

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 61/00
C09K 11/06

(11) 공개번호 특1999-0087125
(43) 공개일자 1999년12월15일

(21) 출원번호	10-1998-0706516		
(22) 출원일자	1998년08월21일		
번역문제출일자	1998년08월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/00551	(87) 국제공개번호	WO 1997/31048
(86) 국제출원출원일자	1997년02월07일	(87) 국제공개일자	1997년08월28일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		
	국내특허 : 아일랜드 중국 일본 대한민국		
(30) 우선권주장	196 06 511.9 1996년02월22일 독일(DE)		
(71) 출원인	헥스트 레제아르히 운트 테히놀로지 도이칠란트 게엠베하 운트 콤파니 카게		
	독일 데-65929 프랑크푸르트 암 마인		
(72) 발명자	크로이더 빌리		
	독일 데-55126 마인츠 제르토리우스링 13		
	슈프라이처 후베르트		
	독일 데-65926 프랑크푸르트 암 마인 인젤베르크슈트라쎄 10		
(74) 대리인	이병호		

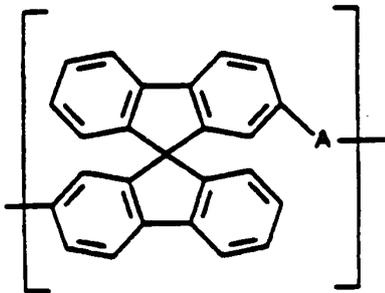
심사청구 : 없음

(54) 스피로 중심을 갖는 부분 공액 중합체 및 전계 발광 물질로서의이의 용도

요약

부분 공액 중합체는 화학식 I의 반복 단위를 함유한다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

A는 동일하거나 상이하고, 각각 스피로비플루오렌 골격과 같이 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 0 내지 8개의 동일하거나 상이한 아릴렌 및/또는 헤테로아릴렌 및/또는 비닐렌 및/또는 아세틸렌 그룹이다.

화학식 I의 반복 단위를 함유하는 중합체는, 예를 들면, 전계 발광 물질로서 적합하다. 이들은 고 방사 색균질도(high emission colour uniformity), 우수한 필름 형성 특성 및 고 용해도에 의해 특징지어진다.

영세서

많은 적용을 위한, 우세하게는 표시 소자, VDU 기술 및 전광 공학의 분야에서 넓은 영역의 고체 상태 광 공급원에 대한 산업적 요구가 크다. 현재 이러한 광 공급원의 요구는 현존하는 어떠한 기술로도 충분히 만족시킬 수 없다.

통상적인 표시 소자 및 전광 소자, 예를 들면, 백열등, 기체 방전등 및 비자발(non-self) 조명 액정 표시 소자에 대한 대체물로서 때때로 전계 발광(electroluminescence, EL) 물질 및 장치, 예를 들면, 광 방출 다이오드(LEDs)를 사용해왔다.

DE-A 제25 45 784호(US-A 제3,995,299호)에는 무정형 또는 우세하게는 상당한 전하 이동도 및 낮은 이온화 포텐셜, 강한 전자 공여체, 강한 전자 수용체 및 바람직하게는 하나 이상의 발광 첨가물을 함유하는 무정형 중합체 물질의 층을 포함하는 방사선 공급원이 있으며, 전류가 이들로부터 방사선을 여기시키기

위해 층 두께를 통해 통과할 수 있는 전기 접속이 제공된 전계 발광 장치가 기술되어 있다.

사용되어온 중합체 물질은 폴리(p-페닐렌-비닐렌)과 같은 공액 중합체(문헌 참조: WO-A 제90/13148호)와 비공액 중합체(문헌 참조: I. Sokolik et al., J. Appl. Phys. 1993, 74, 3584) 둘 다이고, 일반적으로 공액 물질은 전하 캐리어 이동도가 보다 높기 때문에 효율이 보다 우수하고 작동 전압이 보다 낮은 장점이 있다. 또한, 비공액 중합체의 열 안정성은 전혀 만족스럽지 않다. 또한 이러한 유형의 중합체는 방출 밴드가 넓기 때문에 색순도가 낮아지게 된다.

또한 중합체계 장치와 별도로, 저분자량 유기 화합물계 전계 발광 장치가 얼마 동안 공지되어 왔다. EP-A 제0 676 461호에는 스피로 화합물을 전계 발광 물질로서 포함하는 이와 같은 장치가 기술되어 있다.

이러한 물질들을 사용하여 우수한 결과를 성취하여 왔으나, 이러한 화합물의 특성 프로파일은 아직도 꽤 개선의 여지가 있다.

또한, 전계 발광 물질, 특히 중합체계 전계 발광 물질의 개발은 결코 결론지어질 수 없기 때문에, 전광 장치 및 표시 장치 제조업자들은 이와 같은 장치에 대한 매우 다양한 전계 발광 물질에 관심을 갖고 있다.

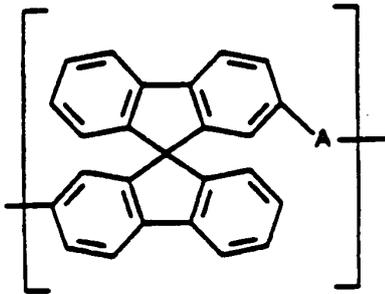
이는, 특히, 전계 발광 물질이 추가의 장치 성분과 상호작용하여 전계 발광 물질의 품질을 결정짓는다는 사실에 기인한다.

따라서, 본 발명의 목적은, 전광 장치 또는 표시 장치에 사용되는 경우 이러한 장치의 특성 프로파일을 개선시킬 수 있는 신규한 전계 발광 물질을 제공하는 것이다.

