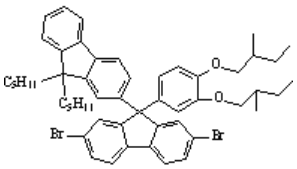
S5 S6



S7 S8



S9 S10



S11

또한, M1, M2 및 M3는 도 2 내지 4에서 S6, S7, S9 및 S11를 제조하는 과정 중의 중간생성물에 해당된다.

제조예 1

도 2에 도시된 반응 메커니즘에 따른 단량체 S6의 합성

a) M1-2의 합성

메탄올 150㎖에 M1-1 50g 및 $SOCl_3$ 230g을 넣은 후 환류(reflux) 조건 하에서 약 8시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 단순 증류를 통하여 메탄올 및 $SOCl_3$을 제거하여 M1-2 45g을 얻었다.

b) M1-4의 합성

에탄올 250㎖에 M1-3 70g, 2-에틸헥실브로마이드(2-ethylhexylbromide) 90g, KOH 36g 및 NaI 6g을 모두 투입하고 환류 조건 하에서 3일 동안 반응시켰다. 반응 후, 노말헥산을 이용하여 추출한 후, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 미반응된 반응물을 제거하여 M1-4 95g을 얻었다.

c) M1-5의 합성

메틸렌 클로라이드(methylenechloride) 500㎖에 M1-4 50g을 녹인 후, 0℃에서 브롬 1 당량을 서서히 첨가하였다. 8시간 반응시킨 후, 증류수로 세척하고 용매를 회전증발기로 제거한 후, 진공증류(vacuum distillation)를 통하여 M1-5를 얻었다.

d) M1-6의 합성

M1-5 50g을 에테르 200㎖에 녹인 후, 온도를 -78℃로 낮추고 부틸리튬 1.6M 용액 1 당량을 서서히 첨가하였다. 2시간 동안 반응시킨 후, 트리에틸보레이트(triethylborate) 2 당량을 주입하였다. 6시간 동안 반응시킨 후, HCl 200㎖ 및 증류수 800㎖, 그리고 얼음을 혼합한 용액에 첨가하여 1시간 동안 반응시켜 M1-6 25g을 얻었다.

e) M1-7의 합성

M1-6 20g 및 M1-2 12g을 THF 200㎖에 녹이고, 2M K_2CO_3 수용액 80㎖를 첨가한 후, 질소로 버블링하였다. 1시간이 경과한 후, $Pd(PPh_3)_4$ 0.3g을 첨가하였고, 8시간 동안 환류 조건 하에서 반응시켰다. 상기 반응 후 용매를 회전증발기로 제거하고 메틸렌 클로라이드로 추출하였으며, 그 다음 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 M1-7 14g을 얻었다.

f) M1-8의 합성

M1-7 10g을 메틸렌 클로라이드 50㎖에 녹인 후, 상온에서 $SOCl_2$ 20㎖를 첨가하고 환류 조건 하에서 10시간 동안 반응시켰다. 반응 후 용매를 단순증류로 제거하고, 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 그 다음, 10 중량% NaOH 용액으로 세척한 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 M1-8 6g을 얻었다.

g) M1-13의 합성

M1-12 20g을 메틸렌 클로라이드 200㎖에 녹인 후, 0℃에서 브롬 1 당량을 서서히 첨가하였다. 10시간 동안 반응시킨 후, 증류수로 세척하고 회전증발기로 용매를 제거하여 M1-13을 얻었다.

h) M1-9의 합성

마그네슘 0.95g을 가열하면서 M1-13 10g을 THF 200㎖에 녹인 용액을 서서히 투입하고 2시간 동안 환류 조건 하에서 반응시켰다. 반응 후, 상온으로 온도를 낮추고 M1-8을 첨가하였다. 2시간이 경과한 후, 아세트산 100㎖를 첨가하고 회전증발기를 이용하여 에테르 성분을 제거한 다음, 110℃의 온도 조건에서 8시간 동안 반응시켰다. 그 다음, 메틸렌 클로라이드로 추출하고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 M1-9 9g을 얻었다.

i) M1-10의 합성

벤젠 200㎖에 M1-9 9g을 녹인 후, 온도를 110℃로 상승시켰으며, BPO 0.1g을 첨가하고, 이어서 NBS 2 당량을 투입하였다. 3시간 동안 반응시킨 후, 온도를 상온으로 낮추고 핵산 300㎖을 첨가하였으며, 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 M1-10을 얻었다.

