

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월12일 10-0580026 2006년05월08일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-7014648	(65) 공개번호	10-2004-0002951
(22) 출원일자	2003년11월11일	(43) 공개일자	2004년01월07일
번역문 제출일자	2003년11월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB2002/002167	(87) 국제공개번호	WO 2002/92723
국제출원일자	2002년05월10일	국제공개일자	2002년11월21일

(30) 우선권주장	0111549.2	2001년05월11일	영국(GB)
	60/315,623	2001년08월29일	미국(US)

(73) 특허권자 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
영국 캠프리지셔 씨비3 6디더블유 캠퍼튼 비지니스 파크 빌딩 2020

(72) 발명자 타운스 칼 로버트
영국 캠브리지 씨비3 0티엑스 메딩레이 로드 메딩레이 라이 즈 그리니치
하우스 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티 드내

오델 리차드
독일 테-84416 타우프키르첸 제텐스테텐 23

(74) 대리인 김창세
 장성구

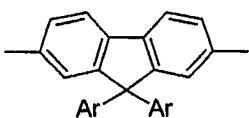
심사관 : 손창호

(54) 치환된 플루오렌 중합체, 이들의 제조방법 및광학장치에서의 이들의 용도

요약

본 발명은 정공 수송 대역, 전자 수송 대역 및 방출 대역을 포함하고, 임의적으로 하기 화학식 I의 임의적으로 치환된 반복 단위를 포함하는, 광학장치용 중합체에 관한 것이다:

화학식 I



상기 식에서,

Ar은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 임의적으로 치환된 아릴 기를 포함한다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 광학장치, 특히 유기 전기발광 장치(organic light-emissive device; OLED)를 위한 물질, 및 이들의 물성 조절에 관한 것이다.

배경기술

광-전기적 장치의 한 부류는 광 방출 또는 감지를 위한 유기 물질을 사용한다. 이들 장치의 기본 구조는 광 방출 유기층, 예를 들어 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 또는 폴리플루오렌의 필름이 음전하 캐리어(전자)를 주입하기 위한 캐소드와 양전하 캐리어(정공)를 유기층에 주입하기 위한 애노드 사이에 삽입되는 것이다. 전자 및 정공은 광자를 발생시키는 유기층에서 결합한다. 국제특허 공개공보 제 WO 90/13148 호에서, 유기 광-방출 물질은 중합체이다. 미국특허 제 4,539,507 호에서, 유기 광-방출 물질은 (8-하이드록시퀴놀린) 알루미늄(Alq3)과 같은 소형 분자 물질로서 공지된 부류이다. 실제 장치에서는, 전극중 하나가 투명하여 장치로부터 광자가 빠져나가게 한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 전형적인 유기 발광장치의 횡단면 구조를 나타낸 것이다.

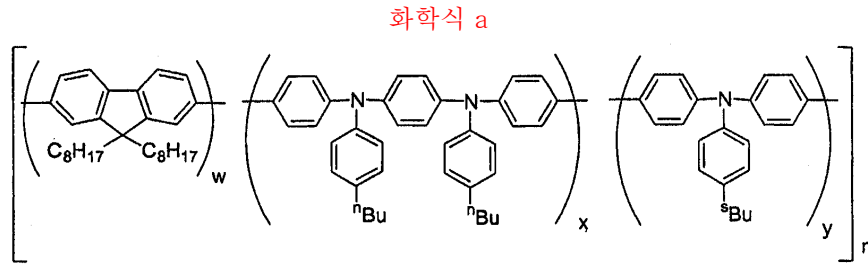
발명의 상세한 설명

OLED는 전형적으로 투명한 제 1 전극(4), 예를 들어 인듐-주석-옥사이드(ITO)로 피복된 유리 또는 플라스틱 기판(1) 위에 제조된다. 이 제 1 전극을, 하나 이상의 전기발광 유기 물질(3)의 박막층이 덮는다. 최종적으로, 전기발광 유기 물질의 층을 캐소드(2)가 덮는다. 캐소드는 전형적으로 금속 또는 합금이며, 알루미늄과 같은 단일층, 또는 칼슘 및 알루미늄과 같은 복수개의 층을 포함할 수 있다. 장치에 다른 층들을 추가하여, 예를 들어 전극으로부터 전기발광 물질로의 전하 주입을 개선시킬 수 있다. 예를 들어, 정공 주입층, 예를 들어 폴리(에틸렌 디옥시티오펜)/폴리스티렌 설펜네이트(PEDOT-PSS) 또는 폴리아닐린을, 애노드(4)와 전기발광 물질(3) 사이에 제공할 수 있다. 전력 공급원으로부터 전극 사이에 전압이 인가 되면, 전극중 하나는 캐소드로서, 다른 하나는 애노드로서 작용한다.

유기 반도체에서 중요한 특성은 전기에너지 수준의 공백 수준, 구체적으로 "최고 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO)" 및 "최저 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital(LUMO))"에 대해 측정되는 결합 에너지이다. 이는 광전자 방출을 측정하고, 특히 산화 및 환원에서의 전기화학적 전위를 측정함으로써 산출될 수 있다. 이 분야에서는, 상기 에너지가 다수의 인자, 예를 들어 계면 근처의 국소적 환경, 및 값이 결정되는 곡선 위의 지점(최고치)에 의해 영향을 받음이 익히 공지되어 있다. 따라서, 이 값은 정량적이 아닌 지시적 수치로서 사용된다.

