



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0079878
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2007년08월08일

(21) 출원번호 10-2006-0010920
(22) 출원일자 2006년02월04일
심사청구일자 없음

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 박종진
경기 구리시 인창동 삼보아파트 309-703
최병기
경기 화성시 태안읍 반월리 860 현대타운아파트 301-1202
노태용
경기 군포시 산본동 솔거아파트 723-1601
권오현
서울 송파구 잠실6동 장미아파트 22-703
김명숙
경기 수원시 영통구 영통동 벽적골8단지 두산아파트 802-606
김유진
경기도 수원시 영통구 망포동 망포마을 벽산e빌리지 104동 1105호
현상헌
경기 수원시 영통구 영통동 청명마을4단지 삼성래미안아파트436-1901

(74) 대리인 리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 폴리비닐피롤론계 호스트, 이를 포함한 발광층, 및 상기발광층을 구비한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 고효율 인광을 발하는 폴리비닐피롤론계 호스트 물질과 이를 이용한 발광층 및 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 폴리비닐피롤론계 호스트 물질은 용이한 에너지 전이를 통해 고효율 발광을 나타내므로 유기 전계 발광 소자를 비롯하여 각종 발광소자에 유용하다.

대표도

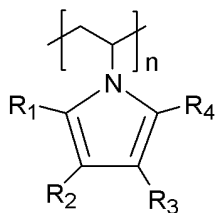
도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐피롤계 호스트 물질:

<화학식 1>



식중,

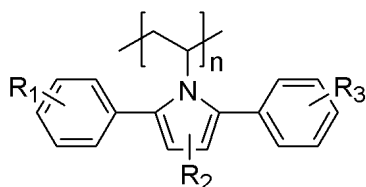
R₁, R₂, R₃, 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₃₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₃₀ 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀ 헤테로아릴알킬기를 나타내고, 이들 중 둘 이상은 서로 융합하여 5원 내지 7원의 융합고리를 형성할 수 있으며,

상기 n은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

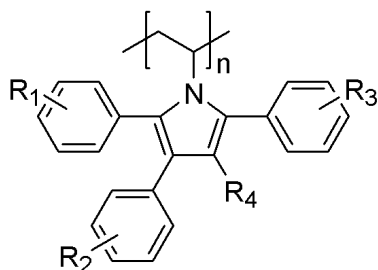
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 2 또는 3의 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리비닐피롤계 호스트 물질:

<화학식 2>



<화학식 3>



식중,

R₁, R₂, 및 R₃는 상기 고리에 하나 이상 치환되는 치환기로서 각각 독립적으로 할로젠 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알

케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내고,

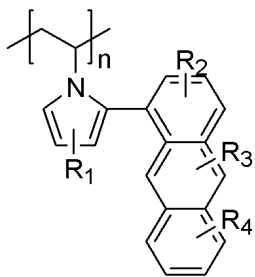
R_4 는 할로겐 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내며,

n 은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

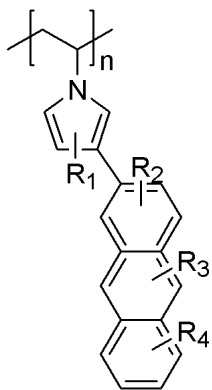
청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 4 내지 6의 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리비닐피롤론계 호스트 물질:

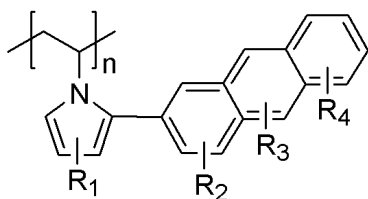
<화학식 4>



<화학식 5>



<화학식 6>



식중,

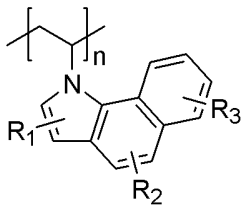
R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 상기 고리에 하나 이상 치환되는 치환기로서 각각 독립적으로 할로젠 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7 - C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내고,

n 은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

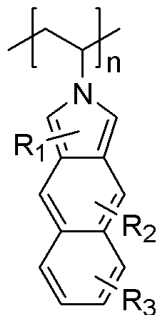
청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 8 내지 10의 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리비닐피롤론계 호스트 물질:

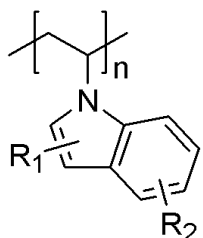
<화학식 8>



<화학식 9>



<화학식 10>



식중,

R_1 , R_2 , 및 R_3 는 상기 고리에 하나 이상 치환되는 치환기로서 각각 독립적으로 할로젠 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알

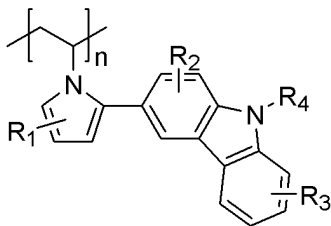
케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내고,

n은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

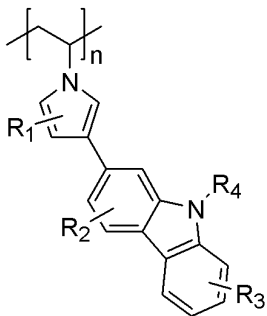
청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 11 및 12의 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리비닐피롤계 호스트 물질:

<화학식 11>



<화학식 12>



식중,

R_1 , R_2 , 및 R_3 는 상기 고리에 하나 이상 치환되는 치환기로서 각각 독립적으로 할로겐 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내고,

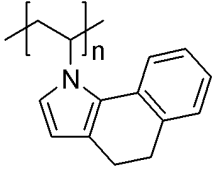
R_4 는 할로겐 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내며,

n은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 21 또는 22의 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리비닐피롤론계 호스트 물질:

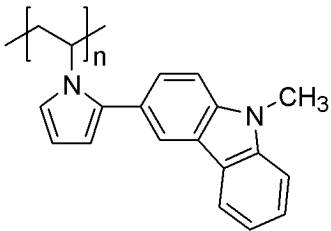
<화학식 21>



상기 식중,

n은 10 내지 10000의 정수이다.

<화학식 22>



상기 식중,

n은 10 내지 10000의 정수이다.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 다른 폴리비닐피롤론계 호스트를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광층.

청구항 8.

제7항에 있어서, 도펀트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광층.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 폴리비닐피롤론계 호스트의 함량이 발광층 내의 발광물질 총 중량에 대하여 약 70 내지 99중량%인 것을 특징으로 하는 발광층.

청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 도펀트가 비스티에닐피리딘 아세틸아세토네이트 이리듐(bisthiénylpyridine acetylacetonate Iridium), 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐{bis(benzothienylpyridine)acetylacetonate Iridium}, 비스(2-페닐벤조티아졸)아세틸아세토네이트 이리듐{Bis(2-phenylbenzothiazole)acetylacetonate Iridium}, 비스(1-페닐

