



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월06일
(11) 등록번호 10-1663185
(24) 등록일자 2016년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0112812
(22) 출원일자 2009년11월20일
심사청구일자 2014년05월29일
(65) 공개번호 10-2011-0056122
(43) 공개일자 2011년05월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR100682860 B1
KR100552683 B1
KR1020060011819 A
Eur. J. Org. Chem, 2007, 5244-5249

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
손준모
경기도 용인시 기흥구 이현로29번길 86-13, 111동
601호 (보정동, 대림아파트)
주원제
경기도 성남시 분당구 정자로 112, 504동 702호
(정자동, 정든마을)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

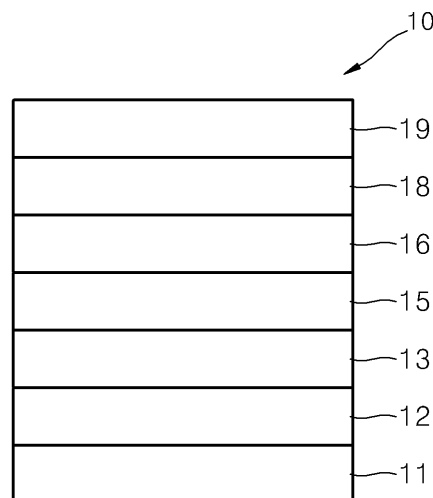
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 플루오로기-함유 고분자, 상기 고분자를 포함한 유기 발광 소자 및 상기 유기 발광 소자의 제조 방법

(57) 요약

플루오로기-함유 화합물, 플루오로기-함유 고분자, 상기 고분자를 포함한 유기 발광 소자 및 상기 유기 발광 소자의 제조 방법이 제시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

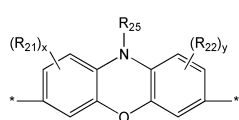
강호석

서울특별시 송파구 가락로21길 4-25, 303호 (송파
동)

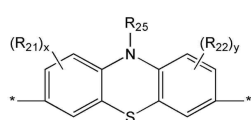
양혜연

서울특별시 용산구 이촌로2가길 122, 102동 101호
(이촌동, 대림아파트)

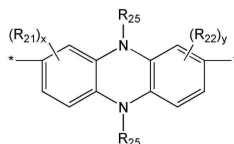
<화학식 13A>



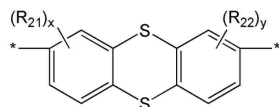
<화학식 13B>



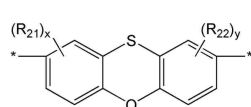
<화학식 13C>



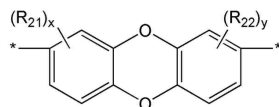
<화학식 13D>



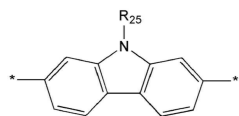
<화학식 13E>



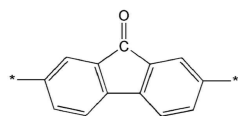
<화학식 13F>



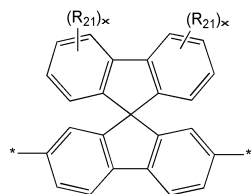
<화학식 13M>



<화학식 13N>



<화학식 13P>



상기 화학식 13A 내지 13F, 13M, 13N 및 13P 중,

R₂₁, R₂₂ 및 R₂₅는 서로 독립적으로,

수소, C₁-C₁₀알킬기, C₁-C₁₀알콕시기 및 C₆-C₁₄아릴기; 및

C₁-C₃₀알킬기, C₁-C₃₀알콕시기, C₂-C₃₀알케닐기, 또는 C₆-C₃₀아릴기로 치환된 C₆-C₁₄아릴기;

로 이루어진 군으로부터 선택되고,

x는 1 내지 4의 정수이다.

청구항 8

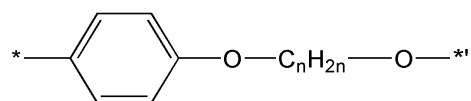
삭제

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 T₂가 하기 화학식 2B로 표시된 플루오로기-함유 고분자.

