



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월12일
(11) 등록번호 10-0802756
(24) 등록일자 2008년02월01일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2001-0032909
(22) 출원일자 2001년06월12일
심사청구일자 2006년06월05일
(65) 공개번호 10-2001-0112635
(43) 공개일자 2001년12월20일
(30) 우선권주장
09/593,127 2000년06월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO 97/09394 A
EP 827366 A
EP 765106 A

(73) 특허권자
이스트맨 코닥 캄파니
미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343
(72) 발명자
취지안민
미국뉴욕주14580웹스터그로스포인트34
정쉬잉
미국뉴욕주14612로체스터스패니쉬트레일132
(74) 대리인
김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 6 항

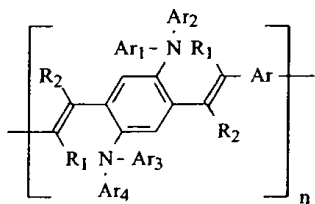
심사관 : 손창호

(54) 아릴아민 중합체를 갖는 전기발광 소자

(57) 요약

전기발광 소자는 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 배치된 중합체 발광 물질을 포함하며, 아릴아민 잔기를 갖는 상기 중합체 발광 물질은 하기 화학식 1을 갖는다:

화학식 1

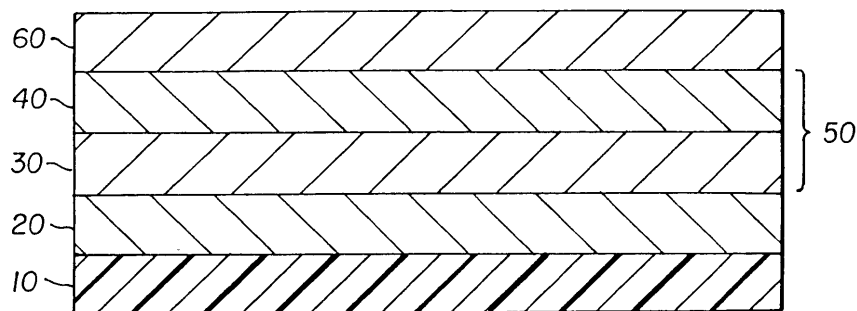


상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소; 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬 기; 6 내지 40개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴; 4 내지 40개의 탄소원자를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 또는 시아노 기이고;

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar은 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴; 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 또는 이들의 조합이다.

대표도 - 도1

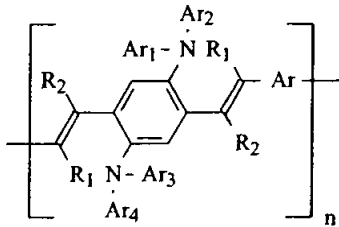


특허청구의 범위

청구항 1

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된, 아릴아민 잔기를 포함하는 하기 화학식 1의 중합체 발광 물질을 포함하는 전기발광 소자:

화학식 1



상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소; 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬 기; 6 내지 40개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴; 4 내지 40개의 탄소원자를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 또는 시아노 기이고; Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar은 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴; 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 또는 이들의 조합이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

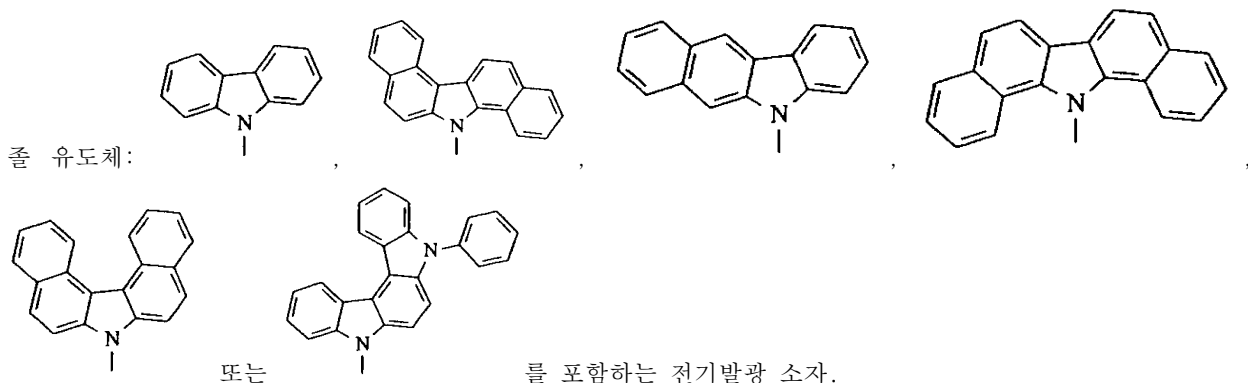
Ar₁ 및 Ar₂가 화학적 결합에 의해 연결되어 제 1 기를 형성하고, Ar₃ 및 Ar₄가 화학적 결합에 의해 연결되어 제 2 기를 형성하는 전기발광 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

Ar₁ 및 Ar₂가 화학적 결합에 의해 연결되어 제 1 기를 형성하고, Ar₃ 및 Ar₄가 화학적 결합에 의해 연결되어 제 2

기를 형성하되, 제 1 기 및 제 2 기 각각이 식 $\text{—}\overset{\text{Ar}_1}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—Ar}_2$ 및 $\text{—}\overset{\text{Ar}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—Ar}_4$ 으로 주어지고, 카바졸 및 카바



청구항 4

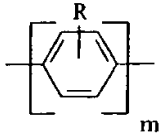
제 1 항에 있어서,

Ar이 하나보다 많은 Ar 기를 포함하는 전기발광 소자.

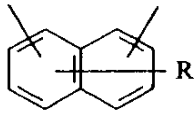
청구항 5

제 1 항에 있어서,

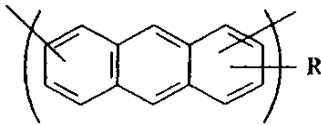
Ar이 하기 식의 기 1 내지 24를 포함하되, 각각의 식에서 R은 치환기이고, 수소; 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬 기; 6 내지 28개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴; 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 시아노 기; 니트로 기; 또는 염소, 브롬 또는 불소 원자일 수 있고; m은 1 내지 3의 정수인 전기발광 소자:



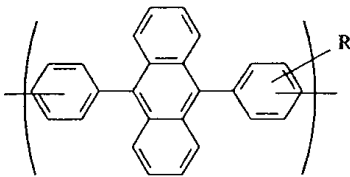
기 1:



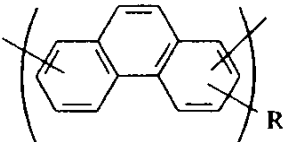
기 2:



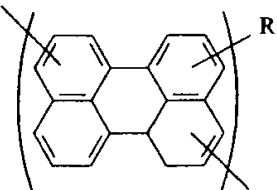
기 3:



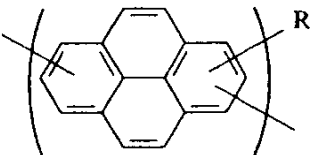
기 4:



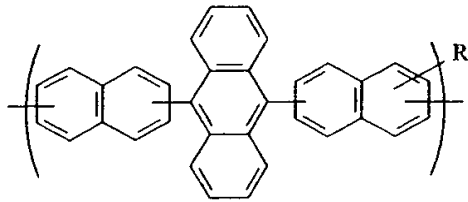
기 5:



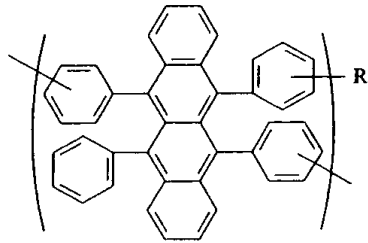
기 6:



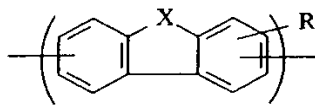
기 7:



기 8:

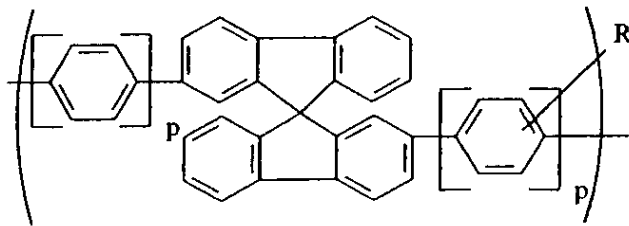


기 9:



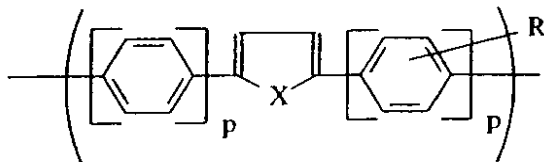
기 10:

상기 식에서, X는 O 또는 S 원자이고;



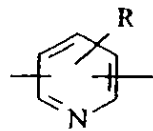
기 11:

상기 식에서, p는 0 내지 2의 정수이고;

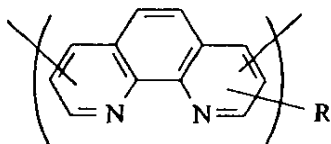


기 12:

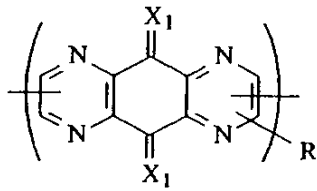
상기 식에서, X는 O 또는 S 원자이고, p는 0 내지 2의 정수이고;



기 13:



기 14:



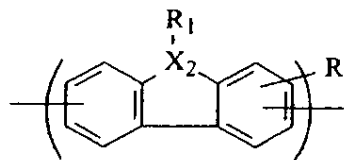
기 15:

상기 식에서, X_1 은 0 원자 또는 2개의 시아노 기이고;



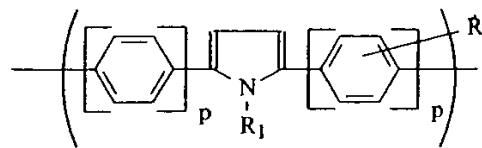
기 16:

상기 식에서, R_1 은 치환기이고, 수소; 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬 기; 6 내지 28개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴; 또는 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴이고;



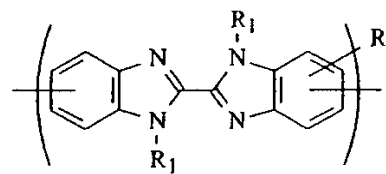
기 17:

상기 식에서, R_1 은 상기 정의된 바와 같고, X_2 는 질소원자 또는 CH이고;

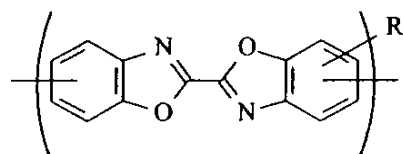


기 18:

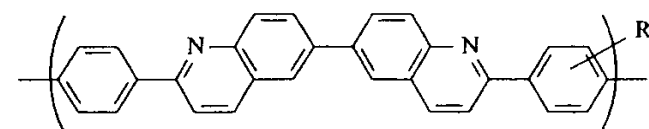
상기 식에서, R_1 은 상기 정의된 바와 같고, p 는 0 내지 2의 정수이고;



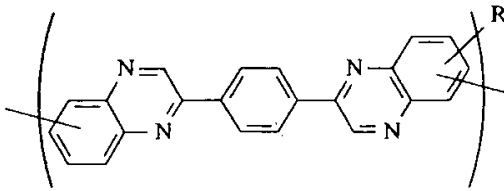
기 19:



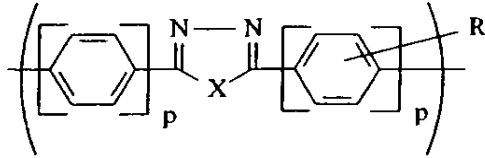
기 20:



기 21:

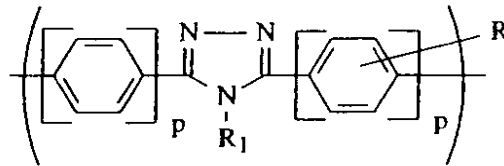


기 22:



기 23:

상기 식에서, X는 O 또는 S 원자이고, p는 0 내지 2의 정수이고;



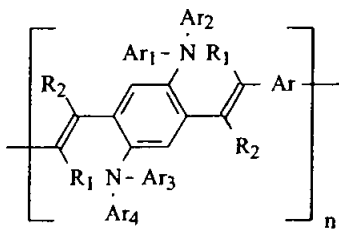
기 24:

상기 식에서, R₁은 상기 정의된 바와 같고, p는 0 내지 2의 정수이다.

청구항 6

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된, 하나 이상의 형광 염료 또는 다른 발광 물질로 도핑되고 아릴 아민 잔기를 포함하는 하기 화학식 1의 중합체 발광 물질을 포함하는 전기발광 소자:

화학식 1



상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소; 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬 기; 6 내지 40개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴; 4 내지 40개의 탄소원자를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 또는 시아노 기이고;
 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar은 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴; 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 또는 이들의 조합이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<17> 본 발명은 아릴아민 중합체를 갖는 전기발광(electroluminescent, EL) 소자에 관한 것이다.

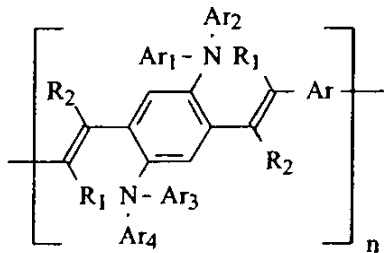
<18> 발광 다이오드(light emitting diode, LED)와 같은 전기발광(EL) 소자는 전기장의 적용시 빛을 방출하는 광전자 소자이다. 중합체 및 저분자를 비롯한 유기 물질을 사용하여 LED를 제조하여 왔다. 이들 물질로부터 제조된

LED는 제조법의 간소화, 작동전압의 저하 및 면적이 큰 완전-컬러 디스플레이의 생산 가능성과 같은 기타 기술에 대해 몇가지 이점을 제공한다. 유기 중합체는 일반적으로 중합체 필름을 용액으로부터 구조에 의해 용이하게 생성할 수 있기 때문에 특히 면적이 큰 EL 디스플레이의 경우 저분자에 비해 현저한 가공 이점을 제공한다.