j) M1-11의 합성

M1-10 5g에 트리에틸포스파이트(triethylphosphite) 10g을 주입하고 온도를 100℃로 상승시켜 10시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후, 진공 증류를 이용하여 미반응 트리에틸포스파이트를 제거하여 M1-11을 얻었다.

k) S6의 합성

M1-11 4.4g 및 4-브로모벤즈알데히드(4-bromobenzaldehyde) 1.9g을 THF 200㎖에 녹이고, 포타슘-t-부톡사이드(potassium tertiary butoxide) 2.2 당량을 첨가한 후 상온에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응 후 회전증발기로 용매를 제거한 후 메틸렌 클로라이드을 이용하여 추출하고, 1N 염산 및 증류수로 세척하였다. 용매를 제거한 다음, 메틸렌 클로라이드 및 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 S6 3.2g을 얻었다.

제조예 2

도 3에 도시된 반응 메커니즘에 따른 단량체 S9의 합성

a) M2-1의 합성

M1-8 9.5g 및 페놀 6.6g을 메틸렌클로라이드 30㎖에 녹인 후에 메탄설폰산(methanesulfonic acid) 0.1g 및 3-머캡토-프로피온산(3-mercapto-propionic acid) 3g을 첨가하고 온도를 40℃로 유지하면서 8시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후, 증류수로 세척하고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 M2-9 13g을 얻었다.

b) M2-2의 합성

M2-1 13g 및 KOH 9g을 DMSO 100㎖에 첨가하고 잘 혼합한 후에 브로모-2-메틸-부탄(bromo-2-methyl-butane) 12g을 첨가하여 상온에서 10시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후, 증류수 300㎖를 첨가하여 헥산으로 추출하고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 M2-2 9.3g을 얻었다.

c) M2-3의 합성

M2-2 9.3g을 벤젠 200㎖에 녹인 후, 환류 조건 하에서 BPO 0.2g 및 NBS 5.4g를 첨가하여 3시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후, 온도를 상온으로 냉각시키고, 헥산 300㎖을 첨가하고 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 M2-3이 포함된 화합물 (즉, M2-3을 비롯한 기타 미반응 또는 부반응 성분이 불순물 형태로 함유된 상태) 10.2g을 얻었다.

d) M2-4의 합성

M2-3이 포함된 화합물 10.2g 및 트리에틸포스파이트(triethylphosphite) 7g을 반응기에 넣고 온도를 100℃로 승온시켜 10시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후, 진공 증류를 이용하여 미반응 트리에틸포스파이트를 제거하여 M2-4를 얻었다.

e) S9의 합성

M2-4 10g 및 4-브로모 벤즈알데히드(4-bromo benzaldehyde) 4.5g을 THF 400㎖에 녹이고, 포타슘-t-부톡사이드 3.2g을 첨가한 후, 10시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후, 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 S9 5.5g을 얻었다.

제조예 3

도 4에 도시된 반응 메커니즘에 따른 단량체 S7 및 S11의 합성

- S11의 합성

a) M3-1의 합성

Mg 3.5g(145㎜ol)을 500㎖의 3구 플라스크에 넣은 다음 9,9-디헥실-2-브로모플루오렌(9,9-dihexyl-2-bromofluorene) 60g(145 ㎜ol)을 THF 300㎖에 녹여 서서히 적가하여 그리그냐드 시약(Grignard reagent)을 제조하였다. 배스(bath) 온도를 0℃ 이하로 낮춘 다음, 질소 기류 하에서 2,7-디브로모플루오레논(2,7-dibromofluorenone) 39g (102 ㎜ol)을 첨가한 후, 온도를 서서히 상온으로 승온시킨 다음, 10시간 동안 교반시켰다. 반응물을 물에 투입하고 유기층을 분리한 다음, 용매를 회전증발기로 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피를 이용한 분리를 통하여 65 g(97㎜ol, 83%)의 화합물 9-(9',9'-디헥실플루오렌-2'-일)-2,7,-디브로모플루오렌-9-올(9-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)-2,7-dibromofluoren-9-ol; M3-1)을 얻었다.

b) M3-2의 합성

500㎖의 둥근 플라스크에 화합물 카테콜(Catechol) 20 g(91㎜ol) 및 2-메틸부틸 p-톨루엔설포네이트(2-methyl butyl p-toluenesulfonate) 107g(436 ㎜ol)를 DMSO 200㎖에 녹인 다음, 포타슘-t-부톡사이드(t-BuOK) 53g (473㎜ol)을 서서히 첨가한 다음 70℃에서 12시간 동안 반응시켰다. 상기 반응물을 물 500㎖에 붓고, 메틸렌 클로라이드를 사용하여 추출한 후 용매를 회전증발기로 제거하고, 헥산 및 에틸아세테이트 혼합용매를 사용한 컬럼 크로마토크래피법으로 분리하여 1,2-디(2-메틸)부틸옥시 벤젠(1,2-di(2-methyl)butyloxy benzene; M3-2) 3g(148 ㎜ol, 81%)을 얻었다.