<화학식 2B>



상기 화학식 2B 중, *는 상기 화학식 1의 T₁과의 결합 사이트이고, *'는 상기 화학식 1의 T₃와의 결합 사이트이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 R₃가 플루오로기-함유 메틸렌기, 플루오로기-함유 에틸렌기, 플루오로기-함유 프로필렌기, 플루오로기-함유 부틸렌기, 플루오로기-함유 페닐렌기, 플루오로기-함유 나프틸렌기, 및 플루오로기-함유 안트릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 플루오로기-함유 고분자.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 T₃의 불소화도가 50% 내지 100%인 플루오로기-함유 고분자.

청구항 12

삭제

청구항 13

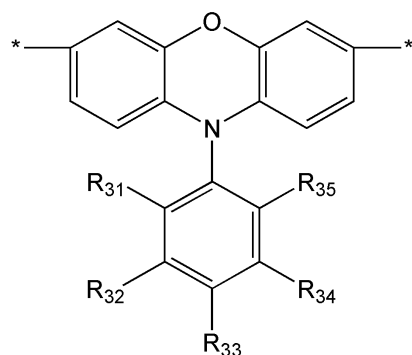
삭제

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 c가 0이고, 상기 Ar₁이 하기 화학식 14A로 표시되는 플루오로기-함유 고분자:

<화학식 14A>



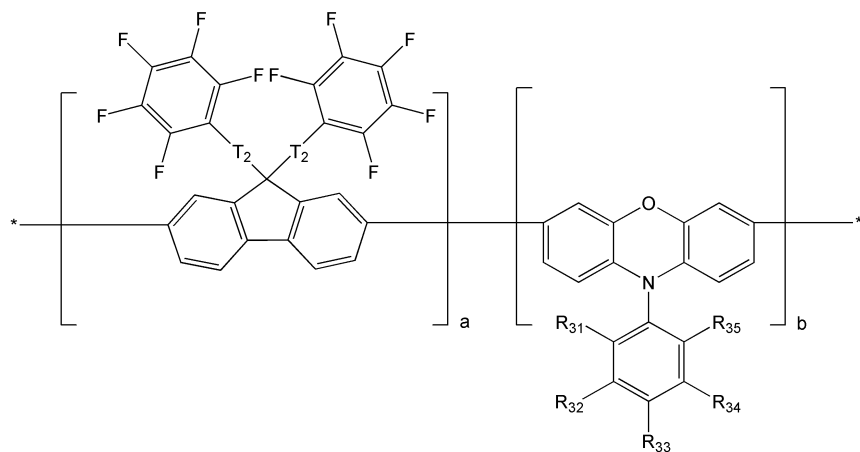
상기 화학식 14A 중, R₃₁ 내지 R₃₅는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₃₀알킬기, C₁-C₃₀알콕시기, C₂-C₃₀알케닐기, 및 C₆-C₃₀아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 15

제7항에 있어서,

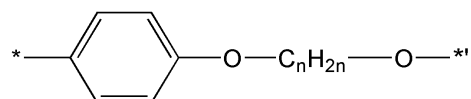
하기 화학식 11A로 표시되는 플루오로기-함유 고분자:

<화학식 11A>



상기 화학식 11A 중, T_2 는 하기 화학식 2B로 표시되고; R_{31} 내지 R_{35} 는 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_2 - C_{30} 알케닐기, 및 C_6 - C_{30} 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; a 및 b는 $0 < a \leq 0.99$ 및 $0 < b \leq 0.99$ 를 만족하는 실수이되, $a+b=1$ 이다:

<화학식 2B>



상기 화학식 2B 중, *는 상기 화학식 11A의 플루오렌 고리와의 결합 사이트이고, *'는 화학식 11A의 플루오로기기-함유 페닐기와의 결합 사이트이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