<19> 폴리(페닐비닐렌)(PPV)과 같은 공액 중합체는 1990년에 부로우스 등(Burroughes et al.)에 의해 EL 물질로서 처음 도입되었다[Burroughes, J. H., *Nature*, 347, 539-541(1990)]. 기타 공액 중합체로는 폴리디알킬플루오렌(PF)[Ohmori, Y. et al., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 20, L1941-L1943(1991)], 폴리(p-페닐렌)(PPP)[Grem, G. et al., *Adv. Mater.*, 4, 36-37(1992)] 및 폴리(티오펜)을 포함한다. 그러나, PPV 및 그의 유도체는 LED, 포토다이오드, 유기 트랜지스터, 및 고체 레이저 물질을 포함하는 다양한 영역에 응용될 수 있는 높은 가능성으로 인해 가장 많이 연구된 공액 중합체 중의 하나이다. 알콕시 치환된 PPV와 같은 전자 도너는 LED 용도에서 치환되지 않은 PPV 보다 높은 효율을 나타낸다. 아민 기는 알콕시 기보다 강한 전자 도너이고, 또한 아미노-치환된 PPV가 제조되어 LED 효율에 미치는 아미노 기의 효과를 연구하는데 사용되어 왔다. 그러나, 디알킬아민만을 치환기로서 PPV 내로 혼입시켜 왔다[Stenger-Smith, J. D. et. al., *Macromolecules* 31, 7566-7569]. 디알킬아미노 기는 산화되기 쉬운 것으로 공지되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <20> 본 발명의 목적은 중합체 EL 소자에 유용한 발광성 중합체 물질을 제공하는 것이다.
- <21> 본 발명의 또 다른 목적은 광범위한 색을 방출하는 다양한 에너지 띠 간격의 발광성 중합체를 제공하는 것이다.
- <22> 상기 목적은 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된, 아릴아민 잔기를 포함하는 하기 화학식 1의 중합체 발광 물질을 포함하는 전기발광 소자에 의해 달성된다:
- <23> 화학식 1



- <24>
- <25> 상기 식에서,
- <26> R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 40개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴, 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴, 또는 시아노 기이고;
- <27> Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar은 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴, 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴, 또는 이들의 조합이다.
- <28> 본 발명은 우수한 용해도, 효율 및 안정성을 포함하는 많은 이점을 갖는 발광 물질을 제공한다. 중합체의 방출 색은 목적하는 Ar 기의 혼입에 의해 용이하게 조정될 수 있다. 더욱이, 기타 전기-광학 특성도 Ar 기를 사용하여 조정될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

<29> 본 발명은 우수한 용해성, 효율 및 안정성을 갖는 아릴아민 잔기를 함유한 발광 중합체를 제공한다. 높은 정공 수송 이동성, 화학적 및 전기적 안정성으로 인해, 유기 발광 소자에서 정공 수송 물질로서 아릴아민을 집중적으로 연구하였다. 아릴아민 잔기는 발광 중합체의 정공 주입 및 수송 이동성을 개선시킬 수 있는 강한 전자 도너이다. 더욱이, 발광 중합체 내의 아릴아민 잔기의 혼입은 용해성을 향상시키고, 중합체 전도성을 개선시키며, 중합체 산화 감도를 조절할 수 있다. 발광 중합체 내의 Ar의 혼입은 하기 특징을 갖는다:

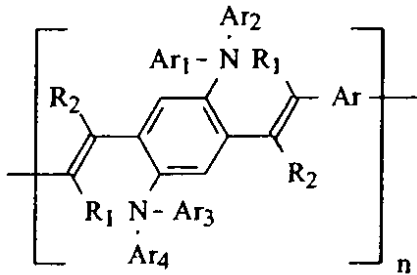
<30> (1) 우수한 균형잡힌 전자-정공(electron-hole) 주입 및 전하 운반체의 재결합을 달성함으로써 EL 효율을 개선 시키고;

<31> (2) 중합체의 용해도를 더욱 개선시키고;

<32> (3) 중합체의 방출 색을 조정한다.

<33> 본 발명은 아릴아민 잔기를 함유하는 하기 화학식 1의 발광 중합체를 제공한다:

<34> 화학식 1



<35>

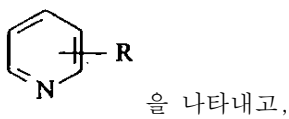
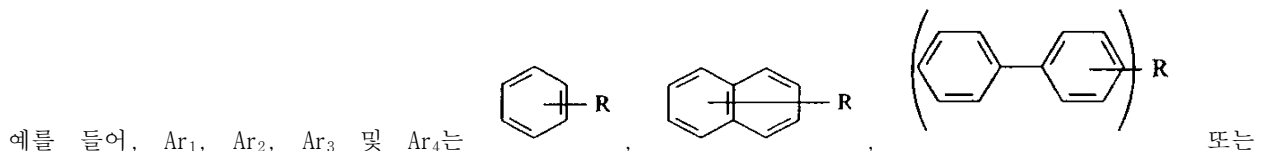
<36> 상기 식에서,

<37> R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 28개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴, 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴, 또는 시아노 기이고, 바람직한 R₁ 및 R₂는 수소 또는 시아노 기이고;

<38> Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar은 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴이거나; 또는

<39> Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar은 각각 독립적으로 4 내지 40개의 탄소를 갖는 치환된 헤테로아릴 또는 치환되지 않은 헤테로아릴이다.

<40>

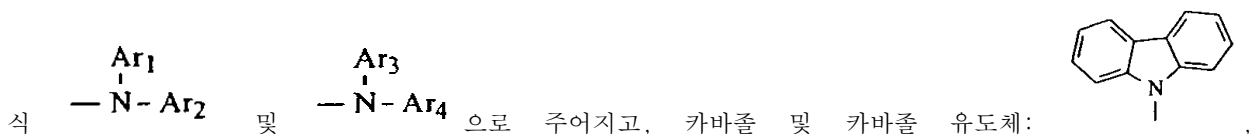


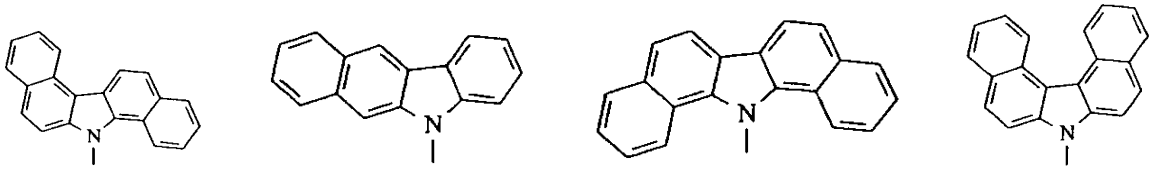
<41>

상기 식에서,

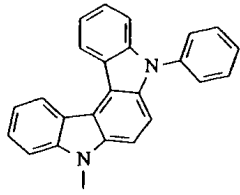
<42> R은 치환기이고, 수소, 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 28개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴, 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴, 또는 시아노 기, 니트로 기, 염소, 브롬 또는 불소 원자일 수 있고;

<43> 또는, Ar₁ 및 Ar₂ 그리고 Ar₃ 및 Ar₄는 화학적 결합에 의해 연결될 수 있고, Ar₁ 및 Ar₂ 그리고 Ar₃ 및 Ar₄는 함께 12 내지 40개의 탄소원자를 함유할 수 있다. 예를 들어, Ar₁ 및 Ar₂는 화학적 결합에 의해 연결되어 제 1 기를 형성하고, Ar₃ 및 Ar₄는 화학적 결합에 의해 연결되어 제 2 기를 형성하며, 여기서 제 1 기 및 제 2 기 각각은



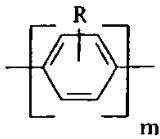


또는



를 포함한다.

<44> Ar은 하기 기 1을 나타낸다.

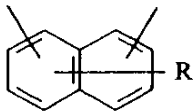


<45> 기 1:

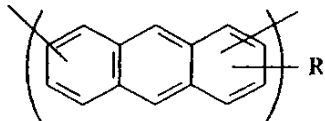
<46> 상기 식에서,

<47> R은 치환기이고, 수소, 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 28개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴, 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴, 또는 시아노 기, 니트로 기, 염소, 브롬 또는 불소 원자일 수 있고; m은 1 내지 3의 정수이고;

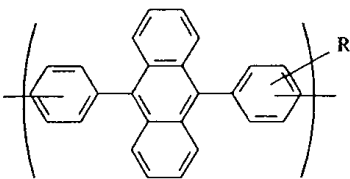
<48> 하기 기 2 내지 24에서, R은 기 1에서와 동일한 치환기이다.



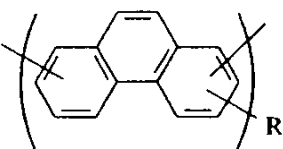
<49> 기 2:



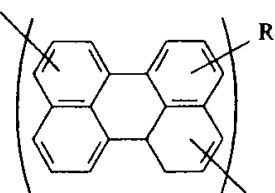
<50> 기 3:



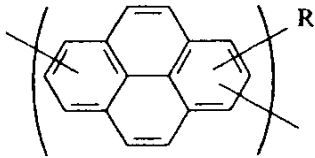
<51> 기 4:



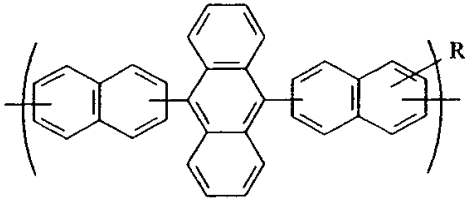
<52> 기 5:



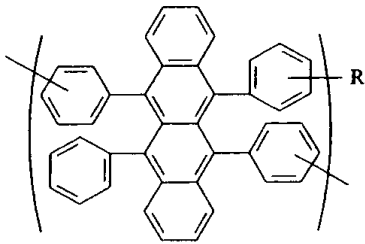
<53> 기 6:



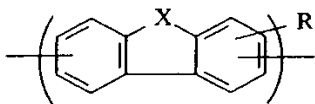
<54> 기 7:



<55> 기 8:

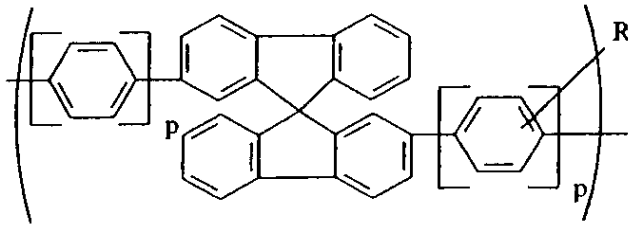


<56> 기 9:



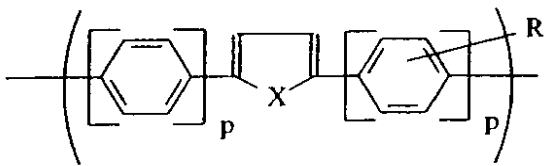
<57> 기 10:

<58> 상기 식에서, X는 O 또는 S 원자이고;



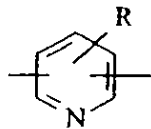
<59> 기 11:

<60> 상기 식에서, p는 0 내지 2의 정수이고;

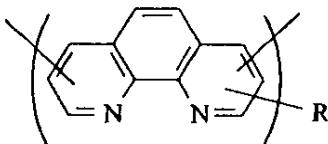


<61> 기 12:

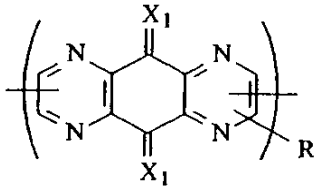
<62> 상기 식에서, X는 O 또는 S 원자이고, p는 0 내지 2의 정수이고;



<63> 기 13:



<64> 기 14:



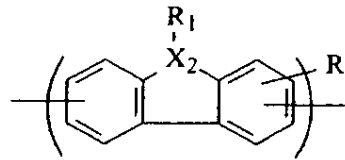
<65> 기 15:

<66> 상기 식에서, X₁은 0 원자 또는 2개의 시아노 기이고;



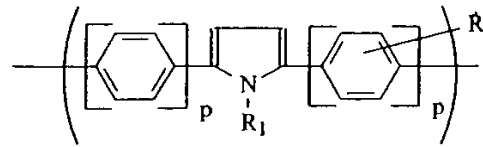
<67> 기 16:

<68> 상기 식에서, R₁은 치환기이고, 수소, 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 28개의 탄소원자를 갖는 아릴 또는 치환된 아릴, 4 내지 40개의 탄소를 갖는 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴이고;



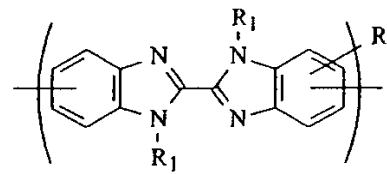
<69> 기 17:

<70> 상기 식에서, R₁은 상기 정의된 바와 같고, X₂는 질소원자 또는 CH이고;

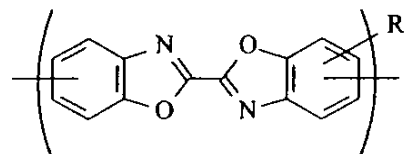


<71> 기 18:

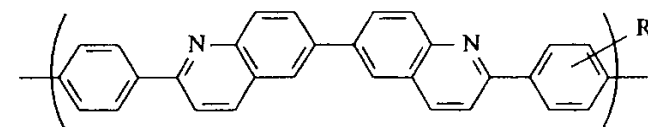
<72> 상기 식에서, R₁은 상기 정의된 바와 같고, p는 0 내지 2의 정수이고;



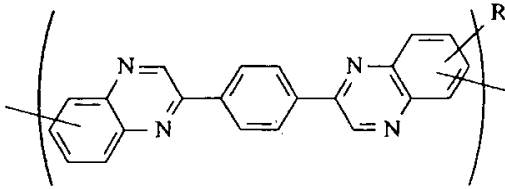
<73> 기 19:



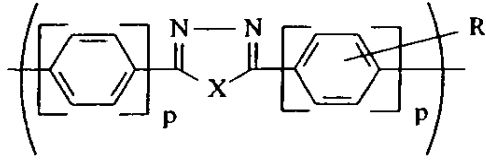
<74> 기 20:



<75> 기 21:

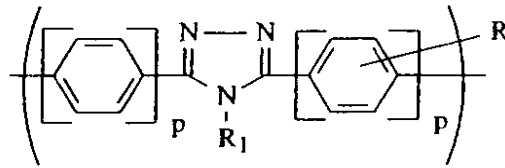


<76> 기 22:



<77> 기 23:

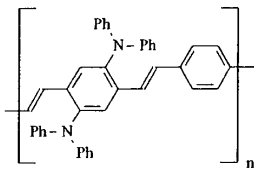
<78> 상기 식에서, X는 O 또는 S 원자이고, p는 0 내지 2의 정수이고;



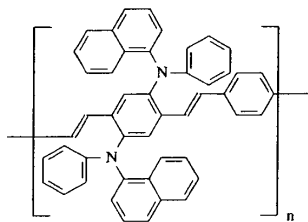
<79> 기 24:

<80> 상기 식에서, R₁은 상기 정의된 바와 같고, p는 0 내지 2의 정수이다.