다) S11의 합성

2ℓ의 둥근 플라스크에서 화합물 M3-1 45g(67㎜ol) 및 M3-2 22.6g(90㎜ol)을 500㎖의 디클로로메탄(dichloromethane)에 녹인 후, 온도를 0℃로 낮추고, 교반하면서 메탄설폰산(methanesulfonic acid) 7.5g(78 ㎜ol)을 디클로로메탄 100㎖에 녹인 용액을 천천히 투입한 다음, 2시간 동안 교반하였다. 상기 반응물을 물에 붓고 메틸렌 클로라이드로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 제거하였으며, 컬럼 크로마토그래피법을 이용하여 분리하였다. 그 결과, 화합물 2,7-디브로모-9-(9',9'-디헥실플루오렌-2'-일)-9-(3",4"-디(2"-메틸)부틸옥시페닐)플루오린(2,7-dibromo-9-(9',9'-dihexylfluoren-2'-yl)-9-(3",4"-di(2"-methyl)butyloxyphenyl) fluorine; S11) 57g(63㎜ol, 94%)을 얻었다.

- S7의 합성

둥근 플라스크에 상기 화합물 M3-1 45g(67㎜ol) 및 9',9'-디헥실플루오렌(9',9'-dihexylfluorene) 67g(200㎜ol)을 500㎖의 디클로로메탄(dichloromethane)에 녹인 후, 온도를 0℃로 낮추고 교반하면서 메탄설폰산(methanesulfonic acid)

7.5g(78mmol)을 디클로로메탄 100㎖에 녹인 용액을 서서히 첨가한 다음, 2시간 동안 교반하였다. 상기 반응물을 물에 붓고 메틸렌 클로라이드로 추출한 후, 용매를 회전증발기로 제거하였으며, 컬럼 크로마토그래피법으로 분리하여 화합물 2,7-디브로모-9,9-디-(9',9'-디헥실플루오렌-2'-일) 플루오렌(2,7-dibromo-9',9'-di-(9',9' -dihexylfluoren-2'-yl) fluorene; S7) 33g(33mmol, 50%)을 얻었다.

비교예 1

50㎖의 슈렝크 플라스크에 화합물 S1 0.89mmol, 화합물 S2 0.87mmol, 화합물 S3 0.21mmol 화합물 S4 0.10mmol, 및 화합물 S5 0.06mmol을 투입한 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 16.4㎖로 녹여 질소 분위기 하에서 보관하였다(단량체 용액). 촉매로 $Ni(COD)_2$ 4.35mmol, 1.4-사이클로옥타다이엔(COD) 4.35 mmol, 및 디피리딜 4.35mmol을 질소 분위기 하에서 슈렝크 플라스크에 첨가하고 질소로 탈기체화한 톨루엔 8.2㎖ 및 DMF 8.2㎖를 첨가한 다음, 80℃에서 30분 동안 교반시켰다(촉매 용액). 그 다음, 상기에서 준비한 단량체 용액을 촉매 용액 용기에 첨가하고, 24시간 동안 중합시켰다. 중합이 종료된 후, 염산(35중량%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 300㎖에 상기 반응 용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전시켰다. 상기 고분자를 필터링한 후에 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하였고, 농축 후 메탄올에 재침전시킨 후 건조시켰다(M_w: 94,000, Mn: 40,700, PDI: 2.31).

실시예 1

50㎖의 슈렝크 플라스크에 화합물 S1 0.80mmol, 화합물 S2 0.80mmol, 화합물 S3 0.21mmol, 화합물 S4 0.10mmol, 화합물 S5 0.06mmol, 화합물 S6 0.14mmol을 투입한 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 16.4㎖로 녹인 다음, 질소 분위기 하에서 보관하였다(단량체 용액). 촉매로 $Ni(COD)_2$ 4.35mmol, 1.4-사이클로옥타다이엔(COD) 4.35 mmol, 및 디피리딜 4.35mmol을 질소 분위기 하에서 슈렝크 플라스크에 첨가하고, 질소로 탈기체화한 톨루엔 8.2㎖ 및 DMF 8.2㎖를 첨가한 다음, 80℃에서 30분 동안 교반시켰다(촉매 용액). 상기에서 준비한 단량체 용액을 촉매 용액 용기에 첨가하고, 24시간 동안 중합시켰다. 중합이 완료된 후, 염산(35중량%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 300㎖에 반응용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전시켰다. 상기 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하였고, 농축 후 메탄올에 재침전시킨 후 건조시켰다(M_w: 76,100, Mn: 34,600, PDI: 2.2).