지금 놀랍게도 스피로 중심을 갖는 특정 공액 중합체가 전계 발광 물질로서 특히 적합하고, 특히 탁월한 가공처리성을 가짐을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 부분 공액 중합체를 제공한다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

A는 동일하거나 상이하고, 각각 스피로비플루오렌 골격과 같이 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 0 내지 8개의 동일하거나 상이한 아릴렌 및/또는 헤테로아릴렌 및/또는 비닐렌 및/또는 아세틸렌 그룹이다.

본 발명의 중합체는 화학식 1의 반복 단위를 바람직하게는 2 내지 1000개, 특히 바람직하게는 2 내지 100개, 특히 2 내지 40개 포함한다.

본 발명의 중합체는 바람직하게는 화학식 1의 반복 단위들로 이루어진다.

단독 중합체, 공중합체와 마찬가지로, 즉 개개의 반복 단위 중의 그룹 A가 상이한 의미를 갖거나 스피로비플루오렌 골격이 상이하게 치환된 중합체를 제공하는 것이 바람직하다. 이러한 공중합체는 바람직하게는 2 내지 5개, 특히 바람직하게는 2 또는 3개의 상이한 단량체를 포함한다. 화학식 1의 구조 단위 이외에 추가의 구조 단위를 갖는 이와 같은 공중합체는 바람직하게는 화학식 1의 구조 원소를 50중량% 이상 포함한다.

일반적으로 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 단위는 탄소수 2 내지 20의 방향족계이다.

바람직한 치환체는 탄소수 1 내지 22의 직쇄, 사이클릭 또는 측쇄 알킬, 알콕시 또는 에스테르 그룹, 바람직하게는 탄소수 2 내지 20의 아릴 및/또는 아릴옥시 그룹, 바람직하게는 페닐 및/또는 페닐옥시 그룹 [여기서, 방향족은 치환체로서 C₁-C₂₂-알킬, C₁-C₂₂-알콕시, Br, Cl, F, CN, CO₂R, SO₃R 및/또는 P(O)(OR)₂를 함유할 수 있다], Br, Cl, F, CN, CO₂R, SO₃R, P(O)(OR)₂ 또는 CF₃이다. 여기서, R은 H 또는 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 1가 양이온, 바람직하게는 Na 또는 K와 같은 알칼리 금속, 또는 N(부틸)₄와 같은 테트라알킬암모늄 그룹이다.

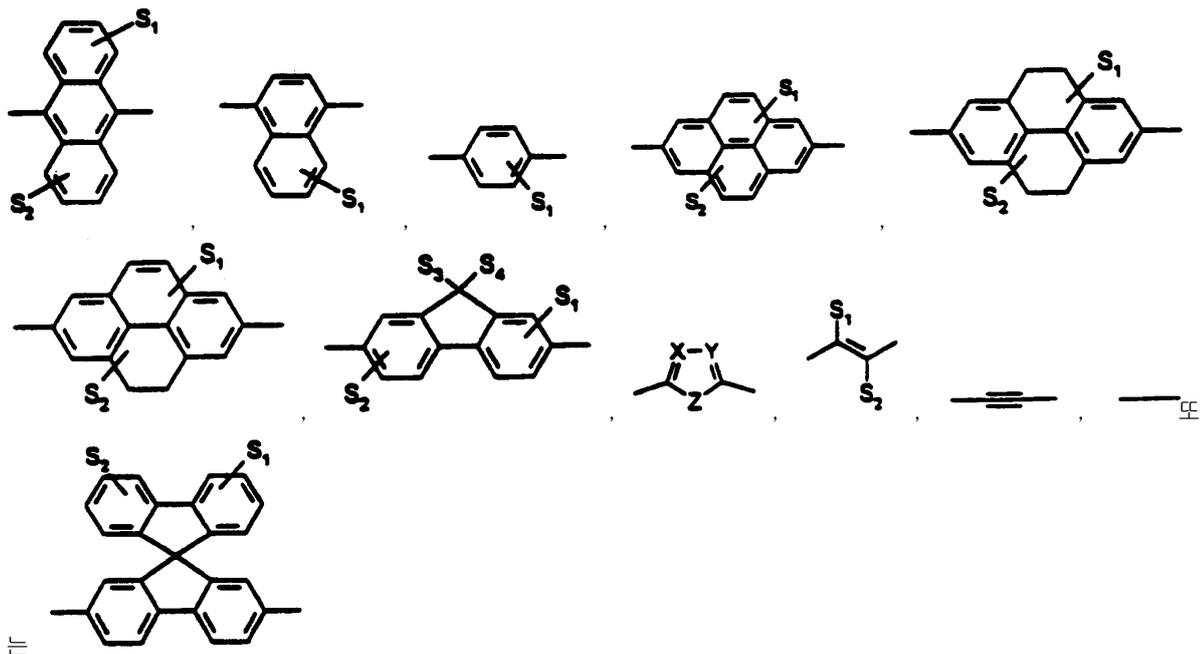
그룹 A 중의 아릴 및 헤테로아릴 그룹은 바람직하게는 0, 1 또는 2개의 치환체를 갖는다. 스피로비플루오렌의 개개의 6원 환은 바람직하게는 0 또는 1개의 치환체를 갖는다.

그룹 A는 위에서 언급한 그룹의 바람직하게는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 2 내지 4개로 이루어진다.

본 발명의 중합체는, 특히 방출시 높은 색순도, 우수한 필름 형성 특성 및 비점이 30 내지 300°C인 하나 이상의 유기 용매 중의 우수한 용해도를 나타낸다.

