

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2001-0050735
(43) 공개일자 2001년06월15일

(21) 출원번호	10-2000-0057256
(22) 출원일자	2000년09월29일
(30) 우선권주장	9/410,767 1999년10월01일 미국(US)
(71) 출원인	이스트맨 코닥 캄파니 로버트 디. 크루그 미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343
(72) 발명자	젱시잉 미국뉴욕주14612로체스터스페니쉬트레일132 시지안민 미국뉴욕주14580웹스터그라우스포인트34 클루백캐빈피 미국뉴욕주14580웹스터루소드라이브1175
(74) 대리인	김창세, 장성구

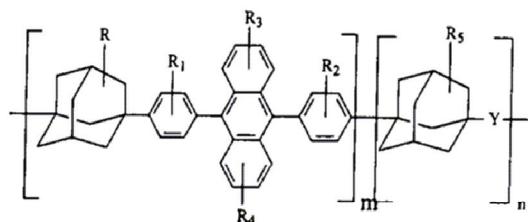
심사청구 : 없음

(54) 페닐안트라센계 중합체를 갖는 전자 발광 소자

요약

본 발명은 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하고 하기 화학식 1의 9-(4-아다マン타닐)페닐-10-페닐안트라센계 중합체를 포함하는 중합체 발광 물질을 포함하는 전자 발광 소자에 관한 것이다:

화학식 1



상기 식에서,

치환기 R, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 24의 알킬 또는 알콕시; 탄소수 6 내지 28의 아릴 또는 치환된 아릴; 탄소수 4 내지 40의 헤테로아릴 또는 치환된 헤�테로아릴; F, Cl, Br; 시아노 기; 또는 니트로 기이고;

n/(m+n)의 비율은 0 내지 1이고(여기서, m 및 n은 정수이나, m은 0일 수 없다);

Y는 이가의 연결 기이다.

대표도

도1

형세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 중합체를 사용할 수 있는 이중층 전자 발광(Electroluminescent: EL) 소자의 단면을 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따른 중합체를 사용할 수 있는 개질된 이중층 EL 소자의 단면을 나타낸다.

도 3은 본 발명에 따른 중합체를 사용할 수 있는 단층 EL 소자의 단면을 나타낸다.

도 4는 중합체 129의 흡수 스펙트럼 및 광 발광 스펙트럼, 및 중합체 129로부터 제조된 단층 EL 소자의 전자 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 5는 중합체 91의 흡수 스펙트럼 및 광 발광 스펙트럼, 및 중합체 91로부터 제조된 단층 EL 소자의 전자 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 중합체 129로부터 제조된 단층 EL 소자의 전압-전류 밀도 및 발광 특징을 나타낸다.

※ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

10 기판	20 양극
30 정공 수송층	40 전자 수송층
50 EL 매질	60 음극
100 기판	200 양극
300 정공 수송층	400 발광층
500 전자 수송층	600 EL 매질
700 음극	1000 기판
2000 양극	3000 발광층
4000 음극	

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자 발광(EL) 소자에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 중합체 EL 소자에서 발광 물질로서 사용되는 폐닐안트라센계 중합체에 관한 것이다.

전자 발광 소자는 소자를 통한 전류에 반응하여 광을 방출시키는 광전자 소자이다. EL에 대한 물리적 모델은 전자 및 정공(hole)의 방사성 재조합이다. 발광 다이오드(LED)라는 용어는 전류-전압의 작용이 비선형인 EL 소자를 설명하기 위해 통상적으로 사용되고, 상기 용어는 EL 소자를 통해 흐르는 전류가 EL 소자에 적용되는 전압의 극성에 따라 달라짐을 의미한다. 유기 및 무기 물질 둘 다가 LED의 제조에 사용되어 왔다. ZnS/Sn, Ga/Bs 및 Ga/As와 같은 무기 물질이 반도체 레이저, 작은 면적의 디스플레이, LED 램프 등에 사용되어 왔다. 그러나, 무기 물질의 단점은 넓은 면적 및 효과적인 청색광을 가공하고 수득하기가 어렵다는 것이다.

EL 소자에서 발광 물질로서 사용되는 유기 중합체 및 작은 유기 분자는 무기 물질에 비해, 더욱 단순한 제조법, 낮은 구동 전압, 넓은 면적과 전체 색상의 디스플레이의 제조 가능성과 같은 다수의 이점을 제공한다. 효과적인 다중층 유기 LED는 탕(Tang) 등에 의해 첫 번째로 발견되었다(참조: Tang, C. 등 Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913-15). 폴리(페닐비닐렌)(PPV)과 같은 공액 중합체가 1990년에 버로우프스(Burroughes) 등에 의해 EL 물질로서 첫 번째로 도입되었다(참조: Burroughes, J. H. Nature 1990, 347, 539-41). 이후에 중합체 LED의 안정성, 효율성 및 내구성을 개선시키는 상당한 진전이 있었다[참조: Sheats, J. R. 등 Science 1996, 273, 884-888; Cacialli, F. 등 Synth. Met. 1994, 67, 157-60; Berggren, M. 등 Nature 1994, 372, 444-6; Spreitzer, H. 등 국제 특허 공개공보 제 WO 98/27136 호(1998); Holmes, A. B. 등 국제 특허 공개공보 제 WO 94/29883 호(1994); 및 Heinrich B. 등, Adv. Mater. 1998, 10(16), 1340]. 높은 휘도를 갖는 안정하고 효과적인 청색광 방출 물질이 전체 색상의 EL 디스플레이 용도로 바람직하기 때문에, 청색광을 방출하기 위한 넓은 에너지 밴드갭(bandgap)을 갖는 중합체가 중요한 물질이다. 이러한 주요 물질과 함께, 하향 에너지 전달 방법에 의해 다른 색상을 생성시키는 것이 가능하다. 예를 들어, 녹색 또는 적색 EL 방출은 청색 호스트 EL 물질을 소량의 녹색 또는 적색 발광 물질로 도핑시킴으로써 수득될 수 있다. 공액 중합체 LED로부터의 청색-발광에 대한 첫 번째 기록은 폴리디일킬플루오レン(PF)에 대한 것이었고(참조: Ohmori, Y. 등 Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 1991, 20, L1941-L1943), 이어서 폴리(p-페닐렌)(PPP)에 대한 기록이 있다(참조: Grem, G. 등 Adv. Master. 1992, 4, 36-7). 비공액 스페이서(spacer) 기를 공액 중합체 주쇄로 혼입하는 방법은 공액을 단절시키기 위한 효과적인 접근법이어서, 청색광을 방출하기 위한 에너지 밴드갭을 증가시킨다. 이러한 스페이서 기는 통상적으로 연장된 공액을 방지하고 중합체의 안정성 및 필름-형성 특성에 기여한다. 청색광 방출 PPV(참조: Aguiar, M. 등 Macromolecules 1995, 28, 4598-602), 폴리티오펜(Andersson, M. R. 등 Macromolecules 1995, 28, 7525-9), 폴리(옥사디아졸)(Pei, Q. 등 Adv. Mater. 1995, 7, 559-61) 및 PPP(Hilberer, A. 등 Macromolecules 1995, 28, 4525-9)가 이러한 접근법에 의해 제조되었다. 그러나, 가요성의 비공액 스페이서 기를 강성의 공액 중합체 주쇄에 혼입시키면 주쇄의 단단함을 감소시켜서 중합체의 극히 미세한 분자 순서에 영향을 준다(참조: Remmers, M. 등 Macromolecules 1996, 29, 7432-7445). 이러한 기는 또한 높은 문턱 전압 및 구동 전압에 이르는 전하 운반체의 주입 및 이동성에 대한 장벽으로서 작용할 수 있다. 따라서, 전체 색상의 디스플레이를 위한 낮은 구동 전압을 갖는 가능성이 있는 신규한 청색광 방출 중합체를 개발하는 것이 바람직하다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

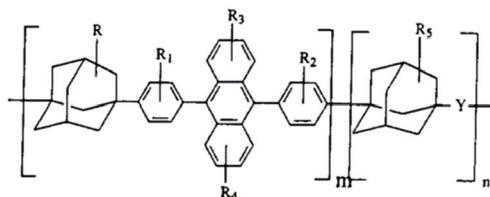
본 발명의 목적은 중합체 EL 소자에 유용한, 넓은 에너지 밴드갭의 발광 중합체 물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은 청색광을 방출하는, 넓은 에너지 밴드갭의 발광 중합체 물질을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 상기 목적은 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 위치하고 중합체 발광 물질을 포함하는 전자 발광 소자에서 달성되고, 상기 중합체 발광 물질은 하기 화학식 1의 9-(4-아다マン타닐)페닐-10-페닐안트라센계 중합체를 포함한다:

화학식 1



상기 식에서,

치환기 R, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 24의 알킬 또는 알콕시; 탄소수 6 내지 28의 아릴 또는 치환된 아릴; 탄소수 4 내지 40의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; F, Cl, Br; 시아노 기; 또는 니트로 기이고;

n/(m+n)의 비율은 0 내지 10이고(여기서, m 및 n은 정수이나, m은 0일 수 없다);

Y는 이가의 연결 기이다.

화학식 1에서, Y는 상기 화학식 1을 만족시키는 다수의 상이한 모든 기종 하나 또는 그의 조합일 수 있다.

본 발명은 양호한 용해도, 감소된 결정화도 및 더욱 양호한 열 안정성을 포함하는 다수의 이점을 갖는 중합체 발광 물질을 제공한다. 9-(4-아다マン타닐)페닐-10-페닐안트라센과 같은 넓은 에너지 밴드갭의 주요 발색단과 함께, 좁은 에너지 밴드갭의 발색단을 중합체 쇄에 도입시킴으로써 다른 색상을 방출하는 발광 공중합체가 용이하게 고안되고 제조될 수 있다.