실시예 2

50㎖의 슈렝크 플라스크에 화합물 S7 0.607mmol, 화합물 S6 0.067mmol, 화합물 S5 0.027mmol을 투입한 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 7.3㎖로 녹인 다음, 질소 분위기 하에서 보관하였다(단량체 용액). 촉매로 $Ni(COD)_2$ 1.42mmol, 1.4-사이클로옥타다이엔(COD) 1.42 mmol, 및 디피리딜 1.42mmol을 질소 분위기 하에서 슈렝크 플라스크에 첨가하고, 질소로 탈기체화한 톨루엔 3.6㎖ 및 DMF 3.6㎖를 첨가한 다음 80℃에서 30분 동안 교반시켰다.(촉매 용액) 상기에서 준비한 단량체 용액을 촉매 용액 용기에 첨가하고, 24시간 동안 중합시켰다. 중합이 완료된 후, 염산(35중량%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 300㎖에 반응 용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전시켰다. 상기 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고, 농축 후 메탄올에 재침전시킨 다음 건조시켰다(M_w: 42,500, Mn: 19,300, PDI: 2.2).

비교예 2

50㎖의 슈렝크 플라스크에 화합물 S7 0.607mmol, 화합물 S8 0.067mmol, 및 화합물 S5 0.027mmol을 투입한 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 7.1㎖로 녹인 다음 질소 분위기 하에서 보관하였다(단량체 용액). 촉매로 $Ni(COD)_2$ 1.42mmℓ, 1.4-사이클로옥타다이엔(COD) 1.42 mmℓ 및 디피리딜 1.42mmℓ을 질소 분위기 하에서 슈렝크 플라스크에 첨가하고 질소로 탈기체화한 톨루엔 3.5㎖ 및 DMF 3.5㎖를 첨가한 다음, 80℃에서 30분 동안 교반시켰다(촉매 용액). 상기에서 준비한 단량체 용액을 촉매 용액 용기에 첨가하고, 24시간 동안 중합시켰다. 중합이 완료된 후, 염산(35중량%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 300㎖에 반응 용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전시켰다. 상기 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고, 농축 후 메탄올에 재침전시킨 후 건조시켰다(M_w: 48,800, Mn: 20,300, PDI: 2.4).

실시예 3

50㎖의 슈렝크 플라스크에 화합물 S7 0.160g(0.162mmol), 화합물 S11 0.331g (0.378mmol), 화합물 S9 0.066g(0.067mmol), 및 화합물 S10 0.048g(0.067mmol)을 투입한은 후, 질소로 탈기체화한 톨루엔 6㎖로 녹인 다음, 질소 분위기 하에서 보관하였다(단량체 용액). 촉매로 $Ni(COD)_2$ 0.430g(1.531mmol), 1.4-사이클로옥타다이엔(COD) 0.107g(0.977mmol), 및 디피리딜 0.245g(1.550mmol)을 질소 분위기 하에서 슈렝크 플라스크에 첨가하고, 질소로 탈기체화한 톨루엔 24㎖ 및 DMF 6㎖를 첨가한 다음, 80℃에서 30분 동안 교반시켰다(촉매 용액). 상기에서 준비한 단량체 용액을 촉매 용액용기에 첨가하고, 150시간 동안 반응시켜 1㎖의 브로모벤젠을 첨가한 다음, 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 염산(35중량%):아세톤:에탄올=1:1:1 용액 200㎖에 반응 용액을 첨가하여 미반응 촉매를 제거하고 고분자를 침전시켰다. 상기 고분자를 필터링한 후 클로로포름에 녹여 셀라이트로 다시 필터링하여 촉매 잔량을 제거하고, 농축 후 메탄올에 재침전시킨 다음 속슬렛으로 24시간 세척하였다(M_w: 132,000, Mn: 47,100, PDI: 2.8).