중합체 OLED의 분야에서는 적색, 녹색 및 청색 방출 물질이 요구되는 완전 색상 디스플레이의 개발에 중점을 두고 있다. 시판중인 제품에 있어서, OLED는 수천 시간의 수명을 갖는 것이 바람직하다("수명"이란 용어는 실온에서 DC 구동하에 수행되는 경우 OLED의 밝기가 100cd/m²에서 50cd/m²로 저하되는데 걸리는 시간을 의미한다). 이러한 개발과 관련하여 현존하는 중합체 OLED 디스플레이에서의 단점은 지금까지 공지된 청색 방출 물질의 수명이 비교적 짧다는 것이다. 방출 물질의 수명은 OLED 구조를 최적화시킴으로써 연장시킬 수 있다; 예를 들어, 적색, 녹색 및 청색 물질의 수명은 사용되는 캐소드에 따라 좌우된다. 그러나, 다양한 OLED 구조에서 본래 안정한 중합체(특히, 청색 전기발광 중합체), 즉 높은 수명을 갖는 중합체가 명백히 바람직하다.

국제특허 공개공보 제 WO 00/55927 호는 하기 화학식 a의 중합체를 개시한다:



상기 식에서,

$w + x + y = 1$ 이고;

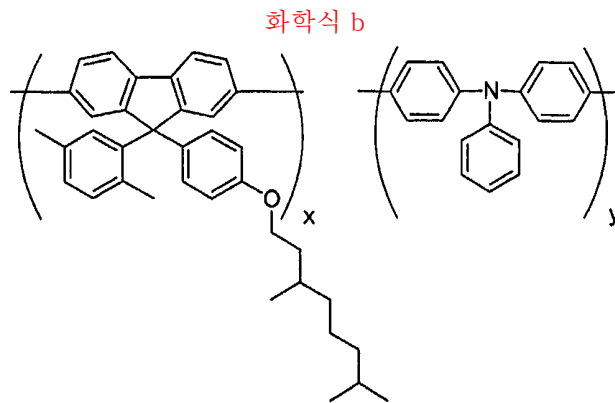
$w < 0.5$ 이고;

$1 \leq x + y \leq 0.5$ 이고;

$n < 2$ 이다.

이 문헌에는 디페닐플루오렌 반복단위를 포함하는 중합체가 개시되어 있지 않다.

국제특허 공개공보 제 WO 00/22026 호는 하기 화학식 b의 중합체를 개시하고 있다:



상기 식에서,

x 는 97 또는 99이고;

y 는 3 또는 1이다.

이 중합체는 전기발광 장치용으로 개시되어 있다.

디페닐플루오렌 반복단위를 포함하는 전기발광 중합체의 다른 개시물로는,

9-(4-아다만틸페닐)-10-페닐안트라센 및 2-아다만틸플루오렌 반복단위를 기본으로 하는 공중합체를 개시하고 있는 유럽특허 제 1088875 호; 및

9,9-디- n -옥틸플루오렌 및 9,9-디(4-메톡시페닐)플루오렌의 1:1 공중합체를 개시하고 있는 국제특허 공개공보 제 WO 99/20675 호를 들 수 있다.

본 발명의 목적은 광학장치용 중합체의 수명을 종래 기술의 중합체의 수명보다 길게 연장하기 위한 수단을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 광학장치용의 수명이 긴 중합체, 특히 수명이 긴 청색 전기발광 물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 종래 기술의 중합체의 열적 안정성을 증가시키기 위한 수단을 제공하는 것이다.

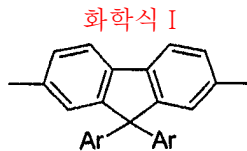
발명의 요약

본 발명자들은, 놀랍게도 광학장치용 중합체, 특히 전기발광 중합체의 수명이 중합체의 유리전이온도(Tg)를 증가시키는 반복단위를 혼입시킴으로써 증가될 수 있음을 발견하였다. 구체적으로, 2,7-연결된 9,9-디아릴플루오렌 반복단위를 전기 발광 중합체, 특히 청색 방출 전기발광 중합체로 혼입시킴으로써 중합체의 수명이 상당히 연장된다. 이러한 혼입은 중합체 수명에 대한 효과 이외에도, 중합체의 Tg를 증가시켜 열적 안정성을 증가시키므로 바람직하다.

따라서, 본 발명의 제 1 양태는,

- 정공 수송 대역
- 전자 수송 대역, 및
- 방출 대역

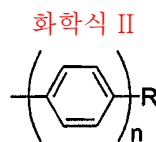
을 포함하고, 하기 화학식 I의 임의적으로 치환된 반복단위를 포함하는 광학장치용 중합체를 제공한다:



상기 식에서,

Ar은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 임의적으로 치환된 아릴 기를 포함한다.

바람직하게는, Ar은 서로 독립적으로 하기 화학식 II의 임의적으로 치환된 잔기를 포함하는 군으로부터 선택된다:



상기 식에서,

n은 1, 2 또는 3이고;

R은 가용화 기 또는 수소이다.