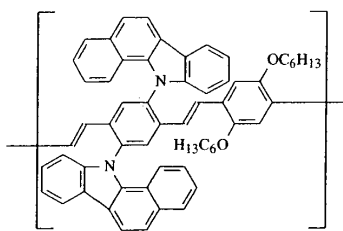
<81> 하기 분자 구조식은 본 발명의 필요조건을 만족시키는 바람직한 중합체의 특정 예를 구성한다.



중합체 1

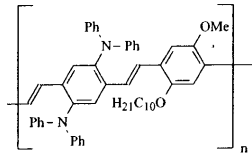


중합체 2

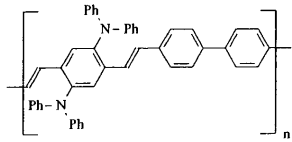


중합체 3

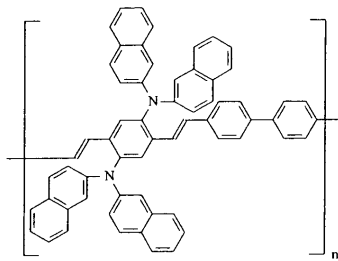
<82>



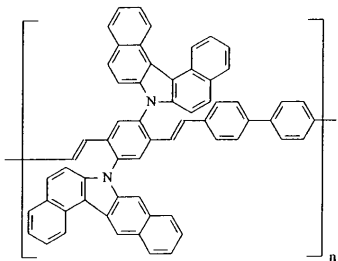
중합체 4



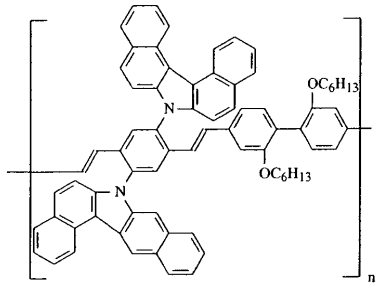
중합체 5



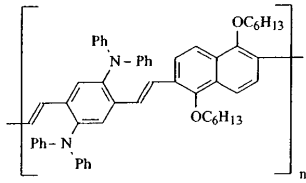
중합체 6



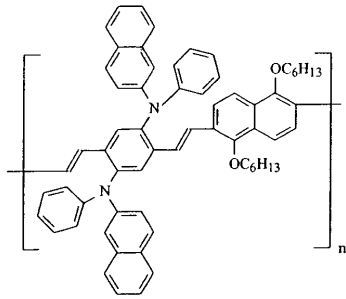
중합체 7



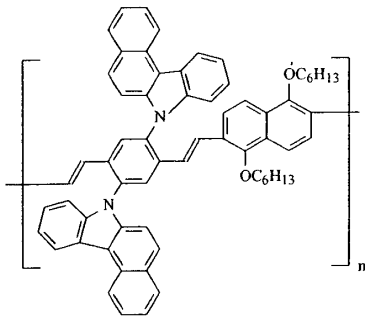
중합체 8



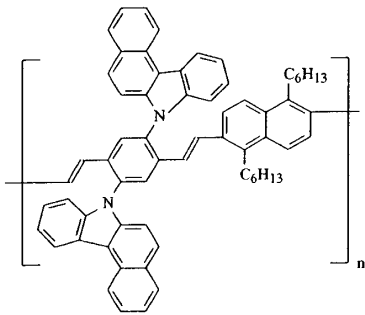
중합체 9



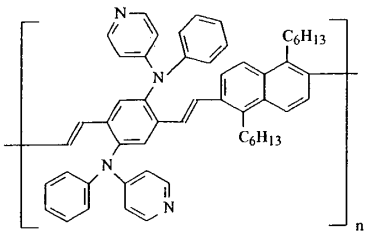
중합체 10



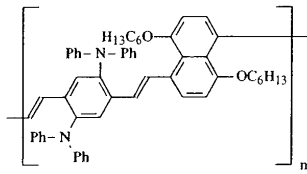
중합체 11



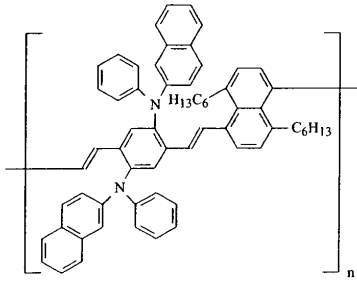
중합체 12



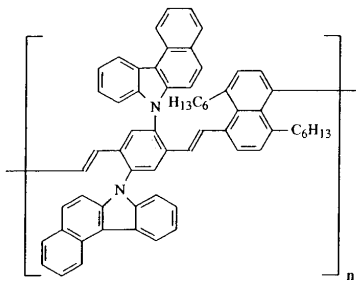
중합체 13



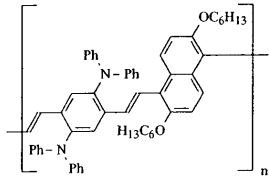
중합체 14



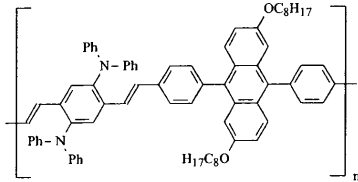
중합체 15



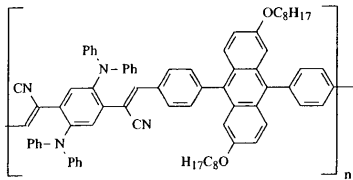
중합체 16



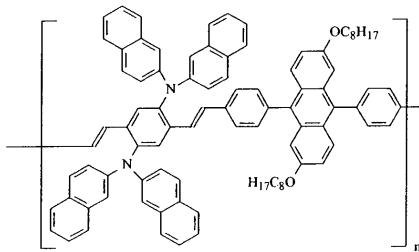
중합체 17



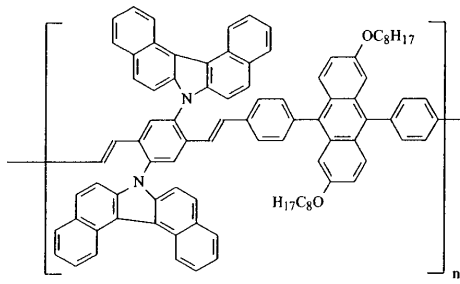
중합체 18



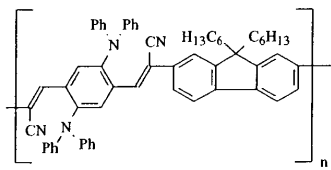
중합체 19



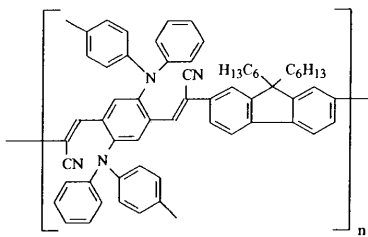
중합체 20



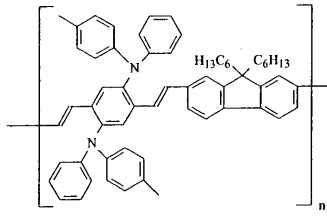
중합체 21



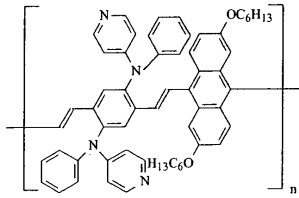
중합체 22



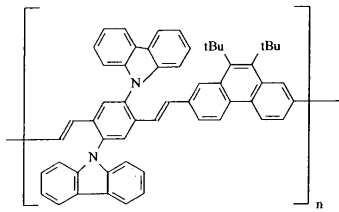
중합체 23



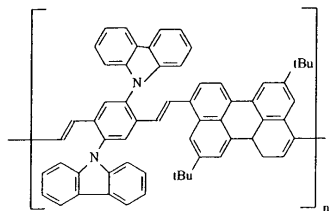
중합체 24



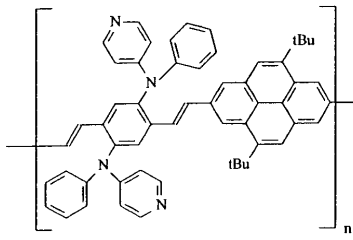
중합체 25



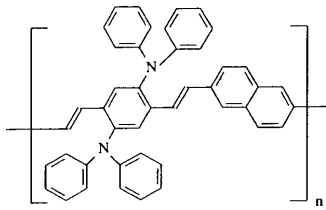
중합체 26



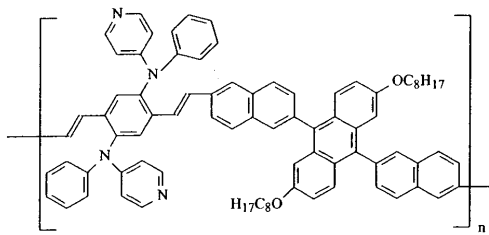
중합체 27



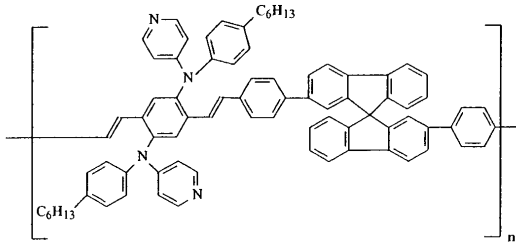
중합체 29



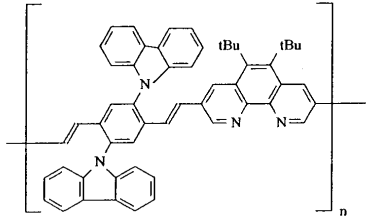
중합체 30



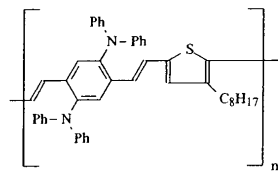
중합체 31



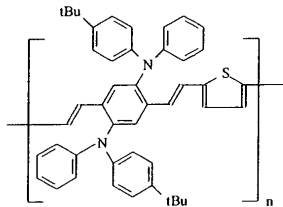
중합체 32



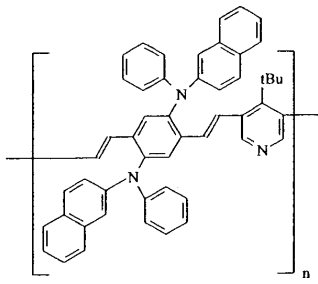
중합체 33



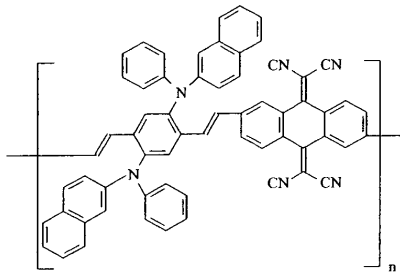
중합체 34



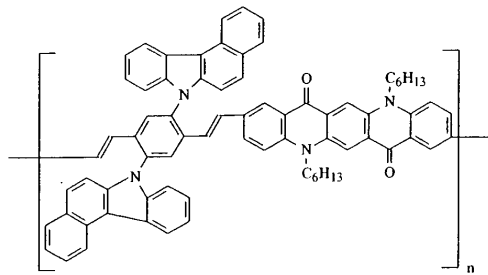
중합체 35



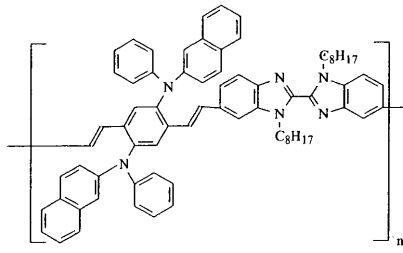
중합체 36



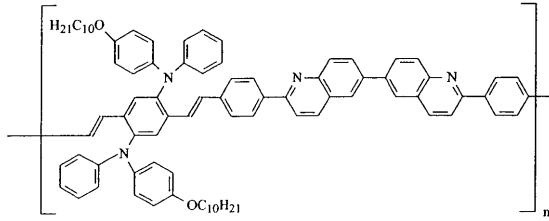
중합체 37



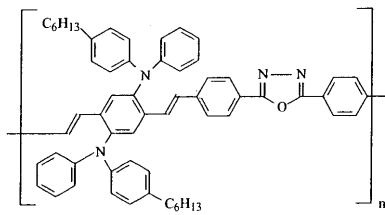
중합체 38



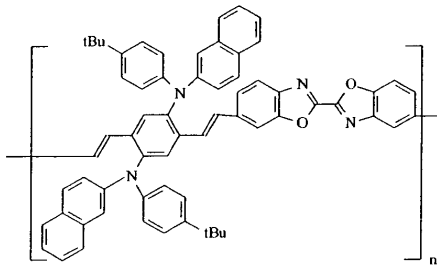
중합체 39



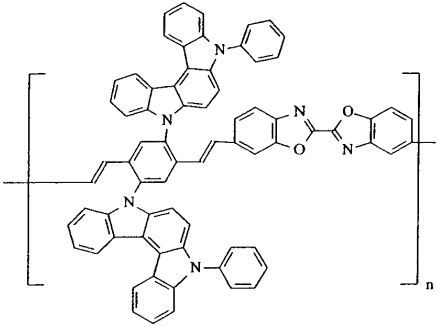
중합체 40



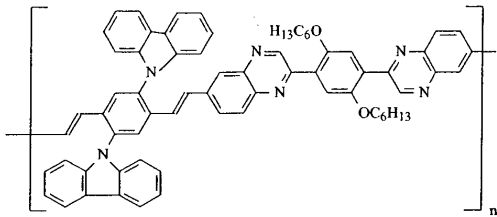
중합체 41



중합체 42

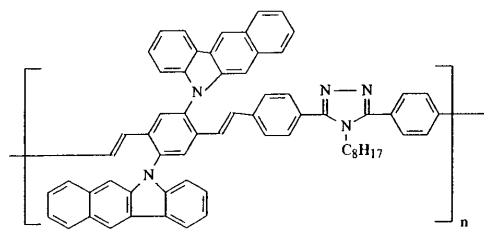


중합체 43

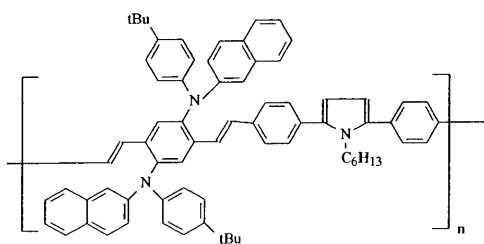


중합체 44

<94>

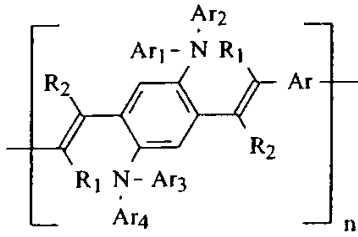


중합체 45



중합체 46

<95>



<96> 화학식 1: $\left[\text{Ar} - \text{C}(\text{R}_2) = \text{C}(\text{R}_1) - \text{C}_6\text{H}_2(\text{N}(\text{Ar}_1)\text{R}_1, \text{N}(\text{Ar}_3)\text{Ar}_4) - \text{C}(\text{R}_2) = \text{C}(\text{R}_1) - \text{Ar} \right]_n$ 에서, Ar은 상기 분류된 기 중 하나, 또는 둘 이상의 조합일 수 있다. 특정한 분자 구조는 상기 도시된 구조들 중 임의 구조의 조합일 수 있다.