이소퀴놀린) 이리듐 아세틸아세토네이트{bis(1-phenylisoquinoline) Iridium acetylacetonate}, 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐{tris(1-phenylisoquinoline) Iridium}, 또는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐{tris(2-phenylpyridine) Iridium}(Ir(ppy)₃), 트리스(치오틸트리플루오르아세토네이트)유로피움{tris(theotyltrifluoroacetate)europium (Eu(TTA)₃), (1,10-페난트로라인)-트리스(4,4,4-트리플루오로-1-(2-티에닐)부탄-1,3-디오네이트)유로피움{(1,10-phenanthroline)-tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)butane-1,3-dionate) europium} (Eu(TTA)₃phen), 트리스(디벤조일메탄아토)페난트롤라인유로피움{tris(dibenzoylmethanato)phenanthroline europium} (Eu(DBM)₃(Phen)), (4,7-디페닐페난트로라인)-트리스(4,4,4-트리플루오로-1-(2-티에닐)-부탄-1,3-디오네이트) 유로피움{(4,7-diphenyl phenanthroline)-tris (4,4,4,-trifluoro) -1-(2-thienyl)-butane-1,3-dionate europium} (Eu(TTA)₃bath), 트리스(4-메틸벤조에이트)란타나이드{tris(4-methybenzoate lanthanide) (La(MeOBB)₃), 트리스(4-메톡실벤조에이트)란타나이드 {tris(4-methoxybenzoate) lanthanide} (La(MeOBB)₃), 트리스(4,7-디페닐-1,10-페난트로라인 루테튬퍼클로레이트) {Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium (II) perchlorate}, 트리스(헥사플루오르아세틸아세토네이트) 모노(1,10-페난트로라인)에르븀{Tris(hexafluoroacetylacetonate) mono(1,10-phenanthroline) erbium (III)}, 비스(2-메틸-8-히드록시퀴놀리나토)아연{Bis(2-methyl-8-hydroxy quinolinate)zinc}, 1,4-비스[9-에틸-3-카바조비닐렌]-2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)벤젠 {1,4-Bis[9-ethyl-3-carbazovinylen)-2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy) benzene}, 1-(2,2-디페닐에텐-1-일)피릴렌{1-(2,2-Diphenylethen-1-yl)pyrene}, 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄 {Tris(8-hydroxyquinolato) aluminum}, 4,4'-비스[4-(디-p-톨일아미노)스틸릴]비페닐{4,4'-Bis[4-(di-p-tolylamino)styryl]biphenyl}인 것을 특징으로 하는 발광층.

청구항 11.

제8항에 있어서, 상기 도펀트의 함량이 발광층 내의 발광물질의 총 중량을 기준으로 1 내지 30중량%인 것을 특징으로 하는 발광층.

청구항 12.

제7항에 있어서, 1종 이상의 고분자 호스트, 고분자와 저분자의 혼합물 호스트, 저분자 호스트, 및 비발광 고분자 매트릭스로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광층.

청구항 13.

상기 제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 발광층을 구비하는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리비닐피롤론계 호스트, 이를 포함하는 발광층, 및 이를 구비한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 에너지 전이가 용이한 폴리비닐피롤론계 호스트, 이를 포함하는 발광층, 및 상기 발광층을 구비하여 효율이 개선된 유기전계 발광소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량이면서 부품이 간소하고 제작공정이 간단한 구조를 갖고 있고 고화질에 광시야각을 확보하고 있다. 또한 고색순도 및 동영상상을 완벽하게 구현할 수 있고, 저소비 전력, 저전압 구동으로 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

일반적인 유기 전계 발광 소자는 기관 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기 화합물로 이루어진 유기막들이다. 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자의 구동 원리는 다음과 같다. 상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 방사감쇠(radiative decay)되면서 물질의 밴드 갭(band gap)에 해당하는 파장의 빛이 방출되는 것이다.

상기 유기 전계 발광 소자의 발광층 형성재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 물질과, 삼중항 상태를 이용하는 인광 물질로 구분가능하다. 이러한 형광 물질 또는 인광 물질을 자체적으로 또는 적절한 호스트 물질에 도핑하여 발광층을 형성하며, 전자 여기 결과, 호스트에 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤이 형성된다. 이 때 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤의 통계적 생성비율은 1:3이다(Baldo, et al., Phys. Rev. B, 1999, 60, 14422).

발광층 형성재료로서 형광물질을 사용하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 호스트에서 생성된 삼중항이 낭비된다는 불리한 점을 안고 있는 반면, 발광층 형성재료로서 인광물질을 사용하는 경우에는 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 모두 사용할 수 있어 내부양자효율 100%에 도달할 수 있는 장점을 갖고 있다(Baldo, et al., Nature, Vol.395, 151-154, 1998). 따라서 발광층 형성재료로 인광 물질을 사용할 경우, 형광 물질보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

또한 상기 발광층 형성재료는 비도핑 발광물질과 호스트/도펀트 발광 시스템을 채용하는 발광물질로 나눌 수 있다. 최근에 M.E.Thompson이 Chem.Mat.16,4743(2004)에 매우 넓은 밴드 갭 에너지를 갖는 실리콘 함유 유도체를 청색 발광물질에 호스트로 사용하여 비도핑 발광물질과 비교하여 우수한 결과를 보여 주었다.

상기 비도핑 발광물질은 분자간 상호작용에 의해 엑시머를 형성하며, 색순도가 감소하고 효율이 저하된다는 문제가 있다. 상기 호스트/도펀트 발광 시스템은 상기 비도핑 발광물질과 비교하여 향상된 색순도를 가지며, 에너지 전이를 통한 효율의 증가를 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그러나 고효율 발광소자를 제조하기 위해서는 에너지 전이가 개선된 새로운 호스트 물질이 여전히 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 에너지 전이가 개선된 폴리비닐피롤론 호스트 물질을 제공하는 것이다.

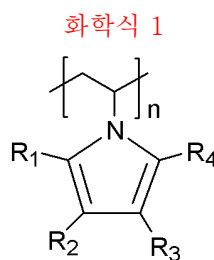
본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 폴리비닐피롤론 호스트 물질을 포함하는 발광층을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 발광층을 구비한 유기전계 발광소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명은,

하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐피롤론 호스트 물질을 제공한다.



식중,

R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7 - C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내고, 이들 중 둘 이상은 서로 융합하여 5원 내지 7원의 융합고리를 형성할 수 있으며,

상기 n 은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

상기 폴리비닐피롤론계 호스트 물질을 포함하는 발광층을 제공한다.

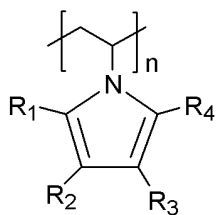
상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

상기 발광층을 구비하는 유기전계 발광소자를 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 살펴보기로 한다.

본 발명은 하기 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트 물질을 제공하는 바, 이와 같은 구조의 호스트 물질은 도판트와 함께 사용되어 호스트/도판트 발광 시스템의 발광 메커니즘 하에서 에너지 전이를 보다 용이하게 함으로써 발광효율을 개선하게 된다.

<화학식 1>



식중,

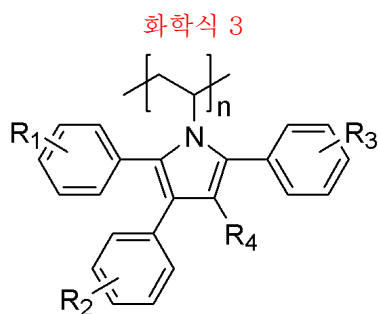
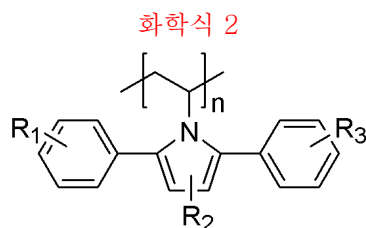
R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7 - C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내고, 이들 중 둘 이상은 서로 융합하여 5원 내지 7원의 융합고리를 형성할 수 있으며,

상기 n 은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

일반적으로 효율적인 에너지 전이를 위해서는 호스트의 일중항 에너지 준위(S^H_0)가 도판트의 일중항 에너지 준위(S^D_0)보다 낮고, 호스트의 삼중항 에너지 준위(T^H_1)가 도판트의 삼중항 에너지 준위(T^D_1)보다 높은 상태에서 에너지 전이가 이루어지는 것이 바람직하다. 또한 호스트 물질의 발광영역이 도판트 물질의 흡광영역과 중복되며, 호스트 물질과 도판트 물질의 응집이 발생하지 않고 높은 열적 안정성을 갖는 것이 좋은 것으로 알려져 있다.

상술한 바와 같은 본 발명의 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트 물질은 상술한 바와 같은 호스트/도판트 발광 시스템 하의 발광 메커니즘에 의해 발광하는데 분자간 혼화성(miscibility)과 코팅성이 우수하여 개선된 발광 효율을 나타내게 된다.

본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물로서는 하기 화학식 2 또는 3의 화합물과 같이 중심부의 피롤 부분에 존재하는 수소원자가 치환 또는 비치환된 페닐기로 치환된 형태를 갖는 폴리머를 예로 들 수 있다.