본 발명은 화학식 1로 나타낸 바와 같은, 양호한 용해도 및 열 안정성을 갖는 강성의 아다マンтан 스파이서기를 함유하는 발광 중합체를 제공한다. 아다マン탄은 중합체 주쇄로 도입되어 중합체의 물리적 특성을 개선시키는 것으로 알려져 있다(참조: Pixton, M. R. 등 Polymer 1995, 36, 3165-72; Chern, Y. -T. 등 Macromolecules 1997, 30, 4646-4651; 및 Hsiao S. -H 등 Macromolecules 1998, 31, 7213-7217). 아다マン탄 스파이서기를 상기 언급한 화학식 1의 중합체로 도입하게 되면 결정화도를 감소시키고 고상에서의 발광 잔기의 응집을 방지하면서, T_g, 열 안정성, 쇄의 강성 및 용해도를 증가시킬 것으로 예상된다. 상기 언급된 중합체에서 발색단중 하나는 청색광 방출 잔기인 9,10-디페닐안트라센이다. 9,10-디페닐안트라센 발색단은 넓은 에너지 밴드갭을 갖는다. 에너지 밴드갭은 가장 높은 채워진 분자 궤도(HOMO)의 에너지 수준과 가장 낮은 채워지지 않은 분자 궤도(LUMO)의 에너지 수준 사이의 에너지 차이이다. 제 2의 공단량체 단위 Y를 훈입하게 되면 하기의 몇 가지 목적을 만족시킬 수 있다:

- 1) 중합체의 용해도의 추가 개선;
- 2) 전자 또는 정공 수송성의 개선; 및
- 3) 중합체의 발광색 변화.

결국, 제 2의 공단량체 Y는 용해도, 전자 또는 정공 수송성, 또는 좁은 에너지 밴드갭을 갖는 발광성 잔기를 개선시키기 위한 기일 수 있다. 녹색광 또는 적색광의 방출 중합체가 분자내의 에너지 하향 전달을 통하여 수득될 수 있다.

화학식 1로 나타낸 중합체는 9-(4-아다マン타닐)페닐-10-페닐안트라센 단위를 함유하는 단독중합체 또는 공중합체이고, 화학식 1에서 n/(m+n)의 비율은 0 내지 10이고, m 및 n은 정수이나 m은 0일 수 없고; 바람직하게는 상기 비율은 0.30미만이고; 치환기 R, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 24의 알킬 또는 알콕시; 탄소수 6 내지 28의 아릴 또는 치환된 아릴; 탄소수 4 내지 40의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; F, Cl, Br; 시아노 기; 또는 니트로 기이다. 예를 들면, R, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헬틸, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 시클로헥실, 시클로펜틸, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 에틸헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에틸옥시에톡시에틸, 페닐, 툴릴, 나프틸, 크실렌, 안트라센, 페난트렌, 페닐메틸렌페닐, 벤질, 페녹시, 파리딜, 티오페닐일 수 있다. 바람직하게는, R, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 수소, t-부틸, 페닐, 2-에틸헥실옥시, 또는 4-메톡시페닐이다.

Y는 하나 이상의 이가 연결 기를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. 하나 이상의 기가 포함되는 경우, 상기 기는 상이할 수 있다.

알킬 또는 알콕시 기는 1 내지 28개의 탄소 원자를 함유한다.

치환되거나 치환되지 않은 아릴 기는 6 내지 28개의 탄소 원자를 함유하고, 폐닐, 비페닐, 나프틸, 안트라센, 플루오렌, 폐난트렌, 스피로페닐, 퍼릴렌 또는 피렌 기를 포함한다.

치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴 기는 4 내지 40개의 탄소 원자를 함유하고, 피리дин, 티오펜, 피롤, 비티오펜, 푸란, 벤조푸란, 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 퀴녹살린, 폐닐퀴놀린, 디페닐옥사디아졸 또는 카바졸을 포함한다.

상기 언급된 모든 치환기는 탄소수 1 내지 24의 알킬 또는 알콕시 기; 탄소수 6 내지 28의 아릴 또는 치환된 아릴; 또는 탄소수 4 내지 40의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; F, Cl, Br; 시아노 기; 또는 니트로 기를 포함한다.

Y는 하기 그룹 I 내지 V로 이루어진 그룹중 하나 이상을 포함할 수 있다.

그룹 I

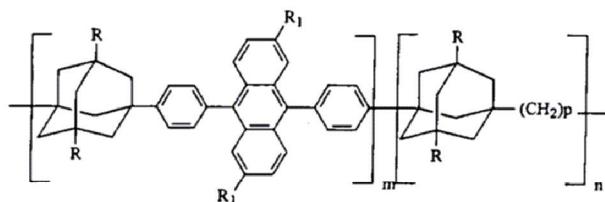
Y는 하기 화학식 2의 알킬 또는 알콕시 기이다:

화학식 2

-R-

상기 식에서, R은 1 내지 24개의 탄소 원자를 함유하고, 또한 N, S, F, Cl, Br 또는 Si 원자를 함유할 수 있다.

하기 분자 구조는 알킬 또는 알콕시 기의 특정한 예로 구성된다:



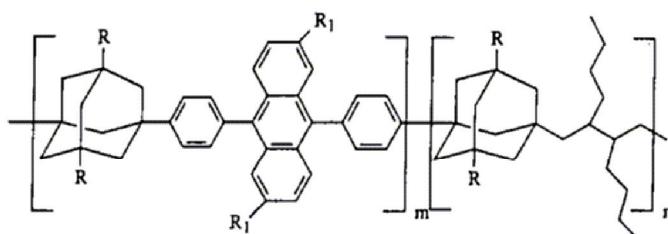
중합체 1 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=12

중합체 2 R=Ph, R₁=2-에틸헥실옥시, p=12

중합체 3 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, p=12

중합체 4 R=n-헥실, R₁=t-부틸, p=12

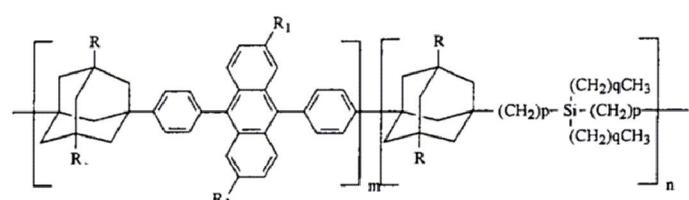
중합체 5 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=6



중합체 6 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 7 R=H, R₁=2-에틸헥실

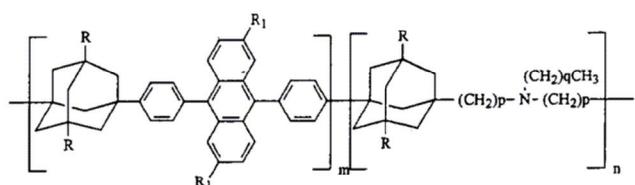
중합체 8 R=n-헥실, R₁=t-부틸



중합체 9 R₁=H, R₂=2-에틸헥실옥시, p=4, q=3

중합체 10 R₁=n-헥실, R₂=t-부틸, p=4, q=3

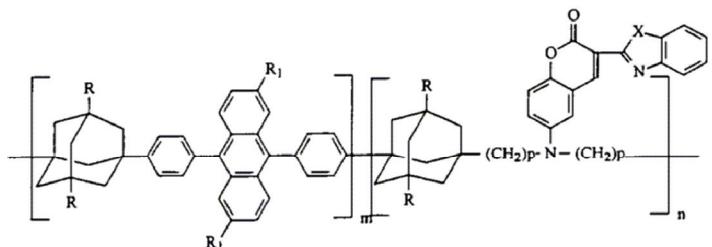
중합체 11 R₁=n-헥실, R₂=t-부틸, p=4, q=5



중합체 12 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=4, q=3

중합체 13 R=페닐, R₁=2-에틸헥실, p=4, q=5

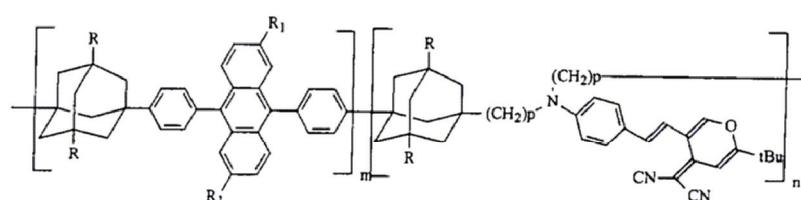
중합체 14 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, p=4, q=5



중합체 15 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, X=0, p=6

중합체 16 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, X=0, p=4

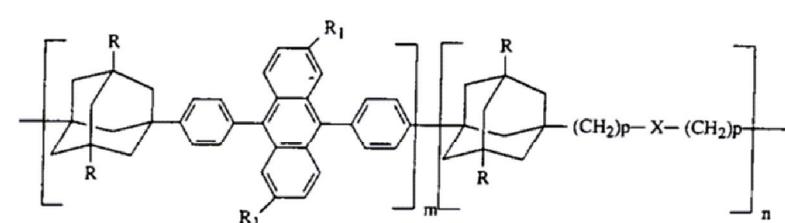
중합체 17 R=2-에틸헥실, R₁=t-부틸, X=S, p=4



중합체 18 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=6

중합체 19 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, p=4

중합체 20 R=2-에틸헥실, R₁=t-부틸, p=4



중합체 21 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=12, X=0

중합체 22 R=n-헥실, R₁=헥실, p=6, X=0

중합체 23 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=6, X=SO2

중합체 24 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=4, X=SO2

중합체 25 R=n-헥실, R₁=n-헥실, p=4, X=SO2

중합체 26 R=4-메톡시페닐, R₁=2-에틸헥실옥시, p=4, X=SO2

그룹 II

Y는 하기 화학식 3의 연결 기 X에 의해 연결되는 두 개의 아릴 기이다:

화학식 3

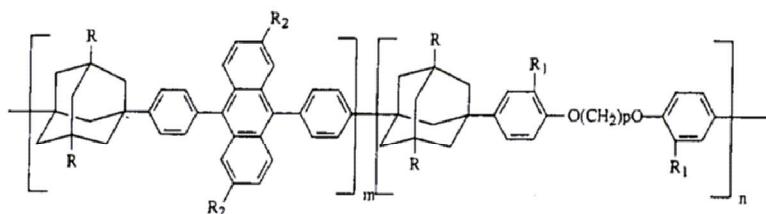
-(Ar₁)-X-(Ar₂)-

상기 식에서,

Ar_1 및 Ar_2 는 탄소수 6 내지 28의 치환되거나 치환되지 않은 아릴 기이고;

X 는 N, Si, O, Cl, F, Br 또는 S를 함유할 수 있는 탄소수 0 내지 12의 이가의 연결 기이다.