<97> 본 발명에 사용된 중합 방법 및 생성된 중합체의 분자량은 단지 예시적인 것이다. 중합체는 비티그(Wittig) 반응, 호너-에몬스(Horner-Emmons) 반응, 크노에베나겔(Knoevenagel) 축합, 헥크(Heck) 반응 또는 전구체 방법 [Science, 269, 376(1995)]과 같은 축합 중합에 의해, 바람직하게는 호너-에몬스 반응 또는 크노에베나겔 반응에 의해 제조될 수 있다. 본 발명에 따르면, 상기 언급한 중합체는 방향족 디카복시알데하이드와 디포스페이트 사이의 호너-에몬스 반응에 의해, 또는 칼륨 t-부톡사이드 또는 수소화 나트륨과 같은 강염기의 존재하에 방향족 디카복시알데하이드 및 디시아노 화합물을 사용하는 크노에베나겔 반응에 의해 제조되었다. 중합체 및 단량체에 대한 합성 반응식은 반응식 1 내지 6에 나타내었다.

<98> 도 1은 유기 EL 소자를 제작하는데 사용되는 기본 구조를 예시한 것이다. 상기 구조는 정공 수송 층(30) 및 전자 수송 층(40)을 포함하는 2층 구조이다. 전자 수송 층(40)은 또한 그로부터 전기발광이 발생하는 발광 층이다. 이들이 함께 EL 매체(50)를 형성한다. 양극 층(20)은 정공 수송 층(30)에 인접하고, 음극(60)은 전자 수송 층(40)에 인접한다. 기판은 층(10)이다. 상기 도면은 단지 예시하기 위한 것이며 각각의 층 두께는 실제 두께에 따라 축척한 것이 아니다.

<99> 도 2는 EL 소자의 대체 구조를 예시한 것이다. 상기 구조는 변형된 2층 구조이다. EL 매체는 정공 수송 층과 전자 수송 층 사이에 발광 층을 함유한다. 상기 발광 층은 전기발광이 발생하는 층이다. 따라서, 층(300)은 정공 수송 층이고, 층(400)은 발광 층이며, 층(500)은 전자 수송 층이고, 이들은 함께 전기발광 매체(600)를 형성한다. 층(200)은 양극이고, 층(700)은 음극이다. 기판은 층(100)이다. 상기 도면은 단지 예시하기 위한 것이며, 각각의 층 두께는 실제 두께에 따라 축척한 것이 아니다.

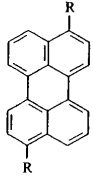
<100> 2층 EL 소자는 높은 발광 효율 및 낮은 작동 전압을 제공하는 기본 구조이다. 대체 EL 소자 구조는 개선된 소자 성능을 제공하는 것으로 입증되었다. 이들 대체 구조들은 기본 2층 구조 이외에 하기 구조와 같은 특징들을 포함한다: (A) 공동 양도된 미국 특허 제 4,356,429 호에 개시된 바와 같은 정공 주입 층; (B) 공동 양도된 미국 특허 제 5,776,622 호에 개시된 바와 같은 알칼리 또는 알칼리 할라이드를 이용한 음극 변형; (C) 공동 양도된 미국 특허출원 제 09/191,705 호에 개시된 바와 같은 플라즈마-침착된 플루오로카본을 이용한 양극 변형; 및 (D) 공동 양도된 미국 특허 제 4,769,292 호에 개시된 바와 같은 정공 수송 및 전자 수송 층 사이에 삽입된 도핑된 발광 층.

<101> 도 3은 EL 소자의 또 다른 대체 구조를 예시한 것이다. 상기 구조는 양극(2000)과 음극(4000) 사이에 삽입된 발광 층(3000)을 포함하는 단일 층 구조이다. 발광 층(3000)은 또한 전하 운반 층으로서 작용한다. 따라서, 단일 층(3000)은 전기발광 매체이다. 기판은 층(1000)이다. 상기 도면은 단지 예시하기 위한 것이며 각각의 층 두께는 실제 두께에 따라 축척한 것이 아니다.

<102> 본 발명의 바람직한 EL 소자 구조는 양극, 음극 및 전기발광 매체의 단일 층을 포함하는 단일 층 구조이다. 상기 전기발광 층은 발광 층이며, 또한 전자 뿐 아니라 정공도 수송할 수 있다. 상기 층의 주기능은 전기발광을 위한 효과적인 발광 중심을 제공하는 것이다. 상기 층은 상기 언급한 중합체들 중 하나, 또는 2개 이상의 중합체들의 블렌드, 또는 하나 이상의 형광 염료(FD) 또는 다른 발광 물질로 도핑된 중합체를 포함할 수 있다. 형광 염료는 통상적으로 대략 호스트 중합체의 수몰% 이하의 양으로 존재하며, 이것은 EL 발광이 주로 형광 염료의 발광이 되도록 하기에 충분하다. 상기 방법을 이용하여, 매우 효과적인 EL 소자를 제작할 수 있다. 동시에, 상이한 방출 파장의 형광 염료를 이용하여 EL 소자의 색을 조정할 수 있다. 형광 염료의 혼합물을 이용함으로써 각각의 형광 염료의 혼합 스펙트럼의 EL 색 특성이 산출된다. 상기 도판트 도식은 공동 양도된 미국 특허 제 4,769,292 호에서 EL 소자에 대해 매우 상세하게 기술되어 있다. 호스트 물질에 존재하는 경우 발광 색조를 조절할 수 있는 도판트로서 형광 염료를 선택하는 중요한 기준은 그의 에너지 띠 간격을 비교하는 것이다. 호스트로부터 도판트 분자로의 효과적인 에너지 전달을 위해, 필수 조건은 도판트의 에너지 띠 간격이 호스트 중합체의 에너지 띠 간격보다 작아야 하는 것이다. 발광 층에 도판트로서 사용되는 바람직한 형광 염료

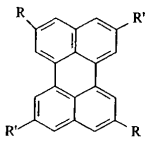
로는 쿠마린, 스틸벤, 디스트릴스틸벤, 안트라센 유도체, 테트라센, 페르렌, 로다민 및 아릴아민이 포함되나, 이로 제한되지는 않는다.

<103> EL 소자의 발광 층에 바람직한 형광 염료의 분자 구조는 다음과 같이 열거된다:



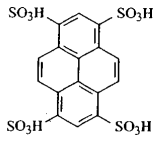
FD 1 R=H

FD 2 R=CO₂Pr-i

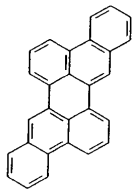


FD 3 R=H, R'=t-Bu

FD 4 R=R'=t-Bu

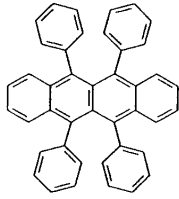


FD 5

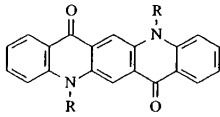


FD 6

<104>



FD 7

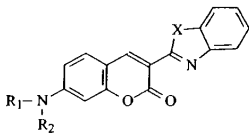


FD 8 R=H

FD 9 R=Me

FD 10 R=Pr-i

FD 11 R=2-에틸헥실



FD 12 R₁=R₂=Me, X=O

FD 13 R₁=R₂=헥실, X=O

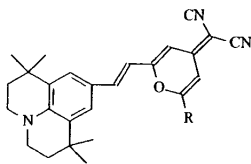
FD 14 R₁=R₂=페닐, X=O

FD 15 R₁=R₂=Me, X=S

FD 16 R₁=R₂=헥실, X=S

FD 17 R₁=R₂=페닐, X=S

<105>



FD 18 R=n-헥실

FD 19 R=페닐

<106>

<107>

상기 언급한 중합체들은 중합체 용액을 회전-도포 또는 잉크젯 인쇄함으로써 고품질의 투명한 박막으로 침착될 수 있다. 바람직하게는, 회전-도포 기술을 이용하여 층(3000)을 형성하고, 바람직하게는 하나의 중합체만을 전 기발광 매체의 단일 층으로 침착시킨다.

<108>

플루오로카본에 의해 변형된 양극을 제조하는데 사용하기 바람직한 물질은 공동 양도된 미국 특허 출원 제 09/191,705 호에 개시되어 있다.

<109>

본 발명의 EL 소자의 음극을 제조하는데 사용하기 바람직한 물질은 미국 특허 제 5,429,884 호 및 공동 양도된 미국 특허 제 5,776,622 호에 개시된 바와 같이 Mg, Li, 또는 상기 물질들의 합금이다.

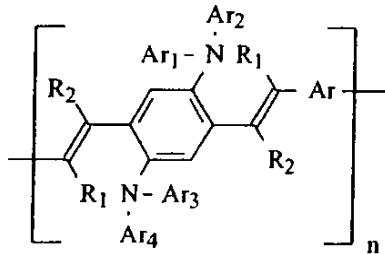
<110> 실시예

<111> 본 발명 및 그 이점들은 하기의 특정 실시예에 의해 추가로 설명된다.

<112> 단량체의 합성

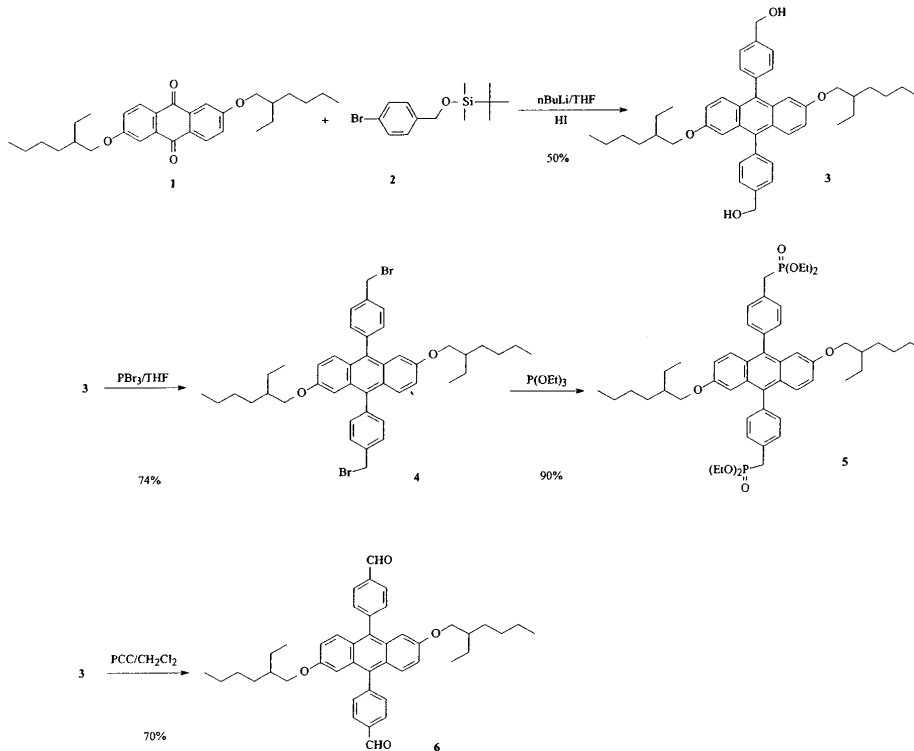
<113> 본 발명에 사용될 단량체들을 단지 예시하는 것이다. 생성된 중합체가 화학식 1을 만족시키는 한 어떠한 단량체도 사용할 수 있다. 전형적인 단량체 및 중합체 합성을 하기 반응식 1 내지 6에서 예시한다.

