(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(45) 공고일자 2004년10월20일
(11) 등록번호 10-0453876
(24) 등록일자 2004년10월12일

(21) 출원번호 10-2002-0045095
(22) 출원일자 2002년07월30일

(65) 공개번호 10-2004-0011312
(43) 공개일자 2004년02월05일

(73) 특허권자 (주)레드자이언트
서울특별시 관악구 봉천7동 1661-4 오너벤처빌딩 408호

(72) 발명자 이성재
대전시유성구송강동8-2청솔A308-710

김치운
경기도부천시원미구중동포도마을820동305호

(74) 대리인 김진학

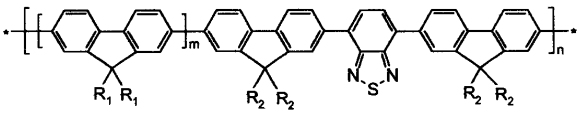
심사관 : 최성근

(54) 플루오렌 중합체 및 이를 포함하는 유기전기발광소자

요약

본 발명은 아래의 화학식 1인 플루오렌 중합체에 관한 것이다. 또한 하기 플루오렌 중합체를 발광층으로 하는 유기전기발광소자에 관한 것이다.

화학식 1



상기 화학식 1에서, R1, R2는 각각 독립적으로, 수소, C_{1-20} 하이드로카빌이거나, C_{1-20} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{1-20} 하이드로카빌이며, C_{6-20} 아릴이거나 C_{1-20} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{6-20} 아릴이다.

R_1, R_2 는 또한 플로렌 고리의 C-9카본을 가진 C_{3-12} 고리 구조를 형성할 수 있다. 또한 그 고리구조에 하나 혹은 그 이상의 P, S, O, N과 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다. m은 0, 1이며, n은 5보다 큰 모든 정수이다.

대표도

도 2

색인어

플루오렌 중합체, 유기전기발광소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기전기발광소자의 구조를 개략적으로 그린 도면이다.
도 2는 신규 플루오렌 중합체를 채용하고 있는 유기전기발광소자에 있어서 전기장의 세기에 따른 전류밀도 변화를 나타낸 그래프이다.
〈 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 〉
11. . .유리기판 12. . .양극 투명 전극층
13. . .정공수송층 14. . .발광층
15. . .전자수송층 16. . .금속 전극층
17. . .보호층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 플루오렌 중합체 및 이를 이용한 유기전기발광소자에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 신규 플루오렌 중합체 및 이의 합성 그리고 플루오렌 중합체를 발광층으로 하여 녹색 구현이 가능한 유기전기발광소자에 관한 것이다.
유기전기발광소자의 구조는 일반적으로 도 1에 나타낸 형태를 갖는다. 발광층을 단분자로 하여 진공증착시킨 유기전기발광소자는 Tang 등에 의해서 처음 보고되었다.[Tang et al.,Applied Physics Letters 51, 913(1987)] 이러한 단분자 유기전기발광소자는 그 이후 폭넓게 발전되어왔다. Kido 등은 빛의 세기를 40,000cd/m2의 결과를 보고하였다.[Kido et al.,IEEE Transactions on Electron Devices 40,1342(1993)]
또 다른 유기전기발광소자는 전도성 고분자를 발광층으로 적용한 것이다. [Burroughs et al., Nature 347, 539(1990)] 바람직한 전도성 고분자는 광발광 (photoluminescence)의 양자 효율이 높은 것이어야 하는데, 그 이유는 주입된 전자와 정공의 재조합이 비발광되는 경우 전기발광(electroluminescence)의 효율이 감소되기 때문이다. 또한 상기 전도성 고분자는 안정성도 우수하여야 하는데, 그 이유는 유기전기발광소자의 수명은 발광층의 안정성-특히 산소 및 수분에 대한 내성-에 크게 좌우되기 때문이다.
지금까지 여러 가지의 발광 고분자가 소개되어 왔다. 예를 들면, 이러한 것들에는 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌), PPV[Burroughs et al., Nature 347, 539(1990)] 그리고, MEH-PPV같은 가용성 PPV 유도체들[미국특허 5,189,136], PPPV [Heeger et al.,Synthetic Metal 62. 35(1994)], 가용성 폴리티오펜 유도체들[Braun et al.,Journal of Appled Physics, 72, 564(1992)], 가용성의 폴리페닐렌 유도체들 [Yoshino et al.,Jpn. J. Appl. Phys., L587 (1995)], 그 외에 정공수송 및 전자수송 고분자들의 블렌드[Heeger et al.,Synthetic Metal 62. 35(1994), J. Electron. Mater.,23, 453(1994)] 등이 있다. 상기의 가용성 고분자들을 용액상태로 하여 소자의 발광층에 코팅함으로써 손쉽게 소자를 만들 수 있게 되었다.[미국특허 5,408,109]
플루오렌 중합체의 알킬 및 디알킬 유도체도 고분자 유기전기발광소자에 사용되어 왔다. 비닐기가 없이 페닐링만이 연속적으로 연결된 이러한 고분자는 높은 밴드갭을 가지고 있어 청색발광에 유리할 뿐 만 아니라 산화안정성도 매우 우수하다. 플루오렌 중합체는 일본의 Yoshino 그룹에서 처음 발표되었다.[Fukuda et al.,일본특허 02,269,734, Yoshino et al.,Japanese Journal of Applied Physics 30, L1941(1991)] 하지만, 초기의 합성법으로는 분자량도 낮았으며, 소자의 특성 또한 낮은 수준이었다. 그 이후 여러 그룹에서 새로운 중합 방법으로 높은 분자량의 고분자를 얻어면서 좋은 전기 발광특성을 보이는 청색발광을 얻을 수 있을 뿐 만 아니라, 이 고분자의 자체 특성인 에너지 전이 현상을 이용하여 녹색 및 적색 발광을 얻을 수 있다고 보고되었다. 대부분 단일 플루오렌 중합체이거나 랜덤(Random)공중합체 또는 일대일 교대(Alternate)공중합체를 합성하여 여러 가지 발광 고분자로 이용하고 있다. 하지만, 랜덤 공중합체는 색 재현성이 떨어지며 일정한 합성 결과가 나오지 않는 단점 등이 있다. 이 외에도 여전히 높은 광 발광 효율을 가지며 소자 수명에 영향을 줄 수 있는 열 안정성 등이 우수한 전도성 고분자의 개발이 지속적으로 요청되고 있는 실정이다.