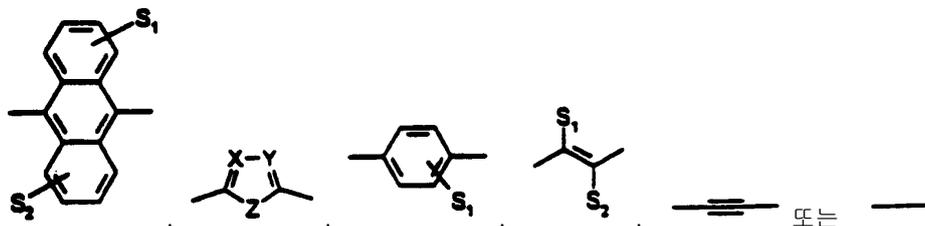
본 발명의 목적을 위하여, 중합체는 이의 일렉트로미넌스 스펙트럼이 반복 단위를 추가로 가하였을 때 필수적으로 변하지 않는 화합물이다.

더욱이 화학식 I 중의 그룹 A는 다음 분자 빌딩 블록을 포함하는 중합체가 바람직하다:



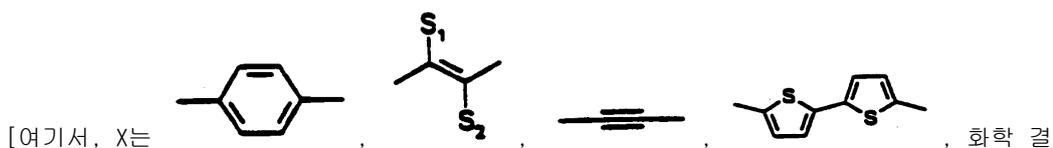
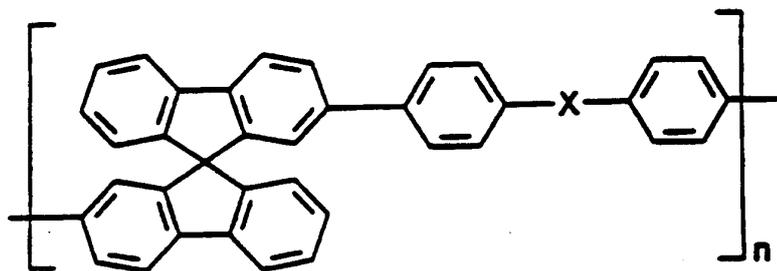
(여기서, S_1 , S_2 , S_3 및 S_4 는 동일하거나 상이하고 H 또는 위에서 기술한 바람직한 치환체이고, X와 Y는 동일하거나 상이하고 CS_1 또는 N이며, Z는 동일하거나 상이하고 -O-, -S-, -NS₁-, -CS₁S₂-, -CS₁=CS₁- 또는 -CS₁=N-이고, 단 S_1 과 S_2 는 H 또는 위에서 기술한 바람직한 치환체이다).

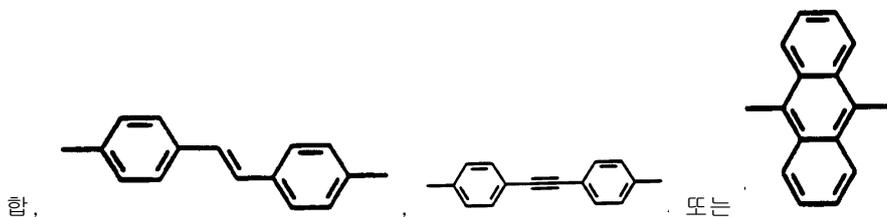
특히 화학식 I 중의 그룹 A가 다음 의미인 중합체가 바람직하다:



(여기서, S_1 과 S_2 는 위에서 정의한 바와 같고 H일 수도 있고, X와 Y는 동일하거나 상이하고 CS_1 또는 N이며, Z는 동일하거나 상이하고 -O-, -S-, -NS₁-, -CS₁S₂-, -CS₁=CS₁- 또는 -CS₁=N-이다).

매우 특히 다음 구조의 중합체가 바람직하다:





합,

(여기서, S_1 과 S_2 는 위에서 정의한 바와 같고 H일 수도 있다)이고, n은 2 내지 1000의 자연수이다.]

이러한 중합체는 특히 청색 전계 발광을 성취하는 데 매우 적합하다.

본 발명의 중합체는 유기 합성에서 표준 공정으로 기술되어 있는 바와 같이 문헌에 공지된 방법 그 자체로 제조할 수 있다(문헌 참조: Houben-Wely, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 또는 J. March, Advanced Organic Chemistry, Fourth Ed., John Wiley & Sons, New York 1992).

제조는 공지되고 언급된 반응에 적합한 반응 조건하에 수행한다. 또한 공지된 방법 그 자체를 변형하여 사용할 수 있으며, 본원에서는 보다 구체적으로 언급하지 않는다.

본 발명의 중합체 제조에 사용되는 출발 화합물은 일반적으로 9,9'-스피로비플루오렌 중심을 갖고 2,2' 위치에 중합 반응시킬 수 있는 치환체와, 경우에 따라, 임의의 다른 위치에 당해 반응을 간섭하지 않는 추가의 치환체를 함유할 수 있는 단량체이다.

이러한 단량체의 합성방법은 바람직하게는 위에서 언급한 참조 문헌에 기술되어 있는 9,9'-스피로비플루오렌 및 일반적으로 통상적이고 당해 기술분야의 숙련가에 의해 별 문제점 없이 수행할 수 있는 추가의 치환 반응을 근거로 하는 것이 바람직하다.

또한, 덜 바람직스럽긴 하나, 적절하게 치환된 전구체로부터 출발하여, 이미 적절하게 작용성화된 스피로비플루오렌 유도체를 확립하는 것이 물론 또한 가능하다.