청구항 16

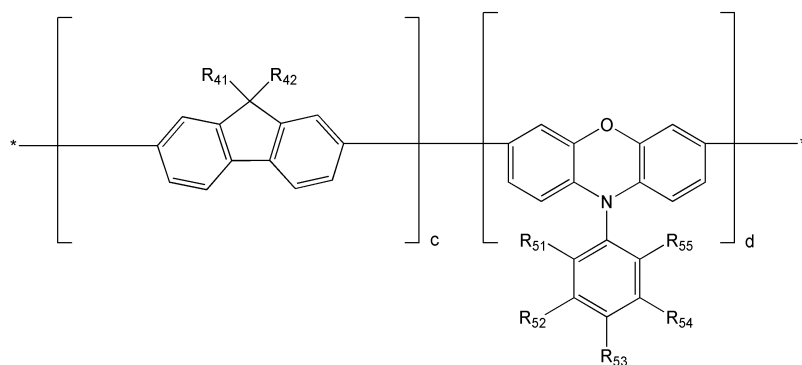
기판; 제1전극; 제2전극; 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재되고 상기 제7항, 제9항 내지 제11항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항의 플루오로기기-함유 고분자를 포함한 중간층; 및 상기 중간층에 인접하여 형성된 발광층;을 포함한 유기 발광 소자.

청구항 17

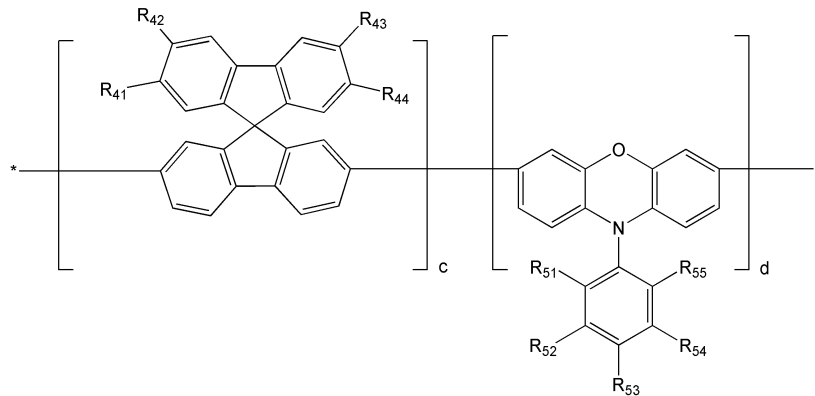
제16항에 있어서,

상기 발광층이 하기 화학식 21A 또는 21B로 표시되는 고분자를 포함한 유기 발광 소자:

<화학식 21A>



<화학식 21B>



상기 화학식 21A 및 21B 중,

R₄₁ 내지 R₄₄는 서로 독립적으로,

수소, C₁-C₁₀알킬기, C₁-C₁₀알콕시기 및 C₆-C₁₄아릴기; 및

C₁-C₃₀알킬기, C₁-C₃₀알콕시기, C₂-C₃₀알케닐기, 또는 C₆-C₃₀아릴기로 치환된 C₆-C₁₄아릴기;

로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R₅₁ 내지 R₅₅는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₁₀알킬기, 또는 C₁-C₁₀알콕시기이고,

d 및 e는 0<d≤0.99 및 0<e≤0.99를 만족하는 실수이되, d+e=1이다.

청구항 18

기판 상에 제1전극을 형성하는 단계;

상기 제1전극 상에 상기 제7항, 제9항 내지 제11항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항의 플루오로기-함유 고분자 및 제1용매를 포함한 중간층 형성용 조성물을 제공한 후, 상기 제1용매를 제거할 수 있는 온도 및 시간 조건 하에서 베이킹 처리하여 상기 제7항, 제9항 내지 제11항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항의 플루오로기-함유 고분자를 포함한 중간층을 형성하는 단계;

상기 중간층 상에 발광층 형성용 물질 및 제2용매를 포함한 발광층 형성용 조성물을 제공한 후, 열처리하여 발광층을 형성하는 단계; 및

상기 발광층 상에 제2전극을 형성하는 단계;

를 포함하는 유기 발광 소자의 제조 방법.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 화합물, 고분자, 상기 고분자를 포함한 유기 발광 소자 및 상기 유기 발광 소자의 제조 방법이 제시된다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 소자(light emitting device)는 한 쌍의 전극 및 상기 전극 사이에 개재된 유기층을 구비하는데, 상기 전극에 전류를 흘려주면, 상기 전극을 통하여 주입된 전자와 정공이 유기층에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 소자이다. 이러한 유기 발광 소자는 경량이며, 부품이 간소하고 제작공정이 간단한 구조를 갖고 있으며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있다. 또한 고색순도 및 동영상상을 완벽하게 구현할 수 있고, 저소비 전력, 저전압 구동으로 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

[0003] 일반적인 유기 발광 소자는 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 유기층으로서 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 등이 구비되어 있으며, 그 상부에 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가질 수 있다.