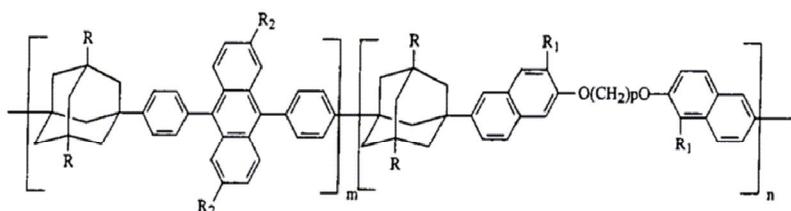
하기 분자 구조는 화학식 3을 갖는 상기 언급된 기의 특정 예로 구성된다:



중합체 27 $R=R_1=H$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$, $p=6$

중합체 28 $R=R_1=H$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$, $p=12$

중합체 29 $R=n\text{-헥실}$, $R_1=R_2=H$, $p=12$

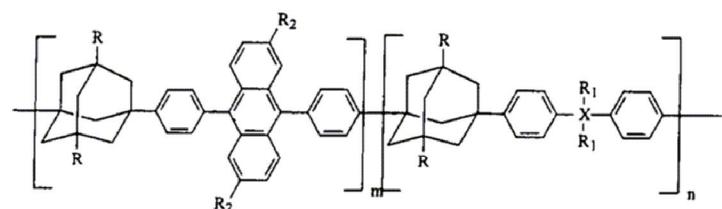


중합체 30 $R=R_1=H$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$, $p=6$

중합체 31 $R=R_1=H$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$, $p=12$

중합체 32 $R=n\text{-헥실}$, $R_1=R_2=H$, $p=12$

중합체 33 $R=\text{페닐}$, $R_1=n\text{-헥실}$, $R_2=t\text{-부틸}$, $p=6$



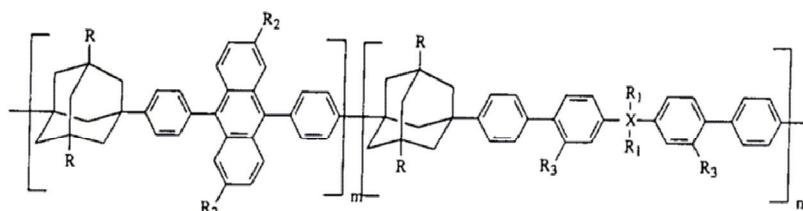
중합체 34 $R=H$, $X=C$, $R_1=CH_3$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$

중합체 35 $R=H$, $X=C$, $R_1=CF_3$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$

중합체 36 $R=\text{페닐}$, $X=C$, $R_1=CF_3$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$

중합체 37 $R=H$, $X=Si$, $R_1=CH_3$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$

중합체 38 $R=n\text{-헥실}$, $X=Si$, $R_1=n\text{-부틸}$, $R_2=t\text{-부틸}$



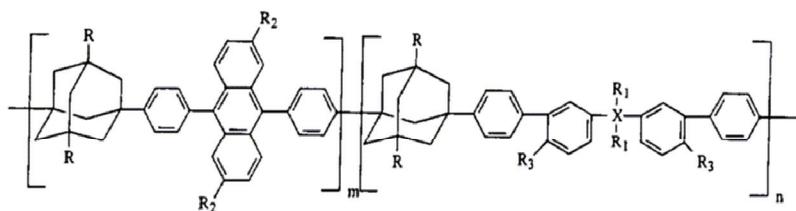
중합체 39 $R=R_3=H$, $X=C$, $R_1=CH_3$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$

중합체 40 $R=R_3=H$, $X=C$, $R_1=CF_3$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$

중합체 41 $R=\text{페닐}$, $X=C$, $R_1=CF_3$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$, $R_3=n\text{-헥실}$

중합체 42 $R=R_3=H$, $X=Si$, $R_1=CH_3$, $R_2=2\text{-에틸헥실옥시}$

중합체 43 R=R₃=n-헥실, X=Si, R₁=n-부틸, R₂=t-부틸



중합체 44 R=R₃=H, X=C, R₁=CH₃, R₂=2-에틸헥실옥시

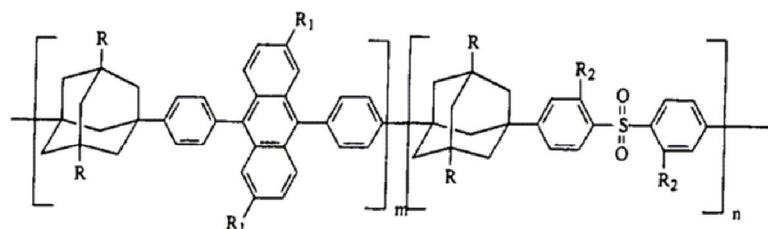
중합체 45 R=R₃=H, X=C, R₁=CF₃, R₂=2-에틸헥실옥시

중합체 46 R=페닐, X=C, R₁=CF₃, R₂=2-에틸헥실옥시, R₃=n-헥실

중합체 47 R=H, X=C, R₃=메톡시, R₂=2-에틸헥실옥시, R₁ 둘다는 함께 9,9-플루오レン을 형성

중합체 48 R=R₃=H, X=Si, R₁=CH₃, R₂=2-에틸헥실옥시

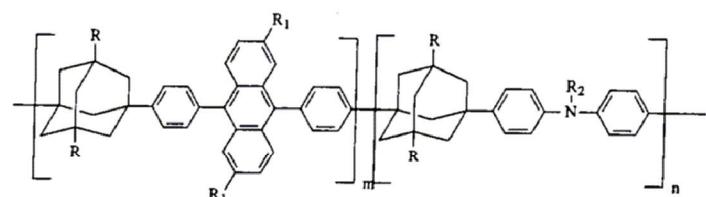
중합체 49 R=R₃=n-헥실, X=Si, R₁=n-부틸, R₂=t-부틸



중합체 50 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 51 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=헥실옥시

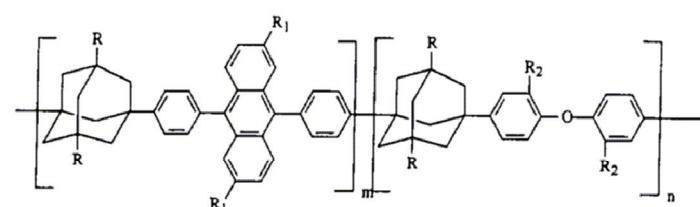
중합체 52 R=페닐, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=헥실옥시



중합체 53 R=H, R₂=n-부틸, R₁=2-에틸헥실옥시

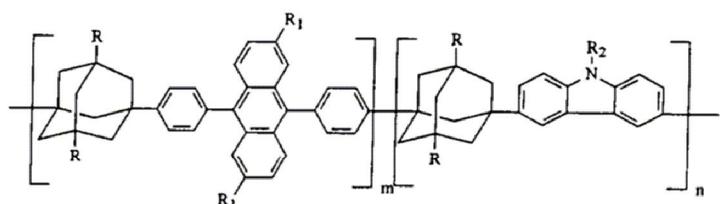
중합체 54 R=4-메톡시페닐, R₂=n-부틸, R₁=2-에틸헥실

중합체 55 R=H, R₁=t-부틸, R₂=2-에틸헥실



중합체 56 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 57 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₁=H

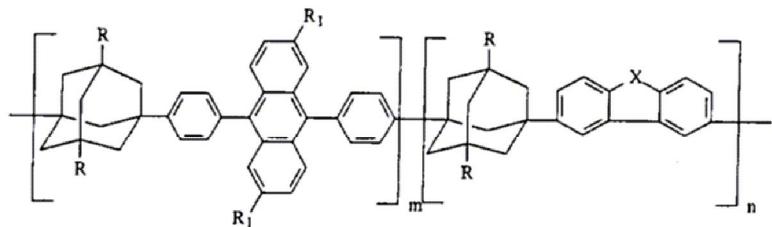


중합체 58 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실

중합체 59 R=페닐, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실

중합체 60 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=2-에틸헥실

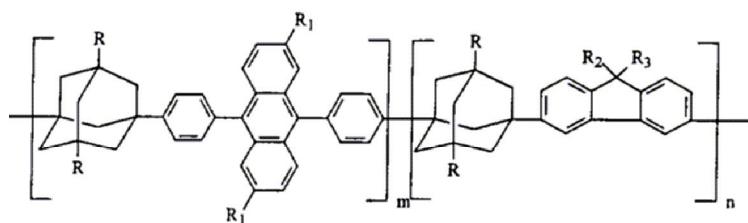
중합체 61 R=4-메톡시페닐, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=2-에틸헥실



중합체 62 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, X=0

중합체 63 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, X=0

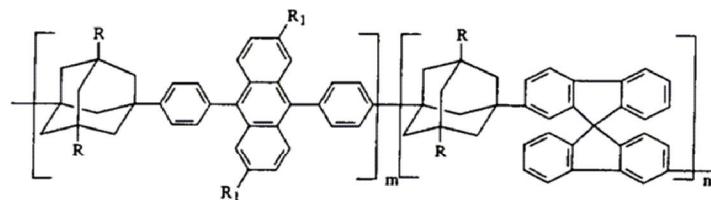
중합체 64 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, X=S



중합체 65 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=R₃=n-헥실

중합체 66 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=R₃=페닐

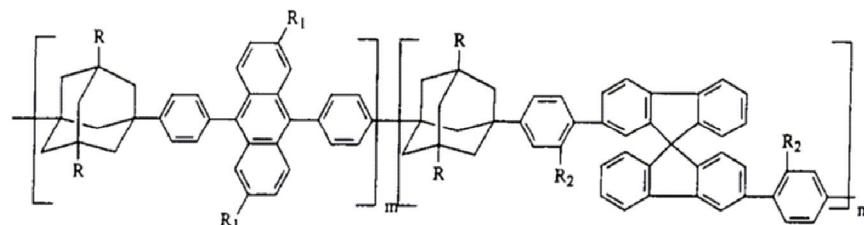
중합체 67 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=R₃=4-메톡시페닐



중합체 68 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 69 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 70 R=페닐, R₁=2-에틸헥실옥시



중합체 71 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 72 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시

그룹 III

Y는 하기 화학식 4의 방향족 탄화수소이다:

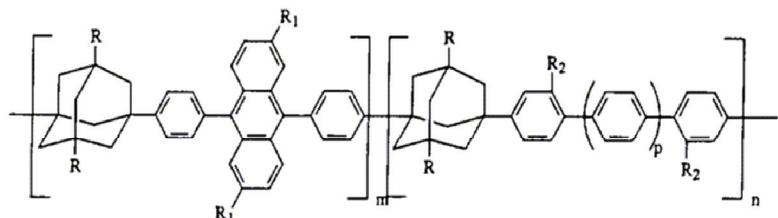
화학식 4



상기 식에서,

Ar은 탄소수 6 내지 28의 치환되거나 치환되지 않은 아릴 기이다.