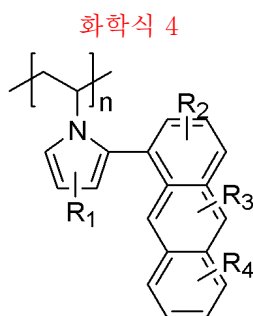
식중,

R_1 , R_2 , 및 R_3 는 상기 고리에 하나 이상 치환되는 치환기로서 각각 독립적으로 할로젠 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7 - C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내고,

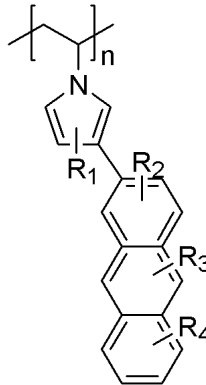
R_4 는 할로젠 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7 - C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내며,

n 은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

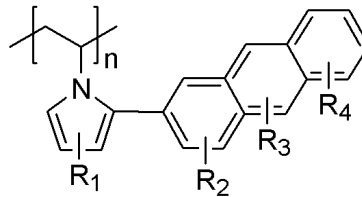
본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물로서는 하기 화학식 4 내지 6의 화합물과 같이 중심부의 피롤 부분에 존재하는 수소원자가 치환 또는 비치환된 안트라세닐기로 치환된 폴리머를 예로 들 수 있다.



화학식 5



화학식 6



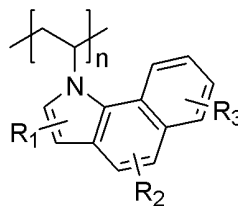
식중,

R₁, R₂, R₃, 및 R₄는 상기 고리에 하나 이상 치환되는 치환기로서 각각 독립적으로 할로겐 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₃₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₃₀ 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀ 헤테로아릴알킬기를 나타내고,

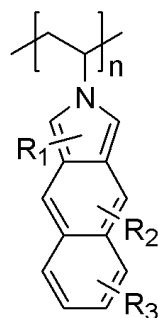
n은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물로서는 하기 화학식 8 내지 10의 화합물과 같이 중심부의 피롤 부분에 존재하는 두개 이상의 수소원자가 융합 고리로 치환된 폴리머를 예로 들 수 있다.

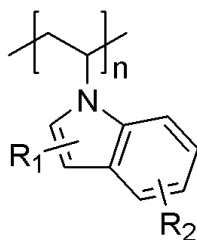
화학식 8



화학식 9



화학식 10



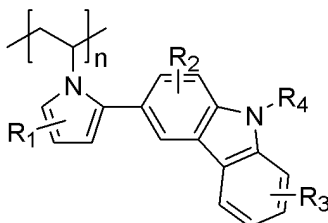
식중,

R₁, R₂, 및 R₃는 상기 고리에 하나 이상 치환되는 치환기로서 각각 독립적으로 할로젠 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₃₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₃₀ 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀ 헤테로아릴알킬기를 나타내고,

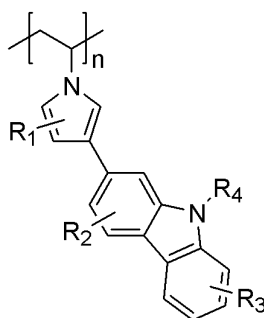
n은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물로서는 하기 화학식 11 및 12의 화합물과 같이 중심부의 피롤 부분에 존재하는 수소원자가 카바졸릴기로 치환된 폴리머를 예로 들 수 있다.

화학식 11



화학식 12



식중,

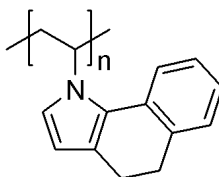
R₁, R₂, 및 R₃는 상기 고리에 하나 이상 치환되는 치환기로서 각각 독립적으로 할로젠 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₃₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₃₀ 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀ 헤테로아릴알킬기를 나타내고,

R_4 는 할로젠 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{30} 헤테로아릴기, 혹은 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타내며,

n 은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물로서는 하기 화학식 21 또는 22의 화합물이 바람직하다.

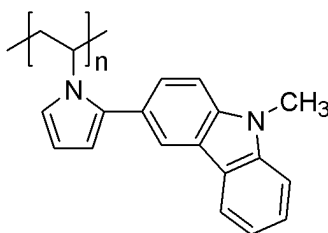
화학식 21



상기 식중,

n 은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

화학식 22



상기 식중,

n 은 10 내지 10000의 정수를 나타낸다.

상술한 바와 같은 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트, 예를 들어 화학식 2 내지 13, 및 화학식 21 또는 22의 폴리비닐피롤론계 호스트는 개선된 에너지 전이 과정을 통해 개선된 발광효율을 나타내므로 다양한 발광 소자의 발광층에 유용하게 사용될 수 있으며, 특히 유기전계 발광소자의 발광층으로서 사용할 수 있다.

상기 본 발명에 따른 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트 물질을 발광층에 채용시 그 함량은 발광층 내의 발광물질 총 중량에 대하여 약 70 내지 99중량%의 함량으로 사용할 수 있다. 상기 함량이 70중량% 미만이면 삼중항의 소광 현상이 일어나 효율이 저하되고, 99중량%를 초과하는 경우 발광물질이 부족하여 효율 및 수명이 저하되는 문제가 있어 바람직하지 않다.

이미 상술한 바와 같이 상기 본 발명에 따른 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트 물질은 도펀트 물질과 함께 채용되어 호스트/도펀트 발광 시스템을 형성할 수 있으며, 이때 사용되는 도펀트 물질로서는 인광 도펀트, 예를 들어 비스티에닐피리딘 아세틸아세토네이트 이리듐(bisthienylpyridine acetylacetonate Iridium), 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐{bis(benzothienylpyridine) acetylacetonate Iridium}, 비스(2-페닐벤조티아졸)아세틸아세토네이트 이리듐{Bis(2-phenylbenzothiazole)acetylacetonate Iridium}, 비스(1-페닐이소퀴놀린) 이리듐 아세틸아세토네이트{bis(1-phenylisoquinoline) Iridium acetylacetonate}, 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐{tris(1-phenylisoquinoline) Iridium}, 또는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐{tris(2-phenylpyridine) Iridium}(Ir(ppy)₃)과 같은 이리듐계 착체가 있고, 트리스(치오티트리플루오르아세토네이트)유로피움{tris(theotyltrifluoroacetate)europium (Eu(TTA)₃), (1,10-페난트로라인)-트리스(4,4,4-트리플루오로-1-(2-티에닐)부탄-1,3-디오네이트)유로피움{(1,10-phenanthroline)-tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)butane-1,3-dionate) europium} Eu(TTA)₃phen, 트리스(디벤조일메탄아토)페난트롤라인유로

피움{tris(dibenzoylmethanato)phenanthroline europium} Eu(DBM)₃(Phen), (4,7-디페닐페난트로라인)-트리스(4,4,4-트리플루오로)-1-(2-티에닐)-부탄-1,3-디오네이트 유로피움{(4,7-diphenyl phenanthroline)-tris(4,4,4-trifluoro)-1-(2-thienyl)-butane-1,3-dionate europium} Eu(TTA)₃bath와 같은 유로피움 착체가 있고 트리스(4-메틸벤조에이트)란탄아이드{tris(4-methybenzoate lanthanide) La(MeOBB)₃, 트리스(4-메톡실벤조에이트)란탄아이드{tris(4-methoxybenzoate) lanthanide} La(MeOBB)₃ 등이 사용 될 수 있다. 또한, 트리스(4,7-디페닐-1,10-페난트로라인 루테튬퍼클로레이트{Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium (II) perchlorate}, 트리스(헥사플루오르아세틸아세토네이트)모노(1,10-페난트로라인)에르븀{Tris(hexafluoroacetylacetonate) mono(1,10-phenanthroline) erbium (III)}, 비스(2-메틸-8-히드록시퀴놀리나토)아연{Bis(2-methyl-8-hydroxy quinolinate)zinc}, 1,4-비스[9-에틸-3-카바조비닐렌]-2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)벤젠 {1,4-Bis[9-ethyl-3-carbazovinylene)-2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)benzene}, 1-(2,2-디페닐에텐-1-일)피릴렌{1-(2,2-Diphenylethen-1-yl)pyrene}, 트리스(8-히드록시퀴놀레이트 알루미늄 {Tris(8-hydroxyquinolato) aluminum}, 4,4'-비스[4-(디-p-톨일아미노)스티릴]비페닐{4,4'-Bis[4-(di-p-tolylamino)styryl]biphenyl} 등을 사용 할 수 있다.