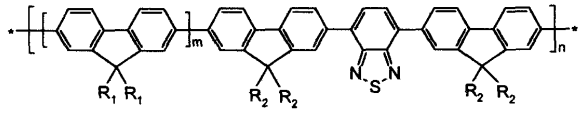
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 높은 광발광 효율을 가지며, 열 안정성이 우수한 신규 전도성 고분자를 제공하는 것이다.
상기한 목적을 달성하기 위해 본 발명은 신규한 플루오렌 중합체 및 이를 포함하는 유기전기발광소자를 제공한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 신규의 화학식 1의 플루오렌 중합체에 관한 것이다.

화학식 1



상기 화학식 1에서, R1, R2는 각각 독립적으로, 수소, C_{1-20} 하이드로카빌이거나, C_{1-20} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{1-20} 하이드로카빌이며, C_{6-20} 아릴이거나 C_{1-20} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{6-20} 아릴이다. R_1, R_2 는 또한 플로렌 고리의 C-9 카본을 가진 C_{3-12} 고리 구조를 형성할 수 있다. 또한 그 고리구조에 하나 혹은 그 이상의 P, S, O, N과 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다. 바람직하게는 R_1, R_2 는 각각 독립적으로, 수소, C_{1-12} 알킬이거나, C_{1-12} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포 닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{1-12} 알킬이며, C_{1-12} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{6-20} 아릴이다. 가장 바람직하게는 R_1, R_2 는 각각 독립적으로, 수소, C_{1-8} 알킬이거나, C_{1-10} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{1-8} 알킬이며, C_{6-12} 아릴이거나 C_{1-10} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{6-12} 아릴이다. m은 0과 1의 정수이며, n은 1에서 500사이가 가능하며, 보다 바람직하게는 5에서 100사이의 정수이다.