하기 문자 구조는 화학식 4를 갖는 상기 언급된 기의 특정 예로 구성된다:

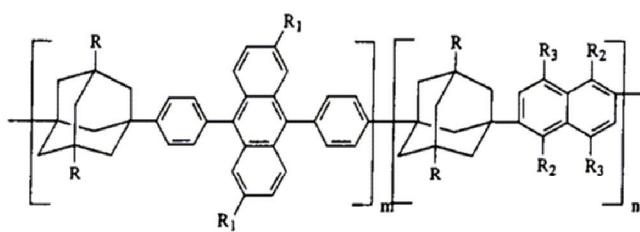


중합체 73 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=0

중합체 74 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=1

중합체 75 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=2

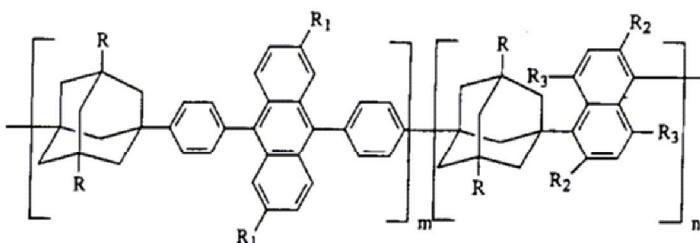
중합체 76 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=n-헥실, p=1



중합체 77 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=n-헥실옥시, R₃=H

중합체 78 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=H, R₃=n-헥실옥시

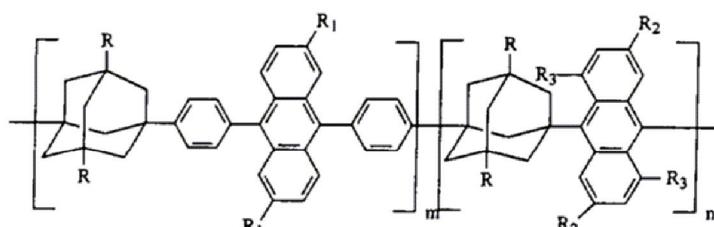
중합체 79 R=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시



중합체 80 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=n-헥실옥시, R₃=H

중합체 81 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=H, R₃=n-헥실옥시

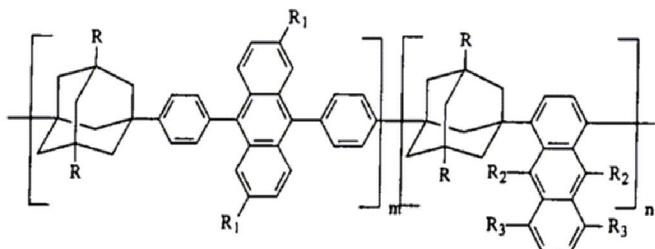
중합체 82 R=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시



중합체 83 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=n-헥실옥시, R₃=H

중합체 84 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=H, R₃=n-헥실옥시

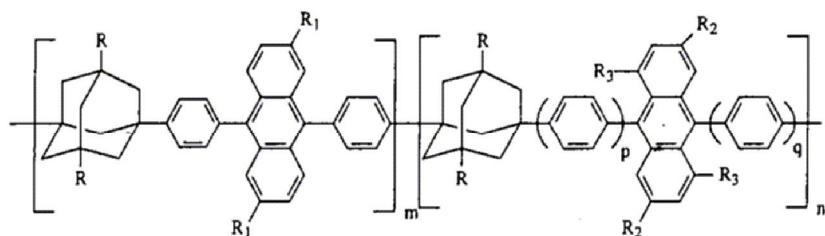
중합체 85 R=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시



중합체 86 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=n-헥실옥시, R₃=H

중합체 87 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=H, R₃=n-헥실옥시

중합체 88 R=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시



중합체 89 R=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시, p=q=1

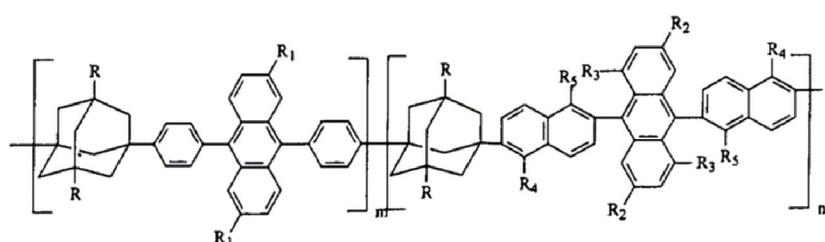
중합체 90 R=R₁=R₂=R₃=H, p=q=1

중합체 91 R=R₃=H, R₁=R₂=t-부틸, p=q=1

중합체 92 R=R₃=H, R₁=R₂=2-에틸헥실옥시, p=q=1

중합체 93 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시, R₃=H, p=q=2

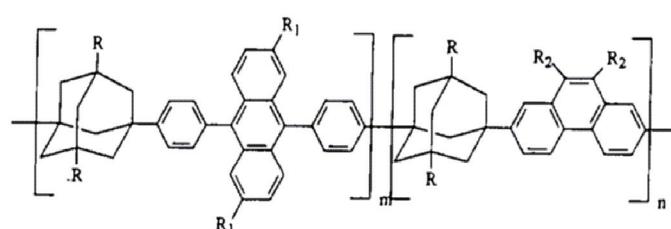
중합체 94 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시, R₃=H, p=1, q=2



중합체 95 R=R₂=R₄=R₅=H, R₁=R₃=2-에틸헥실옥시

중합체 96 R=R₃=R₅=H, R₄=n-헥실옥시, R₁=R₂=2-에틸헥실옥시

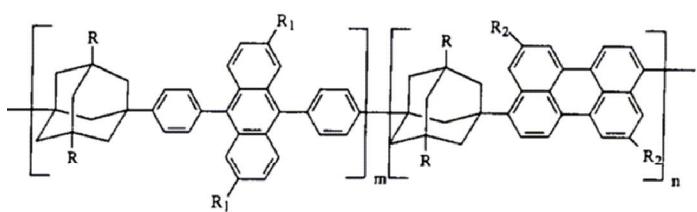
중합체 97 R=R₄=n-헥실, R₁=R₂=2-에틸헥실, R₃=R₄=R₅=H



중합체 98 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 99 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실

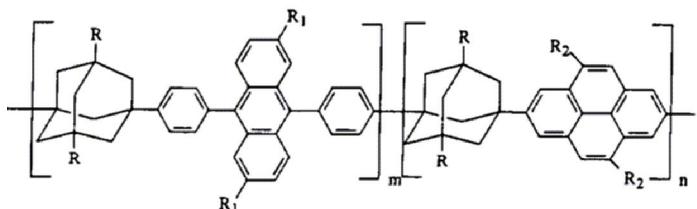
종합체 100 R=R₂=n-헥실, R₁=t-부틸



종합체 101 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시 종합체

종합체 102 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실

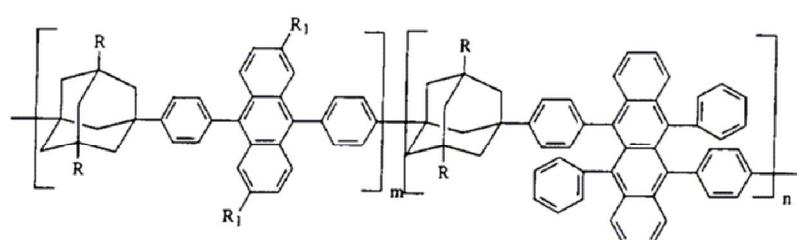
종합체 103 R=R₂=n-헥실, R₁=t-부틸



종합체 104 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시

종합체 105 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실

종합체 106 R=R₂=n-헥실, R₁=t-부틸



종합체 107 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시

종합체 108 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시

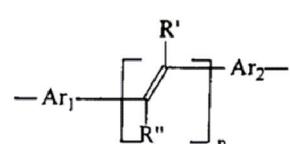
종합체 109 R=4-헥실페닐, R₁=2-에틸헥실옥시

종합체 110 R=4-도데실페닐, R₁=t-부틸

그룹 IV

Y는 화학식 5의 이중 결합에 의해 연결된 방향족 탄화수소이다:

화학식 5



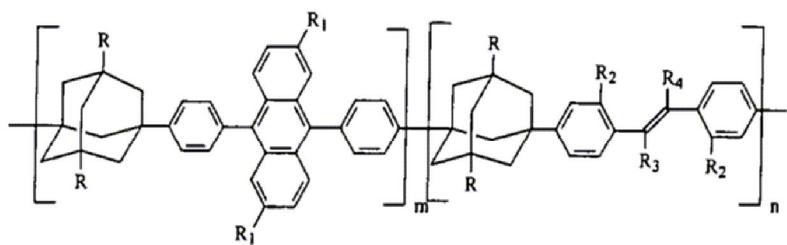
상기 식에서,

Ar₁ 및 Ar₂는 탄소수 6 내지 28의 치환되거나 치환되지 않은 아릴 기이고;

R' 및 R''는 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬 기, Cl, Br, F 또는 CN 기이고;

p는 1 내지 3의 정수이다.