9,9'-스피로비플루오렌의 작용성화는, 예를 들면, 문헌(참조: J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306; 및 G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202)에 기술되어 있다. 적절히 선택된 조건 및 화학양론하에, 이에 기술되어 있는 친전자성 방향족 치환 반응으로 2,2'-이 작용성화 스피로비플루오렌 유도체(예: 2,2'-디할로-9,9'-스피로비플루오렌, 2,2'-디아세틸-9,9'-스피로비플루오렌, 2,2'-디포르밀-9,9'-스피로비플루오렌, 2,2'-디니트로-9,9'-스피로비플루오렌)를 합성한다. 이어서, 이를 당해 기술분야에 공지된 방법에 의해 추가의 유도체[예: 할로겐을 시아노로(p. 594 ff.), 니트로를 아미노로(p. 1103 ff.), 아세틸을 카복시로(p. 1065 ff.) 및 추가로 카복실산 클로라이드로(p. 388 ff.)(참조 페이지는 'J. March, Advanced Organic Chemistry, Third Ed., John Wiley & Sons, New York'를 언급한다)]로 전환시킬 수 있다. 이어서, 바람직하게는 7,7' 및 4,4' 위치에서 후속적인 반응에 의해 추가로 치환시킬 수 있다.

그룹 A를 합성하기 위해서, 예를 들면, 1,4-페닐렌 그룹을 포함하는 화합물에 대하여 DE-A 제23 44 732호, 제24 50 088호, 제24 29 093호, 제25 02 904호, 제26 36 684호, 제27 01 591호 및 제 27 52 975호를 참조하고, 피리미딘-2,5-디일 그룹을 포함하는 화합물에 대하여 DE-A 제26 41 724호를 참조하며, 피리딘-2,5-디일 그룹을 포함하는 화합물에 대하여 DE-A 제40 26 223호 및 EP-A 제0 391 203호를 참조하고, 피리다진-3,6-디일 그룹을 포함하는 화합물에 대하여 DE-A 제32 31 462호를 참조하며, 방향족 및 헤테로 방향족의 직접 결합에 대하여 문헌(참조: N. Miyaura, T. Yanagi 및 A. Suzuki, Synthetic Communications 1981, 11, 513; DE-C 제39 30 663호; M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus, Tetrahedron Letters 1987, 28, 5093; G. W. Gray, J. Chem. Soc. Perkin Trans II 1989, 2041 및 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989, 172, 165; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 204, 43 및 91; EP-A 제0 449 015호; WO 제 89/12039호; WO 제89/03821호; EP-A 제0 354 434호)을 참조할 수 있다.

이치환된 피리딘, 이치환된 피라진, 이치환된 피리미딘 및 이치환된 피리다진의 제조는, 예를 들면, 문헌 [참조: 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds' by A. Weissberger 및 E. C. Taylor(편집인)]의 적절한 분량의 시리즈에 기술되어 있다.

위에서 언급한 단량체로부터 출발하여, 여러 방법에 의해 중합시켜 본 발명의 중합체를 수득할 수 있다.

예를 들면, 9,9'-스피로비플루오렌 유도체는 산화적으로(예를 들면, $FeCl_3$ 사용, 특히 문헌 'P. Kovacic, N. B. Jones, Chem. Ber. 1987, 87, 357; M. Wada, T. Abe, H. Awano, Macromolecules 1992, 25, 5125' 참조) 또는 전기화학적으로(문헌 참조: N. Saito, T. Kanbara, T. Sato, T. Yamamoto, Polym. Bull. 1993, 30, 285) 중합시킬 수 있다.

이와 같이, 본 발명의 중합체는 2,2'-이작용성화 9,9'-스피로비플루오렌 유도체로부터 제조할 수 있다. 디할로 방향족은 구리/트리페닐포스핀 촉매의 존재하에 중합시킬 수 있다(문헌 참조: G. W. Ebert, R. D. Rieke, J. Org. Chem. 1988, 53, 4482).

방향족 디보론산 및 방향족 디할라이드 또는 혼합 방향족 할로보론산은 팔라듐 촉매의 존재하에 커플링 반응에 의해 중합시킬 수 있다(문헌 참조: M. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, Synth. Commun. 1981, 11, 513; R. B. Miller, S. Duger, Organometallics 1984, 3, 1261).

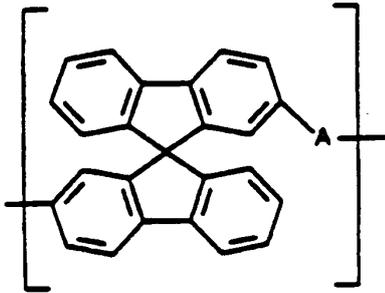
방향족 이주석산은, 예를 들면, 문헌(참조: J. K. Stille, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508)에 기술되어 있는 바와 같이 팔라듐 촉매의 존재하에 중합시킬 수 있다.

더욱이, 위에서 언급한 디할로 화합물은 디리티오 또는 디그리니아 화합물로 전환시킨 다음 CuCl_2 (문헌 참조: G. Wittig, G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 1967, 704, 91; H. A. Staab, F. Bunny, Chem. Ber. 1967, 100, 293; T. Kaufmann, Angew. Chem. 1974, 86, 321-354) 또는 불포화 1,4-디할로 화합물의 전자 이동 (문헌 참조: S. K. Taylor, S. G. Bennett, K. J. Harz, L. K. Lashley, J. Org. Chem. 1981, 46, 2190) 에 의해 추가의 디할로 화합물로 중합시킬 수 있다.

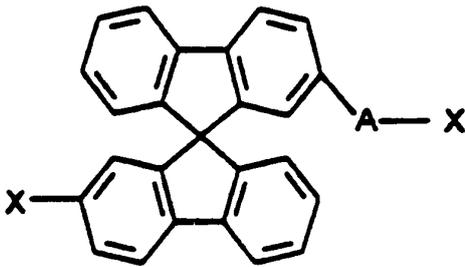
화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체는 Ni^0 촉매의 존재하에 상응하는 디할로 화합물을 중합시킴으로써 제조함이 바람직하다. 이러한 중합방법은, 예를 들면, 문헌(참조: M. Kreyenschmide et al., Macromolecules 1995, 28, 4577)에 기술되어 있다.