본 발명의 플루오렌 중합체는 희석액에서 또는 고체상에서 강한 광발광 (photoluminescence)을 나타낸다. 이러한 물질을 300 내지 700nm의 파장에 노출시키면 400 내지 800nm 범위의 광을 방출한다. 더욱 바람직하게는, 이러한 물질은 350 내지 400nm에서 빛을 흡수하고 400 내지 650nm 범위의 광, 즉 녹색빛을 방출한다. 이러한 플루오렌 중합체는 통상적인 용매에 쉽게 용해된다. 이들은 통상적인 기술에 의해서 박막 또는 도막으로 가공할 수 있다.

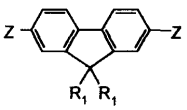
본 발명의 플루오렌 중합체는 중량 평균 분자량이 1000달톤(Dalton)이상, 바람직하게는 5000달톤 이상, 더욱 바람직하게는 10,000달톤 이상, 더더욱 바람직하게는 15,000달톤 이상이며, 가장 바람직하게는 20,000달톤 이상이고 바람직하게는 1,000,000달톤 이하, 더욱 바람직하게는 500,000달톤 이하, 가장 바람직하게는 100,000달톤 이하이다. 분자량은 폴리스티렌 표준물을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피로 측정한다.

바람직하게는 플루오렌 중합체의 다분산도(Mw/Mn)는 5 이하, 더욱 바람직하게는 4이하, 더더욱 바람직하게는 3이하, 가장 바람직하게는 2이하이다.

본 원에서 사용된 '하이드로카빌'은 달리 명시하지 않는 한 수소 및 탄소만을 함유하는 특정한 유기 잔기를 의미하며, 방향족, 지방족 및 지환족 잔기와 방향족, 지방족 및 지환족 잔기를 하나 이상을 함유하는 잔기를 포함할 수 있다.

상기 플루오렌 중합체의 합성에 사용되는 단량체들은 각각 화학식 2와 화학식 3의 구조를 가진 플루오렌 유도체이다.

화학식 2

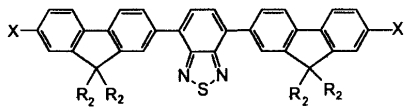


상기 화학식 2에서, R_1 은 위에서 기술한 바와 같으며, Z는 각각 독립적으로 $-B(OH)_2$, $-B(OR3)_2$ 이거나,

 이며, R_3 는 독립적으로 각각 C_{1-10} 알킬 그룹이고, R_4 는 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌 그룹이다. 바람직하게는 Z는 에틸렌 글리콜이나 프로필렌 글리콜과 반응해서 만들어진 고리화된 보로네이트이다.

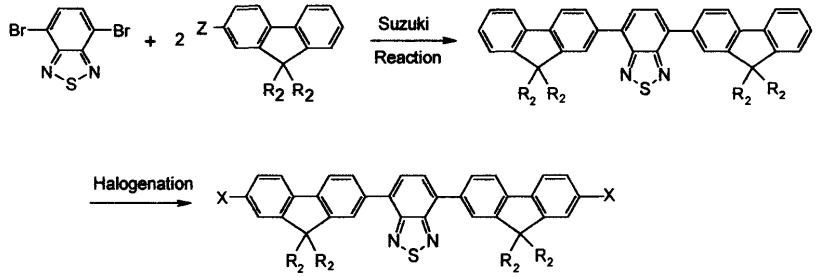
상기 단량체(화학식 2)는 문헌[Remmers et al., Macromolecullar Rapid Communicatons, Vol. 17, pp.239-2539(1986)]에 기술되어 있는 방법에 따라 제조할 수 있다. 디할로플루오렌 화합물을 2당량의 부틸리튬과 반응시켜 디리티오플루오렌 화합물로 만든 다음, 트리알킬보레이트와 반응 후 가수분해 하면 디보로닉산 프루오렌 화합물이 된다(Z=B(OH)2). 이 화합물을 에틸렌 글리콜과 같은 알켄디올과 에스테르화 반응하면 상기의 단량체를 얻을 수 있다.

화학식 3



상기 화학식 3에서, R2는 위에서 기술한 바와 같으며, X는 할로겐이다. 바람직하게는 X는 염소나 브롬이며, 가장 바람직하게는 브롬이다. 상기 단량체(화학식 3)는 문헌[N. Miyaua, A. Suzuki, Chemical Reviews, Vol. 95, pp. 457-2483(1995)]에 잘 알려져 있는 'Suzuki Reaction'이라는 축합반응과 할로겐화반응에 의해 제조될 수 있다.