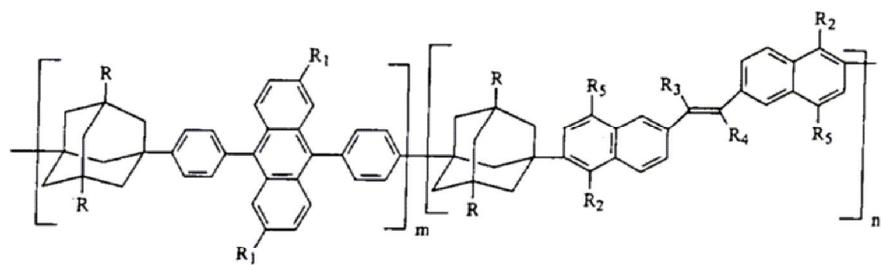
하기 분자 구조는 화학식 5의 상기 언급한 기의 특정 예로 구성된다:



중합체 111 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=CN

중합체 112 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=R₃=R₄=H

중합체 113 R=R₂=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, R₃=H, R₄=CN



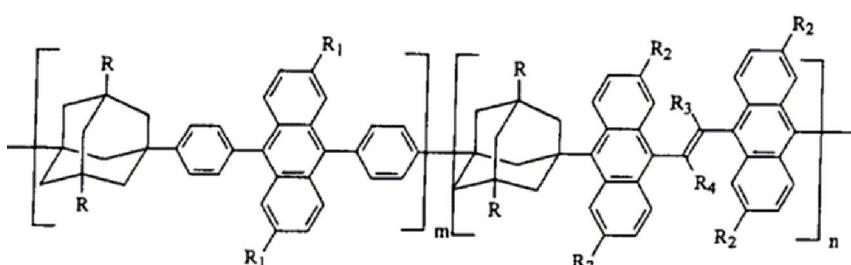
중합체 114 R=R₃=R₄=R₅=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실

중합체 115 R=R₃=R₅=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실, R₄=CN

중합체 116 R=R₃=R₅=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시, R₄=CN

중합체 117 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=CN, R₂=n-헥실옥시, R₅=n-헥실

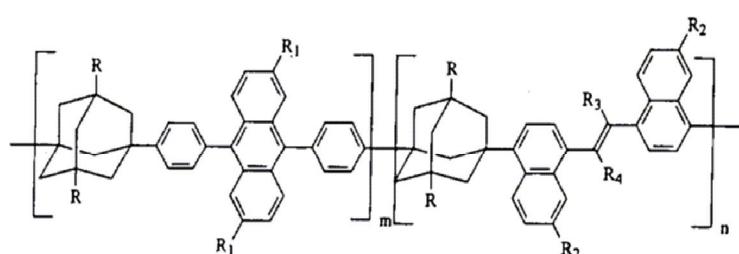
중합체 118 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=CN, R₂=n-헥실옥시, R₅=n-헥실옥시



중합체 119 R=R₃=R₄=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실

중합체 120 R=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시, R₄=CN

중합체 121 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=2-에틸헥실옥시, R₃=H, R₄=CN

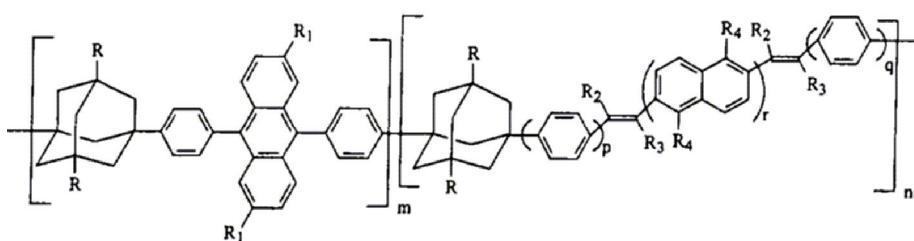


중합체 122 R=R₃=R₄=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실

중합체 123 R=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실옥시, R₄=CN

중합체 124 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=2-에틸헥실옥시, R₃=H, R₄=CN

중합체 125 R=n-헥실, R₁=t-부틸, R₂=2-에틸헥실옥시, R₃=R₄=H



중합체 126 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=n-헥실, p=q=r=1

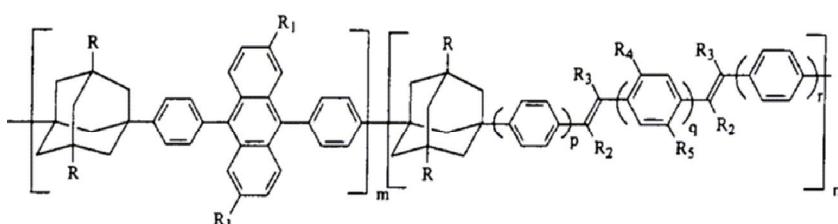
중합체 127 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₃=CN, R₄=n-헥실, p=q=r=1

중합체 128 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=n-헥실, p=q=2, r=1

중합체 129 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=n-헥실옥시, p=q=2, r=1

중합체 130 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₃=CN, R₄=n-헥실옥시, p=q=2, r=1

중합체 131 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=H, R₃=CN, R₄=n-헥실옥시, p=q=2, r=1



중합체 132 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=R₅=n-헥실, p=q=r=1

중합체 133 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₃=CN, R₄=R₅=n-헥실, p=q=r=1

중합체 134 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=R₅=n-헥실, p=r=2, q=1

중합체 135 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=메톡시, R₅=3,5-디메틸옥틸옥시, p=r=2, q=1

중합체 136 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=R₅=n-헥실옥시, p=q=r=2

그룹 V

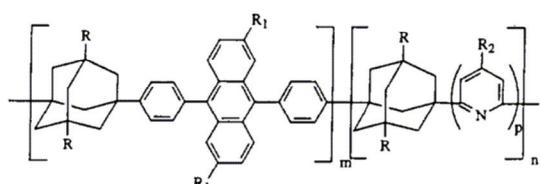
Y는 하기 화학식 6의 헤테로방향족이다:

화학식 6



상기 식에서, W는 4 내지 40개의 탄소 원자 및 하나 이상의 N, S 또는 0 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴 기이다.

하기 분자 구조는 화학식 6을 갖는 상기 언급된 기의 특정 예로 구성된다:

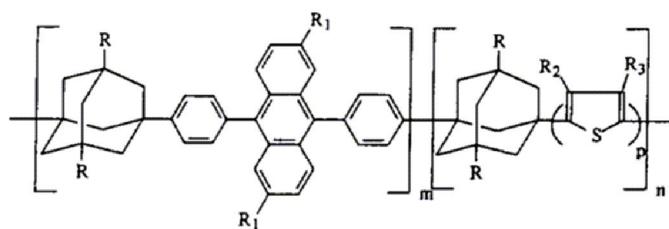


중합체 137 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=1

중합체 138 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실, p=1

중합체 139 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실, p=2

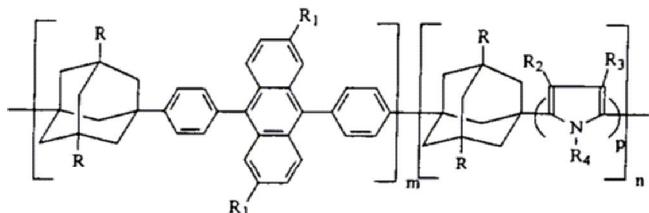
중합체 140 R=R₂=n-헥실, R₁=t-부틸, p=2



중합체 141 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=1

중합체 142 R=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실, p=1

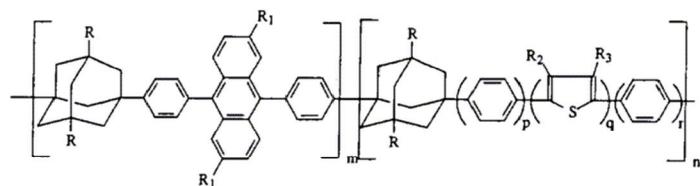
중합체 143 R=H, R₂=R₃=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, p=2



중합체 144 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₄=n-헥실, p=1

중합체 145 R=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실, R₄=n-부틸, p=1

중합체 146 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=R₃=n-헥실, R₄=n-프로필, p=2

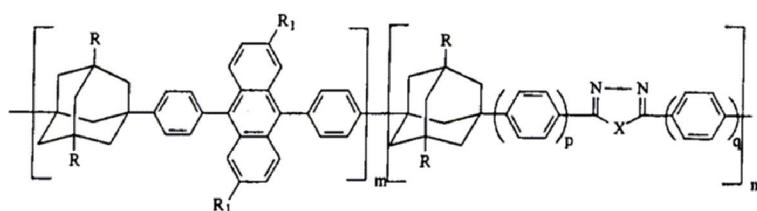


중합체 147 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=q=r=1

중합체 148 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=r=1, q=2

중합체 149 R=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실, p=q=r=1

중합체 150 R=H, R₂=R₃=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, p=q=r=2



중합체 151 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=q=1, X=0

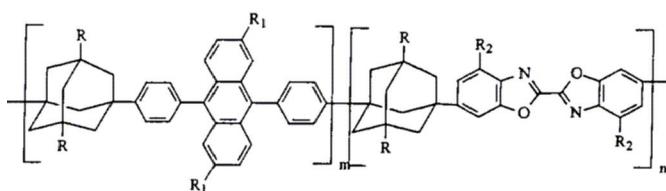
중합체 152 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=q=1, X=S

중합체 153 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, p=q=1, X=N-헥실-n

중합체 154 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실, p=q=2, X=0

중합체 155 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실, p=q=2, X=S

중합체 156 R=n-헥실, R₁=2-에틸헥실, p=q=2, X=N-헥실-n

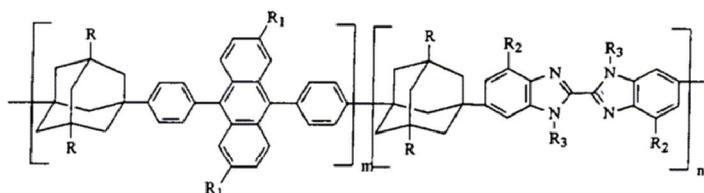


중합체 157 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 158 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=페닐

중합체 159 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실

중합체 160 R=R₂=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시

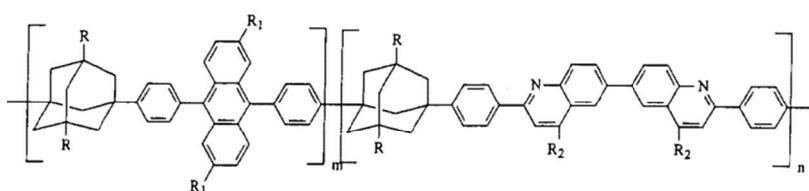


중합체 161 R=R₂=R₃=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 162 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=R₃=페닐