따라서, 또한 본 발명은 하나 이상의 화학식 II의 화합물을 불활성 유기 용매 속에서 Ni^0 의 존재하에 30 내지 150°C의 온도에서 중합시킴을 포함하여, 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 부분 공액 중합체의 제조 방법을 제공한다.

화학식 I



화학식 II



위의 화학식 I과 II에서,

A는 위에서 정의한 바와 같고,

X는 Cl, Br 또는 I이다.

적합한 촉매는 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (cod = 1,5-사이클로옥타디엔)와 같은 Ni^0 화합물, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, 또는 $\text{NiCl}_2/\text{Zn}/\text{PPh}_3$ 또는 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$ 과 같은 환원제와 배합된 니켈(II)염이다.

촉매량은 일반적으로, 디할로 화합물을 기준으로 하여, 0.1 내지 20mol%, 바람직하게는 5 내지 15mol%, 특히 바람직하게는 약 10mol%로 사용한다.

적합한 용매는 약한 극성 또는 극성 비양성자성 유기 용매 또는 이들의 혼합물이다. THF와 디페닐 에테르와 같은 에테르, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드와 같은 디알킬아미드 및 이들의 혼합물이 바람직하다.

반응은 일반적으로 30 내지 150°C, 바람직하게는 50 내지 120°C의 온도에서 수행한다. 반응 시간은 일반적으로 1 내지 7일이다.

후처리는 당해 기술분야의 숙련자에게 통상적으로 공지된 방법으로 수행할 수 있다.

그러나, 본 발명의 중합체의 합성은 또한 2,2'-이작용성화 9,9'-스피로비플루오렌 유도체를 추가의 적절한 이작용성화 화합물로 중합시킴으로써 수행할 수 있다.

따라서, 예를 들면, 2,2'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌은 4,4'-비페닐비스보론산으로 중합시킬 수 있다. 이러한 방법으로, 동시적인 중합 단계로, 여러 헤테로사이클릭 단위, 예를 들면, 이작용성 카복실산 할라이드와 이작용성 카복실릭 하이드라이드로부터, 상응하는 디카복실산과 하이드라진 설페이트로부터 (문헌 참조: B. Schulz, E. Leibnitz, Acta Polymer 1992, 43, 343; JP-A 제05/178990호) 또는 디카복실산 할라이드와 비스테트라졸로부터(문헌 참조: C. A. Abshire, C. S. Marvel, Makromol. Chem. 1961, 22, 388) 옥사디아졸 단위를 형성시킬 수 있다.

공중합체를 제조하기 위해서, 예를 들면, 화학식 I의 구조 원소를 포함하는 상이한 화합물을 서로 중합시

키거나, 화학식 1의 구조 원소를 포함하는 하나 이상의 화합물을 올리고비닐렌, 올리고아세틸렌, 올리고아릴렌, 올리고테트라아릴렌, 올리고아릴렌-비닐렌 및 올리고아릴렌-아세틸렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 이작용성 분자와 중합시킬 수 있다.

후처리는, 예를 들면, 문헌(참조: D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, *Praktikum der makromolekularen organischen Chemie*, 3rd edition, Huthig Verlag, Heidelberg, 1979, p. 87 ff. 또는 R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, London 1991)에 기술되어 있는 바와 같이, 당해 기술분야의 숙련자에게 익숙한 공지된 방법에 의해 수행한다. 예를 들면, 반응 혼합물을 여과하고, 수성 산으로 희석시키고, 추출하여 용매를 건조 증발시킨 후 수득된 조 생성물을 재침전화에 의해 추가로 정제할 수 있다.

말단 브롬 원자는, 예를 들면, LiAlH_4 을 사용하여 환원적으로 제거할 수 있다(문헌 참조: J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Third Ed., John Wiley & Sons, p. 510).

본 발명의 중합체는 전계 발광 물질로서 사용할 수 있다.

따라서, 또한 본 발명은 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 중합체의 전계 발광 물질로서의 용도를 제공한다.

본 발명의 목적을 위하여, 전계 발광 물질은 전계 발광 장치에서 활성층으로서 사용될 수 있는 물질이다. 활성 층은, 전기장을 적용시켰을 때 층이 광을 방출(광 방출 층)할 수 있고/있거나 층이 양전하 및/또는 음전하의 주입 및/또는 수송(전하 주입 층 또는 전하 수송 층)을 개선시킴을 의미한다.

따라서, 본 발명은 또한 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 중합체를 포함하는 전계 발광 물질을 제공한다.

일반적으로 본 발명의 전계 발광 물질은 하나 이상의 본 발명의 중합체를 주성분으로서, 즉 50중량% 이상, 또는 첨가물로서 포함한다.

전계 발광 물질로서 사용하기 위해서, 일반적으로 당해 기술분야의 숙련자에게 익숙한 공지된 방법(예: 캐스팅, 침지, 인쇄 또는 스펀 피복)에 의해 본 발명의 중합체를 필름 형태로 용액으로부터 기판에 도포한다. 이러한 공정은 일반적으로 -20 내지 $+300^\circ\text{C}$, 바람직하게는 10 내지 100°C , 특히 바람직하게는 15 내지 50°C 의 온도 범위에서 수행한다.

따라서, 본 발명은 또한 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 중합체를 필름 형태로 기판에 도포함을 포함하는 전계 발광 물질의 제조방법을 제공한다.

본 발명은 추가로 하나 이상의 활성 층을 포함하는 전계 발광 장치를 제공하며, 여기서, 이러한 활성 층 중의 적어도 하나는 하나 이상의 본 발명의 중합체를 포함한다. 예를 들면, 활성 층은 광 방출 층 및/또는 수송 층 및/또는 전하 주입 층일 수 있다.