특히 바람직한 R은 수소 및 임의적으로 치환된 알킬 또는 알콕시이다. 가장 바람직하게는, R은 수소 또는 부틸이다. "부틸"이란 용어는 n-, sec- 또는 tert-부틸을 의미한다.

전술한 종래 기술에 개시된 바와 같이, 중합체에 존재하는 9,9-디아릴플루오렌 반복단위는 전자 수송을 목적으로 하고/하거나 제 2 반복단위의 연결 기로서 사용되어 왔다. 따라서, 종래 기술의 중합체는 50% 이상의 9,9-디아릴플루오렌 단위로 이루어진다. 그러나, 본원의 발명자들은, 유리전이온도를 증가시키기 위한 목적에, 화학식 I의 반복단위를 포함하지 않는 상응하는 중합체와 비교하여 화학식 I의 반복단위를 보다 적은 양으로 사용할 수 있다고 판단하였다. 따라서, 본 발명의 중합체는 화학식 I의 반복단위를 바람직하게는 50몰% 미만, 보다 바람직하게는 10 내지 40몰%의 양으로 포함한다.

바람직하게는, 중합체는 전기발광 중합체이다. 보다 바람직하게는, 중합체는 청색 전기발광 중합체이다. "청색 전기발광 중합체"란 용어는 전기발광에 의해 400 내지 500nm, 바람직하게는 430 내지 500nm 파장의 광이 방출되는 중합체를 의미한다.

제 2 양태에서, 본 발명은

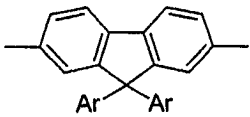
양전하 캐리어의 주입을 위한 제 1 전극;

음전하 캐리어의 주입을 위한 제 2 전극; 및

제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치하는 것으로서, 정공 수송 대역, 전자 수송 대역 및 방출 대역을 포함하고 하기 화학식 I의 반복단위를 포함하는 중합체를 포함하는 층

을 포함하는, 광학장치, 바람직하게는 전기발광 장치를 제공한다:

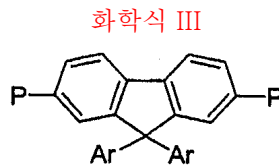
화학식 I



상기 식에서,

Ar은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 임의적으로 치환된 아릴 기를 포함한다.

제 3 양태에서, 본 발명은 예비선택된 유리전이온도에 도달하는데 필요한 일정량의 하기 화학식 III의 단량체를 중합 혼합물 중에서 중합시키는 단계를 포함하는, 중합체의 유리전이온도 조절방법을 제공한다:



상기 식에서,

Ar은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 임의적으로 치환된 아릴 기를 포함하고;

P는 각각 중합을 위한 작용기이다.

바람직하게는, 상기 화학식 III의 단량체는 중합 혼합물 중에 50몰% 미만, 보다 바람직하게는 10 내지 40몰%의 양으로 포함된다.

특히, 방향족 단량체로부터 공액 중합체의 제조에 따른 2가지의 중합 기법은, 예를 들어 국제특허 공개공보 제 WO 00/53656 호에 개시된 바와 같은 스즈키 중합(Suzuki polymerization), 및 예를 들어 문헌["Macromolecules", 31, 1099-1103(1998)]에 개시된 바와 같은 야마모토 중합(Yamamoto polymerization)이다. 스즈키 중합은 할라이드 및 붕소 유도체 작용기의 커플링을 수반하고, 야마모토 중합은 할라이드 작용기의 커플링을 수반한다. 따라서, P는 서로 독립적으로 (a) 붕산 기, 붕산 에스테르 기 및 보란 기로부터 선택된 붕소 유도체 작용기, 및 (b) 할라이드 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

바람직하게는, 상기 방법은 금속 배위 착체 촉매의 존재하에 단량체를 중합시켜 중합체를 형성하기 위한 조건하에서 화학식 III의 제 1 단량체를 제 1 단량체와 동일하거나 상이할 수 있는 제 2 단량체와 반응시키는 단계를 포함한다.

바람직하게는, 상기 방법은,

(a) 붕산 기, 붕산 에스테르 기 및 보란 기로부터 선택된 2개 이상의 붕소 유도체 작용기를 갖는 제 1 방향족 단량체, 및 2개 이상의 반응성 할라이드 작용기를 갖는 제 2 방향족 단량체(여기서, 제 1 및 제 2 방향족 단량체중 하나 이상은 화학식 III의 단량체를 포함한다); 또는

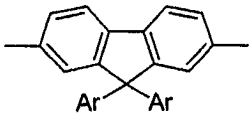
(b) 하나의 반응성 할라이드 작용기, 및 붕산 기, 붕산 에스테르 기 및 보란 기로부터 선택된 하나의 붕소 유도체 작용기를 갖는, 화학식 III의 방향족 단량체를,

상기 방향족 단량체의 중합을 촉매화시키는데 적당한 촉매량의 촉매, 및 상기 붕소 유도체 작용기를 $-BX_3^-$ (여기서, X는 독립적으로 F 및 OH로 이루어진 군으로부터 선택된다)의 음이온성 기로 전환시키는데 충분한 양의 염기를 포함하는 반응 혼합물 중에서 중합시키는 단계를 포함한다.