중합체 163 R=H, R₁=2-에틸헥실옥시, R₂=n-헥실, R₃=4-메톡시페닐

중합체 164 R=R₂=n-헥실, R₁=2-에틸헥실옥시, R₃=4-메톡시페닐

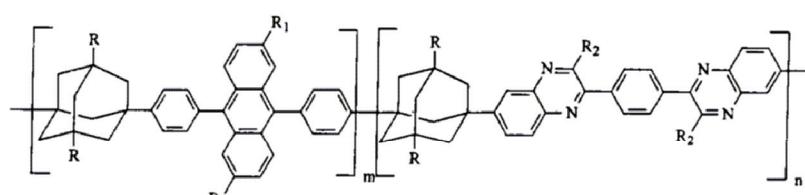


중합체 165 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 166 R=H, R₁=2-에틸헥시옥시, R₂=n-헥실

중합체 167 R=H, R₁=2-에틸헥시옥시, R₂=페닐

중합체 168 R=R₂=n-헥실, R₁=2-에틸헥실

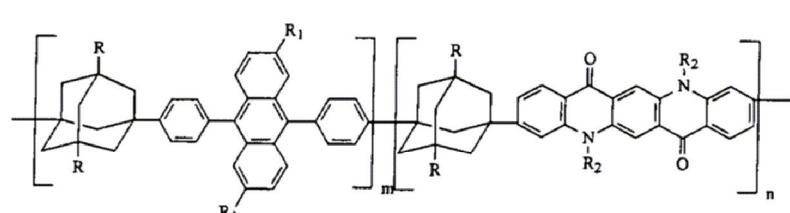


중합체 169 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 170 R=H, R₁=2-에틸헥시옥시, R₂=n-헥실

중합체 171 R=H, R₁=2-에틸헥시옥시, R₂=페닐

중합체 172 R=R₂=n-헥실, R₁=2-에틸헥실



중합체 173 R=R₂=H, R₁=2-에틸헥실옥시

중합체 174 R=H, R₁=2-에틸헥시옥시, R₂=n-헥실

중합체 175 R=H, R₁=2-에틸헥시옥시, R₂=페닐

중합체 176 R=R₂=n-헥실, R₁=2-에틸헥실

화학식 1에서, Y는 상기 분류된 그룹중 하나 또는 하나 이상의 조합일 수 있다. 특정한 분자 구조는 임의의 상기 도시된 구조의 조합일 수 있다.

본 발명에 사용된 결과 중합체의 중합 방법 및 분자량은 특히 제한될 필요는 없다. 중합체의 분자량은 1000 이상, 바람직하게는 3000 이상이다. 중합체는 축합 중합, 바람직하게는 Pd-촉매된 스즈키 커플링(Suzuki coupling; 참조: Miyaura, N. 등 Chem. Rev. 1995, 95, 2457)과 같은 교차-커플링 반응에 의해 제조될 수 있다. 이러한 반응은 방향족 봉산 유도체와 방향족 할라이드의 커플링에 대하여 스즈키 등에 의해 첫 번째로 보고되었다(참조: Suzuki, A. 등 Synthetic Comm. 1981, 11(7), 513). 이후, 이러한 반응은 다양한 용도의 중합체를 제조하기 위해 널리 사용되었다(참조: Ranger, M. 등 Macromolecules 1997, 30, 7686-7691; Kim, S. 등 Macromolecules 1998, 31, 964-974; 및 Ng, P. K. Macromol. Rapid Commun. 1997, 18, 1009-1016). EL 소자를 위한 공액 중합체를 제조하기 위한 개질된 방법은 인바세카란(Inbasekaran) 등에 의해 보고되었다(참조: Inbasekaran, M. 등의 미국 특허 제 5,777,070 호). 본 발명에 따라서, 상기 언급된 중합체는 방향족 이불산 에스테르와 방향족 디브로마이드의 스즈키 커플링 반응에 의해 제조되었다. 방향족 디불산 에스테르는 상용하는 디할라이드를 nBuLi 및 트리메틸보레이트로 처리한 후, 디알콜에 의해 에스테르화하여 제조된다. 중합체 및 단량체에 대한 합성 개요는 반응식 1 내지 6에 나타낸다.

도 1은 유기 EL 소자를 구성하는데 사용되는 기본 구조를 나타낸다. 이는 정공 수송층(30) 및 전자 수송층(40)을 포함하는 이중층 구조이다. 전자 수송층(40)은 또한 전자 발광이 시작되는 발광층이다. 이들 모두는 EL 매질(50)을 형성한다. 양극(20)은 정공 수송층에 인접하고, 음극(60)은 전자 수송층(40)에 인접한다. 기판은 층(10)이다. 이러한 형태는 단지 예시하기 위한 것이고, 개별적인 층의 두께는 실제적인 두께에 따라 그려진 것은 아니다.

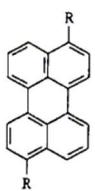
도 2는 EL 소자의 다른 구성을 나타낸다. 이것은 개질된 이중층 구조이다. EL 매질은 정공 수송층과 전자 수송층 사이의 발광층을 함유한다. 이러한 발광층은 전자 발광이 시작되는 층이다. 따라서, 층(300)은 정공 수송층이고, 층(400)은 발광층이고, 층(500)은 전자 수송층이고, 이들 모두는 전자 발광 매질(600)을 형성한다. 층(200)은 양극이고, 층(700)은 음극이다. 기판은 층(100)이다. 이러한 형태는 단지 예시하기 위한 것이고, 개별적인 층의 두께는 실제적인 두께에 따라 그려진 것은 아니다.

이중층 EL 소자는 높은 발광 효율 및 낮은 구동 전압을 제공하는 기본적인 구조이다. 다른 EL 소자의 구조는 개선된 소자 성능을 제공하는 것으로 나타났다. 이러한 다른 구조는 기본 이중층 구조에 추가로 (a) 미국 특허 제 4,356,429 호에 개시된 바와 같은 정공 주입층; (b) 미국 특허 제 5,776,622 호에 개시된 바와 같은 알칼리 금속 또는 알칼리성 할라이드를 갖는 음극 개질체; (c) 통상적으로 양도된 미국 특허원 제 09/191,705 호에 개시된 바와 같은 플라즈마-침전된 플루오로카본을 갖는 양극 개질체; 및 (d) 미국 특허 제 4,769,292 호에 개시된 바와 같은 정공 수송층 및 전자 수송층 사이에 삽입된 도핑된 발광층과 같은 부분을 포함할 수 있다.

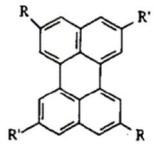
도 3은 EL 소자의 다른 구성을 예시한다. 이는 양극(2000)과 음극(4000) 사이에 끼어있는 발광층(3000)을 포함하는 단층 구조이다. 발광층(3000)은 또한 전하 운반층으로서 작용한다. 따라서, 단층(3000)은 전자 발광 매질이다. 기판은 층(1000)이다. 이러한 형태는 단지 예시하기 위한 것이고, 개별적인 층의 두께는 실제적인 두께에 따라 그려진 것은 아니다.

본 발명의 바람직한 EL 소자의 구조는 양극, 음극 및 단층의 전자 발광 매질을 포함하는 단층 구조이다. 이러한 전자 발광층은 발광성 층이고, 또한 전자 뿐만 아니라 정공을 수송할 수 있다. 이 층의 주요한 작용은 전자 발광을 위한 효율적인 발광 중심을 제공하는 것이다. 이 층은 상기 언급된 중합체중 하나, 또는 둘 이상의 중합체의 블렌드, 또는 하나 이상의 형광 염료(FD)로 도핑된 중합체를 포함할 수 있다. 형광 염료는 통상적으로 호스트 중합체의 수 몰% 이하의 양으로 존재하고 EL 방출이 주로 형광 염료의 방출이 되도록 하는데 충분하다. 이러한 방법을 사용하여, 매우 효율적인 EL 소자가 구성될 수 있다. 마찬가지로, EL 소자의 색상은 상이한 발광 광장을 갖는 형광 염료를 사용하여 변화될 수 있다. 형광 염료의 혼합물을 사용함으로써, 개별적인 형광 염료의 조합된 스펙트럼의 EL 색상 특징이 나타난다. 이러한 도판트 배합은 미국 특허 제 4,769,292 호에서 EL 소자에 대해 상당히 자세하게 기재되어 있다. 호스트 물질에 존재하는 경우 발광의 색조를 개질시킬 수 있는 도판트로서 형광 염료를 선택하기 위한 중요한 기준은 그의 에너지 밴드갭의 비교이다. 호스트로부터 도판트 분자로의 효율적인 에너지 전달을 위하여, 필요한 조건은 도판트의 에너지 밴드갭이 호스트 중합체의 에너지 밴드갭에 비해 더 작다는 것이다. 발광층에서 도판트로서 사용되는 바람직한 형광 염료는 쿠마린, 스틸벤, 디스티릴스틸벤, 안트라센 유도체, 테트라센, 퍼릴렌, 로다민 및 아릴아민을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

EL 소자에서 발광층을 위한 바람직한 형광 염료의 분자 구조는 하기와 같다:

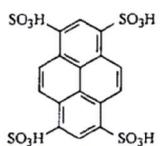


FD 1 R=H

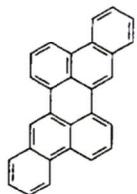
FD 2 R=CO₂Pr-i

FD 3 R=H, R'=t-Bu

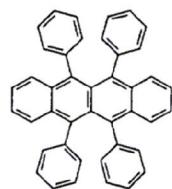
FD 4 R=R'=t-Bu



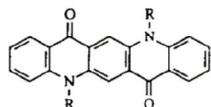
FD 5



FD 6



FD 7

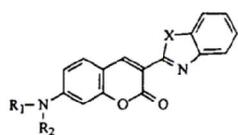
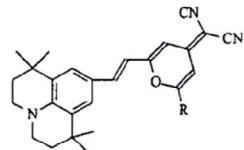


FD 8 R=H

FD 9 R=Me

FD10 R=Pr-i

FD11 R=2-에틸헥실

FD 12 R₁=R₂=Me, X=OFD 13 R₁=R₂=헥실, X=OFD 14 R₁=R₂=페닐, X=OFD 15 R₁=R₂=Me, X=SFD 16 R₁=R₂=헥실, X=SFD 17 R₁=R₂=페닐, X=S

FD 18 R=n-헥실

FD 19 R=페닐

상기 언급된 중합체는 중합체 용액을 스피н-코팅(spin-coating)하거나 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 시킴으로써 고품질의 투명 박막 필름으로서 침착될 수 있다. 바람직하게는, 스피n-코팅 기술이 사용되어 층(3000)을 형성하고, 바람직하게는, 단지 하나의 중합체가 전자 발광 매질의 단층으로서 침착된다.