<114> 화학식 1



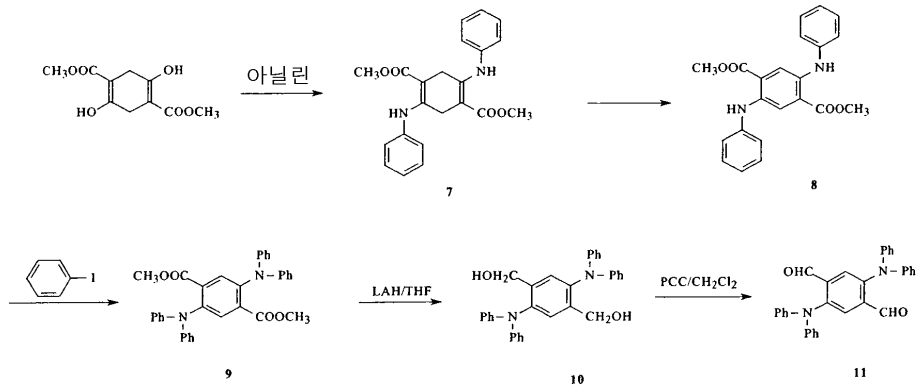
<115>

반응식 1



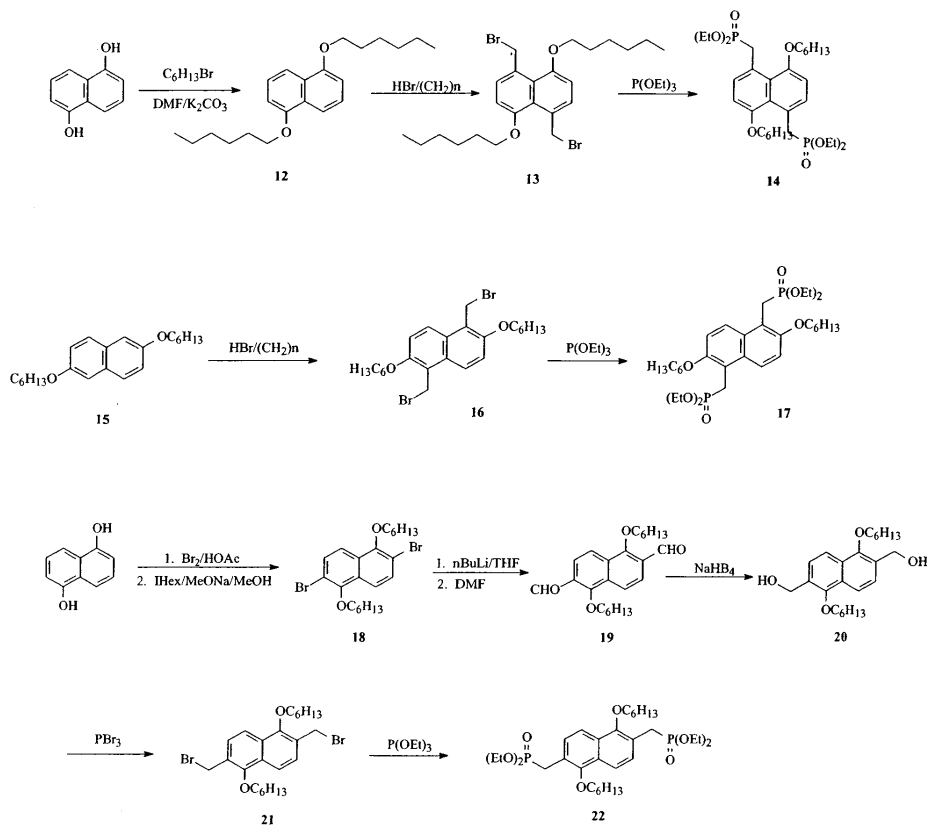
<116>

반응식 2



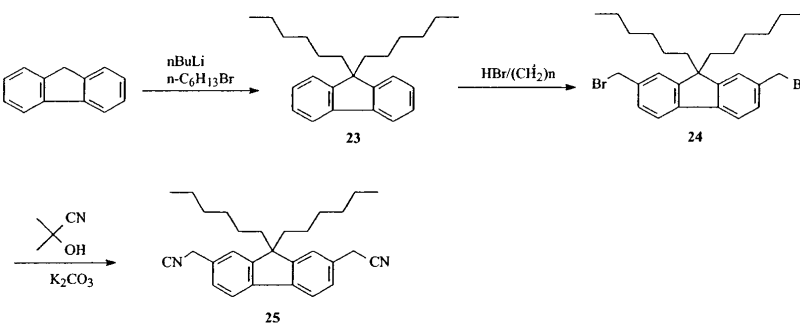
<117>

반응식 3



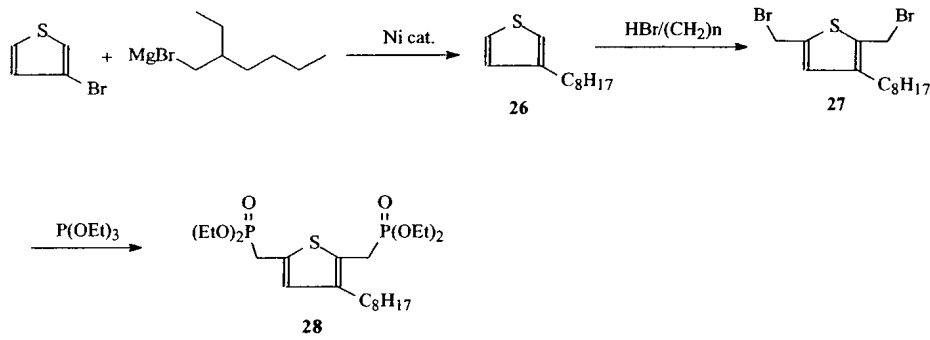
<118>

반응식 4

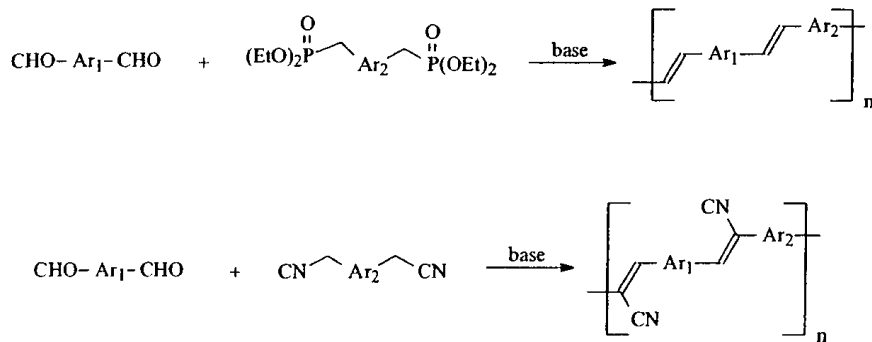


<119>

반응식 5



반응식 6



실시예

실시예 1: 2,6-비스(2-에틸헥실옥시)안트라퀴논(화합물 1)의 합성

2,6-디하이드록시안트라퀴논(100.0 g, 0.42 몰) 및 2-에틸헥실 브로마이드(165.0 g, 0.86 몰)를 1 l의 DMF에 용해시켰다. 상기 용액에 무수 K₂CO₃(120.0 g, 0.87 몰)를 가하였다. 반응물을 90 °C에서 하룻밤동안 가열하였다. 대부분의 DMF를 제거하고, 500 ml의 물을 가하였다. 반응물을 에테르(3 x 400 ml)로 추출하고, 염수(1 x 200 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 제거하고, 조 생성물을 메탄올로부터 재결정화시켜 황색 분말 생성물 125.21 g(65% 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.92-0.98(m, 12H, CH₃), 1.34-1.54(m, 16H), 1.75-1.81(m, 2H, CH(CH₃)), 4.02(d, J = 5.5 Hz, 4H, OCH₂), 7.19(d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.70(s, 2H), 8.19(d, J = 8.5 Hz, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃): 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 내지 51 °C; FD-MS: m/z 464(M⁺).

실시예 2: 4-브로모-2-t-부틸디메틸실릴옥시메틸벤젠(화합물 2)의 합성

1 l 환저 플라스크에 4-브로모벤질 알콜(100.0 g, 0.53 몰), 이미다졸(91.0 g, 1.34 몰), t-부틸디메틸실릴 클로라이드(TBDMS-Cl)(96.5 g, 0.64 몰) 및 DMF 100 ml를 가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 질소하에 하룻밤 동안 교반하였다. 반응물을 물에 붓고 에테르로 3회 추출하고, 수거된 유기상을 물로 3회 세척하고 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 제거한 후에, 생성물을 연한 황색 액체로서 154.2 g(62% 수율) 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.07(s, 9H), 0.91(s, 6H), 4.65(s, 2H), 7.17(d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.42(s, J = 8.3 Hz, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃): 11.71, 21.93, 29.48, 67.89, 124.13, 131.27, 134.82, 144.02; FD-MS: m/z 301(M⁺).

실시예 3: 2,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9,10-디(4-하이드록시메틸페닐)안트라센(화합물 3)의 합성

화합물 2(67.2 g, 0.22 몰)를 300 ml의 무수 THF에 용해시키고 -78 °C로 냉각시켰다. 상기 용액에 -60 °C 미만

의 온도를 유지하면서 n-BuLi(헥산 중의 2.5M, 86 ml, 0.22 몰)을 서서히 가하였다. 첨가 후에, 오렌지-황색 용액을 -78 °C에서 1 시간동안 교반하였다. 화합물 1(30.0 g, 0.065 몰)을 200 ml의 무수 THF에 용해시키고 상기 냉각시킨 용액에 적가하였다. TLC 분석 결과 반응 완료를 나타내었다. 반응물을 약간 가운시키고 HI 용액(물 중의 57%, 145 g, 0.65 몰)을 서서히 가하여 반응을 중단시키고 TBDMS 기를 탈보호시켰다. 진한 갈색 반응물을 10 분간 가열 환류시키고 용매의 대부분을 감압하에 제거하였다. 이어서, 반응 혼합물을 메틸렌 클로라이드로 3회 추출하였다. 수거된 유기상을 포화 나트륨 메타비설페이트 용액, 물 및 염수로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 조 생성물을 갈색 점성 오일로서 수득하고 용리액으로 20:80 에테르:헥산을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 순수한 생성물을 연한 녹색-황색 고체로서 20.2 g(48% 수율) 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.82-0.89(m, 12H, CH₃), 1.26-1.43(m, 16H), 1.60-1.66(m, 2H), 1.85(s, br, 2H, OH), 3.72(d, J = 5.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.89(s, 4H, 벤질성), 6.84(d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.00(dd, J₁ = 9.3 Hz, J₂ = 2.2 Hz, 2H), 7.47(d, J = 7.9 Hz, 4H, 페닐 고리), 7.52(d, J = 9.7 Hz, 2H), 7.61(d, J = 7.8 Hz, 4H, 페닐 고리); ¹³C NMR(CDCl₃): 11.17, 14.03, 23.00, 23.89, 29.08, 30.64, 39.16, 65.37, 70.17, 103.90, 127.07, 126.98, 127.13, 128.07, 129.56, 131.46, 134.74, 138.95, 139.85, 155.71. 융점 110 내지 112 °C; FD-MS: m/z 646(M⁺).

<129> 실시예 4: 2,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9,10-디(4-브로모메틸페닐)안트라센(화합물 4)의 합성

<130> 화합물 3(4.40 g, 6.8 밀리몰)을 25 ml의 무수 THF에 용해시키고 0 °C로 냉각시켰다. PBr₃(1.3 ml, 17 밀리몰)을 적가하였다. 반응물을 실온에서 하룻밤동안 교반한 후 물로 중단시키고 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 수거된 유기상을 염수로 세척하고 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 조 생성물을 용리액으로 15:85 CH₂Cl₂:헥산을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 3.90 g의 황색 결정(74% 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.82-0.88(m, 12H, CH₃), 1.23-1.42(m, 16H), 1.61-1.69(m, 2H), 3.71(d, J = 5.7 Hz, OCH₂), 4.67(s, 4H, 벤질성), 6.78(d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.00(dd, J₁ = 9.5 Hz, J₂ = 2.4 Hz, 2H), 7.43(d, J = 8.0 Hz, 4H, 페닐 고리), 7.49(d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.62(d, J = 8.0 Hz, 4H, 페닐 고리); ¹³C NMR(CDCl₃): 11.15, 14.06, 23.04, 23.88, 29.03, 30.62, 33.46, 39.06, 70.36, 103.83, 120.29, 126.81, 127.98, 129.27, 129.53, 131.68, 134.40, 136.91, 139.84, 155.80. 융점 105 내지 107 °C; FD-MS: m/z 772(M⁺).

<131> 실시예 5: 2,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9,10-디(4-메틸렌디에틸포스페이트 페닐)안트라센(화합물 5)의 합성

<132> 화합물 4(3.80 g, 4.9 밀리몰) 및 트리에틸 포스파이트(95 ml, 29 밀리몰)를 50 ml 환저 플라스크에 넣고 4 시간동안 100 °C로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 생성물을 헥산으로부터 재결정화시켜 3.94 g의 크림색 미세 침상 결정(90% 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.83-0.89(m, 12H, CH₃), 1.27-1.43(m, 28H), 1.59-1.66(m, 2H), 3.34(d, J = 41.7 Hz, 4H, 벤질성), 3.71(d, J = 5.3 Hz, 4H, OCH₂), 4.08-4.18(m, P(O)OCH₂, 8H), 6.84(d, J = 2.3 Hz, 2H), 6.99(dd, J₁ = 9.5 Hz, J₂ = 2.4 Hz, 2H), 7.42(d, J = 7.8 Hz, 4H, 페닐 고리), 7.48(d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.55(dd, J₁ = 8.0 Hz, J₂ = 2.2 Hz, 4H, 페닐 고리); ¹³C NMR(CDCl₃): 11.21, 14.04, 16.46, 16.54, 23.01, 23.92, 29.14, 30.66, 32.89, 34.72, 39.37, 62.20, 62.29, 70.02, 103.95, 120.00, 127.00, 128.06, 129.56, 129.99, 130.08, 130.71, 130.83, 131.44, 131.47, 134.67, 138.12, 138.17, 155.76. 융점 94 내지 96 °C; FD-MS: m/z 886(M⁺).

<133> 실시예 6: 2,6-비스(2-에틸헥실옥시)-9,10-디(4-포르밀페닐)안트라센(화합물 6)의 합성

<134> 화합물 3(10.0 g, 0.015 몰)을 180 ml의 메틸렌 클로라이드에 용해시키고 피리디늄 클로로크로메이트(PCC)(8.0 g, 0.037 몰)를 가하였다. 반응물을 실온에서 하룻밤동안 교반하였다. 반응을 100 ml의 물로 중단시키고 1 시간동안 교반하였다. 진한 갈색 반응 혼합물을 셀라이트 층을 통해 여과시키고 메틸렌 클로라이드로 3회 추출하였다. 수거된 유기상을 묽은 HCl, 물 및 염수로 세척하고 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 조 생성물을 용리액으로

1:1 CH₂Cl₂:헥산을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 순수한 생성물을 선명한 황색 결정으로 7.0 g(70% 수율) 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.82-0.88(m, 12H, CH₃), 1.20-1.43(m, 16H), 1.60-1.68(m, 2H), 3.70(d, J = 5.5 Hz, OCH₂), 6.73(d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.04(dd, J₁ = 9.5 Hz, J₂ = 2.4 Hz, 2H), 7.44(d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.67(d, J = 8.0 Hz, 4H, 페닐 고리), 8.15(d, J = 8.0 Hz, 4H, 페닐 고리), 10.21(s, 2H, 알데하이드); ¹³C NMR(CDCl₃): 11.13, 14.02, 22.97, 23.87, 29.07, 30.59, 39.12, 70.22, 103.37, 120.80, 127.59, 129.12, 130.00, 132.03, 134.01, 135.69, 146.38, 156.10, 192.00. 융점 125 내지 127 °C; FD-MS: m/z 642(M⁺).