바람직하게는, 염기는 유기 염기, 보다 바람직하게는 국제특허 공개공보 제 WO 00/53656 호에 개시된 바와 같은 테트라-알킬암모늄 카보네이트 또는 하이드록사이드이다.

제 4 양태에서, 본 발명은 중합체, 바람직하게는 전기발광 중합체 중의 하기 화학식 I의 임의적으로 치환된 반복단위의 유리전이온도 향상제로서의 용도를 제공한다:

화학식 I

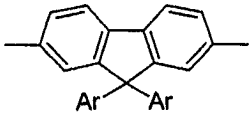


상기 식에서,

Ar은 각각 전술한 바와 동일하다.

제 5 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 임의적으로 치환된 반복단위를 50몰% 미만, 바람직하게는 10 내지 40몰% 포함하는 중합체, 바람직하게는 전기발광 중합체를 제공한다:

화학식 I



상기 식에서,

Ar은 각각 전술한 바와 동일하다.

각각의 대역은 단일 반복단위, 또는 서로 공역된 복수개의 반복단위를 포함할 수 있다. 정공 수송 대역, 전자 수송 대역 및 방출 대역은 각각 중합체 내에서 1회 발생할 수 있다. 대역은, 특히 공역 반복단위의 확장된 소를 포함하는 경우 중합체 내부에서 1회 발생할 수 있다. 다르게는, 정공 수송 대역, 전자 수송 대역 및 방출 대역중 하나 이상이 중합체 전체적으로 복수개 분포할 수 있다. 상기 세 개의 대역은 각각 화학적으로 서로 상이하고, 바람직하게는 사용시 주어진 대역이 정공 수송 대역, 전자 수송 대역 또는 방출 대역중 하나 이상으로서 작용하지 않음을 주목해야 한다.

"정공 수송 대역", "전자 수송 대역" 및 "방출 대역"이란 용어를 서로 비교하여 하기에 정의한다.

"정공 수송 대역"이란 용어는 방출 대역 또는 전자 수송 대역의 HOMO 수준보다 낮은 HOMO 수준을 갖는 대역을 의미한다.

"전자 수송 대역"이란 용어는 방출 대역 또는 정공 수송 대역의 LUMO 수준보다 높고 방출 대역의 LUMO 수준과 본 발명의 중합체가 사용되는 장치의 캐소드의 일함수 사이에 위치하는 LUMO 수준을 갖는 대역을 의미한다. 전형적으로, 캐소드의 일함수는 약 2.5eV이다.

"방출 대역"이란 용어는 정공 수송 대역 또는 전자 수송 대역보다 작은 HOMO-LUMO 띠간격을 갖는 대역을 의미한다.

HOMO 및 LUMO 수준, 및 중합체 대역의 띠간격은 상응하는 단독중합체 또는 1:1 공중합체의 HOMO 수준을 환상 전압계를 통해 측정함으로써 정확히 산출할 수 있다. 대역의 LUMO 수준 또한 이러한 방식으로 측정할 수 있다; 다르게는, HOMO 수준 및 HOMO-LUMO 띠간격을 측정함으로써 계산할 수 있다. 또한, 방출 대역은 단독중합체 또는 1:1 공중합체에서 각각의 대역에 상응하는 전기발광 스펙트럼으로부터 용이하게 규명될 수 있다.

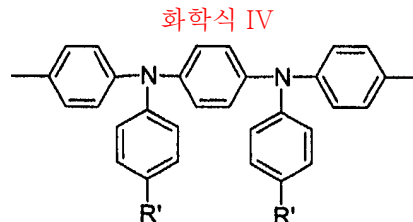
실질적으로 모든 정공 수송, 전자 수송 또는 방출은 전술한 정의를 만족시키는 대역에서 발생하지만, 전술한 정의를 만족시키지 않는 대역으로부터도 비교적 소량의 정공 수송, 전자 수송 또는 방출이 일어날 수 있다. 예를 들어, 정공 또는 전자 수송 대역의 HOMO-LUMO 띠간격이 방출 대역의 HOMO-LUMO 띠간격보다 훨씬 큰 경우가 아니면 정공 또는 전자 수송 대역으로부터 비교적 소량의 방출이 관찰될 수 있다.

전형적인 전기발광 장치는 4.8eV의 일함수를 갖는 애노드를 포함한다. 따라서, 정공 수송 대역의 HOMO 수준은 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5eV이다. 유사하게, 전형적인 장치의 캐소드는 약 3eV의 일함수를 갖는다. 따라서, 전자 수송 대역의 LUMO 수준은 바람직하게는 약 3 내지 3.5eV이다.

정공 수송 대역으로서 바람직한 것은, 예를 들어 본원에 참조문헌으로서 인용된 국제특허 공개공보 제 99/54385 호에 개시된 바와 같은 트리아릴아민이다.

전자 수송 대역으로서 바람직한 것은, 2,7-연결된 플루오렌 반복단위 및 이와 공액된 쇠이다. 특히 바람직한 폴리플루오렌으로는, 예를 들어 본원에 참조문헌으로서 인용된 유럽특허 제 0842208 호에 개시된 2,7-연결된-9,9-디알킬 플루오렌; 예를 들어 본원의 참조문헌으로서 인용된 유럽특허 제 0707020 호에 개시된 스피로비플루오렌; 및 인데노플루오렌을 들 수 있다. 또한, 화학식 I의 반복단위 및 이들의 공액된 쇠는 전자 수송 대역으로서의 기능을 가질 뿐만 아니라 본 발명의 중합체의 유리전이온도를 증가시키는 역할을 할 수 있다. 또한, 전자 수송 대역으로서 바람직한 것으로 1,4-연결된 페닐 반복단위 및 이들의 공액된 쇠를 들 수 있다.