상기 도펀트는 발광물질의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 30중량%의 함량으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 도펀트의 함량이 1중량% 미만인 경우, 발광효율이 저하될 우려가 있고, 20중량%를 초과하는 경우 호스트 물질의 함량이 감소하여 발광효율이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

상기 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트 물질을 포함하는 발광층은, 1종 이상의 고분자 호스트, 고분자와 저분자의 혼합물 호스트, 저분자 호스트, 및 비발광 고분자 매트릭스로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 여기에서 고분자 호스트, 저분자 호스트, 비발광 고분자 매트릭스로는 일반적인 발광소자, 예를 들어 유기 전계 발광 소자용 발광층 형성시 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 고분자 호스트의 예로는 PVK(폴리(비닐카르바졸)), PF(폴리플루오렌) 등이 있고, 저분자 호스트의 예로는 CBP(4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐), 4,4'-비스[9-(3,6-비페닐카바졸릴)]-1-1,1'-비페닐{4,4'-비스[9-(3,6-비페닐카바졸릴)]-1-1,1'-비페닐}, 9,10-비스[(2',7'-t-부틸)-9',9''-스피로비플루오레닐안트라센, 테트라플루오렌 등이 있고, 비발광 고분자 매트릭스로는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌 등이 있지만, 이에 한정하는 것은 아니다.

상기 본 발명에 따른 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트 물질을 포함하는 발광층은 다양한 발광소자 등에 적용될 수 있는바, 특히 유기전계 발광소자에 적용되는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐피롤론계 호스트 물질을 이용하여 발광층을 형성하여 제작된다. 이 때 상기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐피롤론계 호스트 물질은 발광층 형성물질인 인광 호스트 재료로서 매우 유용하며, 사용되는 도펀트에 따라서 달라지나 청색 광장 영역에서 우수한 발광 특성을 나타낸다.

도 1a-1f는 본 발명의 바람직한 일실시예들에 따른 유기전계 발광소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 1a를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트를 포함한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.

도 1b를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트를 포함한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에 정공억제층(HBL)(13)이 적층되고 있고, 그 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.

도 1c의 유기전계 발광소자는 제1전극(10)과, 상기 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트를 포함하는 발광층(12) 사이에 정공 주입층(HIL)(11)이 형성된다.

도 1d의 유기전계 발광소자는 상기 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트를 포함하는 발광층(12) 상부에 형성된 정공억제층(HBL)(13) 대신에 전자수송층(ETL)(15)이 형성된 것을 제외하고는, 도 6c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.

도 1e의 유기전계 발광소자는 상기 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트를 함유하는 발광층(12) 상부에 형성된 정공억제층(HBL)(13) 대신에 정공 억제층(HBL)(13)과 전자 수송층(15)이 순차적으로 적층된 2층막을 사용하는 것을 제외하고는, 도 6c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다. 경우에 따라서는 도 6e의 유기전계 발광소자에서 전자수송층(15)과 제2전극(14)사이에는 전자주입층이 더 형성되기도 한다.

도 1f의 유기전계 발광소자는 정공 주입층(11)과, 상기 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트를 포함하는 발광층(12) 사이에 정공 수송층(16)을 더 형성한 것을 제외하고는, 도 6e의 유기전계 발광소자와 동일한 구조를 갖고 있다. 이 때 정공 수송층(16)은 정공 주입층(11)으로부터 발광층(12)으로의 불순물 침투를 억제해주는 역할을 한다.

상술한 적층 구조를 갖는 유기전계 발광소자는 통상적인 제작방법에 의하여 형성가능하며 그 제작방법이 특별하게 한정되는 것은 아니다.

여기서 상기 발광층의 두께는 30 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 상기 발광층의 두께가 30 nm 미만인 경우, 효율 및 수명이 저하되고, 100 nm를 초과하면 구동전압이 상승하여 바람직하지 못하다.

한편 상기 화학식 1의 폴리비닐피롤론계 호스트를 포함하는 발광층은 전자수송층 또는 정공수송층으로서의 역할도 수행할 수 있다.

상기 유기 전계 발광 소자에서는 전극과 발광층 사이, 전극과 전자수송층 사이, 혹은 전극과 정공수송층 사이에 버퍼층이 형성될 수 있는 바, 이와 같은 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 정공수송층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어 아릴아민계, 바람직하게는 카바졸계 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 카바졸계 화합물의 예로서는 1,3,5-트리카바졸릴벤젠(1,3,5-triscarbazolylbenzene), 4,4'-비스카바졸릴비페닐{4,4'-biscarbazolylbiphenyl}[CBP], 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole), m-비스카바졸릴페닐(m-biscarbazolylphenyl), 4,4'-비스카바졸릴-2,2'-디메틸비페닐{(4,4'-biscarbazolyl-2,2'-dimethylbiphenyl)}[dmCBP], 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민{4,4',4"-tri(N-carbazolyl)triphenylamine}, 1,3,5-트리(2-카바졸릴페닐)벤젠{1,3,5-tris(2-carbazolylphenyl)benzene}, 1,3,5-트리스(2-카바졸릴-5-메톡시페닐)벤젠{1,3,5-tris(2-carbazolyl-5-methoxyphenyl)benzene} 및 비스(4-카바졸릴페닐)실란{bi(4-carbazolylphenyl)silane}으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

상기 전자수송층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 금속과 유기 리간드를 포함하는 유기 금속 착체, 스피로플루오렌계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 및 트리아졸계 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 화합물일 수 있다.

상기 유기 금속 착체의 비한정적인 예로는 비스(8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 금속{bis(8-hydroxyquinolato)biphenoxy 금속}, 비스(8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 금속{bis(8-hydroxyquinolato)phenoxy 금속}, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 금속{bis(2-methyl-8-hydroxyquinolato)biphenoxy 금속}, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 금속{bis(2-methyl-8-hydroxyquinolato)phenoxy 금속}, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페닐-페놀라토)금속{Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-phenyl-phenolato) 금속}, 및 비스(2-(2-하이드록시페닐)퀴놀라토)금속{bis(2-(2-hydroxyphenyl)quinolato) 금속}으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 금속은 알루미늄(Al), 아연(Zn), 베릴륨(Be), 또는 갈륨(Ga)이다.

상기 전자 수송 물질은 특히 비스(8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 알루미늄, 비스(8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 알루미늄, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 알루미늄, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페닐-페놀라토)알루미늄(BAlq), 또는 비스(2-(2-하이드록시페닐)퀴놀라토) 아연인 것이 바람직하다.

상기 스피로플루오렌(spirofluorene)계 화합물은 2개의 스피로플루오렌 사이에 연결 고리를 갖고 연결되는 구조로서, 상기 연결은 트리아졸(triazole), 옥사디아졸(oxadiazole), 나프탈렌(naphthalene), 안트라센(anthracene), 또는 페닐(phenyl) 등으로 치환될 수 있고, 각 플루오렌의 9번 위치가 O, S, Se, N-R, P-R 등으로 치환된 구조이거나, 또는 2개의 스피로플루오렌 사이를 N-R 또는 P-R이 직접 연결해 주는 구조 등이 될 수 있다. 상기 R은 각각 H이거나, 또는 탄소수 1 내지 20개의 알킬기, 탄소수 1 내지 20개의 알킬기를 갖는 탄소수 5 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기이다. 바람직하게는 상기 스피로플루오렌계 화합물은 2,5-디스피로바이플루오렌-1,3,4-옥사디아졸(2,5-Dispirobifluorene-1,3,4-oxadiazole)이다.