이와 같은 전계 발광 장치의 일반적인 구조는, 예를 들면, US 제4,539,507호 및 US 제5,151,629호에 기술되어 있다. 중합체 함유 전계 발광 장치는, 예를 들면, WO 제90/13148호 또는 EP-A 제0 443 861호에 기술되어 있다.

이들은 일반적으로 음극과 양극 사이에 전계 발광 층을 포함하며, 이들 전극 중 하나 이상이 투명하다. 또한, 하나 이상의 전자 주입 층 및/또는 전자 수송 층을 전계 발광 층 사이에 삽입시킬 수 있고, 음극 및/또는 하나 이상의 홀(hole) 주입층 및/또는 홀 수송 층을 전계 발광 층과 양극 사이에 삽입시킬 수 있다. 사용되는 음극 물질은 바람직하게는 금속 또는 금속 합금(예: Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag)이다. 양극으로서 투명한 기판(예: 유리) 또는 투명한 중합체 상의 금속(예: Au) 또는 기타 금속성 전도 물질(예: ITO(산화인듐/산화주석)와 같은 산화물)을 사용할 수 있다.

작동시, 음극을 양극에 비해 음전위에 배열하고 음극으로부터의 전자를 전자 주입 층/전자 수송 층 또는 직접 광 방출 층으로 주입시킨다. 동시에, 양극으로부터의 홀을 홀 주입 층/홀 수송 층 또는 직접 광 방출 층으로 주입시킨다.

주입시킨 전하 캐리어들은 인가된 전압의 작용하에 활성 층을 통해 서로를 향해 이동한다. 이렇게 하여 전하 수송 층과 광 방출 층 사이의 계면에서 또는 광 방출 층 속에서 전자/홀 쌍(pair)이 생성되고 이들 쌍이 광 방출에 의해 재결합한다. 방출된 광의 색깔은 광 방출 층으로서 사용되는 물질에 의해 다양할 수 있다.

전계 발광 장치는, 예를 들면, 제어등(control lamp), 영숫자(alphanumeric: 英數字) 표시기, 사인(sign) 및 광전자 커플러와 같은 자발 조명 표시 소자로서 사용된다.

본원은 본 발명의 기술배경을 설명하기 위해서 많은 문헌을 예를 들어 인용한다. 이에 이러한 모든 문헌을 본원에서 참조로 특별히 인용한다. 이에 본 특허권에 의해 우선권이 주장된 독일 특허권 제196 06 511.9호의 내용과 또한 본원의 초록은 본원에서 참조로 특별히 인용된다.

본 발명은 실시예에 의해 설명하고 이에 제한되는 것은 아니다.

실시예

A. 단량체 합성

실시예 1

2,2'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌의 합성

CH_2Cl_2 50ml에 용해시킨 9,9'-스피로비플루오렌 3.26g(10.3mmol)을 실온에서 브롬 1.12ml(21.8mmol)와 SnCl_2 스파틀라 티량과 혼합한다. 반응이 종결될 때까지 혼합물을 환류시킨다(약 8시간). 실질적으로 탈

색된 반응 용액을 냉각시킨 후 Na_2SO_3 와 NaHCO_3 수용액 및 마지막으로 순수로 진탕시키고, 후속적으로 약 20ml로 증발시킨다. 냉동기에 방치하여 생성물을 백색의 작은 판 형태로 결정화한다. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -펜탄으로 재결정화함으로써 추가로 정제할 수 있다.

수율: 70 내지 85%.

용점: 240°C.

^1H NMR(CDCl_3 , ppm): 6.65(d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H, H-8,8'), 6.87(d, $J=1.9\text{Hz}$, 2H, H-1,1'), 7.15(dt, $J=7.7$, 1.1Hz, 2H, H-7,7'), 7.35(dt, $J=7.6$, 1.2Hz, 2H, H-6,6'), 7.55(dd, $J=8.2$, 1.9Hz, 2H, H-3,3'), 7.75(d, $J=7.9\text{Hz}$, 2H, H-5,5'), 7.90(d, $J=7.7$, 2H, H-4,4').

실시예 2

4,4'-스틸벤디보론산의 합성

4,4'-디브로모스틸벤 20.0g(59.2mmol)으로부터 제조된 그리니아 시약을 -78°C에서 THF 중의 트리메틸 보레이트(154mmol) 용액에 THF 속에서 아르곤하에 적가한다. 반응 혼합물을 교반하면서 밤새 실온으로 되게 한 다음 얼음 약 100g과 H_2SO_4 5ml에 붓는다. 혼합물을 CHCl_3 으로 수회 진탕시키고, 합한 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 증발시킨다. 조 생성물은 에탄올/ H_2O 로 재결정화할 수 있다.

수율: 60 내지 70%.

용점은 수분 함량의 작용으로서 매우 다양하다.

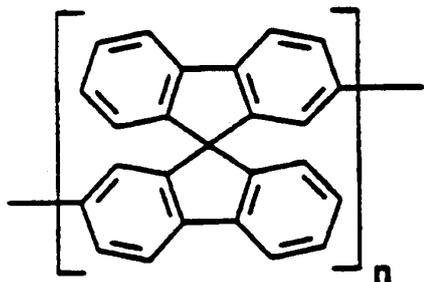
^1H -NMR(CD_3OD , ppm): 7.12(s, 2H, H-비닐), 7.38(d, 4H, H-페닐), 8.03(d, 4H, H-페닐).

4,4'-톨란디보론산과 4,4'-비페닐디보론산을 또한 위의 과정과 유사한 방법에 의해 제조할 수 있다. 마지막 언급된 화합물은 또한 시판되고 있다(예: Lancaster Synthesis GmbH, Muhlheim, Germany).