[0004] 상기 애노드 및 캐소드에 전류를 인가하면, 애노드로부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자 수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 이와 같이 이동한 정공 및 전자는 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 방사감쇠(radiative decay)되면서 해당 물질의 밴드 갭(band gap)에 해당하는 파장의 빛이 방출된다.

[0005] 상기 유기층에 사용되는 물질은 유기층의 제조 방법에 따라 진공증착성 물질과 용액도포성 물질로 나눌 수 있다. 상기 용액 도포성 물질은 용매와 혼합되어 기판 상에 도포가능한 조성물을 제공할 수 있어야 하며, 상기 조성물은 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스핀 코팅과 같은 공지의 용액 도포법을 이용하여 기판 등에 제공될 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

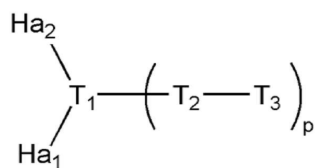
[0006] 플루오로기-함유 화합물을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 새로운 구조를 갖는 고분자, 상기 고분자를 포함한 유기 발광 소자 및 상기 유기 발광 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0008] 하기 화학식 1로 표시되는 플루오로기-함유 화합물이 제공된다:

[0009] <화학식 1>



[0010]

[0011] 상기 화학식 1 중,

[0012] Ha₁ 및 Ha₂는 서로 독립적으로, -F, -Cl, 또는 -Br 이고;

[0013] T₁은 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀방향족 고리 또는 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로방향족 고리이고;

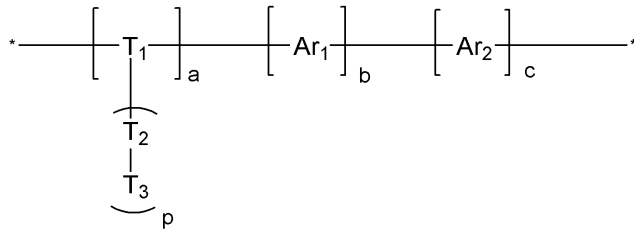
[0014] T₂는 -[C(R₁)(R₂)]_q-로 표시되는 2가 연결기이고, 상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 q는 1 내지 20의 정수이고, 상기 q개의 -C(R₁)(R₂)- 중 하나 이상의 -C(R₁)(R₂)-는 -O-, -C(=O)-, -S-, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 그룹으로 대체될 수 있고;

[0015] T₃는 -(R₃)_r-R₄로 표시되고, 상기 R₃는 플루오로기-함유 C₁-C₃₀알킬렌기, 플루오로기-함유 C₂-C₃₀알케닐렌기, 플루오로기-함유 C₆-C₃₀아릴렌기 및 플루오로기-함유 C₃-C₃₀헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R₄는 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 또는 카르복실산이고, 상기 r은 1 내지 10의 정수이고, 상기 r개의 R₃는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0016] p는 1 내지 5의 정수이다.

[0017] 또한, 하기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자가 제공된다:

[0018] <화학식 11>



[0019]

[0020] 상기 화학식 11 중,

[0021] T_1 은 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 방향족 고리 또는 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로방향족 고리이고;

[0022] T_2 는 $-[C(R_1)(R_2)]_q-$ 로 표시되는 2가 연결기이고, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30} 알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 q 는 1 내지 20의 정수이고, 상기 q 개의 $-C(R_1)(R_2)-$ 중 하나 이상의 $-C(R_1)(R_2)-$ 는 $-O-$, $-C(=O)-$, $-S-$, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 그룹으로 대체될 수 있고;

[0023] T_3 는 $-(R_3)_r-R_4$ 로 표시되고, 상기 R_3 는 플루오로기-함유 C_1-C_{30} 알킬렌기, 플루오로기-함유 C_2-C_{30} 알케닐렌기, 플루오로기-함유 C_6-C_{30} 아릴렌기 및 플루오로기-함유 C_3-C_{30} 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R_4 는 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 또는 카르복실산이고, 상기 r 은 1 내지 10의 정수이고, 상기 r 개의 R_3 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0024] p 는 1 내지 5의 정수이고;

[0025] Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 C_4-C_{30} 헤테로아릴렌기; 및 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C_4-C_{30} 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 2 이상의 그룹이 단일 결합 또는 $-N(R_{11})-$ 로 표시되는 연결기로 서로 연결된 시스템;으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R_{11} 은 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기이고;

[0026] a , b 및 c 는 $0 < a \leq 0.99$, $0 < b \leq 0.99$ 및 $0 \leq c \leq 0.99$ 를 만족하는 실수이되, $a+b+c=1$ 이다.