실시예 4

전기발광소자의 제작

패턴화된 ITO(indium-tin oxide) 기판의 상부에 정공주입층을 형성하기 위하여 H. C. Stark사의 상품명 Baytron AI4083을 2000 pm으로 스핀코팅시킨 후, 100℃에서 5분 동안 건조시켰다. 그 다음, 상기 실시예 및 비교예에서 합성된 고분자를 톨루엔에 녹인 용액(0.5~2중량%)으로 코팅하여 600~1000Å 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 상부에 LiF 20Å을 진공 증착하였고, Al 1000Å을 진공증착하여 유기전기발광소자를 제작하였다. 상기 제작된 유기전기발광소자의 특성 테스트는 McScience사의 Polaronix IVL tester와 Minolta사의 CS1000과 LS100을 이용하여 측정하였으며 이의 결과를 하기 표 1에 나타내었다, 실시예 2 및 비교예 2의 경우에는 도 5에서 보다 구체적인 결과를 나타내었다.

[표 1]

구분	구동개시 전압(V)	최고 효율(cd/A)	색좌표(x,y)
비교예 1	5.0	0.36	0.18, 0.21
실시예 1	5.8	0.48	0.17, 0.19
비교예 2	5.8	1.77	0.16, 0.25
실시예 2	6.4	0.96	0.16, 0.14
실시예 3	6.0	3.90	0.17, 0.24

상기 표에서 알 수 있듯이, 단량체 S1, S2, S3, S4 및 S5를 사용하여 중합된 고분자(비교예 1) 및 이에 S6을 추가적으로 단량체로 사용하여 중합된 고분자(실시예 1)에 대한 테스트 결과에 비추어, S6을 고분자 주쇄에 도입함으로써 색좌표, 외부양자효율, 최고 휘도등 모든 물성이 개선되는 효과를 나타냄을 확인하였다.

한편, 고분자 주쇄 내에 S8을 도입한 경우(비교예 2) 및 S6을 도입한 경우(실시예 2)에 대한 테스트 결과에 비추어, S6 및 S8 모두 주쇄 내에 다이스티레닐벤젠 잔기가 도입되어 있음에도 불구하고 색순도 면에서 큰 차이가 있다.

즉, 도 5에 도시된 바와 같이, 실시예 2의 전기발광고분자를 이용하여 제작된 전기발광소자에 대한 전기발광 스펙트럼의 최대피크는 청색발광영역인 460㎚이었고, 둔덕피크는 거의 나타나지 않았으며, 좁은 파장대를 나타내 높은 색순도를 보였다. 반면, 비교예 2의 전기발광고분자를 이용하여 제작된 전기발광소자의 경우, 상기 표에 따르면 외부양자효율 및 최고효율 면에서 우수한 것으로 보이나, 이는 색순도가 청색에서 벗어나는 경우에 나타나는 일반적인 현상으로서 도 5에서 알 수 있듯이 실시예 2에 비하여 넓은 파장대를 나타내고 있어 높은 색순도의 구현에 문제가 있음을 알 수 있다. 따라서, 비교예 2는 청색 발광의 목적에 적합하지 못하고 색순도를 고려하면 실시예 2가 보다 우수한 성능을 갖는 것으로 볼 수 있다.

또한, 단량체로서 S7, S9, S10 및 S11을 사용하여 합성된 고분자(실시예 3)은 정공수송 물질을 사용하여 정공의 주입 및 수송 능력이 개선되었으며 이로 인하여 매우 우수한 발광 특성을 나타냄이 확인되었다.

상기의 결과에 비추어, 고순도의 청색발광을 위하여, 본 발명과 같이 다이스티틸벤젠 잔기에 엑사이머를 방지하는 치환체가 융합된 형태가 유용함을 알 수 있다.

발명의 효과

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 전기발광고분자는 우수한 열안정성과 높은 발광효율을 가지면서 용해도가 우수하고 분자간 상호작용을 최소화할 수 있으며, 기존의 다이스티릴벤젠 잔기를 갖는 발광고분자가 갖는 단점(예를 들면, 낮은 색순도 등)을 확연하게 개선시켜 전기발광소자의 청색, 녹색 및 적색 등의 호스트 재료(특히, 청색의 호스트 재료)로 사용되어 우수한 발광특성을 발현할 수 있다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드의 구조를 갖는, 일반적인 유기 전기발광소자의 단면도이고;

도 2는 본 발명의 제조예 1에 따라 제조된 화합물 S6의 합성 메카니즘을 개략적으로 나타내는 도면이고;

도 3은 본 발명의 제조예 2에 따라 제조된 화합물 S9의 합성 메커니즘을 개략적으로 나타내는 도면이고;