상기 옥사디아졸계 화합물의 예로는, (4-비페닐일)-5-(4-터트부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 등을 들 수 있고, 상기 페난트롤린계 화합물의 예로는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-9,10-페난트롤린(BCP) 등을 들 수 있고, 상기 트리아진계 화합물의 예로는 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리카바졸로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 또는 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다. 상기 트리아졸계 화합물은 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸 등을 들 수 있다.

상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF, BaF₂ 또는 MgF₂ 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

또한 유기 전계 발광 소자는 소자의 효율과 수명을 향상시키기 위하여 상기의 층들을 혼합 물질로 구성하거나 추가적인 역할을 하는 층들을 도입할 수 있다. 이와 함께 소자의 제작을 간단히 하기 위하여 여러가지 기능을 동시에 갖는 물질을 사용하여 사용되는 층의 수를 줄일 수도 있다.

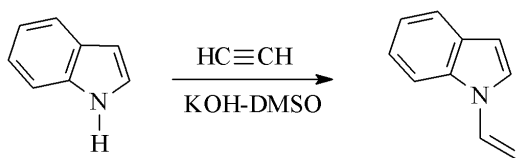
본 발명의 유기 전계발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 재료를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

이러한 호스트 물질들을 이용한 발광 다이오드는 풀 칼라 표시용 광원 조명, 백라이트, 옥외게시판, 광통신(optical communication), 내부장식 등에 사용 가능하다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

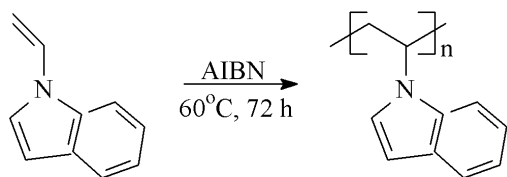
실시예 1: 폴리(1-비닐인돌)의 합성

<반응식 1>



상기 반응식 1에 기재한 바와 같이, KOH-DMSO를 사용하는 염기 시스템하에 약 95-97℃의 온도에서 7시간 동안 인돌을 아세틸렌과 직접 비닐화 반응시켜 1-비닐인돌을 투명한 유동성 무색 액체로서 43%의 수율로 얻었다.

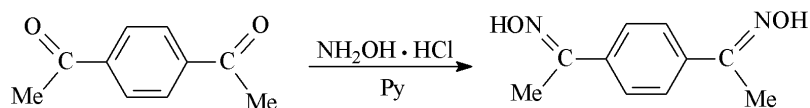
<반응식 2>



상기 반응식 2에 도시한 바와 같이, 상기 반응식 1에서 얻어진 1-비닐인돌을 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)과 60℃에서 72시간 동안 라디칼 중합시켜 분자량 3,800의 폴리(1-비닐인돌)을 백색분말로서 75%의 수율로 수득하였다.

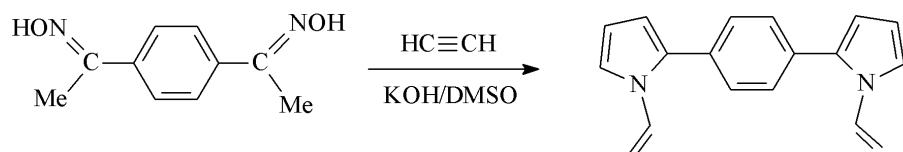
실시예 2: 폴리{1,4-비스[2-(1-비닐)피롤릴]벤젠}의 합성

<반응식 3>



상기 반응식 3에 도시한 바와 같이, 피리딘 용매 내에서 히드록실아민 하이드로클로라이드와 1,4-디아세틸벤젠을 80℃에서 2시간 동안 반응시켜 1,4-디아세틸벤젠디옥심을 백색 결정으로서 95%의 수율로서 제조하였다.

<반응식 4>



상기 반응식 4에 도시한 바와 같이, KOH-DMSO 염기 시스템에서 아세틸렌과 1,4-디아세틸벤젠 디옥심을 1,4-비스-[2-(1-비닐)피롤릴]벤젠을 백색 결정으로서 15%의 수율로서 얻었다.

얻어진 1,4-비스-[2-(1-비닐)피롤릴]벤젠을 AIBN의 존재하에 70℃에서 165시간 동안 라디칼 중합시켜 분자량 1100의 폴리{1,4-비스[2-(1-비닐)피롤릴]벤젠}을 33%의 수율로 수득하였다.

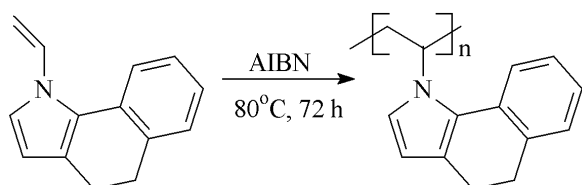
실시예 3: 폴리(1-비닐-4,5-디히드로벤조[g]인돌)의 합성

<반응식 5>



DMSO에서 히드록실아민과 1-테트라론을 70℃에서 2시간 동안 반응시킨 후, KOH-DMSO 염기 시스템에서 아세틸렌과 반응시켜 4,5-디히드로벤조[g]인돌 및 1-비닐-4,5-디히드로벤조[g]인돌을 각각 45% 및 21%의 수율로 제조하였다.

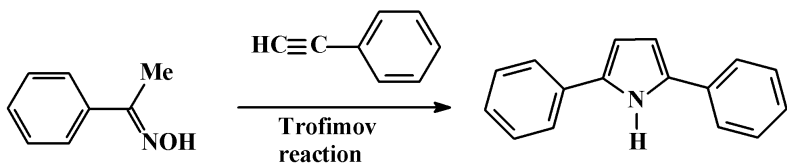
<반응식 6>



상기 반응식 6에 도시한 바와 같이, 상기 반응식 5에서 얻어진 1-비닐-4,5-디히드로벤조[g]인돌을 AIBN의 존재하에 80℃에서 72시간 동안 라디칼 중합시켜 분자량 1,500의 폴리(1-비닐-4,5-디히드로벤조[g]인돌)을 담갈색 분말로서 5%의 수율로 합성하였다.

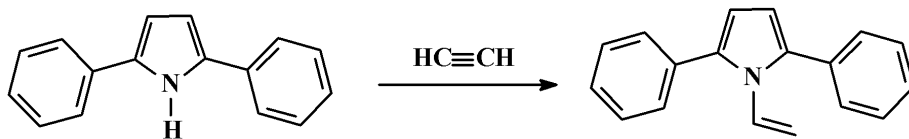
실시예 4: 폴리(1-비닐-2,5-디페닐피롤)의 합성

<반응식 7>



상기 반응식 7에 나타난 바와 같이, KOH/DMSO의 염기 시스템에서 1-페닐 에타논 옥심을 에틸닐-벤젠의 존재하에 160℃에서 6시간 동안 트로피모브 반응(Trofimov reaction)시켜 2,5-디페닐피롤을 17%의 수율로 합성하였다.

<반응식 8>

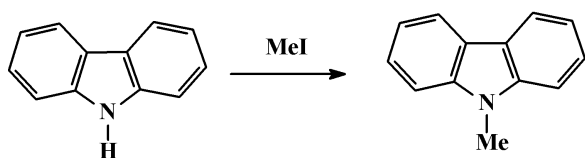


상기 반응식 8에 나타난 바와 같이, KOH/DMSO의 염기시스템에서 2,5-디페닐피롤을 150℃에서 3시간 동안 아세틸렌과 반응시켜 1-비닐-2,5-디페닐피롤을 75%의 수율로 제조하였다.

얻어진 1-비닐-2,5-디페닐피롤을 AIBN의 존재하에 65℃에서 15 시간 동안 라디칼중합시켜 분자량 2,300의 폴리(1-비닐-2,5-디페닐피롤)을 37%의 수율로 제조하였다.