[0027] 또한, 기관; 제1전극; 제2전극; 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재되고 상기 플루오로기-함유 고분자를 포함한 중간층; 및 상기 중간층에 인접하여 형성된 발광층;을 포함한 유기 발광 소자가 제공된다.

[0028] 또한, 기관 상에 제1전극을 형성하는 단계;

[0029] 상기 제1전극 상에 상기 플루오로기-함유 고분자 및 제1용매를 포함한 중간층 형성용 조성물을 제공한 후, 상기 제1용매가 제거될 수 있는 온도 및 시간 조건 하에서 베이킹 처리하여 상기 플루오로기-함유 고분자를 포함한 중간층을 형성하는 단계;

[0030] 상기 중간층 상에 발광층 형성용 물질 및 제2용매를 포함한 발광층 형성용 조성물을 제공한 후, 열처리하여 발광층을 형성하는 단계; 및

[0031] 상기 발광층 상에 제2전극을 형성하는 단계;

[0032] 를 포함하는 유기 발광 소자의 제조 방법에 제공된다.

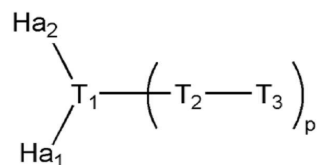
효 과

[0033] 상기 플루오로기-함유 고분자를 포함한 유기 발광 소자는 우수한 전기적 특성을 가질 뿐만 아니라, 제조 공정이 간단한 습식법에 기초하여 용이하게 제조될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0034] 상기 화학식 1로 표시되는 플루오로기-함유 화합물이 제공된다:

[0035] <화학식 1>



[0036]

[0037] 상기 플루오로기-함유 화합물은 후술하는 바와 같은 화학식 11로 표시되는 고분자 합성을 위한 모노머로서 사용될 수 있다.

[0038] 상기 화학식 1 중, Ha_1 및 Ha_2 는 서로 독립적으로, 할로겐 원자이다. 예를 들어, Ha_1 및 Ha_2 는 서로 독립적으로, -F, -Cl, 또는 -Br일 수 있다. 상기 Ha_1 및 Ha_2 는 모두 -Br일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 화학식 1 중, T_1 은 치환 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 방향족 고리 또는 치환 또는 비치환된 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 헤테로방향족 고리이다.