도 4는 본 발명의 제조예 3 및 4에 따라 각각 제조된 화합물 S7 및 S11의 합성 메커니즘을 개략적으로 나타내는 도면이고; 그리고

도 5는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조된 유기발광고분자를 이용한 전기발광소자로부터 얻어진 전기발광 스펙트럼이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

11 : 기판 12 : 애노드(anode)

13 : 정공수송층(hole transport layer)

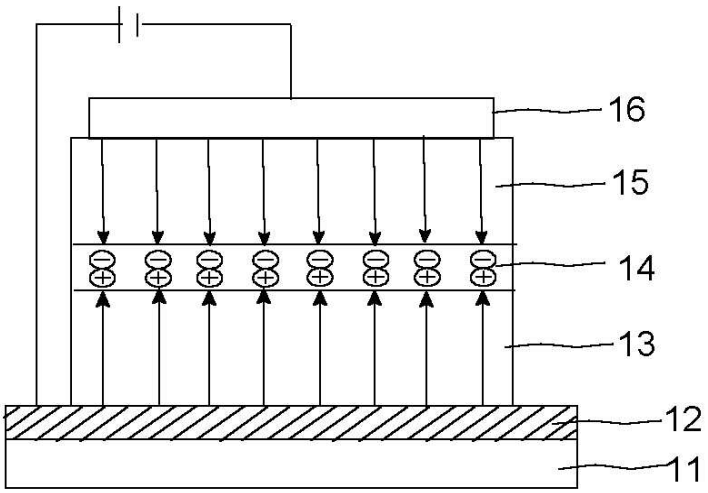
14 : 발광층(light emitting layer)

15 : 전자수송층(electron transport layer)

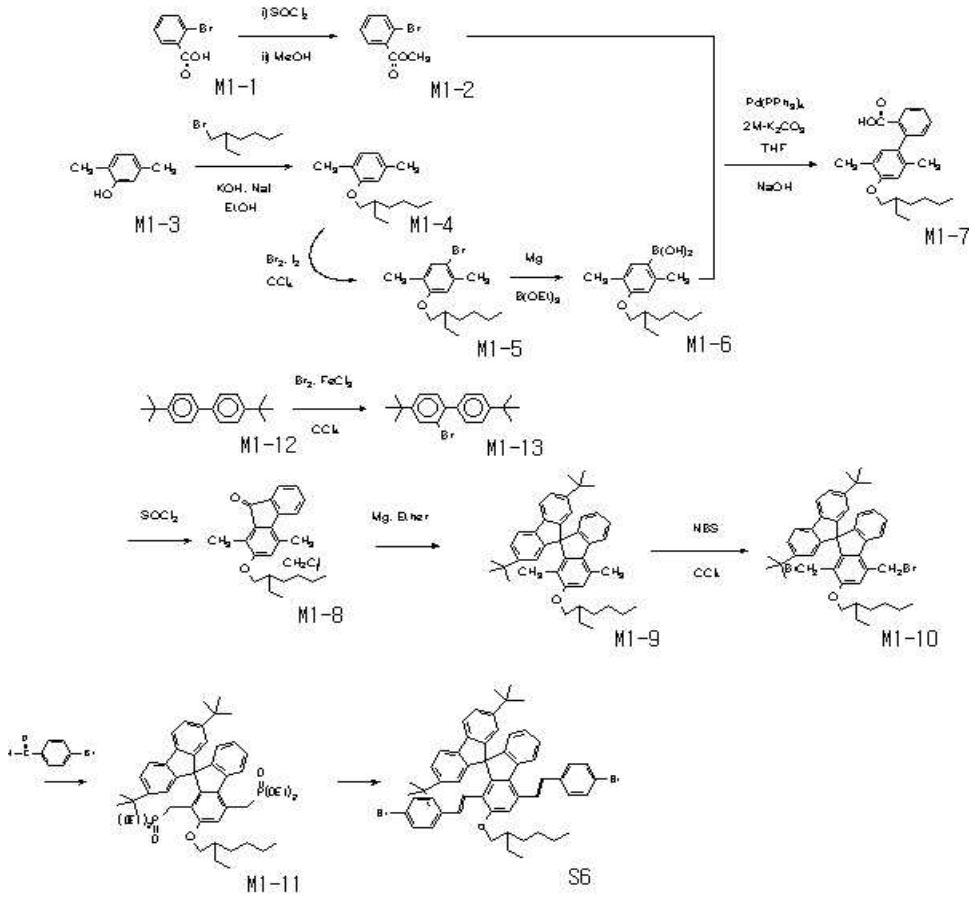
16 : 캐소드(cathode)