방출 대역으로서 바람직한 것은, 본원에 참조문헌으로서 인용된 국제특허 공개공보 제 WO 00/55927 호 및 제 WO 00/46321 호에 개시된 방출 반복단위이다. 특히 바람직한 청색 방출 반복단위는 하기 화학식 IV의 임의적으로 치환된 반복단위를 포함한다:



상기 식에서,

R'는 서로 독립적으로 수소 및 가용화 기로부터 선택된다.

특히 바람직한 가용화 기는 임의적으로 치환된 알킬 또는 알콕시이다. 가장 바람직하게는, R'는 n-부틸이다.

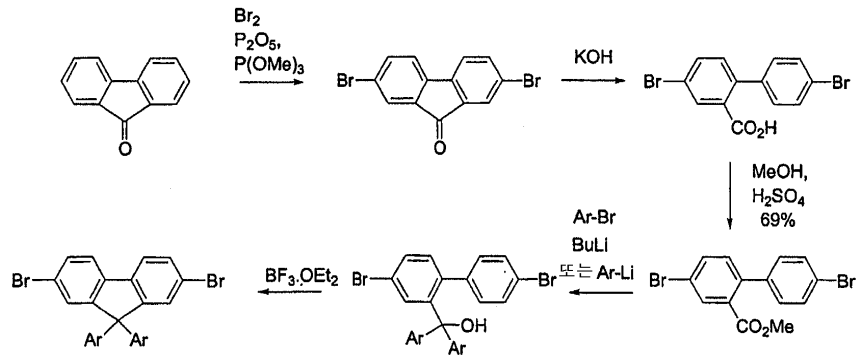
각각의 정공 수송 대역, 전자 수송 대역 및 방출 대역은, 예를 들어 국제특허 공개공보 제 WO 00/55927 호에 개시된 바와 같이 중합체 골격의 일부분으로서 제공될 수 있다. 다르게는, 예를 들어 국제특허 공개공보 제 WO 01/49769 호 및 제 WO 02/26859 호(정공 수송 대역이 전자 수송 골격에 매달려있는 구조이다)에 개시된 바와 같이, 상기 대역중 하나 이상이 중합체 골격에 매달려 있을 수 있다.

실시예

단량체 실시예

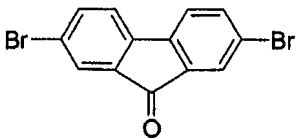
본 발명의 단량체를 하기 반응식 1에 따라 제조하였다:

반응식 1



단량체 실시예 M1: 2,7-디브로모-9,9-디페닐플루오렌

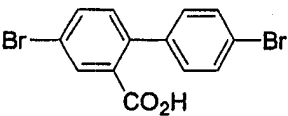
2,7-디브로모플루오렌



3ℓ 용적의 플랜지(flange) 플라스크에서, 플루오레논(100.006g, 0.555mol), 인 펜톡사이드(110.148g, 0.776mol) 및 트리메틸포스페이트(1200ml)를 혼합하였다. 기계교반하면서, 트리메틸포스페이트(200ml) 중의 브롬(63ml, 1.23mol)의 용액을 신속히 첨가하였다. 이어서, 이 투명한 용액을 120℃에서 22시간 동안 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음, 물 3ℓ에 부었다. 나트륨 티오설페이트(50.045g)를 첨가하자, 혼합물이 황색으로 변하였다. 1시간 동안 교반한 다음, 황색 고체를 여과하였다. 이 고체를 메탄올 중에서 가열하여 단일-브롬화된 화합물을 제거하고 176.183g(HPLC에 의한 순도 98%, 수율 94%)을 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃) 7.73 (2H, d, J 2.0), 7.61 (2H, dd, J 7.6, 2.0), 7.36 (2H, d, J 8.0); ¹³C NMR (CDCl₃) 142.3, 137.5, 135.3, 127.9, 123.3, 121.8, 109.8.

4,4'-디브로모-2-카복실산-1,1'-비페닐

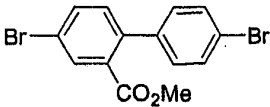


2ℓ 용적의 플랜지 플라스크에, 2,7-디브로모플루오렌(120.526g, 0.356mol), 수산화 칼륨(미세분말화된 플레이크, 168.327g, 3.000mol) 및 톨루엔(600ml)을 첨가하였다. 이 혼합물을 120℃에서 4시간 동안 가열한 다음, 실온으로 냉각시

켰다. 물(약 20)을 첨가하고 격렬히 교반하며 고체를 용해시켰다. 녹색의 수층을 제거하고 황색의 톨루엔층을 물로 2회 세척하였다. 수층을 혼합하여 농축 염산으로 산성화시키고, 침전된 고체를 여과하고 건조시킨 다음, 톨루엔으로 재결정화하여 회색빛 결정 100.547g(수율 79%)을 수득하였다.