[0040] 예를 들어, 상기 T_1 은, 치환 또는 비치환된 벤젠(benzene), 치환 또는 비치환된 펜타렌(pentalene), 치환 또는 비치환된 인덴(indene), 치환 또는 비치환된 나프탈렌(naphthalene), 치환 또는 비치환된 아줄렌(azulene), 치환 또는 비치환된 헵탈렌(heptalene), 치환 또는 비치환된 인다센(indacene), 치환 또는 비치환된 아세나프틸렌(acenaphthylene), 치환 또는 비치환된 플루오렌(fluorene), 치환 또는 비치환된 페나렌(phenalene), 치환 또는 비치환된 페난트렌(phenanthrene), 치환 또는 비치환된 안트라센(anthracene), 치환 또는 비치환된 플루오란텐(fluoranthene), 치환 또는 비치환된 트리페닐렌(triphenylene), 치환 또는 비치환된 파이렌(pyrene), 치환 또는 비치환된 크라이센(chrysene), 치환 또는 비치환된 나프타센(naphthacene), 치환 또는 비치환된 피센(picene), 치환 또는 비치환된 페릴렌(perylene), 치환 또는 비치환된 펜타펜(pentaphene), 치환 또는 비치환된 헥사센(hexacene), 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 고리는, 치환 또는 비치환된 피롤(pyrrole), 치환 또는 비치환된 이미다졸(imidazole), 치환 또는 비치환된 피라졸(pyrazole), 치환 또는 비치환된 피리딘(pyridine), 치환 또는 비치환된 피라진(pyrazine), 치환 또는 비치환된 피리미딘(pyrimidine), 치환 또는 비치환된 피리다진(pyridazine), 치환 또는 비치환된 이소인돌(isoindole), 치환 또는 비치환된 인돌(indole), 치환 또는 비치환된 인다졸(indazole), 치환 또는 비치환된 푸린(purine), 치환 또는 비치환된 퀴놀린(quinoline), 치환 또는 비치환된 벤조퀴놀린(benzoquinoline), 치환 또는 비치환된 프탈라진(phthalazine), 치환 또는 비치환된 나프티리딘(naphthyridine), 치환 또는 비치환된 퀴녹살린(quinoxaline), 치환 또는 비치환된 퀴나졸린(quinazoline), 치환 또는 비치환된 시놀린(cinnoline), 치환 또는 비치환된 카바졸(carbazole), 치환 또는 비치환된 페난트린(phenanthridine), 치환 또는 비치환된 아크리딘(acridine), 치환 또는 비치환된 페난트롤린(phenanthroline), 치환 또는 비치환된 페나진(phenazine), 치환 또는 비치환된 벤조옥사졸(benzooxazole), 치환 또는 비치환된 벤조이미다졸(benzimidazole), 치환 또는 비치환된 푸란(furan), 치환 또는 비치환된 벤조푸란(benzofuran), 치환 또는 비치환된 티오펜(thiophene), 치환 또는 비치환된 벤조티오펜(benzothiophene), 치환 또는 비치환된 티아졸(thiazole), 치환 또는 비치환된 이소티아졸(isothiazole), 치환 또는 비치환된 벤조티아졸(benzothiazole), 치환 또는 비치환된 이소옥사졸(isoxazole), 치환 또는 비치환된 옥사졸(oxazole), 및 치환 또는 비치환된 벤조옥사졸(benzooxazole)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 상기 치환 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 방향족 고리 또는 치환 또는 비치환된 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 헤테로방향족 고리 중, 치환된 방향족 고리 및 치환된 헤테로방향족 고리는, 할로겐, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{Si}(\text{A}_1)(\text{A}_2)(\text{A}_3)$, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알킬기, $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 알케닐기, $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 아릴기, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알콕시기, 및 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기를 하나 이상 가질 수 있다. 여기서, 상기 A_1 , A_2 및 A_3 는 각각 독립적으로, 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알킬기, $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 알케닐기 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알콕시기일 수 있다. 상기 치환기의 예로는, 할로겐, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{Si}(\text{A}_1)(\text{A}_2)(\text{A}_3)$, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬기, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알케닐기, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 아릴기, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알콕시기, 또는 아미노기를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 상기 T₁은, 치환 또는 비치환된 안트라센 고리, 치환 또는 비치환된 플루오렌 고리, 치환 또는 비치환된 파이렌 고리, 및 치환 또는 비치환된 크라이센 고리로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 T₁은, 안트라센 고리, 플루오렌 고리, 파이렌 고리, 또는 크라이센 고리일 수 있다. 예를 들어, 상기 T₁은, 플루오렌 고리일 수 있다.

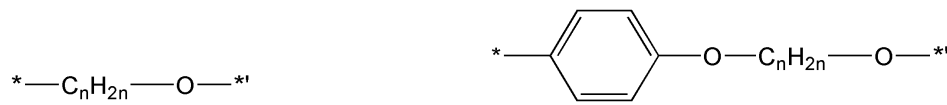
[0043] 상기 화학식 1 중, T₂는 $-[C(R_1)(R_2)]_q-$ 로 표시되는 2가 연결기이다. 여기서, 상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 q는 1 내지 20의 정수일 수 있다. 예를 들어, 상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, C₁-C₁₀알킬기, 및 C₂-C₁₀알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 또한, 상기 q는 5내지 20의 정수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 상기 T₂에서, 상기 q개의 $-C(R_1)(R_2)-$ 중 하나 이상의 $-C(R_1)(R_2)-$ 는, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S-$, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 그룹으로 선택적으로, 대체될 수 있다. 예를 들어, 상기 q개의 $-C(R_1)(R_2)-$ 중 하나 이상의 $-C(R_1)(R_2)-$ 는 $-O-$ 또는 C₆-C₁₄아릴렌기(예를 들면, 페닐렌기, 나프틸렌기, 안트릴렌기 등)로 선택적으로 대체될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 예를 들어, 상기 T₂는 하기 화학식 2A 또는 2B로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0046] <화학식 2A>