도면

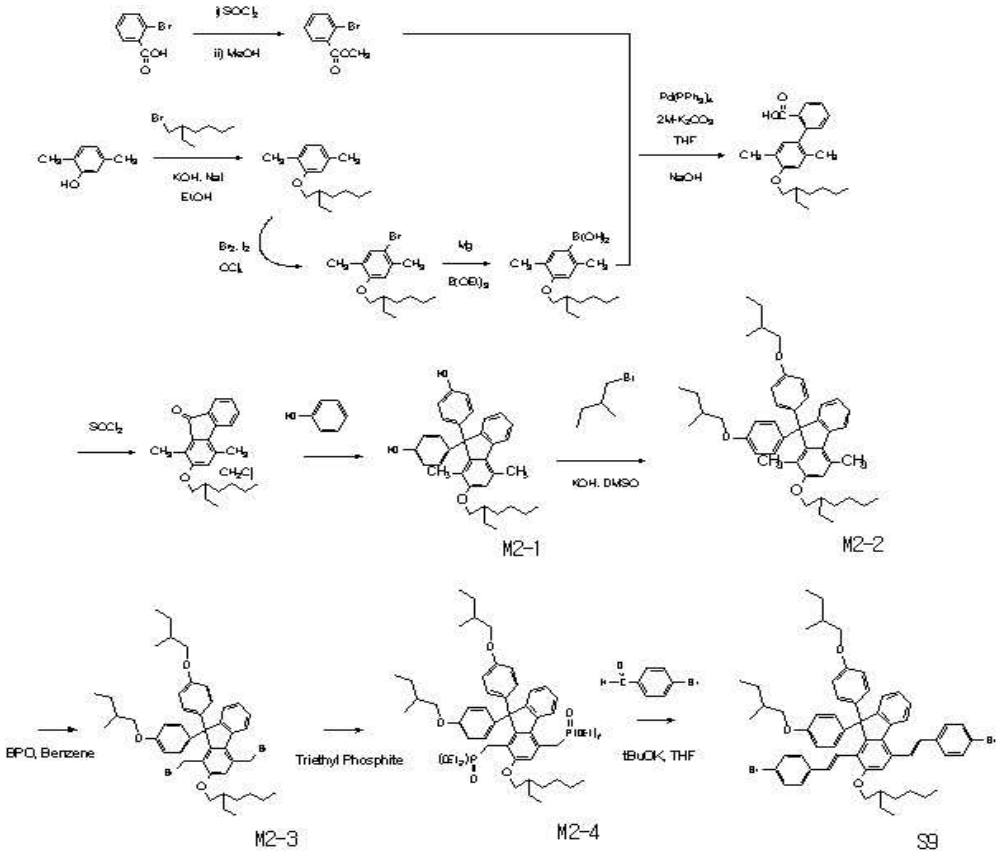
도면1


16
15
14
13
12
11

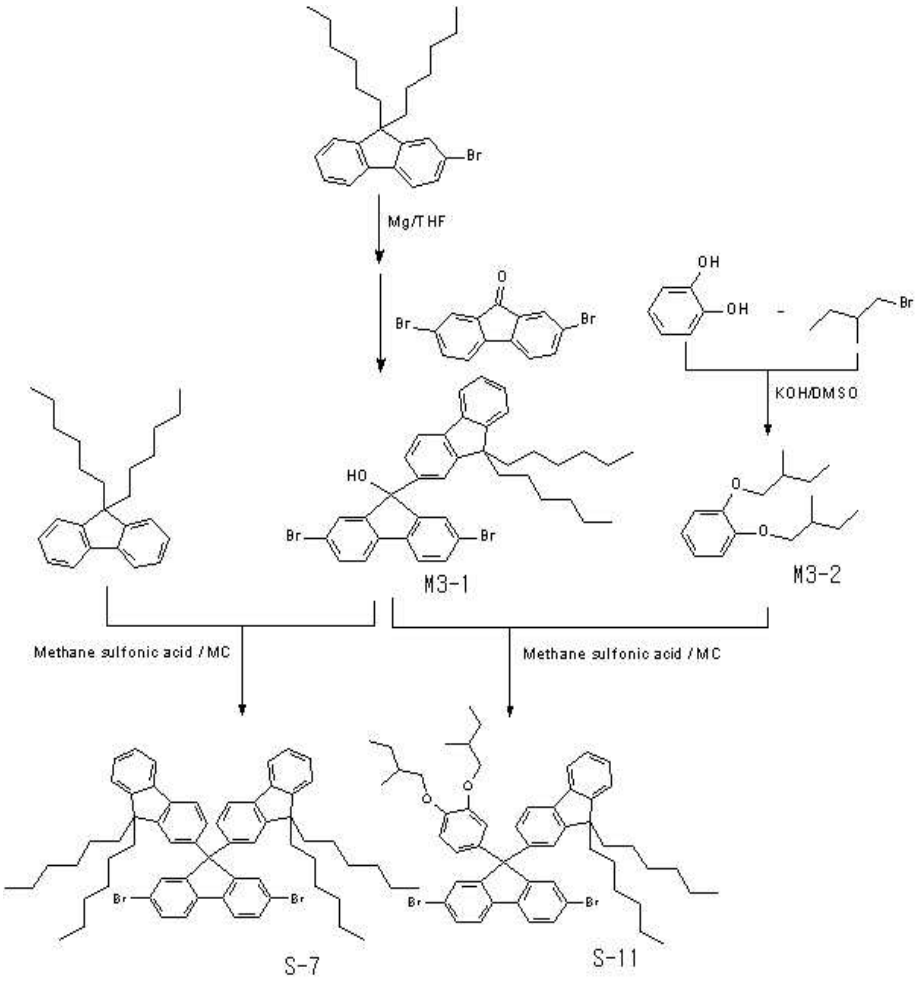
도면2


M1-1
M1-2
M1-3
M1-4
M1-5
M1-6
M1-7
M1-8
M1-9
M1-10
M1-11
M1-12
M1-13
S6

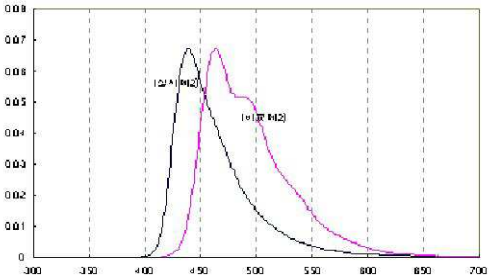
도면3


KOH, NaI
EtOH
THF
NaOH
KOH, DMSO
M2-1
M2-2
BPO, Benzene
Triethyl Phosphite
tBuOK, THF
M2-3
M2-4
S9

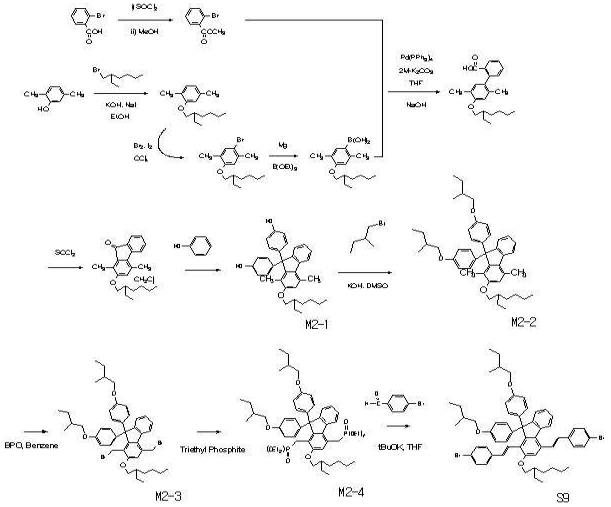
도면4


Br
Mg/THF
O
Br
Br
OH
OH
Br
KOH/DMSO
HO
Br
Br
M3-1
O
O
M3-2
Methane sulfonic acid / MC
Methane sulfonic acid / MC
Br
Br
S-7
O
O
Br
Br
S-11

도면5



专利名称(译)	二酯基苯衍生物，由其制备的有机电致发光聚合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020070016594A	公开(公告)日	2007-02-08
申请号	KR1020050071398	申请日	2005-08-04
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 JIN JAE KYU 진재규 KWON SOON KI 권순기 KIM YUN HI 김윤희		
发明人	유홍 신동철 진재규 권순기 김윤희		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1416 H01L51/0039 H01L51/50		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机发光聚合物，更具体地说，涉及磷和特定模具Tirril苯系列（二苯乙烯基苯基）衍生物和有机发光聚合物，其通过使用它作为单体聚合而在其中有效。辐射效率提高。它可以用作高纯度的蓝色，其中对于由根据本发明的单体制造的电致发光聚合物，大的取代基在主链内与Tirril苯残基（部分）结合并具有高溶解度，高光稳定性和热稳定性，以及成膜和高量子效率，以及红光和绿光的主体材料。发光聚合物，发光器件，蓝光发光，量子效率，模具Tirril苯,.