<135> 실시예 7: 디메틸 2,5-비스(디페닐아미노)-3,6-디하이드로테레프탈레이트(화합물 7)의 합성

<136> 디메틸 숙시닐로 숙시네이트(DMSS, 50 g, 0.22 몰)를 환저 플라스크에 넣었다. 아닐린(100 ml)을 용매로서 과량 사용하고 반응 혼합물을 2 시간동안 100 °C로 가열하였는데, 이때 고체가 용액으로부터 침전되었다. TLC 분석(CH₂Cl₂:헥산, 1/1) 결과 DMSS의 존재가 확인되어 반응 온도를 120 °C로 상승시키고 4 시간동안 더 교반하였다. 반응물을 냉각시키고 EtOH를 가하였다. 생성물을 진공 여과에 의해 수거하였다. 세척물이 거의 무색이 될 때까지 조 생성물을 추가의 EtOH로 세척하였다. 생성물을 오븐 건조시켜 오렌지색 고체 82 g(정량적 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 3.39(s, 4H), 3.65(s, 6H, COOCH₃), 7.09-7.38(m, 10H, 방향족), 10.62(s, 2H, NH); ¹³C NMR(CDCl₃): 27.65, 50.84, 88.71, 124.63, 124.75, 129.12, 139.35, 156.74, 169.31. 융점 236 내지 238 °C; FD-MS: m/z 378(M⁺).

<137> 실시예 8: 디메틸 2,5-비스(디페닐아미노)테레프탈레이트(화합물 8)의 합성

<138> 화합물 7(80 g, 0.21 몰)을 CH₂Cl₂에 용해시키고 서서히 가열하면, 이 동안 용액의 색이 진한 적색으로 변화되었다. TLC(CH₂Cl₂:헥산, 1/1)를 이용하여 반응을 관찰하였다. 일단 모든 출발 물질이 사라지면, CH₂Cl₂를 회전 증발기에 의해 부분적으로 제거하고 EtOH로 대체하였다. 일단 CH₂Cl₂가 모두 제거되면, 적색 고체를 고온 진공 여과에 의해 수거하고, 세척물이 거의 무색이 될 때까지 EtOH로 세척하였다. 생성물을 수거하고 오븐 건조하여 73 g의 적색 고체(92% 수율)를 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 3.83(s, 6H, COOCH₃), 7.00-7.34(m, 10H, 방향족), 8.00(s, 2H, 방향족), 8.56(s, br, 2H, NH); ¹³C NMR(CDCl₃): 52.20, 118.58, 118.96, 119.71, 122.06, 129.38, 137.71, 141.88, 167.78; 융점 164 내지 166 °C; FD-MS: m/z 376(M⁺).

<139> 실시예 9: 디메틸 N,N,N',N'-테트라페닐 2,5-디아미노테레프탈레이트(화합물 9)의 합성

<140> 화합물 8(40 g, 0.11 몰), 요오도벤젠(200 ml, 1.79 몰), K₂CO₃(20 g, 0.14 몰) 및 구리(1.4 g, 0.022 몰)를 모두 N₂하에 환저 플라스크에 넣었다. 혼합물을 185 °C에서 24 시간동안 가열하였다. TLC(CH₂Cl₂:헥산, 1/1) 결과 반응 완료를 나타내었다. 반응물을 냉각시키고 CH₂Cl₂를 가하였다. 여과하고 CH₂Cl₂로 세척한 후에, 여액을 농축시켜 현탁액을 수득하였다. EtOH를 가하고 생성된 침전물을 여과에 의해 수거하고 EtOH로 세척하였다. 생성물을 오븐 건조하여 황색 고체 45 g(80% 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 3.35(s, 6H, COOCH₃), 6.96-7.28(m, 20H, 방향족), 8.44(s, 2H, 방향족); ¹³C NMR(CDCl₃): 51.94, 122.69, 123.00, 129.18, 131.00, 132.47, 142.17, 147.32, 166.76; 융점 249 내지 251 °C; FD-MS: m/z 528(M⁺).

<141> 실시예 10: 1,4-디하이드록시메틸-2,5-비스(N,N-디페닐아미노)벤젠(화합물 10)의 합성

<142> LiAlH₄(6.4 g, 0.17 몰)를 N₂하에 환류 응축기가 장착된 환저 플라스크에 넣었다. 플라스크에 무수 THF(400 ml)를 채우고 현탁액을 0 °C로 냉각하였다. 화합물 9(40 g, 0.076 몰)를 60 분에 걸쳐 조금씩 가하였다. 혼합물을 15 분동안 실온으로 가온시킨 후 45 분동안 환류시켰다. TLC(CH₂Cl₂:헥산, 1/1) 결과 반응 완료를 나타내었다. 반응물을 0 °C로 냉각하고 물로 조심스럽게 중단시켰다. 30 분간 교반한 후에, 에테르를 가하였다. 수성 층을 에테르로 4회 추출하였다. 수거된 유기상을 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 농축하여 갈색 고체를 수득하였

다. 상기 고체를 톨루엔으로부터 재결정화시켜 황색 고체 34 g(95% 수율)을 수득하였다. AA8790-138. 4.36(s, 4H, 벤질성), 7.00-7.50(m, 22H, 방향족); 융점 208 내지 210 °C; FD-MS: m/z 472(M⁺).

<143> 실시예 11: 2,5-비스(N,N-디페닐아미노)테레프탈다카복시알데하이드(화합물 11)의 합성

<144> 피리디늄 클로로크로메이트(PCC, 30 g, 0.064 몰) 및 무수 CH₂Cl₂(350 ml)를 N₂하에 플라스크에 넣었다. 화합물 10을 조금씩 가하면, 이 동안 혼합물이 흑색으로 변하였다. TLC(CH₂Cl₂:헥산, 1/1) 결과 90 분 후에 출발 물질이 사라지고 새로운 적색 반점들이 나타나는 것으로 확인되었다. 전체 반응 혼합물을 프릿 깔때기 상의 셀라이트 층을 통해 여과시켰다. 깔때기를 세척물이 거의 무색이 될 때까지 CH₂Cl₂로 완전히 세척하였다. 여액을 농축시키고 컬럼 크로마토그래피(CH₂Cl₂:헥산, 1/1)를 사용하여 정제하였다. 컬럼으로부터 순수 분획을 농축시킨 후에, 헥산을 가하고 생성물을 진공 여과시켜 수거하고 추가의 헥산으로 세척하였다. 생성물을 오븐 건조시켜 진한 적색 결정성 고체 21.5 g(72% 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm): 7.01-7.06(m, 12H), 7.24-7.29(m, 8H), 7.61(s, 2H), 10.13(s, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃): 123.13, 123.53, 129.10, 129.80, 136.49, 146.49, 148.34, 189.51; 융점 260 내지 262 °C; FD-MS: m/z 468(M⁺).

<145> 실시예 12: 1,5-비스(헥실옥시)나프탈렌(화합물 12)의 합성

<146> 500 ml 환저 플라스크에 1,5-디하이드록시나프탈렌(15.0 g, 0.094 몰), 탄산 칼륨(27.2 g, 0.2 몰), n-헥실브로마이드(32.5 g, 0.2 몰) 및 200 ml의 DMF를 가하였다. 반응물을 하룻밤동안 90 °C로 가열하고, 실온으로 냉각한 다음, 700 ml의 물에 부었다. 진한 갈색 침전물을 여과시키고 메탄올로 세척하였다. 조 생성물을 메탄올 중에서 환류시킨 후 여과시켜 연한 녹색 고체 25.2 g(80% 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.92(t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.35-1.41(m, 8H), 1.52-1.57(m, 4H), 1.85-1.92(m, 4H), 4.10(t, J = 6.4 Hz, 4H), 6.81(d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.30-7.36(m, 2H), 7.84(d, J = 8.3 Hz); 융점 92 내지 93 °C.

<147> 실시예 13: 1,5-비스(브로모메틸)-4,8-비스(헥실옥시)나프탈렌(화합물 13)의 합성

<148> 화합물 12(10.0 g, 0.030 몰) 및 파라포름알데하이드(1.92 g, 0.064 몰)를 10 ml의 아세트산 및 아세트산 용액 중의 HBr(아세트산 중 33%, 12.3 ml, 0.064 몰)에 용해시켰다. 반응물을 50 °C에서 5 시간동안 가열하고 실온으로 냉각하였다. 녹색을 띠는 침전물을 여과시키고, 물 및 메탄올로 세척하고 건조시켰다. 조 생성물을 헥산으로부터 재결정화시켜 회백색 침상 결정 14.7 g(94% 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.92(t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.36-1.41(m, 8H), 1.51-1.57(m, 4H), 1.99-2.09(m, 4H), 4.13(t, J = 6.4 Hz, 4H), 5.31(s, 4H), 6.84(d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.37(d, J = 8.2 Hz, 2H); 융점 105 내지 107 °C.

<149> 실시예 14: 4,8-비스헥실옥시-1,5-비스(메틸렌디에틸포스페이트)나프탈렌(화합물 14)의 합성

<150> 50 ml 환저 플라스크에 화합물 13(9.0 g, 0.017 몰) 및 트리에틸 포스파이트(7.5 ml, 0.044 몰)를 가하였다. 혼합물을 4 시간동안 100 °C로 가열하고 실온으로 냉각하였다. 조 생성물을 용리액으로 10:90 아세톤:메틸렌 클로라이드를 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 연한 갈색 고체를 수득하고, 이것을 헥산으로부터 재결정화시켜 순수한 생성물을 회백색 침상 결정으로서 6.5 g(59% 수율) 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.92(t, J = 6.8 Hz), 1.08(t, J = 7.1 Hz), 1.36-1.41(m, 8H), 1.47-1.54(m, 4H), 1.95-2.05(m, 4H), 3.75-3.91(m, 8H), 4.06-4.14(d 및 t 중복, 8H, 벤질성 및 OCH₂), 4.14(s, 4H), 6.80(d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.23-7.27(m, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃): 13.94, 16.23, 16.31, 22.52, 25.94, 28.84, 31.60, 33.92, 35.76, 61.34, 61.43, 68.84, 106.28, 106.29, 119.77, 119.92, 130.14, 130.24, 156.04. 융점 80 내지 82 °C; FD-MS: m/z 628(M⁺).

<151> 실시예 15: 2,6-비스(헥실옥시)나프탈렌(화합물 15)의 합성

<152> 2,6-디하이드록시나프탈렌(30.0 g, 0.19 몰)을 90 °C에서 400 ml DMF 중의 탄산 칼륨(81.6 g, 0.59 몰)의 존재 하에 n-헥실브로마이드(97.5 g, 0.59 몰)와 하룻밤동안 반응시켰다. 반응물을 700 ml의 물에 붓고, 침전물을 여과시키고 물 및 메탄올로 세척하고 건조시켰다. 조 생성물을 메탄올로부터 재결정화시켜 연한 회색 고체

41.3 g(67% 수율)을 수득하였다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm): 0.91(t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.32-1.40(m, 8H), 1.44-1.54(m, 4H), 1.77-2.86(m, 4H), 4.02(t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.06-7.12(m, 4H), 7.60(d, J = 8.8 Hz, 2H); 융점 78 내지 79 °C.

<153> 실시예 16: 1,5-비스(브로모메틸)-2,6-비스(헥실옥시)나프탈렌(화합물 16)의 합성

<154> 화합물 15(9.0 g, 0.030 몰) 및 파라포름알데하이드(1.87 g, 0.062 몰)를 40 ml의 아세트산 및 아세트산 용액 중의 HBr(아세트산 중 30%, 12.4 ml, 0.062 몰)에 용해시켰다. 반응물을 50 °C에서 5 시간동안 가열하고 실온으로 냉각하였다. 연한 자주색 침전물을 여과시키고 물 및 메탄올로 세척하고 건조하였다. 조 생성물을 헥산으로부터 재결정화시켜 회백색 침상 결정 9.0 g(58% 수율)을 수득하였다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm): 0.93(t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.37-1.42(m, 8H), 1.51-1.61(m, 4H), 1.84-1.93(m, 4H), 4.18(t, J = 6.4 Hz, 4H), 5.07(s, 4H), 7.35(d, J = 9.3 Hz, 2H), 8.03(d, J = 9.3 Hz, 2H); 융점 110 내지 112 °C.

<155> 실시예 17: 2,6-비스(헥실옥시)-1,5-비스(메틸렌디에틸포스페이트)나프탈렌(화합물 17)의 합성

<156> 50 ml 환저 플라스크에 화합물 16(8.0 g, 0.16 몰) 및 트리에틸 포스파이트(13 ml, 0.078 몰)를 가하였다. 화합물을 4 시간동안 100 °C로 가열하였다. 과량의 트리에틸 포스파이트를 증류시켰다. 조 생성물을 용리액으로 10:90 아세톤:메틸렌 클로라이드를 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 연한 오렌지색 고체를 수득하고, 이것을 헥산으로부터 재결정화시켜 순수한 생성물을 회백색 침상 결정으로 5.0 g(51% 수율) 수득하였다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm): 0.92(t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.15(t, J = 7.0 Hz, 12H), 1.34-1.53(m, 12H), 1.79-1.89(m, 4H), 3.71(d, J = 22.0 Hz, 2H), 3.91-3.96(m, 8H), 4.10(t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.28(d, J = 9.5 Hz, 2H), 8.02(d, J = 9.5 Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$: 13.99, 16.25, 16.33, 22.60, 25.78, 29.68, 31.64, 61.75, 61.84, 69.41, 113.73, 113.88, 114.66, 114.70, 125.12, 125.20, 128.78, 152.81. 융점 101 내지 102 °C; FD-MS: m/z 628(M⁺).