반응식 1



상기의 반응식 1에서, R1, R2, X, Z는 상기에서 기술한 바와 같다. 본 발명에 따른 플루오렌 중합체는 바람직하게는 문헌[Colon et al., Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry edition, vol 28, p.367 (1990), Journal of Organic Chemistry,51,p.2627 (1986)]의 실험방법에 따라 니켈 촉매 하에서 단량체들을 접촉시켜 제조할 수 있다.

이러한 방법에서는 2-할로플루오렌 단량체를 리티오- 또는 그리나드디 플루오렌으로 바꾼 다음 트리알킬보레이트와 반응시킴으로써 상응하는 보론산으로 전환시킨다. 이는 문헌[Rehalin et al., makromoleculaire Chemie, vol. 191, p.1991-2003(1990)]에 기재된 바와 같다. 그 다음 2당량의 브론산을 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐의 촉매량 및 수성 염기의 존재하에서 70℃ 이상에서 10 내지 100시간 동안 불활성 용매(톨루엔 에탄올 등)하에서 디브로모벤조티아디아졸과 반응시킨다. 이렇게 얻어진 플루오렌 유도체를 할로겐화시켜 원하는 단량체를 얻을수 있다.

본 발명에 따른 플루오렌 중합체는 상기 문헌[N. Miyaua, A. Suzuki, Chemical Reviews, Vol. 95, pp. 457-2483(1995)]에 기술되어 있는 실험방법으로 제조될 수 있다. 이 반응은 분자량이 큰 고분자를 만드는 데 적용될 수 있다. 본 발명에 따른 플루오렌 중합체는 팔라듐과 트리페닐포스핀의 촉매하에서 화학식 2의 단량체와 동당량의 화학식 3의 단량체와 반응시켜 얻을 수 있다. 반응은 톨루엔과 같은 방향족 하이드로카본 용매에 70 120℃하에서 주로 이루어진다. 디메틸포름아미드와 테트라하이드로퓨란과 같은 극성 용매를 단독으로 혹은 방향족 하이드로카본 용매와 함께 사용할 수 있다. 수용성 염기, 바람직하게는 탄산 나트륨 혹은 탄 산수소 나트륨이 발생되는 HBr을 없애는 데 사용된다. 반응물의 반응성에 따라 중합반응은 2시간 내지 100시간이 걸린다. 필요하다면 모노관능기의 아릴 할라이드 혹은 아릴 보로네이트를 체인-터미네이터(chain-terminator)로서 사용하여 중합체의 끝부분에 아릴 그룹을 도입시킬 수 있다.

또 다른 방법으로, 플루오렌 중합체는 디할로플루오렌 유도체만을 사용하여 여러 가지 니켈 커플링 반응들을 통해서 합성될 수 있다. 그중에서 플루오렌 중합체는 다음 문헌들[Colon et al., Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Edition, Vol. 28, p.367(1990), Journal of Organic Chemistry, Vol.51, p.2627(1986)]에 기술되어 있는 방법으로 합성될 수 있다. 이 반응은 주로 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 등과 같은 극성용매 하에서 촉매량의 니켈염과 트리페닐포스핀과 과량의 아연 가루를 함께 넣고 반응이 합당한 속도로 진행되는 온도 하에서 이루어진다. 반응은 바람직하게는 산소와 수분이 없는 환경에서 수행되어야 한다. 왜냐하면, 산소는 촉매를 파괴시키며, 수분은 중합반응이 조기에 끝낼 수 있다. 보다 바람직하게는 반응은 질소나 아르곤과 같은 불활성 대기하에서 수행되어야 한다.

또 다른 방법으로, 플루오렌 중합체는 문헌[loyada et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol 63, p.80(1990)]에 기재된 방법으로 제조할 수 있다. 이러한 방법은 하기 기술된 방법과 유사하다. 특히 촉매는 니켈 할라이드 비스-트리페닐포스핀 착체로서 도입된 2가 니켈 염이다. 반응은 아세톤, 디메틸포름아미드, 테트라하이드로푸란 및 아세토니트릴을 포함하는 다양한 용매에서 수행 될 수 있다. 반응은 테트라에틸암모늄 요오다이드와 같은 유기 가용성 요오다이드 10mol%를 첨가함으로써 촉진될 수 있다. 이러한 반응은 20 내지 100℃의 온도에서 1 내지 24시간 동안 수행한다.