플루오로카본에 의해 개질된 양극을 형성하는데 사용하기 위한 바람직한 물질은 상기 주지된 미국 특허 원 제 09/191,705 호에 개시되어 있다.

본 발명의 EL 소자의 음극을 형성하는데 사용하기 위한 바람직한 물질은 미국 특허 제 5,429,884 호 및 제 5,776,622 호에 개시된 Mg, Li 또는 이들 물질의 합금이다.

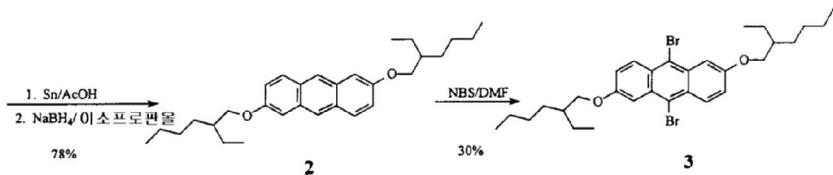
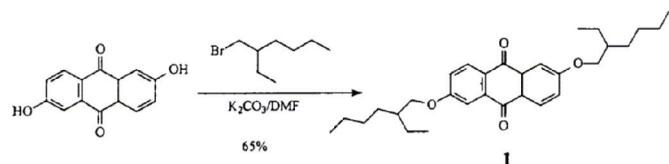
실시예

본 발명 및 그의 이점은 하기 특정예에 의해 추가로 설명된다.

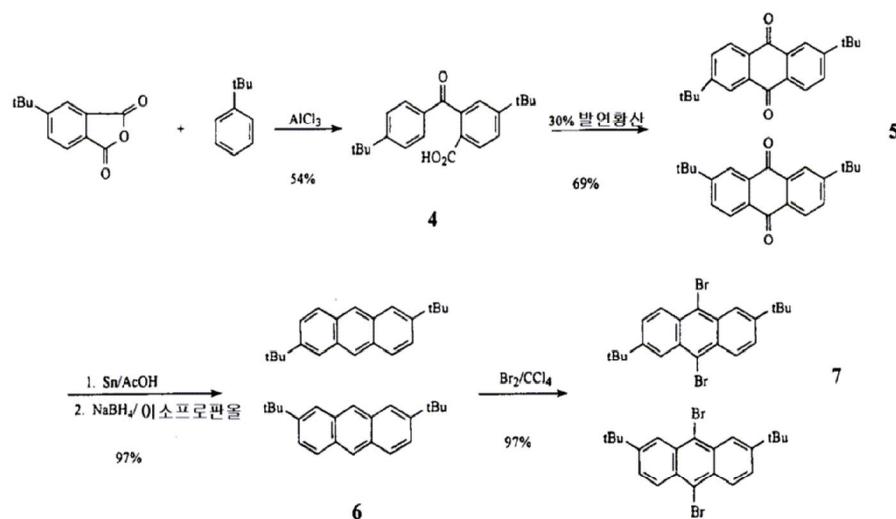
단량체의 합성

본 발명에 사용되는 단량체는 특별히 제한되지 않는다. 형성되는 중합체가 화학식 1을 만족시키는 중합체인 한, 임의의 단량체가 사용될 수 있다. 전형적인 단량체 및 중합체 합성을 반응식 1 내지 6에 예시 한다.

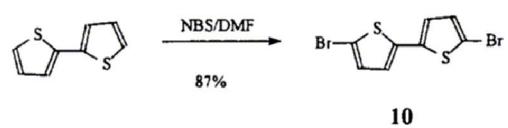
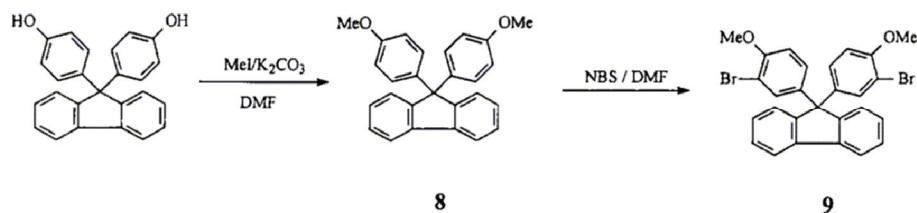
반응식 1



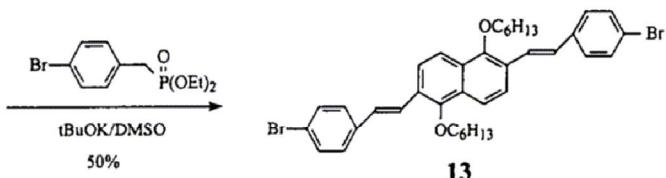
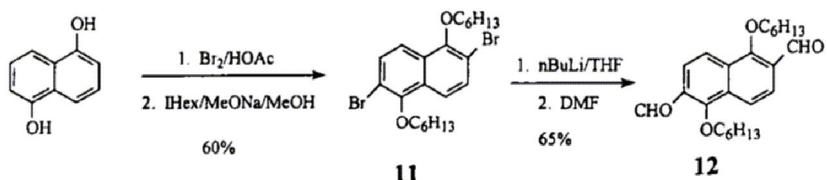
반응식 2



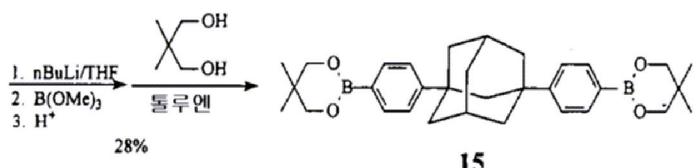
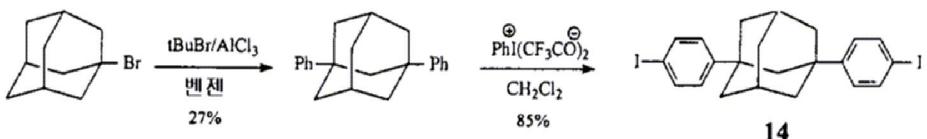
반응식 3



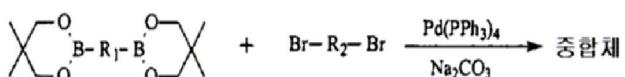
반응식 4



반응식 5



반응식 6



실시예 1

2,6-디(2-에틸헥실옥시)안트라퀴논의 합성(화합물 1)

2,6-디하이드록시안트라퀴논(100.0g, 0.42mol) 및 2-에틸헥실브로마이드(165.0g, 0.86mol)를 DMF 1L에 용해시켰다. 이 용액에 무수 K_2CO_3 (120.0g, 0.87mol)를 첨가하였다. 반응물을 $90^{\circ}C$ 에서 하룻밤 동안 가열하였다. 대부분의 DMF를 제거하고 물 500mL를 첨가하였다. 반응물을 에테르($3 \times 400mL$)로 추출하고, 염수($1 \times 200mL$)로 세척하고, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. 용매를 제거하고 조질 생성물을 메탄올로부터 재결정하여 황색 분말 생성물 125.21g(65% 수율)을 수득하였다.

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.92 - 0.98 (m, 12H, CH_3), 1.34 - 1.54 (m, 16H),
 1.75 - 1.8 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$), 4.02 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H, OCH_2), 7.19 (d, $J = 8.4$ Hz,
 2H), 7.70 (s, 2H), 8.19 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 11.12, 14.06,
 23.04, 23.88, 29.08, 30.51, 39.34, 71.34, 110.64, 120.84, 127.00, 129.62,
 135.88, 164.29, 182.27. 융점 $49-51^{\circ}C$; FD-MS: m/z 464 (M^+).

실시예 2

2,6-디(2-에틸헥실옥시)안트라센의 합성(화합물 2)

1L들이 둉근바닥 플라스크에 2,6-디(2-에틸헥실옥시)안트라퀴논(화합물 1)(75.0g, 0.16mol), 주석(80.0g, 0.67mol), 및 아세트산 375mL를 첨가하였다. 반응물을 2시간 동안 환류시켰고, 그동안 반응물은 슬러리가 되었다. 반응물을 실온으로 냉각시키고 상층을 떠내었다. 고형물을 CH_2Cl_2 로 세척하였다. 합한 유기층을 물, NaHCO_3 포화 용액 및 염수로 세척하고 MgSO_4 로 건조시켰다. 용매를 제거하여 황색 고형물 72.05g를 수득하였다. 황색 고형물을 이소프로판을 200mL에 용해시키고, 이를 이소프로판을 300mL중 NaBH_4 (6.50g, 0.17mol)의 용액에 적가하였다. 반응을 하룻밤 동안 가열하여 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후에, 반응을 끓은 HCl 용액에 의해 금방시키고, 물에 부었다. 황색 침전물을 여과에 의해 수집하고, 물 및 에탄올로 세척하고, 건조시켜 순수 생성물인 황색 분말 55.21g(두 단계에서 78% 수율)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR} (\text{CDCl}_3) \delta$ (ppm): 0.92 - 1.62 (m, 14H, 알킬), 1.79 - 1.87 (m, 1 H, 알킬), 3.99 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, OCH_2), 7.14 (d, $J = 9.4$ Hz, 2H), 7.17 (s, 2H, 안트라센의 1 및 5 위치), 8.17 (s, 2H, 안트라센의 9 및 10 위치); $^{13}\text{C NMR} (\text{CDCl}_3)$: 11.19, 14.10, 23.10, 24.07, 29.18, 30.72, 39.44, 70.48, 104.58, 120.85, 124.09, 128.71, 129.06, 131.30, 156.22. 융점 60-62 °C; FD-MS: m/z 436 (M^+).

실시예 3

9,10-디브로모-2,6-디(2-에틸헥실옥시)안트라센의 합성(화합물 3)

2,6-디(2-에틸헥실옥시)안트라센(화합물 2)(13.50, 0.031mol)을 DMF 150mL에 첨가하고 0°C로 냉각시켰다. 이 혼탁액에 DMF 60mL중의 NBS(11.60g, 0.065mol)를 첨가하였다. NBS의 첨가시, 반응물은 투명해졌고 암녹색으로 변했다. 반응물을 실온에서 질소 분위기 하에 하룻밤 동안 교반하였다. 반응물을 물 200mL에 끓고, 메틸렌 클로라이드(3×300 mL)로 추출하였다. 합한 유기층을 물(3×100 mL) 및 염수(1×100 mL)로 완전히 세척하고, MgSO_4 로 건조시켰다. 용매를 제거한 후에, 암갈색 잔류물을 헥산으로 세척하여 녹황색 결정을 수집하였다. 조 결정을 아세톤으로부터 재결정하여 얇은 조각 형태의 녹황색 형광 생성물을 수득하였다. 여액을 합하고 실리카 상에서 용리액으로 헥산을 사용하는 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 총 수율: 5.5g(30% 수율).