B. 중합

실시예 3

야마모토(Yamamoto) 방법을 사용하여 Ni(0)에 의해 2,2'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌을 중합시켜 폴리-2,2'-(9,9'-스피로비플루오렌)일렌(중합체 1)을 수득함



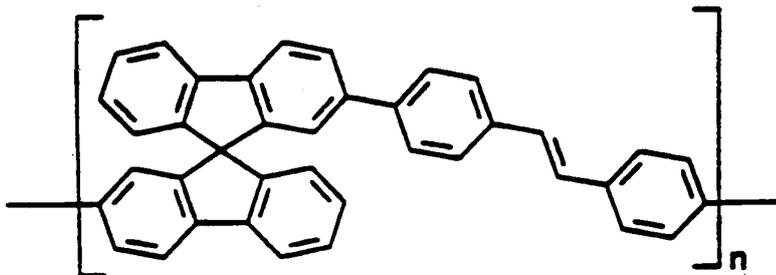
아르곤 하에 무수 THF 300ml 중의 2,2'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌 1.50g 용액을 준비하고 60°C로 가열한다. 가온 용액을 보호 기체하에, 무수 THF(50ml) 중의 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 825mg, 2,2'-비피리딜 470mg 및 1,5-사이클로옥타디엔(COD) 0.4ml의, 마찬가지로 보호 기체하의, 환류 혼합물에 신속히 가한다. 질은 청색의 혼합물이 황색으로 되면서 중합은 즉시 개시된다. 추가로 6시간 동안 환류시키고 후속적으로 실온으로 냉각시킨다. 반응 용액을 50ml로 증발시킨다. 황색 중합체를 흡인여과하고 THF, 묽은 염산 및 물로 세척한다.

가용성 중합체 분획을 1-클로로나프탈렌 200ml로 추출하여 수득하고 에틸렌디아민테트라아세트산(3× 암모니아로 pH 7 내지 8로 조절된 수용액, 1× pH 3)으로 진탕시켜 후속적으로 묽은 염산과 물로 진탕시킨다. 건조시킨 1-클로로나프탈렌 용액을 감압하에 50ml로 증발시키고 중합체를 메탄올 250ml에 적가시켜 침전화시킨다. 수득된 중합체는 실질적으로 무색이다(약 0.5g).

^1H -NMR($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 363K, ppm): 6.60-6.90(4H, H-1,1', 8,8'), 7.00-7.10(2H, H-7,7'), 7.20-7.50(4H, H-3,3', 6,6'), 7.60-7.90(4H, H-4,4', 5,5').

실시예 4

2,2'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌을 4,4'-스틸벤디보론산으로 중합시켜 폴리[2,2'-(9,9'-스피로-비플루오레닐렌)-4,4'-스틸벤](중합체 2)을 수득함



2,2'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌 948mg(2mmol)과 4,4'-스틸벤디보론산 536mg(2mmol)을 THF 100mℓ와 에탄올 40mℓ의 혼합물에 가한다. 1mol 탄산칼륨 수용액 20mℓ를 여기에 가한다. 혼합물을 질소하에 환류시키고 THF 5mℓ에 용해시킨 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 50mg을 가한다. 24시간 동안 환류시킨 후, 혼합물을 실온으로 냉각시킨다. 형성된 미황색 중합체를 흡인여과하고, 묽은 염산과 함께 2시간 동안 비등시키고, 다시 흡인여과하여 유리산으로 될 때까지 물로 세척한다. 뜨거운 1,1,2,2-테트라클로로에탄올로 추출하여 가용성 중합체 분획(약 0.4g)을 수득한다.

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4, 363\text{K}, \text{ppm}): 6.70\text{--}6.95(4\text{H}, \text{H-}1,1', 8,8'), 7.10\text{--}7.25(2\text{H}, \text{H-}7,7'), 7.25\text{--}7.50(14\text{H}, \text{H-페닐}, \text{H-비닐}, \text{H-}3,3',6,6'), 7.60\text{--}8.00(4\text{H}, \text{H-}4,4', 5,5')$.

실시예 5

폴리-2,2'-(9,9'-스피로비플루오렌)일렌(중합체 1)에 대한 포토루미네선스 측정

클로로벤젠 중의 폴리-2,2'-(9,9'-스피로비플루오렌)일렌 용액(2mg/mℓ)을 1000rpm으로 스펀 피복시킴으로써 석영 지지체에 도포한다. 파장이 366nm인 광으로 여기서, 중합체 필름은 청색 발광($\lambda_{em} = 415\text{nm}$)을 나타낸다. 묽은 용액(클로로벤젠 중 10^{-5}mol/l 미만) 중의 중합체 1의 형광 스펙트럼과 비교하여, 필름은 묽은 용액의 스펙트럼 특징은 유지하면서 10nm의 장파장쪽 이동을 나타낸다.

실시예 6

폴리[2,2'-(9,9'-스피로비플루오렌)일렌]-4,4'-스틸벤(중합체 2)에 대한 포토루미네선스 측정

테트라클로로에탄 중의 폴리[2,2'-(9,9'-스피로비플루오렌)일렌]-4,4'-스틸벤 용액(3mg/mℓ)을 1000rpm으로 스펀 피복시킴으로써 석영 지지체에 도포한다. 파장이 366nm인 광으로 여기서, 중합체 필름은 청색 발광($\lambda_{em} = 445\text{nm}$)을 나타낸다. 묽은 용액(테트라클로로에탄 중 10^{-5}mol/l 미만) 중의 중합체 2의 형광 스펙트럼과 비교하여, 필름은 묽은 용액의 스펙트럼 특징은 유지하면서 5nm의 장파장쪽 이동을 나타낸다.