또 다른 양태에서, 상기 중합체는 문헌[Yamamotto et al.,Progress in Polymer Science, vol.17, p.1153(1992)]에 기재된 방법에 의하여 제조될 수 있다. 이러한 방법에서, 디할로플루오렌 단량체는 니켈(1,5-사이클로옥타디엔) 착체의 형태인 니켈 촉매의 화학양론적 양 이상 및 리간드로서 1,5-사이클로옥타디엔의 화학양론적 양 이상과 테트라하이드로푸란과 같은 불활성 용매 중에서 접촉시킨다. 반응은 바람직하게는 70℃ 이상에서 2일 이상 동안 수행된다. 필요하다면 모노관능기의 아릴 할라이드를 체인-터미네이터(chain-terminator)로서 사용하여 중합체의 끝부분에 아릴 그룹을 도입시킬 수 있다.

상기에서 전술한 모든 방법으로 합성한 플루오렌 중합체는 통상적인 기술로 회수가 가능하다. 바람직한 기술은 비용매를 이용한 침전과 여과이다.

본 발명은 또한 상기한 화학식 1의 화합물을 발광층에 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것으로서, 도 1에 개시한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기전기발광소자는 기질 위에 투명 양극, 정공수송층, 전자수송층 및 발광층 그리고 음극 등을 포함한다. 그리고 음극은 보호층으로 수분이나 산소 등을 차단시킬 수 있다.

기질은 바람직하게는 유리 기판이며, 투명 양극은 산화인듐주석(ITO)이 바람직하며 일반적으로 세제, 유기 용매 및 UV-오존 처리 후에 사용하는 것이 바람직하다. 음극은 일함수가 5eV 미만인 마그네슘 혹은 그외 다른 금속이 바람직하다. 보 호층으로는 알루미늄, 은 , 금을 사용할 수 있으며, SiO2, SiNx 혹은 절연 폴리머 등의 절연체도 사용 가능하다.

정공수송층으로는 폴리비닐카바졸을 사용하거나 도핑된 폴리아닐린, 도핑된 폴리(3,4-에틸렌-디옥시티오펜), 그리고 도핑된 폴리피롤 등과 같은 반전도성 고분자에서 선택할 수 있다. 여기서 도핑은 폴리아닐린의 에메랄딘 염 및 폴리(3,4-에틸렌-디옥시티오펜)과 같은 반전도성 고분자와 보다 더 전도성 있게 해주는 첨가제와의 블렌딩을 의미한다. 바람직하게는 폴리메릭산과 폴리(3,4-에틸렌-디옥시티오펜)와의 혼합물이다. 더욱 바람직하게는 폴리메릭산은 설

포닉 산 그룹을 포함하며, 가장 바람직하게는 폴리스티렌설포닉산이다. 가장 바람직한 전도성 고분자 조성물은 폴리(3,4-에틸렌-디옥시티오펜)와 적어도 폴리스티렌설포닉산의 2 당량과의 혼합물이다.
전자수송층에는 8-하이드록시퀴놀린의 금속 착체를 포함할 수 있다. 그 외에도 1,3,4-옥사디아졸을 함유한 고분자, 1,3,4-트리아졸을 함유하는 고분자시아노 PPV 등을 사용할 수 있다.
상기한 화학식 1의 플루오렌 중합체는 스핀코팅, 딥 코팅, 로울러 코팅, 드로우 바 코팅 등을 포함하는 통상적인 코팅 방법으로 막으로 형성될 수 있으며, 상기 막은 핀홀과 흠이 없는 막을 형성시킨다는 장점을 가지고 있다. 플루오렌 중합체의 코팅 용액의 제조에 사용될 수 있는 유기 용매의 예로는 지방족 하이드로카본, 방향족 하이드로카본, 염소치환된 하이드로카본, 케톤류, 에테르류 등을 들 수 있으나, 이들에 특별히 한정되는 것은 아니다. 플루오렌 중합체를 용해시킬 수 있 고 비극성 또는 낮은 극성을 갖는 용매이면 특별히 제한되지 아니한다. 바람직하게는 상기 코팅 용액은 0.5 내지 10 중량 퍼센트의 플루오렌 중합체를 포함한다. 보다 얇은 막을 위해서는 0.5 내지 5.0 중량 퍼센트가 바람직하다. 얻어진 코팅 용액을 원하는 방법으로 적당한 기질에 적용한다. 그 결과 형성된 막은 두께가 고르며, 핀 홀이 없는 바람직한 형태가 될 수 있다.
이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 기술할 것이나, 이들 실시예는 본 발명의 단지 예증적인 목적으로만 포함될 뿐 본 발명의 범위를 한정하지는 않는다. 본 발명의 청구범위에 기재된 정신 및 보호범위 내에서 적절한 보완 및 변형이 가능하다는 것은 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확할 것이다. 다른 방법으로 기술되지 않는 한, 모든 부와 %는 중량부 및 중량%이다.