<화학식 2B>



[0047] *—C_nH_{2n}—O—*

[0048] 상기 화학식 2A 및 2B 중, *는 상기 화학식 1의 T₁과의 결합 사이트이고, *'는 상기 화학식 1의 T₃와의 결합 사이트이고, n은 1 내지 10의 정수이다. 여기서, 상기 n은, 예를 들면, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10일 수 있다.

[0049] 상기 화학식 1 중, T₃는 $-(R_3)_r-R_4$ 로 표시된다. 여기서, 상기 R₃는 플루오로기-함유 C₁-C₃₀알킬렌기, 플루오로기-함유 C₂-C₃₀알케닐렌기, 플루오로기-함유 C₆-C₃₀아릴렌기 및 플루오로기-함유 C₃-C₃₀헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R₄는 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 또는 카르복실산이고, 상기 r은 1 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 r개의 R₃는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

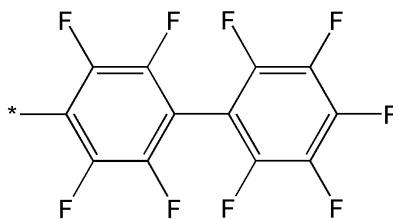
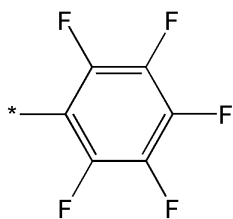
[0050] 본 명세서 중 "플루오로기-함유"란 "F"를 하나 이상 포함하는 것을 의미한다.

[0051] 예를 들어, 상기 R₃는 플루오로기-함유 C₁-C₁₀알킬렌기 또는 플루오로기-함유 C₆-C₁₄아릴렌기(예를 들면, 페닐렌기, 나프틸렌기, 안트릴렌기 등)일 수 있다. 예를 들어, 상기 R₃는 플루오로기-함유 메틸렌기, 플루오로기-함유 에틸렌기, 플루오로기-함유 프로필렌기, 플루오로기-함유 부틸렌기, 플루오로기-함유 페닐렌기, 플루오로기-함유 나프틸렌기, 및 플루오로기-함유 안트릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 R₄는 수소, 또는 할로젠 원자(예를 들면, 플루오로기)일 수 있다. 상기 r은 1 내지 5의 정수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 상기 T₃는 하기 화학식 3A 또는 3B일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0053] <화학식 3A>

<화학식 3B>



[0054]

[0055]

상기 화학식 3A 및 3B 중, *는 상기 화학식 1 중, T₂와의 결합 사이트를 나타낸 것이다.

[0056]

상기 T₃의 불소화도는 1% 내지 100%, 예를 들면, 50% 내지 100%일 수 있다.

[0057]

본 명세서 중 "T₃의 불소화도"란 "(T₃ 중 플루오로기의 개수)/(T₃ 중 수소가 존재할 수 있는 사이트(즉, 플루오로기가 존재할 수 있는 사이트)의 개수) x 100(%)"로 정의될 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 3A 및 3B는 모두 100%의 불소화도를 갖는다.

[0058]

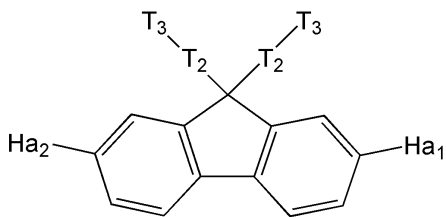
상기 화학식 1 중, p는 1 내지 5의 정수이다. 상기 p는 T₁의 구조에 따라 적절히 선택될 수 있으며, 예를 들면, 2 또는 3일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0059]

상기 플루오로기-함유 화합물은, 예를 들면, 하기 화학식 1A(T₁=플루오렌, p=2)로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0060]

<화학식 1A>



[0061]

[0062]