<157> 실시예 18: 2,6-디브로모-1,5-비스(헥실옥시)나프탈렌(화합물 18)의 합성

<158> 1,5-디하이드록시나프탈렌(20.0 g, 0.125 몰)을 400 ml의 아세트산에 용해시키고 0 °C로 냉각하였다. 상기 용액에 브롬(40.1 g, 0.250 몰)을 적가하였다. 첨가 후 1 시간동안 반응물을 실온에서 교반하고 빙욕에서 냉각시켰다. 결정을 여과시켜 수거하고 물로 세척하고 건조시켜 연한 회색 고체 2,6-디브로모-1,5-디하이드록시나프탈렌 36.1 g(90% 수율)을 수득하였다. 생성물(36.0 g, 0.114 몰)을 나트륨 메톡사이드(13.0 g, 0.24 몰), 및 320 ml 메탄올 중의 요오도헥산(50.0 g, 0.24 몰)과 혼합하였다. 혼합물을 하룻밤동안 환류시키고 실온으로 냉각하였다. 거무스름한 고체를 수거하고 물 및 메탄올로 세척하고 건조시켰다. 조 생성물을 메틸렌 클로라이드에 용해시킨 후 실리카겔의 짧은 층에 통과시켜 거무스름한 극성 불순물을 제거하였다. 이어서, 생성물을 메탄올로부터 재결정화시켜 백색 박편 결정 25.5 g(60% 수율)을 수득하였다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm): 0.93(t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.36-1.41(m, 8H), 1.55-1.60(m, 4H), 1.88-1.98(m, 4H), 4.06(t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.58(d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.73(J = 9.0 Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$: 14.03, 22.61, 25.69, 30.23, 31.69, 74.62, 113.73, 119.31, 130.11, 131.03, 148.04, 152.86. 융점 41 내지 43 °C; FD-MS: m/z 486(M⁺).

<159> 실시예 19: 1,6-비스(헥실옥시)나프탈렌-2,6-디카복스알데하이드(화합물 19)의 합성

<160> 화합물 18(13.0 g, 0.027 몰)을 110 ml의 무수 THF에 용해시키고 무수 질소하에 -78 °C로 냉각하였다. 상기 용액에 nBuLi 용액(헥산 중 2.5M, 32 ml, 0.080 몰)을 주사기를 통해 서서히 가하여 온도를 -60 °C 미만으로 유지시켰다. 첨가 후에 용액을 -78 °C에서 1 시간동안 교반하였다. 무수 DMF(17 ml, 0.21 몰)를 주사기를 통해 가하였다. 반응물을 실온에서 하룻밤동안 교반하였다. 반응을 물로 중단시키고 에테르(3 x 100 ml)로 추출하였다. 유기상을 염수로 세척하고 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 제거한 후에 조 생성물을 헥산으로부터 재결정화시켜 6.72 g의 생성물을 연한 황색 분말(65% 수율)로서 수득하였다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm): 0.93(t, J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.37-1.42(m, 8H, 알킬), 1.55-1.60(m, 4H, 알킬), 1.95-2.00(m, 4H, 알킬), 4.15(t, J = 6.7 Hz, 4H, OCH₂), 7.92(d, J = 8.8 Hz, 2H, 나프틸), 7.89(d, J = 8.8 Hz, 2H, 나프틸), 10.60(s, 2H, CHO);

¹³C NMR(CDCl₃): 14.01, 22.59, 25.65, 30.25, 31.63, 79.50, 119.53, 123.69, 127.51, 133.19, 161.56, 189.51. 용점 50 내지 52 °C; FD-MS: m/z 384(M⁺).

<161> 실시예 20: 1,5-비스(헥실옥시)-2,6-비스(하이드록시메틸)나프탈렌(화합물 20)의 합성

<162> 0 °C에서 30 ml의 메탄올 및 20 ml의 메틸렌 클로라이드에 나트륨 붕소 하이드라이드(1.90 g, 50 밀리몰)를 가하였다. 혼합물을 10 분간 교반하고, 10 ml의 메틸렌 클로라이드에 용해시킨 디알데하이드 화합물 19(3.25 g, 8.4 밀리몰)를 첨가 갈때기를 통해 서서히 가하였다. 반응물을 실온에서 하룻밤동안 교반하고 30 ml의 1M KOH 로 중단시키고 30 분간 교반하였다. 반응물을 메틸렌 클로라이드로 3회 추출하고 물로 세척하고 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 조 생성물은 희백색 고체(2.91 g(88% 수율))였고, 다음 단계에 사용될 만큼 충분히 순수하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.93(t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.37-1.42(m, 8H, 알킬), 1.51-1.58(m, 4H, 알킬), 1.87-1.97(m, 4H, 알킬), 2.19(s, br, 2H, OH), 4.00(t, J = 6.7 Hz, 4H, OCH₂), 4.88(s, 4H, 벤질성), 7.50(d, J = 8.6 Hz, 2H, 나프틸), 7.84(d, J = 8.6 Hz, 2H, 나프틸).

<163> 실시예 21: 2,6-비스(브로모메틸)-1,5-비스(헥실옥시)나프탈렌(화합물 21)의 합성

<164> 디알콜 화합물 20(2.90 g, 7.5 밀리몰)을 15 ml의 무수 THF에 용해시키고 0 °C로 냉각하였다. 상기 용액에 5 ml THF 중의 PBr₃(1.7 ml, 18 밀리몰)를 가하였다. 반응물을 실온에서 하룻밤동안 교반하고 물로 중단시키고 에테르로 추출하였다. 조 생성물을 용리액으로 5:95 에테르:헥산을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 연한 황색 결정 2.61 g(68% 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.94(t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.39-1.44(m, 8H, 알킬), 1.55-1.62(m, 4H, 알킬), 1.92-2.01(m, 4H, 알킬), 4.10(t, J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 4.73(s, 벤질성, 4H), 7.49(d, J = 8.7 Hz, 2H, 나프틸), 7.84(d, J = 8.7 Hz, 2H, 나프틸). 용점 58 내지 60 °C.

<165> 실시예 22: 1,5-비스(헥실옥시)-2,6-비스(메틸렌디에틸포스페이트)나프탈렌(화합물 22)의 합성

<166> 디브로모 화합물 21(2.50 g, 4.9 밀리몰) 및 트리에틸 포스파이트(2 ml, 12 밀리몰)를 혼합하고 100 °C에서 4 시간동안 가열하였다. 조 생성물을 헥산으로부터 재결정화시켜 백색 결정을 수득하고 모액을 용리액으로 20:80 아세톤:헥산을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 총 수율 2.34 g(76% 수율). ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.94(t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.26(t, J = 7.1 Hz, 12H, CH₃), 1.38-1.43(m, 8H, 알킬), 1.53-1.63(m, 4H, 알킬), 1.88-1.98(m, 4H, 알킬), 3.39(d, J = 21.7 Hz, 4H, OCH₂), 3.99-4.12(m, 8H, POCH₂), 7.55(d, J = 8.8 Hz, 2H, 나프틸), 7.79(d, J = 8.8 Hz, 2H, 나프틸); ¹³C NMR(CDCl₃): 13.98, 16.28, 16.35, 22.59, 25.77, 26.14, 27.99, 30.40, 31.72, 61.97, 62.06, 75.09, 118.14, 120.62, 120.72, 128.30, 129.12, 153.51, 153.53, 153.64; 용점 48 내지 50 °C; FD-MS: m/z 628(M⁺).

<167> 실시예 23: 9,9'-디헥실플루오렌(화합물 23)의 합성

<168> 플루오렌(23.0 g, 0.14 몰)을 200 ml의 무수 THF에 용해시키고 -78 °C로 냉각하였다. 상기 용액에 n-BuLi(헥산 중 2.5M, 65 ml, 0.16 몰)을 서서히 가하고, 적색 용액을 저온에서 1 시간동안 교반하였다. 20 ml의 THF에 용해시킨 n-헥실 브로마이드(27.4 g, 0.17 몰)를 상기 용액에 가하였다. 반응물을 저온에서 2 시간동안 교반하고 n-BuLi(헥산 중 2.5M, 65 ml, 0.16 몰)을 다시 가하고 반응물을 1 시간동안 교반하였다. 그런 다음, n-헥실 브로마이드(27.4 g, 0.17 몰)를 가하고 반응물을 하룻밤동안 교반하였다. 녹색 반응물을 물로 중단시키고, 황색 용액을 에테르로 추출하였다. 수거된 유기상을 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 조 생성물을 진공 증류에 의해 정제하여 순수한 생성물 42.3 g(93% 수율)을 투명한 점성 오일로서 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.57-0.66(m, 4H), 0.75(t, J = 6.7 Hz, 6H), 0.86-0.90(m, 4H), 1.02-1.11(m, 8H), 1.91-1.97(m, 4H), 7.28-7.34(m, 6H), 7.67-7.69(m, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃): 13.97, 22.57, 23.74, 29.73, 31.50, 40.42, 55.02, 119.62, 122.83, 126.67, 126.96, 141.13, 150.69.

<169> 실시예 24: 2,7-비스(브로모메틸)-9,9'-디(헥실)플루오렌(화합물 24)의 합성

- <170> 화합물 23(15.0 g, 0.045 몰) 및 파라포름알데하이드(13.5 g, 0.45 몰)를 아세트산 중 30% HBr 90 ml에 용해시켰다. 반응물을 70 °C에서 하룻밤동안 교반하였다. 혼합물을 200 ml의 물에 붓고 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 조 생성물을 용리액으로 헥산을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 11.2 g의 연한 황색 점성 오일을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.58-0.65(m, 4H), 0.75(t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.03-1.11(m, 12H), 1.92-1.98(m, 4H), 4.57(s, 4H), 7.32-7.35(m, 4H), 7.61(d, J = 7.7 Hz, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃): 13.96, 22.45, 23.65, 29.51, 31.34, 34.32, 40.07, 55.14, 120.02, 123.66, 127.98, 136.91, 140.74, 151.66.
- <171> 실시예 25: 2,7-비스(시아노메틸)-9,9'-디(헥실)플루오렌(화합물 25)의 합성
- <172> 화합물 24(6.85 g, 0.013 몰)를 50 ml의 아세트니트릴에 용해시켰다. 상기 용액에 탄산 칼륨(4.55 g, 0.033 몰), 디메틸시아노 하이드린(3.0 ml, 0.033 몰) 및 0.15 g의 크라운-18-6을 가하였다. 반응물을 실온에서 하룻밤동안 교반하였다. 반응물을 물로 희석하고 에테르로 추출하였다. 조 생성물을 용리액으로 10:90 에틸 아세테이트:헥산을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 순수한 생성물을 백색 결정으로 2.8 g(51% 수율) 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.58-0.65(m, 4H), 0.75(t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.05-1.15(m, 12H), 1.93-1.99(m, 4H), 3.84(s, 4H), 7.28-7.32(m, 4H), 7.68(d, J = 7.7 Hz, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃): 13.96, 22.54, 23.73, 23.91, 29.58, 31.46, 40.23, 55.46, 120.43, 122.42, 126.81, 128.93, 140.32, 151.97; 융점 70 내지 72 °C; FD-MS: m/z 412(M⁺).
- <173> 실시예 26: 3-(2-에틸헥실)티오펜(화합물 26)의 합성
- <174> 무수 마그네슘 과편(10.2 g, 0.42 몰) 및 40 ml의 무수 THF를 3구 환저 플라스크에 넣었다. 요오드 결정을 가하여 그리나드(Grignard) 반응을 개시하였다. 이어서, 100 ml 무수 THF 중의 2-에틸헥실 브로마이드(79.0 g, 0.41 몰)를 마그네슘 과편에 적가하였다. 첨가 후에, 반응물을 1 시간동안 가열 환류시킨 다음 실온으로 냉각시키고 100 ml의 THF로 희석하였다. 또 다른 플라스크에 3-브로모티오펜(50.0 g, 0.31 몰), [1,3-비스(디페닐포스피노)프로판]디클로로니켈(1.7 g, 0.003 몰) 및 100 ml의 THF를 가하고 플라스크를 빙욕에서 냉각시켰다. 그리나드 시약을 캐놀러를 통해 상기 용액에 가하였다. 실온에서 하룻밤동안 교반한 후, 반응을 2N HCl로 중단시키고 에틸 에테르로 추출하였다. 수거된 유기상을 염수로 세척하고 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 조 생성물을 용리액으로 헥산을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 27.5 g의 순수한 생성물을 연한 황색 액체(46% 수율)로서 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.84-0.89(m, 6H), 1.19-1.33(m, 8H), 1.53-1.57(m, 1H), 2.56(d, J = 6.8 Hz, 2H), 6.87-6.90(m, 2H), 7.19-7.23(m, 2H); ¹³C NMR(CDCl₃): 10.86, 14.12, 23.05, 25.70, 28.95, 32.58, .34, 40.46, 120.64, 124.79, 128.80, 141.93; FD-MS: m/z 196(M⁺).
- <175> 실시예 27: 2,5-비스(브로모메틸)-3-(2-에틸헥실)티오펜(화합물 27)의 합성
- <176> 화합물 26(7.0 g, 0.036 몰) 및 파라포름알데하이드(2.57 g, 0.086 몰)를 3 ml의 아세트산에 용해시키고 HBr 용액(아세트산 중 30%, 0.088 몰, 18 ml)에 용해시켰다. 반응물을 실온에서 질소하에 하룻밤동안 교반하였다. 반응물을 200 ml의 에틸 에테르로 희석하고 물, 포화 NaHCO₃ 용액 및 염수로 세척하였다. 용매를 제거한 후에, 9.6 g의 연한 갈색 오일을 수득하였는데(70% 수율), 이것은 거의 순수하였고 추가 정제없이 다음 단계 반응에 사용되었다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.84-0.91(m, 6H), 1.19-1.33(m, 8H), 1.53-1.61(m, 1H), 2.45(d, J = 7.2 Hz, 2H), 4.63(s, 4H), 6.81(s, 1H); ¹³C NMR(CDCl₃): 10.89, 14.09, 23.01, 25.33, 25.89, 26.66, 28.90, 32.73, 40.25, 130.49, 135.51, 140.00, 141.96; FD-MS: m/z 380(M⁺).
- <177> 실시예 28: 2,5-비스(메틸렌디에틸포스페이트)-3-(2-에틸헥실)티오펜(화합물 28)의 합성
- <178> 화합물 27(9.6 g, 0.025 몰) 및 트리에틸 포스파이트(10.8 ml, 0.063 몰)를 100 ml 환저 플라스크에 넣고 4 시간동안 100 °C로 가열하였다. 조 생성물을 용리액으로 25:75 아세톤:헥산을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 9.0 g의 연한 황색 오일(72% 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.82-

0.89(m, 6H), 1.25-1.31(m, 20H), 1.47-1.55(m, 1H), 2.42(d, J = 7.1 Hz, 2H), 3.19-3.29(m, 4H), 4.01-4.11(m, 8H), 6.70(s, 1H); ¹³C NMR(CDC₁₃): 10.90, 14.10, 16.38, 16.45, 16.46, 23.08, 25.70, 28.98, 32.66, 32.69, 32.70, 40.48, 125.63, 129.37, 129.47, 139.91; FD-MS: m/z 496(M⁺).