$^1\text{H NMR ((CD}_3)_2\text{CO)}$ 8.00 (1H, d, J 2.0), 7.77 (1H, dd, J 8.0, 2.4), 7.57 (2H, d, J 8.0), 7.34 (1H, d, J 8.4), 7.29 (2H, d, J 8.8) ; $^{13}\text{C NMR ((CD}_3)_2\text{CO)}$ 167.1, 140.4, 139.8, 134.2, 133.5, 132.8, 132.7, 131.2, 130.6, 121.4, 121.1.

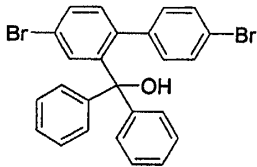
4,4'-디브로모-2-카복실산-1,1'-비페닐의 메틸 에스테르



4,4-디브로모-2-카복실산 비페닐(171.14g, 0.481mol)을 메탄올(700ml) 및 황산(15ml)에 현탁시킨 다음, 80℃에서 21 시간 동안 가열하였다. 용매를 제거하고 오일을 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 이 용액을 2N 수산화 나트륨, 물 및 포화 염화 나트륨으로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과하고 증발시켜 주황색 오일을 수득하였다. 이 오일을 고온 메탄올로 처리하고 침전된 에스테르를 냉각시킨 다음, 여과하였다. 모액을 증발시키고 고체를 재결정하여 추가의 생성물을 수득하였다. GCMS에 의한 에스테르의 순도는 100%이었으며, 수득량은 123.27g(수율 69%)이었다.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3)$ 7.99 (1H, d, J 2.0), 7.64 (1H, dd, J 8.0, 1.6), 7.51 (2H, d, J 8.4), 7.19 (1H, d, J 8.8), 7.13 (2H, d, J 8.8) , 3.67 (3H, s) ; $^{13}\text{C NMR (CDCl}_3)$ 167.1, 140.3, 139.1, 134.4, 132.9, 132.1, 132.0, 131.3, 129.8, 121.9, 121.5, 52.3; GCMS: M^+ = 370

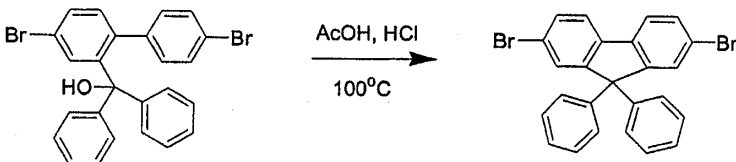
4,4'-디브로모-2-디페닐 알콜-1,1'-비페닐



4,4-디브로모-2-메틸 에스테르-비페닐(24.114g, 65.1mmol)을 무수 디에틸 에테르(120ml)에 용해시키고, 이 용액을 이소프로판올/무수 병용을 사용하여 -60℃로 냉각시켰다. 이어서, 페닐 리튬(사이클로헥산-에테르 중의 1.8M 용액, 91ml)을 적가하였다. 혼합물을 교반하고 실온으로 승온시켰다. 4시간 후, 반응이 완결되었다. 물(70ml)을 첨가한 다음, 수층을 디에틸 에테르로 1회 세척하였다. 유기층을 혼합하여 염화 나트륨으로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과하고 증발시켜 황색 분말을 수득하였다. 이소프로판올로 재결정화하여 백색 고체 19g(수율 59%)을 수득하였다. GC-MS(m/z , 상대강도 %) 494(M^+ , 100);

$^1\text{H NMR (CDCl}_3)$ 7.43 (1H, dd, J 8.4, 2.4), 7.28 (6H, m), 7.23 (2H, d, J 8.0), 7.11 (4H, m), 6.99 (1H, d, J 2.4), 6.94 (1H, d, J 8.4), 6.61 (2H, d, J 8.4) ; $^{13}\text{C NMR (CDCl}_3)$ 147.5, 146.7, 140.3, 139.3, 134.0, 133.0, 131.2, 131.1, 130.3, 128.2, 128.1, 127.8, 121.8, 121.3, 83.2.

2,7-디브로모-9,9-디페닐플루오렌



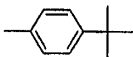
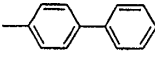
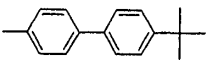
알콜(69.169g, 140mmol) 및 냉 아세트산(450ml)을 교반하고 환류하에 가열한 다음, 농축 염산(0.5ml)을 적가하였다. 적가가 끝난 후, 혼합물을 1시간 동안 가열한 다음 냉각시켰다. 반응 혼합물을 물(500ml)에 붓고, 고체를 여과하였다. 백색 고체를 n-부틸 아세테이트로 3회 재결정화하여 목적하는 생성물 20.03g(HPLC에 의한 순도 99.59%, 수율 30%)을 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃), δ/ppm: 7.58 (2H, d, J 7.6), 7.49 (2H, d, 1.2), 7.48 (2H, dd, 1.6), 7.25 (6H, m), 7.14 (4H, m).

¹³C NMR (CDCl₃), δ/ppm: 153.2, 144.6, 138.3, 131.1, 129.6, 128.7, 128.2, 127.4, 122.0, 121.7, 65.8.