$^1\text{H NMR} (\text{CDCl}_3) \delta$ (ppm): 0.93 - 1.70 (m, 14H, 알킬), 1.81 - 1.89 (m, 1 H, 알킬), 3.12 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, OCH_2), 7.34 (d, $J = .2$ Hz, 2H), 8.00 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 8.71 (s, 2H, 안트라센의 1 및 5 위치); $^{13}\text{C NMR} (\text{CDCl}_3)$: 11.12, 14.10, 23.08, 23.93, 29.15, 30.52, 39.88, 72.76, 107.74, 117.02, 125.27, 129.51, 129.75, 130.12, 152.87. 융점 103-105 °C; FD-MS: m/z 590 (M^+).

실시예 4

4-t-부틸-2-벤조일벤조산의 합성(화합물 4)

4-t-부틸-프탈산 무수물(36.0g, 176mol) 및 t-부틸 벤젠을 질소 분위기 하에 응축기가 장착된 3목 둉근 바닥 플라스크에 담았다. 반응 동안 방출되는 HCl을 위한 물-기체 트랩에 응축기를 부착시켰다. AlCl_3 (56.0g, 420mmol)을 부분적으로 나누어 첨가하였고, 그 동안 혼합물은 암갈색으로 변하였다. 진한 혼합물로 인해 교반이 어렵게 되었다. 반응을 1시간 동안 70°C에서 가열한 후, 실온으로 냉각시켰다. 얼음을 서서히 플라스크에 첨가한 후, 진한 HCl 용액을 첨가하였다. 고형물의 큰 덩어리가 플라스크의 바닥에 고착되었다. 이것을 물로 수회 세척하고 CH_2Cl_2 에 용해시키고, 물로 세척하고, Na_2SO_4 로 건조시키고, 농축시켜 오일성의 고형물을 수득하였다. 헥산을 첨가하고 초음파 처리한 후에, 청백색 고형물을 여과에 의해 수집하였다. 이를 건조시켜 백색 고체 32.0g(54% 수율)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR} (\text{CDCl}_3) \delta$ (ppm): 1.33 (s, 18 H), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.63-7.70 (m, 3H), 8.08 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR} (\text{CDCl}_3)$: 30.98, 34.92, 125.36, 125.41, 127.78, 127.84, 128.02, 129.51, 129.60, 129.81, 134.56, 139.83, 152.94, 156.80, 170.80, 196.89.

실시예 5

2,6/2,7-디-t-부틸-안트라퀴논의 합성(화합물 5)

4-t-부틸-2-벤조일벤조산(화합물 4)(32.0g, 95mmol)를 둉근바닥 플라스크에 담고, 이어서 발연황산(30%, 290mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 흐색으로 변하였고, 반응 온도를 120°C로 증가시키고 3시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 얼음에 부었다. 수성 혼합물을 CH_2Cl_2 ($5 \times$)를 사용하여 추출하고, Na_2SO_4 로 건조시키고, 농축시켜 어두운 색의 고형물을 수득하였다. 이 고형물을 CH_2Cl_2 를 용리액으로서 사용하는 실리카 걸 컬럼으로 통과시켰다. 농축시킨 후에, 황갈색 고형물을 헥산으로부터 재결정하여

황색 결정 21.0g(69% 수율)을 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.42 (s, 18H), 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 8.2 Hz), 8.20 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.22 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.31 (s, 2H);
¹³C NMR (CDCl₃): 31.01, 35.58, 123.83, 123.90, 127.17, 127.28, 131.08, 131.15, 131.34, 131.42, 133.40, 133.49, 157.94, 158.05, 182.76, 183.28, 183.78.

실시예 6

2,6/2,7-디-t-부틸-안트라센의 합성(화합물 6)

2,6-디-t-부틸-안트라퀴논(화합물 5)(10.0g, 313mmol), 주석(18.0g, 151mmol) 및 차가운 아세트산 50mL를 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고 가열하여 환류시켰다. 가열 동안, 안트라퀴논(화합물 5)은 용액으로 되고, 새로운 고형물이 석출되기 시작하였다. 3시간 후에, 모든 출발 물질(화합물 5)이 사라졌음을 TLC로부터 확인하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 혼합물을 얼음에 놓고 30분 동안 교반하였다. CH₂Cl₂를 첨가하고 분리시킨 후에, 수층을 CH₂Cl₂(3 ×)로 추출하였다. 합한 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고 농축시켜 점성인 오일성의 고형물을 수득하였다. 이를 추가로 정제하지 않고 후속 반응에서 사용하였다.

오일성 고형물을 이소프로필 알콜 110mL에 용해시키고 NaBH₄(13.0g, 333mmol)를 부분적으로 나누어 첨가하였다. 반응을 하룻밤 동안 환류시켰다. 반응이 완결되었음을 TLC로 확인하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 반응물을 HCl 용액(6M)으로 중화시키고, 이때 고형물이 용액으로부터 석출되었다. 추가의 물을 첨가하고 생성물을 진공 여과에 의해 수집하고, 물로 완전히 세척하고, 오븐에서 건조시켜 생성물 8.80g(97% 수율)을 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.43 (s, 18H), 7.48-7.53 (m, 2H), 7.85-7.91 (m, 2H), 8.26-8.30 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃): 30.98, 34.89, 122.17, 122.25, 124.51, 124.70, 124.91, 125.36, 125.80, 127.71, 127.77, 130.05, 130.45, 131.55, 131.96, 147.23, 147.43.

실시예 7

2,6/2,7-디-t-부틸-9,10-디브로모안트라센의 합성(화합물 7)

2,6-디-t-부틸-안트라센(화합물 6)(4.0g, 13.8mmol)을 CCl₄ 150mL에 용해시키고 이어서 브롬(1.42mL, 27.6mmol)을 적가하였다. 실온에서 하룻밤 교반시킨 후에, 반응이 완결되었음을 TLC로 확인하였다. 반응 혼합물을 물에 놓고, 티오휴산 나트륨의 진한 용액을 첨가하였다. 60분 동안 교반한 후에, 층을 분리시키고, 수층을 CH₂Cl₂(3 ×)로 추출하고, 합한 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고 농축시켜 황색 고형물을 수득하였다. 이 고형물을 EtOH로부터 재결정하여 순수한 생성물 6.02g(97% 수율)을 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.48 (s, 18H), 7.69-7.71(m, 2H), 8.45-8.51 (m, 4H);
¹³C NMR (CDCl₃): 30.88, 35.28, 122.59, 122.93, 126.87, 128.00, 128.08, 129.88, 130.64, 149.77; 융점 150-152 °C; FD-MS: m/z 368 (M⁺).

실시예 8

9,9-비스(4-메톡시페닐)-9-플루오렌의 합성(화합물 8)

9,9-비스(4-히드록시페닐)-9-플루오렌(50.0g, 142mmol), 탄산 칼륨(40.0g, 0.29mol) 및 요오도메탄(35mL, 0.562mol)을 질소 분위기 하에 둥근바닥 플라스크에 담았다. 실온에서 48시간 동안 교반시킨 후에, 반응이 완결되었음을 TLC로 확인하였다. 대부분의 DMF를 증류시켜 제거하고 반응 혼합물을 물에 부었다. 백색 고형물이 침전되었고, 60분 동안 교반시킨 후에 백색 고형물을 진공 여과에 의해 수집하였다. 이 물질을 헥산:CH₂Cl₂(3:1)를 용리액으로 사용하는 실리카 겔 컬럼 상에서 정제하여 생성물 50.8g(94% 수율)을 백색 고형물로서 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 3.73 (s, 6H), 6.74 (d, J=6.9 Hz, 4H), 7.10 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 7.22-7.38 (m, 6H), 7.74 (d, J = 7.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃): 55.18, 113.54, 120.10, 126.01, 127.29, 127.64, 129.16, 138.12, 139.96, 151.88, 158.30.

실시예 9

2,7-디브로모-9,9-비스-(4-메톡시페닐)-9-플루오렌의 합성(화합물 9)

9,9-비스-(4-메톡시페닐)-9-플루오렌(화합물 8)(5.0g, 13.2mmol), NBS(4.9g, 27.7mmol) 및 무수 DMF(75mL)를 질소 분위기 하에 둥근바닥 플라스크에 담았다. 반응을 15시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응이 완결되었음을 TLC로 확인하였다. 반응 혼합물을 물에 놓고, 백색 고형물이 침전되었다. 생성물

专利名称(译)	具有苯基蒽基聚合物的电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020010050735A	公开(公告)日	2001-06-15
申请号	KR1020000057256	申请日	2000-09-29
[标]申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
申请(专利权)人(译)	柯达公司针		
当前申请(专利权)人(译)	柯达公司针		
[标]发明人	ZHENG SHIYING 정시영 SHI JIANMIN 시지안민 KLUBEK KEVINP 클루벡케빈피		
发明人	정시영 시지안민 클루벡케빈피		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08G61/00 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/5012 C09K11/06 H01L51/0036 H01L51/0038 Y10S428/917 H01L51/0043 H01L51/0052		
代理人(译)	Gimchangse 長城.		
优先权	09/410767 1999-10-01 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种电致发光器件，该器件包含发蓝光的苯并蒽基聚合物，具有宽的能带隙，可用于电致发光器件。和阳极。聚合物发光材料包含由式(1)表示的基于9-(4-金刚烷基)苯基-10-苯基蒽的聚合物，其中R, R₁, R₂, R₃, R₄和R₅彼此独立并且为H, C₁-C₂₄的烷基或烷氧基, C₆-C₂₈的取代或未取代的芳基, C₄-C₄₀的取代或未取代的杂芳基, F, Cl, Br, 氰基或硝基。n/(m+n)为0-1(其中m和n为整数, m不为0); Y是二价连接基团。©KIPD 2002