<179> 중합체의 합성

<180> 실시예 29: 호너-에몬스 반응에 대한 일반적 절차

<181> 동몰량의 디카복시알데하이드 및 디포스페이트 단량체를 질소하에 무수 THF에 용해시켰다. 상기 용액에 2.5 당량의 NaH를 가하였다. 반응물을 실온에서 질소하에 하룻밤동안 교반하였다. 소량의 벤즈알데하이드를 가하여 포스페이트 말단 기를 말단 캡핑하였다. 중합체를 메탄올 중에 침전시키고 여과시키고 클로로포름에 재용해시킨 다음 메탄올로부터 2회 더 침전시켰다. 생성된 중합체를 진공하에 45 °C에서 하룻밤동안 건조시켰다.

<182> 실시예 30: 크노에베나겔 반응에 대한 일반적 절차

<183> 동몰량의 디카복시알데하이드 및 디시아노 단량체를 질소하에서 1:1 무수 THF 및 t-부틸 알콜의 혼합 용매에 용해시켰다. 상기 용액에 촉매량의 칼륨 t-부톡사이드를 가하였다. 반응물을 질소하에 실온에서 하룻밤동안 교반하였다. 중합체를 메탄올 중에 침전시키고 여과시키고 클로로포름에 재용해시킨 다음 메탄올로부터 2회 침전시켰다. 생성된 중합체를 진공하에 45 °C에서 하룻밤동안 건조시켰다.

<184> EL 소자 제작 및 성능

<185> 실시예 31

<186> 본 발명의 필요조건들을 충족시키는 EL 소자를 다음 방법으로 제작하였다. 유기 EL 매체는 단일 층의 중합체 박막을 갖는다.

<187> (a) 인듐-주석-옥사이드(ITO) 코팅된 유리 기판을 연속하여 시판 세제 중에서 초음파처리하고, 탈이온수로 행구고, 틀루엔 증기 중에서 탈지시키고, 자외선 및 오존에 수분간 노출시켰다.

<188> (b) 중합체의 틀루엔 용액(용매 30 mL 중 30 mg)을 2 μm 테플론(Teflon) 필터를 통해 여과시켰다. 이어서, 중합체 용액을 제어된 회전 속도하에서 ITO 위에 회전-도포하였다. 중합체 막의 두께는 500 내지 700 Å이었다.

<189> (c) 중합체 막의 상부에 10:1 원자 비의 Mg와 Ag로 이루어진 2000 Å 두께의 음극 층을 침착시켰다.

<190> 상기 순서로 EL 소자의 침착이 완료되었다. 이어서, 소자를 주위 환경으로부터 보호하기 위해 무수 글로브 박스에서 밀봉 포장하였다.

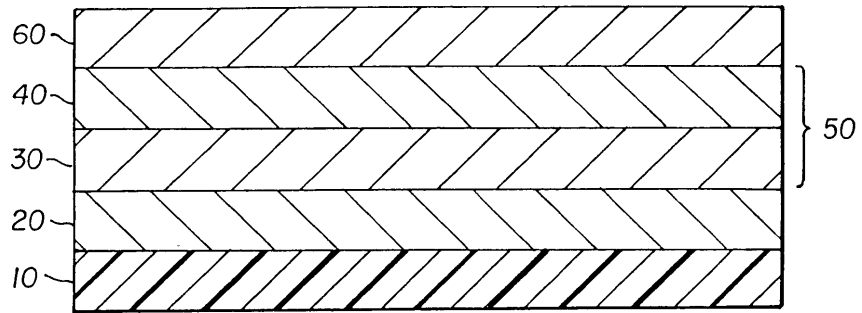
<191> 표 1은 본 발명에 따라 제조된 중합체의 특성을 요약한 것이다. 합성된 중합체는 높은 T_g 및 T_d를 나타낸다. 흡수 및 방출 스펙트럼은 묽은 용액으로부터 얻었고, 광발광(PL) 스펙트럼은 중합체의 고체 박막으로부터 얻었으며, EL 스펙트럼은 ITO/중합체/Mg:Ag EL 소자로부터 얻었다. EL 소자 제작은 실시예 31에서 예시하였다. 도 4 및 5는 각각 중합체 22 및 중합체 17의 흡수, 방출, PL 및 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 중합체 22의 EL 소자의 전압-전류 특성은 도 6에 도시되어 있다.

표 1

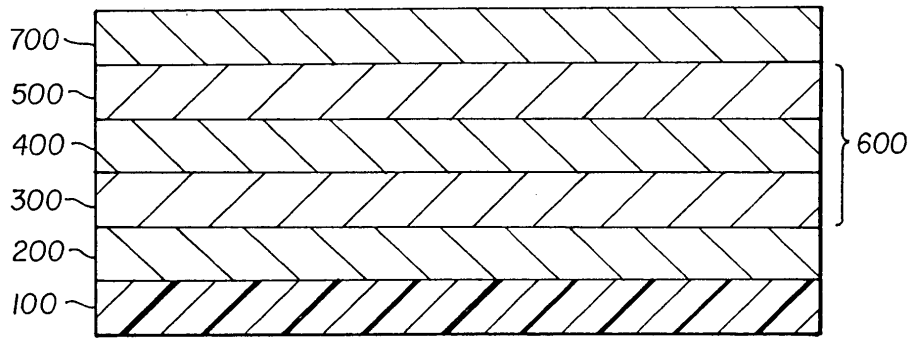
실시예에 따른 중합체들의 특성						
중합체	M _w ^a	T _g (°C)	T _d (°C)	흡수 (λ _{max} nm) ^b	방출 (λ _{max} nm) ^b	EL (λ _{max} nm)
4	32000	121	412	509	555	556
1	67200	225	448	362	562	ND ^c
5	34700	237	454	403	521	ND
30	2580	210	420	421	577	ND
18	204000	175	390	430	530	572
22	31100	149	395	404	664	668
34	5710	120	388	515	591	620
14	2740	105	290	408	506	572

도면

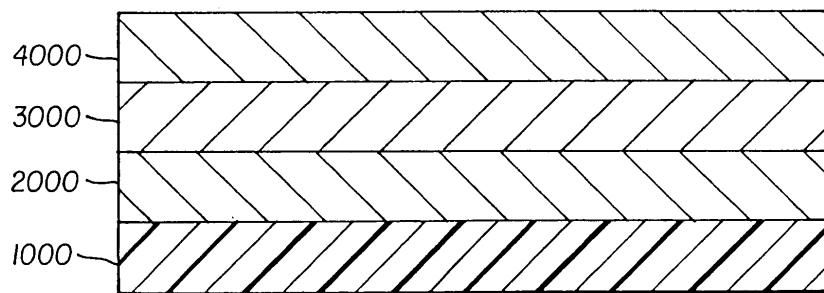
도면1



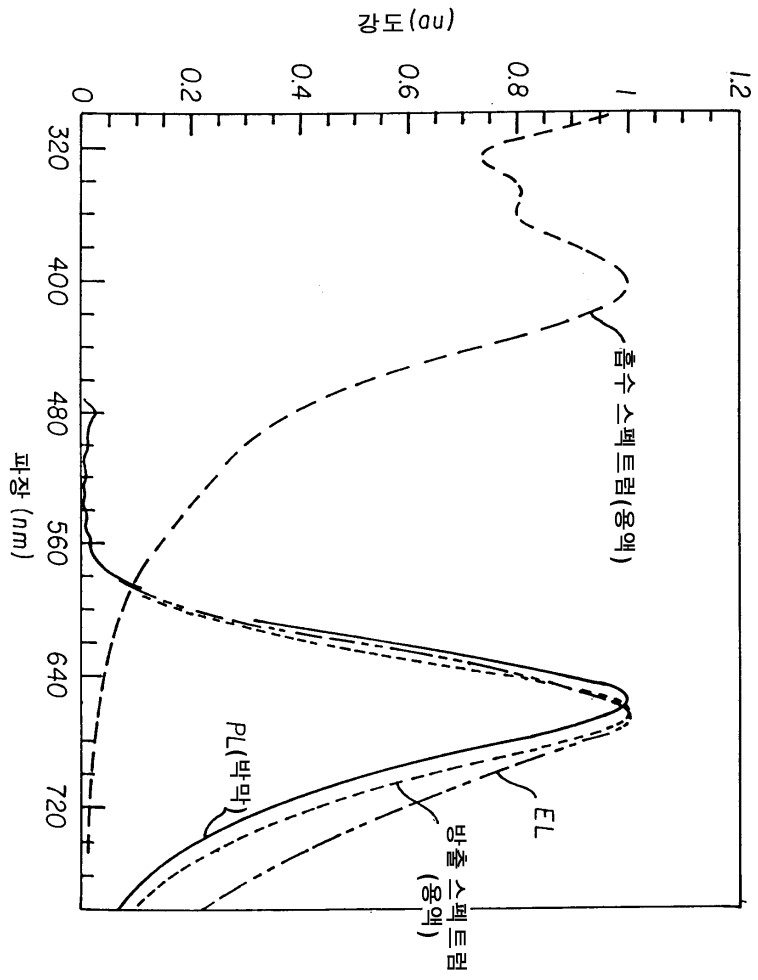
도면2



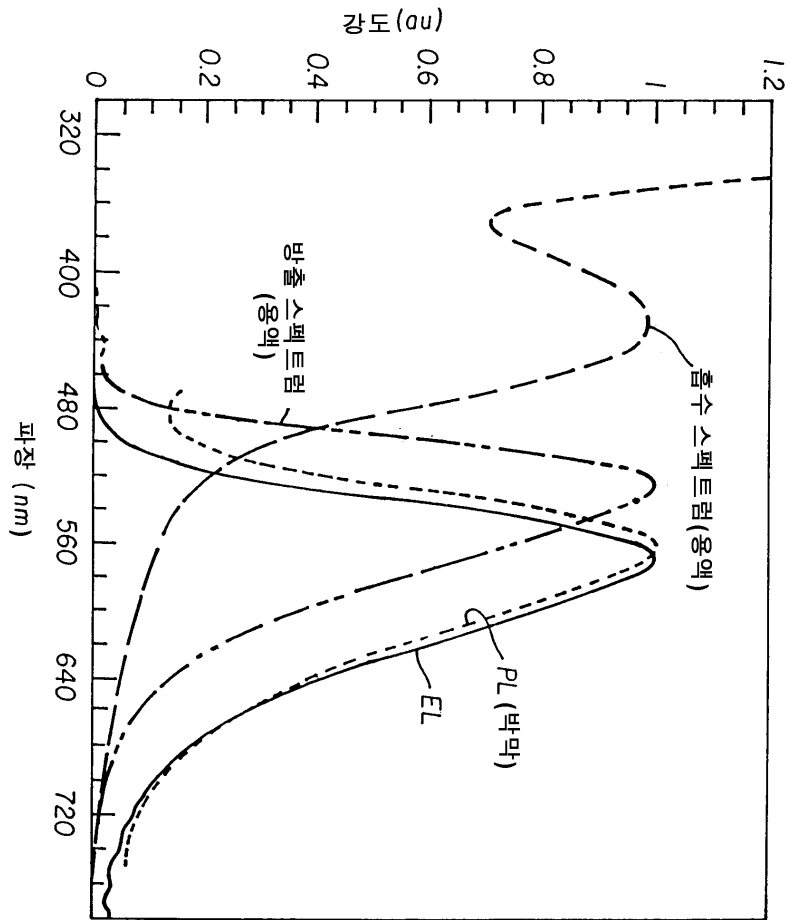
도면3



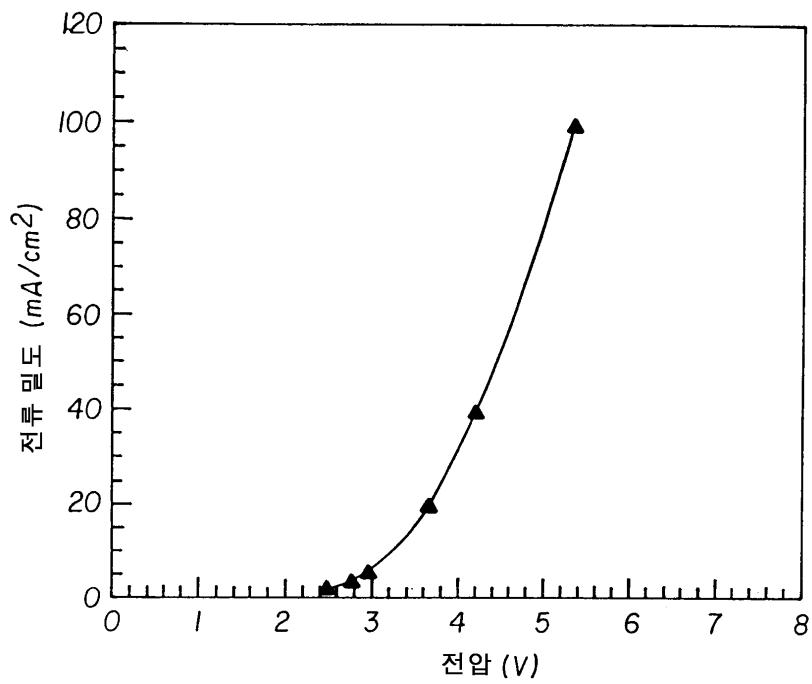
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	具有芳胺聚合物的电致发光器件		
公开(公告)号	KR100802756B1	公开(公告)日	2008-02-12
申请号	KR1020010032909	申请日	2001-06-12
[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	SHI JIANMIN 쉬지안민 ZHENG SHIYING 정쉬잉		
发明人	쉬지안민 정쉬잉		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08G61/02 H01B1/12 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	C09K11/06 H01B1/12 H01L51/0035 H01L51/0038 H01L51/0043 H01L51/0052 H01L51/0059 Y10S428/917		
代理人(译)	KIM, CHANG SE 张居正, KU SEONG		
优先权	09/593127 2000-06-13 US		
其他公开文献	KR1020010112635A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种电致发光器件，其包括阳极，阴极以及设置在所述阳极和阴极之间的聚合物发光材料，所述具有芳胺部分的聚合物发光材料具有分子式：
其中：R1和R2独立地是氢，1至24个碳原子的烷基，或6至40个碳原子的芳基或取代的芳基，或4至40个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基或氰基；Ar 1，Ar 2，Ar 3，Ar 4和Ar分别是6至40个碳原子的芳基或取代的芳基；或4至40个碳的杂芳基或取代的杂芳基，或其组合。