실시예 7

전계 발광 장치

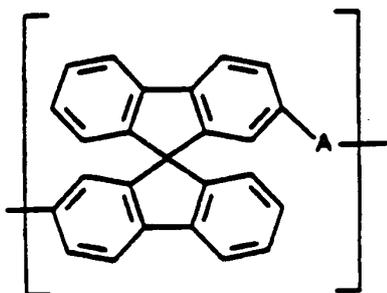
측정되어진 중합체의 클로로벤젠 또는 테트라클로로에탄 용액(농도: 3mg/mℓ)을 질소하에 1000rpm으로 ITO(인듐 주석 산화물)로 피복시킨 유리 지지체에 스펀 피복시킴으로써 도포한다(구성 스트립 폭 2mm). 보호 기체 대기를 유지하면서 유리 지지체를 로크(lock)를 통해 고진공 증착 유니트에 이동시킨다. $2 \times 10^{-5}\text{mbar}$ 에서, Ca 스트립(또는 적합한 공정 기능이 있는 기타 금속 또는 합금)을 마스크를 사용하여 ITO 스트립에 대하여 직각으로 중합체 층에 증착시킨다. 생성된 장치인 ITO/중합체/금속을 시험편 홀더에 놓고, ITO 스트립을 양극으로 하고 Ca 스트립을 음극으로 하여, 전극을 스프링 접속구를 통해 전력 공급원에 접속시킨다. 충분히 높은 전압 인가시, 적절한 매트릭스 소자로부터 전계 발광이 관찰된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 반복 단위를 포함하는 부분 공액 중합체.

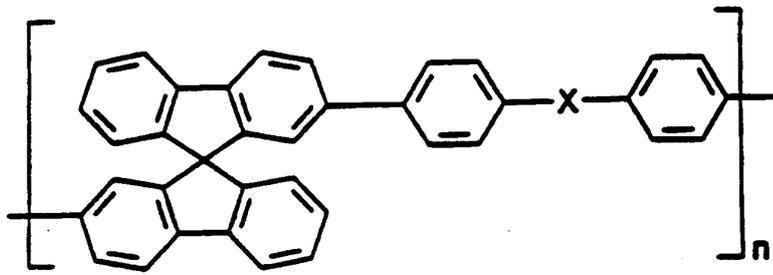
화학식 I



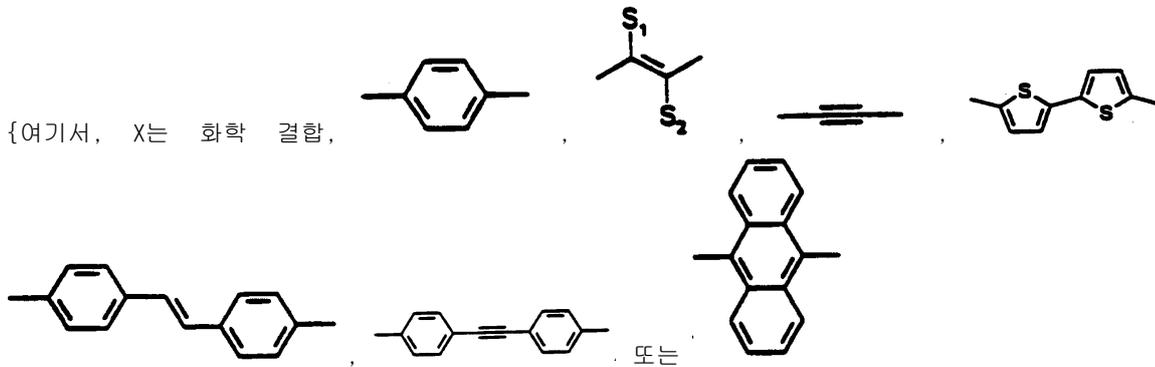
위의 화학식 I에서,

A는 동일하거나 상이하고, 각각 스피로비플루오렌 골격과 같이 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 0 내지

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 화학식



{여기서, X는 화학 결합,



[여기서, S₁과 S₂는 동일하거나 상이하고 H 또는 탄소수 1 내지 22의 직쇄, 사이클릭 또는 측쇄 알킬, 알콕시 또는 에스테르 그룹, 탄소수 2 내지 20의 아릴 및/또는 아릴옥시 그룹(여기서, 방향족은 치환체로서 C₁-C₂₂-알킬, C₁-C₂₂-알콕시, Br, Cl, F, CN, CO₂R, SO₃R 및/또는 P(O)(OR)₂를 함유할 수 있다), Br, Cl, F, CN, CO₂R, SO₃R, P(O)(OR)₂ 또는 CF₃이고, R은 H 또는 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 1가 양이온이다]이고, n은 2 내지 1000의 자연수이다}인 중합체.

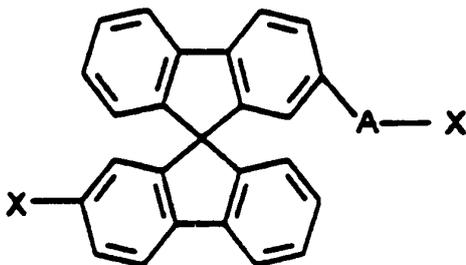
청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 공중합체인 중합체.

청구항 6

하나 이상의 화학식 II의 화합물을 불활성 유기 용매 속에서 Ni⁰의 존재하에 30 내지 150℃의 온도에서 중합시킴을 포함하는, 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따르는 중합체의 제조방법.

화학식 II



위의 화학식 II에서,

X는 Cl, Br 또는 I이고,

A는 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에서 화학식 I에 대하여 정의한 바와 같다.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따르는 중합체의 전계 발광 물질로서의 용도.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따르는 중합체를 포함하는 전계 발광 물질.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따르는 중합체를 필름 형태로 기판에 도포함을 포함하는 전계 발광 물질의 제조방법.

청구항 10