실시예 1

9,9-치환된 2,7-플루오렌 디보로네이트의 일반적인 제조방법

질소하에서 9,9-치환된 2,7-디브로모플루오렌(10mmol)과 테트라하이드로퓨란 50ml의 혼합물에 2.5M 부틸리튬(헥산 용매)(8ml, 20mmol)을 -78℃하에서 천천히 적가시킨다. -78℃에서 상기 반응물을 1시간 동안 교반시킨다. 트리이소프로필보레이트(7.5g, 40mmol)을 일시에 적가한 후 -78℃에서 1시간 동안 교반한 후 실내 온도에서 16시간 동안 교반시킨다. 반응종료 후, 25ml의 진한 염산을 담은 얼음물 300ml를 넣은 후 30분간 교반시킨 후에 에테르(150ml x2)로 추출한다. 에테르 추출용액을 NaCl 수용액 및 물로 순차 추출하고, 건조시키고($MgSO_4$), 감압 증발시켜 에테르를 제거하였다. 간단한 분리를 통해서 액상의 생성물을 얻은 후 다음 반응을 진행하였다.
상기의 디보로닉산을 톨루엔 50ml와 에틸렌 글리콜 30mmol(1.86g)에 첨가한 후 론합물을 딘-스탁 장치 하에서 2~3 시간 동안 환류시킨다. 반응물의 온도를 낮춘 후 용매를 제거한다. 얻어진 반응물을 헥산에 재결정하여 생성물(70 85%)을 얻었다. 순도는 대략 95 99%이다. (HPLC로 측정)
9,9-치환된 2-플루오렌 디보로닉산 또한 상기의 방법으로 합성할 수 있다.

실시예 2

4,7-Bis(7-브로모플루오렌)-2,1,3-벤조티아디아졸의 제조

9,9-디옥틸-2-플루오렌보로닉산(144mmol), 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸(21.0g, 71.4mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(l80mg, 0.156mmol), 수용성 탄산나트륨 (2M, 100ml) 및 톨루엔(350ml)의 혼합물을 질소 분위기 하에서 14시간 동안 환류시킨다. 반응 종료 후, 유기 용매층을 세수한 다음, 건조시킨다. 용매를 제거한 후 얻어진 생성물을 톨루엔-에탄올로 재결정하여 (50%)를 수득한다.
상기의 얻어진 생성물(30.6mmol), 소량의 철가루를 디메틸포름아미드(60ml)에 녹인 혼합물에 브롬(13.7g, 77.5mmol)을 천천히 적가시킨다. 실내 온도 하에서 2시간 교반한 후에 물을 넣은 후 2시간 동안 그대로 둔다. 발생한 침전물을 여과한 후 세수한 다음, 톨루엔-에탄올로 재결정하여 연두색깔의 생성물(70%)을 수득한다.