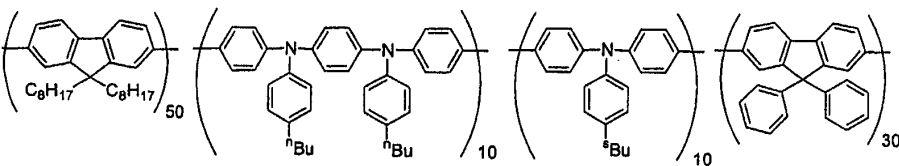
단량체 실시예 M2 내지 M4

하기 표에 설명된 Ar 기를 갖는 단량체를 전술한 반응식 및 일반적 실험방법에 따라 제조하였다. 표에 도시된 Ar 기에 따른 아릴리튬 화합물을 상응하는 아릴 브로마이드로부터 제조하였다.

단량체 실시예 번호	Ar	단량체 수율
M2		90%
M3		24%
M4		22%

중합체 실시예 P1

본 발명에 따른 청색 전기발광 중합체를, 국제특허 공개공보 제 WO 00/53656 호의 방법에 따라 9,9-디-n-옥틸플루오렌-2,7-디(에틸레닐보로네이트)(0.5당량), 2,7-디브로모-9,9-디페닐플루오렌(0.3당량), N,N-디(4-브로모페닐)-sec-부틸페닐아민(0.1당량) 및 N,N'-디(4-브로모페닐)-N,N'-디(4-n-부틸페닐)-1,4-디아미노벤젠(0.1당량)을 반응시켜 하기 중합체 P1을 수득함으로써 제조하였다.



P1

중합체 실시예 P2 내지 P4

중합체 중에 존재하는 9,9-디옥틸플루오렌 반복단위 및 9,9-디페닐플루오렌 반복단위의 비를 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 P1의 방법에 따라 중합체를 제조하였다.

실시예 번호	9,9-디페닐플루오렌(몰%)	9,9-디옥틸플루오렌(몰%)
P2	50	30
P3	60	20

중합체 실시예 P5

2,7-디브로모-9,9-디페닐플루오렌 대신 2,7-디브로모-9,9-디(비페닐)플루오렌(단량체 실시예 M3; 0.3당량)을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 P1의 방법에 따라 중합체를 제조하였다.

비교 중합체 실시예

국제특허 공개공보 제 WO 00/55927 호에 개시된 바와 같이, 모든 9,9-디페닐플루오렌 반복단위를 9,9-디-n-옥틸플루오렌 반복단위로 대체하여 중합체 실시예 1에 따라 청색 방출 중합체를 제조하였다. 2,7-디브로모-9,9-디페닐플루오렌 대신 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌 0.3당량을 사용하는 것을 제외하고 중합체 실시예 1의 제조방법에 따라 수행하였다.

장치 실시예

유리 기판 위에 폴리(에틸렌디옥시테오펜)/폴리스티렌 설포네이트(바이엘(Bayer)사에서 베이트론(Baytron) P(상표)로서 시판중임)를 스핀 피복을 통해 270 μ m의 두께로 침착시켰다. 이 위에 본 발명에 따른 중합체를 스핀 피복을 통해 50nm의 두께로 침착시켰다. 중합체 위에 불화 리튬 층(두께 4nm)을 증발을 통해 침착시킨 다음, 다시 증발을 통해 캐소드 위에 칼슘(두께 50nm)을 침착시켰다. 금속 캔을 사용하여 이 장치를 캡슐화하였다.

비교 장치 실시예

본 발명에 따른 중합체 대신 전술한 비교 중합체를 사용한 것을 제외하고, 전술한 장치 실시예의 방법에 따라 장치를 제조하였다.

결과

하기 표는 전술한 중합체에 대해 얻어진 유리전이온도를 제공한다.

중합체 실시예	유리전이온도(°C)
비교 실시예	약 80
P1	140
P2	210
P3	240
P4	175

상기 표를 통해 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 중합체는 종래 기술의 비교 중합체보다 상당히 높은 Tg 값을 가져 우수한 열적 안정성을 나타낸다. Tg는 중합체에 혼입된 화학식 I의 반복단위의 양에 따라 증가한다. 또한, 화학식 I의 반복단위가 달라지면 Tg에 미치는 영향의 정도가 달라진다. 따라서, 중합체 P4(디(비페닐)플루오렌 반복단위 30%를 포함함)는 중합체 P1(디페닐플루오렌 반복단위 30%를 포함함)보다 높은 Tg를 갖는다.

열적 안정성의 증가뿐만 아니라, 비교 중합체 실시예가 약 1,000시간의 수명을 나타내는 반면, 중합체 P1 내지 중합체 P4는 약 3,000시간 이상의 수명을 나타낸다.

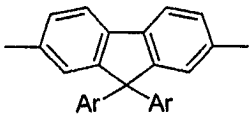
본 발명은 특정 실시양태로서 기술되었지만, 하기 청구의 범위에 개시된 바와 같은 본 발명의 진의 및 범주에서 벗어나지 않는 한, 본원에 개시된 특징들의 다양한 개질, 변경 및/또는 조합이 수행될 수 있음은 당해 분야의 숙련자들에게 명백히 인지될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

정공 수송 대역; 전자 수송 대역; 및 방출 대역을 포함하고, 하기 화학식 I의 치환 또는 비치환된 반복단위를 포함하는, 광학 장치용 중합체:

화학식 I



상기 식에서,

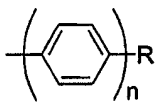
Ar은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 치환 또는 비치환된 아릴 기이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

Ar이 서로 독립적으로 하기 화학식 II의 치환 또는 비치환된 잔기를 포함하는 군으로부터 선택되는, 광학장치용 중합체:

화학식 II



상기 식에서,

n은 1, 2 또는 3이고;

R은 가용화 기 또는 수소이다.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

R이 치환 또는 비치환된 알킬 및 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는, 광학장치용 중합체.