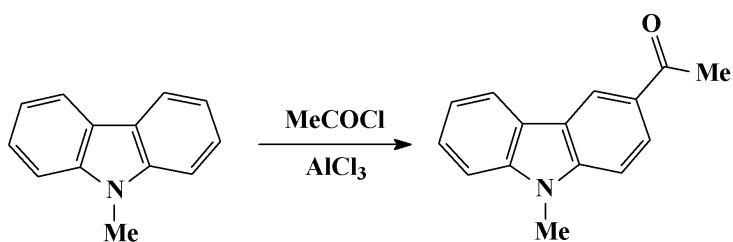
실시예 5: 폴리(9-메틸-3-(1-비닐피롤-2-일)카바졸)의 합성

<반응식 9>



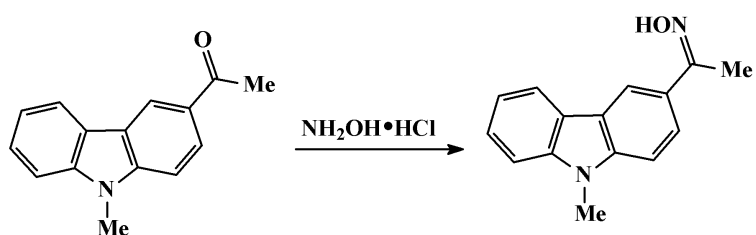
상기 반응식 9에 나타난 바와 같이, KOH/DMSO의 염기시스템에서 카바졸을 20℃에서 5시간 동안 요오드화메틸과 반응시켜 9-메틸카바졸을 95%의 수율로 합성하였다.

<반응식 10>



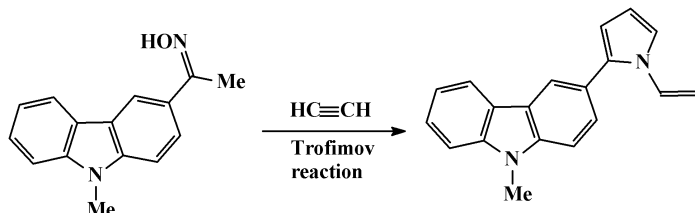
상기 반응식 10에 나타난 바와 같이, 9-메틸카바졸을 CHCl_3 및 AlCl_3 의 존재하에 10℃에서 7시간 동안 MeCOCl 과 반응시켜 1-(9-메틸카바졸-3-일)에타논을 45%의 수율로 제조하였다.

<반응식 11>



상기 반응식 11에 나타낸 바와 같이, 반응식 10에서 얻어진 1-(9-메틸카바졸-3-일)에타논을 NaOH/EtOH의 염기시스템에서 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 과 20-70℃에서 3시간 동안 반응시켜 1-(9-메틸카바졸-3-일)에타논 옥심을 90%의 수율로 합성하였다.

<반응식 12>

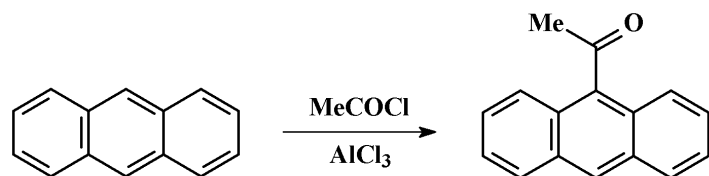


상기 반응식 12에 나타낸 바와 같이, 상기 반응식 11에서 얻어진 1-(9-메틸카바졸-3-일)에타논 옥심을 KOH/DMSO의 염기시스템에서 30기압, 100℃, 2시간의 반응조건하에 아세틸렌과 트로피모브반응시켜 9-메틸-3-(1-비닐피롤-2-일)카바졸을 56%의 수율로 제조하였다.

얻어진 9-메틸-3-(1-비닐피롤-2-일)카바졸을 AIBN의 존재하에 65℃에서 18시간 동안 라디칼중합시켜 분자량 3,200의 폴리[9-메틸-3-(1-비닐피롤-2-일)카바졸]을 33%의 수율로 제조하였다.

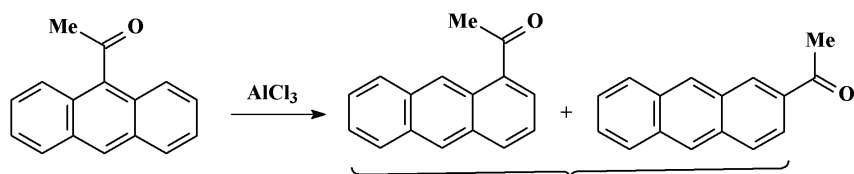
실시예 6: 폴리{1-비닐-2-(1-안트라세닐)피롤} 및 1-비닐-2-(2-안트라세닐)피롤의 합성

<반응식 13>



상기 반응식 13에 나타낸 바와 같이, 벤젠 및 AlCl_3 의 존재하에 안트라센을 0-5℃에서 2.5시간 동안 MeCOCl 과 반응시켜 9-아세틸안트라센을 40%의 수율로 합성하였다.

<반응식 14>



상기 반응식 14에 나타낸 바와 같이, 9-아세틸안트라센을 AlCl_3 , 벤젠-니트로벤젠의 존재하에 40℃에서 5시간 동안 반응시켜 1-아세틸안트라센 및 2-아세틸안트라센을 10%의 수율로 합성하였다.

얻어진 1-아세틸안트라센 및 2-아세틸안트라센을 각각 NaOH/EtOH의 염기시스템에서 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 과 35-50℃에서 5시간 동안 반응시켜 1-안트라센-1-일-에타논 옥심 및 2-안트라센-2-일-에타논 옥심을 37% 및 42%의 수율로 합성하였다.

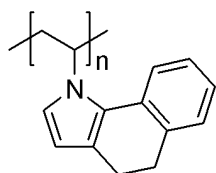
얻어진 1-안트라센-1-일-에타논 옥심 및 2-안트라센-2-일-에타논 옥심을 각각 KOH/DMSO의 염기시스템에서 30기압, 100℃, 3시간의 반응조건하에 아세틸렌과 트로피모브반응시켜 2-안트라센-1-일-1-비닐-1H-피롤 및 2-안트라센-2-일-1-비닐-1H-피롤을 42% 및 33%의 수율로 제조하였다.

얻어진 2-안트라센-1-일-1-비닐-1H-피롤 및 2-안트라센-2-일-1-비닐-1H-피롤 을 AIBN의 존재하에 65℃에서 15 시간 동안 라디칼중합시켜 분자량 3,500의 폴리{1-비닐-2-(1-안트라세닐)피롤} 및 1-비닐-2-(2-안트라세닐)피롤을 33 % 및 42 %의 수율로 제조하였다.

실험예 1: 발광특성

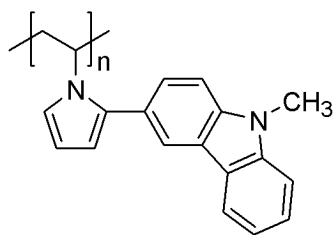
상기 과정에 따라 얻어진 하기 화학식 21의 폴리(1-비닐-4,5-디히드로벤조[g]인돌) 및 하기 화학식 22의 폴리(9-메틸-3-(1-비닐피롤-2-일)카바졸)의 발광 특성(photoluminescence)은 상기 화합물들을 각각 메틸렌클로라이드에 용해하여 10^{-4} M 용액으로 만든 후, 용액 상태에서의 발광 특성을 조사하였으며, 상기 화합물을 스핀코팅하여 필름상태에서의 발광 특성을 조사하여 각각 도 3 및 도 4에 나타내었다.

<화학식 21>



n은 10 내지 10000의 정수이다.

<화학식 22>



n은 10 내지 10000의 정수이다.

이와 같은 도 3 내지 4의 결과로부터 본 발명에 따른 폴리비닐피롤계 호스트 물질이 우수한 인광특성을 가지며, 청색 영역에서 발광하는 인광재료에 적합하다는 것을 알 수 있다.