실시예 3

발광 고분자의 제조

상기 실시예 2에서 합성한 생성물(10mmol), 9,9-디옥틸프루오렌-2,7-디에틸렌보로네이트(10mmol), 톨루엔(30ml)의 혼합물에 질소 분위기 하에서 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(180mg, 0.156mmol)과 수용성 탄산나트륨(2M, 17ml)를 투입한 후 15시간 동안 환류시킨다. 페닐에틸렌보로네이트(30mol%)를 첨가한 후 15시간 동안 계속 환류 한 다음, 브로모벤젠(30mol%)를 넣고 5시간 동안 다시 환류시킨다. 반응물의 온도를 60℃로 낮춘 후, 500ml 메탄올과 100ml의 물에 반응물을 천천히 적가한다. 생성된 침전물을 여과한 후 메탄을 및 물로 계속 수세한다. 60℃에서 진공건조하여 발광고분자(90%)를 얻었다. GPC로 측정한 결과, 중량평균분자량이 12,000g/mol이며, 유리전이온도가 135℃로서 열안정성이 우수하였다.

실시예 4

상기 플루오렌 중합체 20mg을 테트라하이드로푸란 1ml에 용해시킨 용액을 얇은 필름에 스핀코팅하여 광발광 스펙트럼을 측정하였다. 발광색은 녹색이였으며, 광효율은 85% 이었다. 쿠마린 480(1mg/100ml 에탄올)의 광효율 93%를 표준으로 이용하였다.

실시예 5

소자 제작 및 결과

양극으로는 ITO, 음극으로는 Mg/Ag(9/1), 정공수송층으로는 PEDOT(Bayer사 제품), 상기 고분자를 발광층으로 하는 유기전기발광소자를 제작하였다. 즉 ITO/PEDOT/발광고분자/Mg/Ag(9/1) 형태다. 상기 발광 고분자의 막은 시클로헥사논 용매에 30mg/ml의 농도로 녹여 2500rpm으로 스핀코팅하여 제조하였다. 질소 드라이 박스에서 전기장의 세기에 따른 전류밀도 변화를 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 10V에서 520cd/m2의 휘도를 측정하였다.

발명의 효과

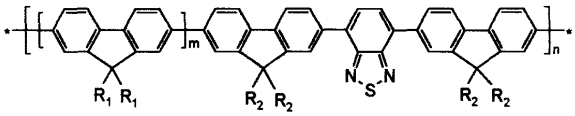
본 발명에 따른 신규의 플루오렌 중합체를 제조하여 발광층으로 사용함으로써 녹색 구현이 가능하며, 광발광 효율 및 열 안정성이 우수한 유기전기발광소자를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 플루오렌 중합체.

화학식 1



상기 화학식 1에서, R1, R2는 각각 독립적으로, 수소, C_{1-20} 하이드로카빌이거나, C_{1-20} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{1-20} 하이드로카빌이며, C_{6-20} 아릴이거나 C_{1-20} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{6-20} 아릴이다. R1, R2는 또한 플로렌 고리의 C-9카본을 가진 C_{3-12} 고리 구조를 형성할 수 있다. 또한 그 고리구조에 하나 혹은 그 이상의 P, S, O, N과 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다. m은 0, 1이며, n은 1보다 큰 모든 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, R_1, R_2 는 각각 독립적으로, 수소, C_{1-10} 알킬이거나, C_{1-10} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/ 설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{1-10} 알킬이며, C_{6-12} 아릴이거나 C_{1-10} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시, 2차/3차 아민류, 히드록시, 카르복실릭/설포닉 산류, 시아노와 에스테르류로 치환된 C_{6-12} 아릴이며, m은 0과 1의 정수이며, n은 1에서 500사이의 정수인 플루오렌 중합체.

청구항 3.

제1항에 있어서, R1, R2는 각각 독립적으로, C_{1-8} 알킬이거나, C_{1-10} 의 알콕시/알콕시, 티오알콕시/티오아릴옥시이며, m은 0과 1이며, n은 1에서 100 사이인 플루오렌 중합체.

청구항 4.