청구항 4.

제 2 항에 있어서,

R이 수소 또는 부틸인, 광학장치용 중합체.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

화학식 I의 반복단위를 50몰% 미만 포함하는, 광학장치용 중합체.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

화학식 I의 반복단위를 10 내지 40몰% 포함하는, 광학장치용 중합체.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

전자 수송 대역이 화학식 I의 반복단위를 하나 이상 포함하는, 광학장치용 중합체.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

전자 수송 대역이 화학식 I의 반복단위를 포함하지 않는, 광학장치용 중합체.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

400 내지 500nm 파장의 광을 방출할 수 있는, 광학장치용 중합체.

청구항 10.

양전하 캐리어의 주입을 위한 제 1 전극;

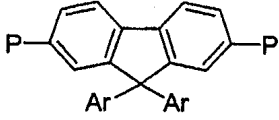
음전하 캐리어의 주입을 위한 제 2 전극; 및

제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치하는 것으로서, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는 층을 포함하는, 광학장치.

청구항 11.

예비선택된 유리전이온도에 도달하는데 필요한 일정량의 하기 화학식 III의 단량체를 중합 혼합물 중에서 중합시키는 단계를 포함하는, 중합체의 유리전이온도 조절방법:

화학식 III



상기 식에서,

Ar은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 치환 또는 비치환된 아릴 기이고;

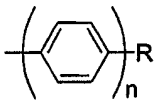
P는 각각 중합을 위한 작용기이다.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

Ar이 각각 하기 화학식 II의 치환 또는 비치환된 잔기를 포함하는, 중합체의 유리전이온도 조절방법:

화학식 II



상기 식에서,

n은 1, 2 또는 3이고;

R은 가용화 기 또는 수소이다.

청구항 13.

제 12 항에 있어서,

R이 치환 또는 비치환된 알킬 및 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체의 유리전이온도 조절방법.

청구항 14.

제 11 항에 있어서,

화학식 III의 단량체가 중합 혼합물 중에 50몰% 미만의 양으로 포함되는, 중합체의 유리전이온도 조절방법.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

화학식 III의 단량체가 중합 혼합물 중에 10 내지 40몰%의 양으로 포함되는, 중합체의 유리전이온도 조절방법.

청구항 16.

제 11 항에 있어서,

P가 서로 독립적으로 (a) 봉산 기, 봉산 에스테르 기 및 보란 기로 이루어진 군으로부터 선택된 봉소 유도체 작용기 및 (b) 할라이드 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체의 유리전이온도 조절방법.

청구항 17.

제 11 항에 있어서,

금속 배위 착체 촉매의 존재하에 단량체를 중합시켜 중합체를 형성하기 위한 조건하에서 화학식 III의 제 1 단량체를 제 1 단량체와 동일하거나 상이할 수 있는 제 2 단량체와 반응시키는 단계를 포함하는, 중합체의 유리전이온도 조절방법.

청구항 18.

(a) 봉산 기, 봉산 에스테르 기 및 보란 기로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상의 봉소 유도체 작용기를 갖는 제 1 방향족 단량체, 및 2개 이상의 반응성 할라이드 작용기를 갖는 제 2 방향족 단량체(여기서, 제 1 및 제 2 방향족 단량체중 하나 이상은 제 16 항에 따른 단량체를 포함한다); 또는

(b) 하나의 반응성 할라이드 작용기, 및 봉산 기, 봉산 에스테르 기 및 보란 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 봉소 유도체 작용기를 갖는, 제 16 항에 따른 방향족 단량체를,

상기 방향족 단량체의 중합을 촉매화시키는데 적당한 촉매량의 촉매, 및 상기 봉소 유도체 작용기를 $-BX_3^-$ (여기서, X는 독립적으로 F 및 OH로 이루어진 군으로부터 선택된다)의 음이온성 기로 전환시키는데 충분한 양의 염기를 포함하는 반응 혼합물 중에서 중합시키는 단계를 포함하는,

중합체의 유리전이온도 조절방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

염기가 유기 염기인, 중합체의 유리전이온도 조절방법.

청구항 20.

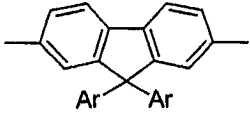
제 11 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체가 전기발광 중합체인, 중합체의 유리전이온도 조절방법.

청구항 21.

중합체 중에 하기 화학식 I의 치환 또는 비치환된 반복단위를 포함하는 유리전이온도 향상제:

화학식 I



상기 식에서,

Ar은 각각 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 동일하다.

청구항 22.

제 21 항에 있어서,

중합체가 전기발광 중합체인, 유리전이온도 향상제.

청구항 23.

제 9 항에 있어서,

430 내지 500nm 파장의 광을 방출할 수 있는, 광학장치용 중합체.

도면

도면1