실험예 2: 용해도 측정

상기 참고예 1에서 얻어진 폴리(1-비닐인돌)을 여러 용매에 1중량%의 농도로 가하여 용해도를 측정하였다. 이때 용매로서는 톨루엔, CB, 1,4-디옥산, THF, o-크실렌, 디아세톤 알코올, PGMEA, DMF, DMSO, MeO, 클로로포름 및 벤젠을 사용하였다.

또한 폴리-1,4-비스-[2-(1-비닐)-피롤릴]벤젠을 상기 용매에 대하여 용해도를 측정하였다.

그 예로, 폴리(1-비닐인돌) 40mg 을 벤젠 4ml 에 넣고 상온에서 1시간 교반하였다. 교반을 15시간 동안 진행하여, 이 용액이 소량 침전이 바닥에 가라앉고 투명해졌다. 투명한 용액 중 1ml (837mg) 를 취해 다른 용기에 넣고, 벤젠을 증발시키고 남은 필름을 일정한 무게가 될 때까지, 진공(2mm Hg)에서 70℃로 건조시켰다. 그 결과, 건조시킨 필름의 무게는 6.3 mg였다. 폴리(1-비닐인돌)의 벤젠에 대한 용해도는 0.75% 이었고, 녹지 않는 부분은 약 0.25% 였다.

또한 폴리-1,4-비스-[2-(1-비닐)-피롤릴]벤젠 30 mg을 벤젠 3 ml 에 넣고 상온에서 1시간 교반하였다. 교반을 15시간 동안 진행하여, 이 용액이 소량 침전이 바닥에 가라앉고 투명해졌다. 투명한 용액 1 ml (860mg) 을 취해 다른 용기에 넣

고, 벤젠을 증발시키고 남은 필름을 일정한 무게가 될 때까지, 진공(2mm Hg)에서 70℃로 건조시킨다. 그 결과, 건조시킨 필름의 무게는 7.75 mg였다. 폴리-1,4-비스-[2-(1-비닐)-피롤릴]벤젠의 벤젠에 대한 용해도는 0.90% 이었고, 녹지 않는 부분은 약 0.10%였다.

용해도 측정 결과 상기 본 발명에 따른 폴리비닐피롤계 호스트 물질이 각종 용매에 용해될 수 있어, 각종 도포방법 등을 사용하여 기재 상에 적용가능함을 알 수 있다.

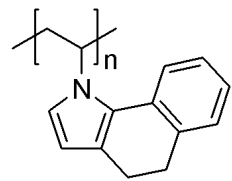
유기 전계 발광 소자의 제작

실시예 7

ITO(indium-tin oxide)가 코팅된 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 식각제(etchant)를 이용하여 패터닝하여 ITO 전극 패턴을 형성하고, 이를 다시 깨끗이 세정하였다. 이와 같이 세정된 결과물상에 PEDOT{poly(3,4-ethylenedioxythiophene)}[AI 4083]을 약 50nm의 두께로 코팅한 후, 120℃에서 약 5분 동안 베이킹(baking)하여 정공 주입층을 형성하였다.

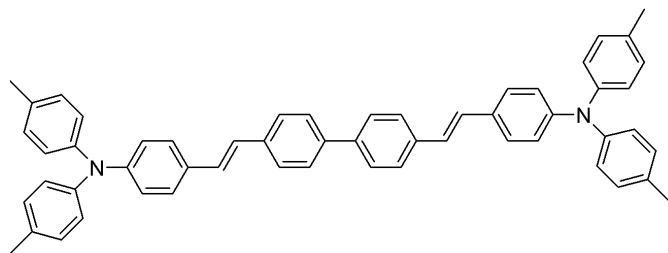
상기 정공 주입층 상부에, m-크실렌 용액 10g에 하기 화학식 23의 도펀트 5mg 및 하기 화학식 21의 폴리(1-비닐-4,5-디히드로벤조[g]인돌) 95mg을 혼합하여 얻은 발광층 형성용 조성물을 상기 정공 주입층 상부에 스핀 코팅(spin coating)하고, 100℃에서 1시간 동안 베이킹 처리한 뒤, 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 두께 50nm의 발광층을 형성시켰다[하기 화학식 23의 도펀트 5중량%, 화학식 21의 화합물 95중량%].

<화학식 21>



n은 10 내지 10000의 정수이다.

<화학식 23>



이어서, 상기 고분자 발광층 상부에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 Alq_3 를 진공증착하여 10nm 두께의 전자수송층을 형성한 다음, 이 상부에 LiF를 0.1 Å/sec의 속도로 진공증착하여 1nm 두께의 전자주입층을 형성하였다.

이어서, Al을 10 Å/sec의 속도로 증착하여 250nm 두께의 애노드를 증착하고 봉지(encapsulation)함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다. 이 때 봉지과정은 건조한 질소 가스 분위기하의 글러브 박스(Glove Box)에서 BaO 분말을 집어넣고 금속 캔(metal can)으로 봉합한 다음, UV 경화제로 최종 처리하는 과정을 통하여 이루어졌다.

상기 유기전계 발광소자는 다층형 소자로서, 개략적인 구조는 도 2에 도시된 바와 같으며, 발광면적은 6mm^2 였다.

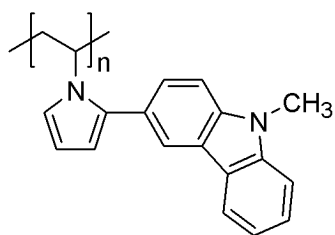
실시예 8

상기 실시예 7의 발광층에서 상기 화학식 21의 폴리(1-비닐-4,5-디히드로벤조[g]인돌의 함량을 90중량% 및 상기 화학식 23의 화합물의 함량을 10중량%로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법을 사용하여 유기전계 발광소자를 제조하였다.

실시예 9

상기 실시예 7의 발광층에서, 상기 화학식 21의 폴리(1-비닐-4,5-디히드로벤조[g]인돌 대신에 하기 화학식 22의 폴리{9-메틸-3-(1-비닐피롤-2-일)카바졸}을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법을 사용하여 유기전계 발광소자를 제조하였다.

<화학식 22>



실시예 10

상기 실시예 9의 발광층에서, 상기 화학식 22의 폴리{9-메틸-3-(1-비닐피롤-2-일)카바졸}의 함량을 90중량% 및 상기 화학식 23의 화합물의 함량을 10중량%로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법을 사용하여 유기전계 발광소자를 제조하였다.

실시예 7 내지 10에서 얻어진 유기전계 발광소자의 CIE(색좌표), 전류 효율, 구동전압을 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	CIE (x, y)	전류 밀도 (Cd/A @ V)	구동 전압 / Op.V @ 100cd/m ²
실시예 7	(0.15, 0.19)	2.5 @ 7.2	2.8 / 5.0
실시예 8	(0.16, 0.21)	3.0 @ 7.0	3.0 / 5.0
실시예 9	(0.15, 0.21)	2.5 @ 7.6	3.0 / 5.8
실시예 10	(0.16, 0.23)	3.8 @ 7.2	3.2 / 5.4

상기 표 1의 결과로부터 본 발명에 따른 폴리비닐피롤계 호스트 물질을 채용하는 실시예 7 내지 10의 유기전계 발광소자는 청색 발광 영역에서 높은 휘도를 나타내었으며, 낮은 전압에서도 구동이 가능하고, 낮은 전압에서도 높은 전류밀도를 나타내었음을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 폴리비닐피롤계 호스트 물질은 청색 영역의 빛을 효율적으로 발광할 수 있으며, 이러한 호스트 물질은 유기전계 발광 소자의 발광층 형성시 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1a-f는 본 발명의 일구현예에 따른 유기전계 발광 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자의 일구현예를 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 3에서 얻어진 폴리비닐피롤론 호스트의 흡광 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타낸다.