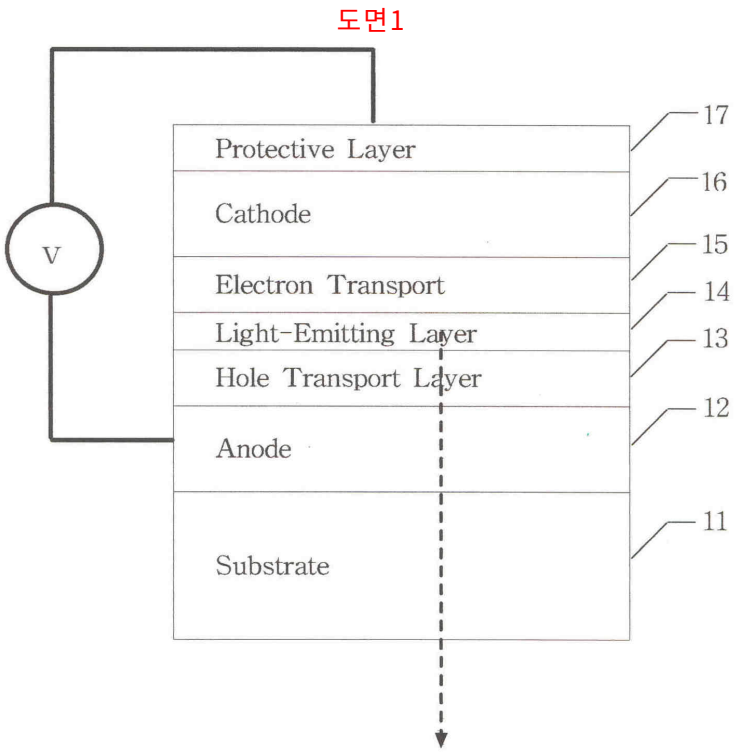
제1항에 따른 플루오렌 중합체를 포함하는 유기전기발광소자.

청구항 5.

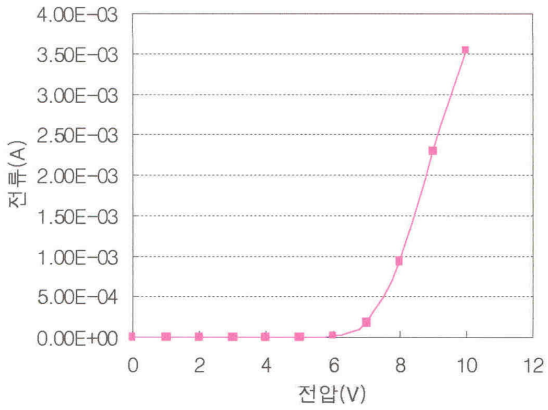
제4항에 있어서, 상기 유기전기발광소자가 기질, 투명전극, 정공수송층, 유기발광층, 전자수송층 및 금속전극을 포함하고, 상기 유기 발광층이 제1항에 따른 플루오렌 중합체를 포함하는 유기전기발광소자.

도면

도면1



도면2


4.00E-03
3.50E-03
3.00E-03
2.50E-03
2.00E-03
1.50E-03
1.00E-03
5.00E-04
0.00E+00
전류(A)
0
2
4
6
8
10
12
전압(V)

专利名称(译)	芴聚合物和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100453876B1	公开(公告)日	2004-10-20
申请号	KR1020020045095	申请日	2002-07-30
[标]申请(专利权)人(译)	Redgiant		
申请(专利权)人(译)	（株）红色巨人		
当前申请(专利权)人(译)	（株）红色巨人		
[标]发明人	LEE SEONGJAE 이성재 KIM CHIWOON 김치운		
发明人	이성재 김치운		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C08G61/123 H01L51/0039 C09K11/06 H01L51/5012 H05B33/14 C08G2261/3142 C09K2211/1416 C09K2211/1483 Y10S428/917		
代理人(译)	Gimjinhak		
其他公开文献	KR1020040011312A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供芴聚合物和含有芴聚合物的有机电致发光元件，其具有优异的发光效率和热稳定性并且可以发出绿色。组成：芴聚合物由式1表示，其中R1和R2是独立地为氢，C1-C20烃基，或C1-C20烷氧基/烷氧基，硫代烷氧基/硫代芳氧基，仲/叔胺，羟基，羧酸/磺酸，氰基和酯取代的C1-C20烃基，C6-C20芳基或C1-C20烷氧基/烷氧基，硫代烷氧基/硫代芳氧基，仲/叔胺，羟基，羧酸/磺酸，氰基和酯取代的C6-C20芳基，m为0,1和n为大于1的整数。并且有机电致发光元件含有有机电致发光元件含有芴聚合物的发光层。©KIPO 2004