도 4는 실시예 5에서 얻어진 폴리비닐피롤론 호스트의 흡광 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타낸다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

10... 제1전극 11... 정공 주입층

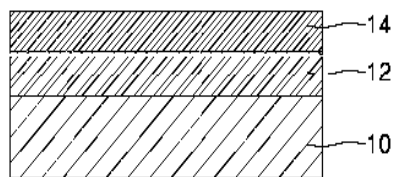
12... 발광층 13... 정공 억제층

14... 제2전극 15... 전자 수송층

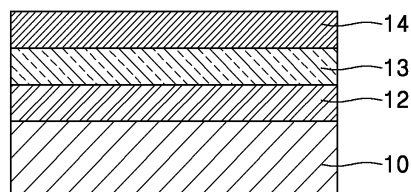
16... 정공 수송층 20... 기판

도면

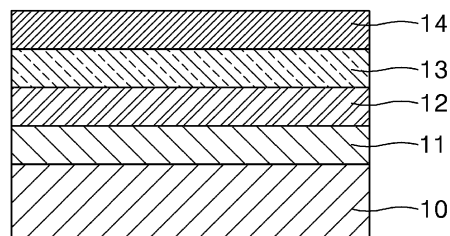
도면1a



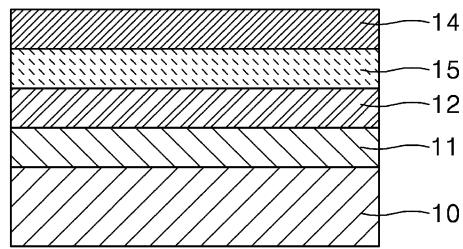
도면1b



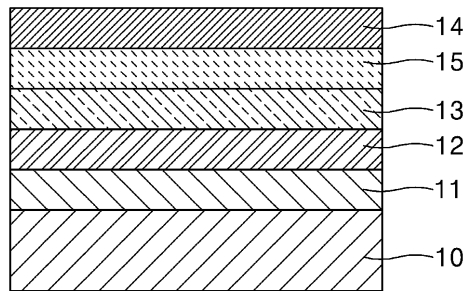
도면1c



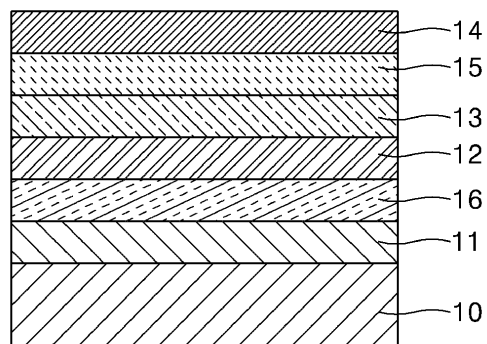
도면1d



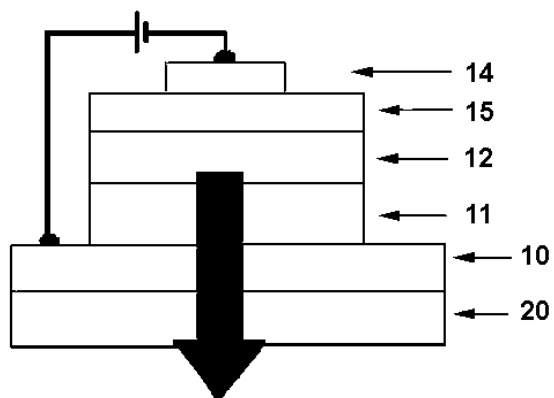
도면1e



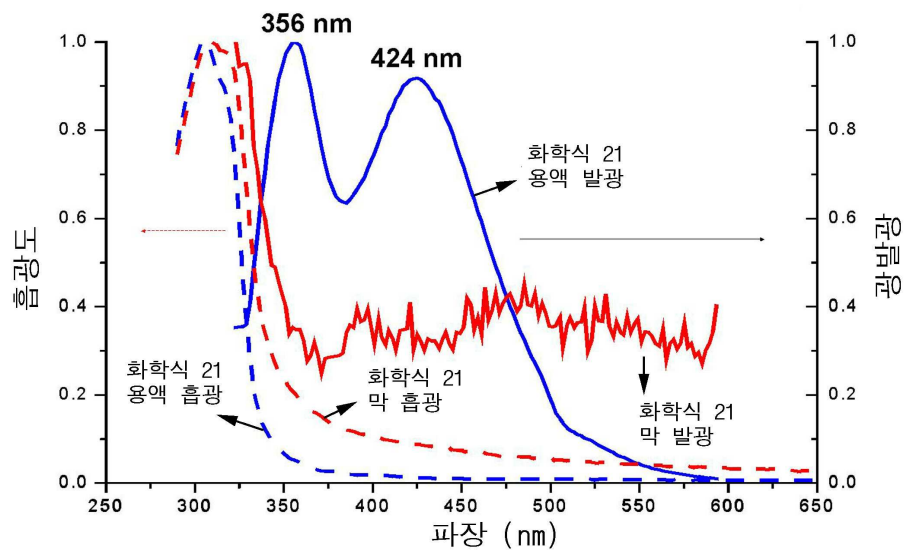
도면1f



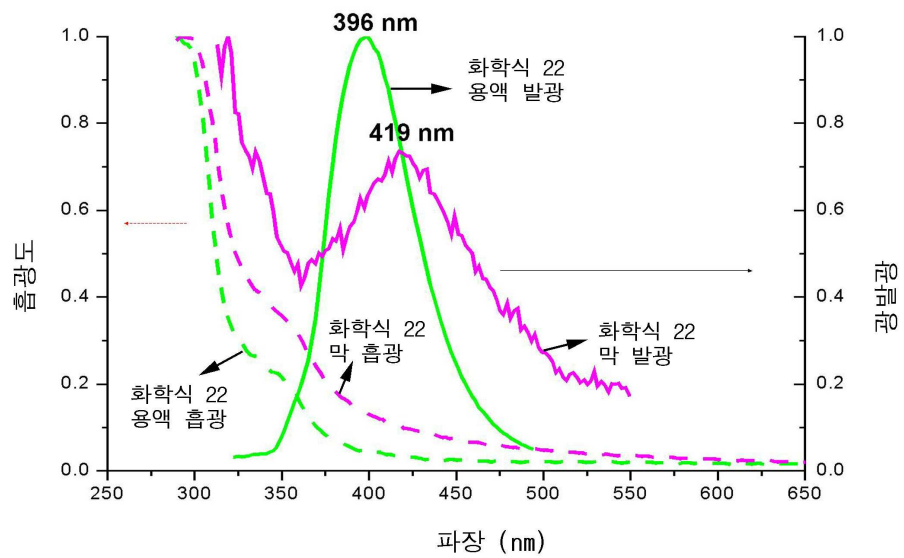
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	基于聚乙烯吡咯的主体，包含该主体的发光层和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020070079878A	公开(公告)日	2007-08-08
申请号	KR1020060010920	申请日	2006-02-04
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	PARK JONG JIN 박종진 CHOI BYOUNG KI 최병기 NOH TAE YONG 노태용 KWON O HYUN 권오현 KIM MYEONG SUK 김명숙 KIM YU JIN 김유진 HYUN SANG HEON 현상헌		
发明人	박종진 최병기 노태용 권오현 김명숙 김유진 현상헌		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/004 Y10S428/917 C08F226/06 H01L51/5016 H01L51/0059 H01L51/0052 H01L51/0072		
其他公开文献	KR101372847B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种基于聚(乙烯基吡咯)的主体材料，其能够通过容易的能量转变有效地发射蓝光，包含该主体材料的发光层，以及包含该发光层的有机电致发光器件。基于聚(乙烯基吡咯)的主体材料由式1表示，其中R₁，R₂，R₃和R₄独立地为H，卤原子，羧基，氨基，硝基，氰基，取代或未取代的C₁-C₂₀烷基或烷氧基，取代或未取代的C₂-C₂₀链烯基或炔基，取代或未取代的C₁-C₂₀杂烷基，取代或未取代的C₆-C₃₀芳基，C₇-C₃₀芳烷基，a取代或未取代的C₅-C₃₀杂芳基，或取代或未取代的C₃-C₃₀杂芳烷基，可以稠合形成五元至七元环；n是10-10,000的整数。