상기 화학식 1A 중, Ha₁, Ha₂, T₂, 및 T₃에 대한 상세한 설명은 상술한 바를 참조한다. 예를 들어, 상기 화학식 1A 중, T₂는 상기 화학식 2A 또는 2B로 표시되고; 상기 T₃ 중 R₃는 플루오로기-함유 메틸렌기, 플루오로기-함유 에틸렌기, 플루오로기-함유 프로필렌기, 플루오로기-함유 부틸렌기, 플루오로기-함유 페닐렌기, 플루오로기-함유 나프틸렌기, 및 플루오로기-함유 안트릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고, r은 1 내지 5의 정수이고; 상기 T₃의 불소화도는 50% 내지 100%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063]

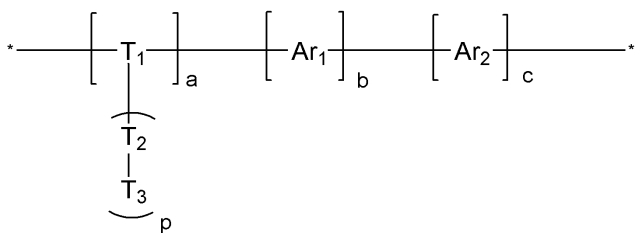
다른 예로서, 상기 플루오로기-함유 화합물은 상기 화학식 1A로 표시되며, T₂는 화학식 2A 또는 2B로 표시되고, T₃는 화학식 3A 또는 3B로 표시될 수 있다.

[0064]

한편, 하기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자가 제공된다:

[0065]

<화학식 11>



[0066]

[0067]

상기 플루오로기-함유 고분자는 유기 발광 소자의 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 중간층에 포함될 수 있다. 상기 중간층은 정공 수송층일 수 있고, 상기 정공 수송층에 인접하여 발광층이 형성될 수 있다.

[0068]

상기 화학식 11 중, T₁, T₂, T₃ 및 p에 대한 설명은 상술한 바를 참조한다. 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 플루오로기-함유 화합물을 모노머로서 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자의 합성에

사용될 수 있다.

[0069]

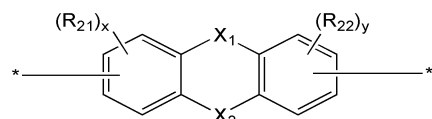
상기 화학식 11 중, Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 C_4-C_{30} 헤테로아릴렌기; 및 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C_4-C_{30} 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 2 이상의 그룹이 단일 결합 또는 $-N(R_{11})-$ 로 표시되는 연결기로 서로 연결된 시스템;으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 여기서, 상기 R_{11} 은 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬기(예를 들면, C_1-C_{10} 알킬기), 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기(예를 들면, C_6-C_{14} 아릴기)일 수 있다.

[0070]

예를 들어, 상기 Ar_1 및 Ar_2 는, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환 페닐렌(phenylene), 치환 또는 비치환된 펜타레닐렌(pentalenylene), 치환 또는 비치환된 인데닐렌(indenylene), 치환 또는 비치환된 나프틸렌(naphthylene), 치환 또는 비치환된 아줄레닐렌(azulenylene), 치환 또는 비치환된 헵타레닐렌(heptalenylene), 치환 또는 비치환된 인다세닐렌(indacenylene), 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌(fluorenylene), 치환 또는 비치환된 페나레닐렌(phenalenylene), 치환 또는 비치환된 페난트릴렌(phenanthrylene), 치환 또는 비치환된 안트릴렌(anthrylene), 치환 또는 비치환된 플루오란테닐렌(fluoranthenylene), 치환 또는 비치환된 파이레닐렌(pyrenylene), 치환 또는 비치환된 크라이세닐렌(chrysenylene), 치환 또는 비치환된 피세닐렌(picenylene), 치환 또는 비치환된 페닐레닐렌(perylene), 치환 또는 비치환된 피롤일렌(pyrrolylene), 치환 또는 비치환된 이미다졸일렌(imidazolylene), 치환 또는 비치환된 피라졸일렌(pyrazolylene), 치환 또는 비치환된 피리디닐렌(pyridinylene), 치환 또는 비치환된 피라지닐렌(pyrazinylene), 치환 또는 비치환된 피리미디닐렌(pyrimidinylene), 치환 또는 비치환된 피리다지닐렌(pyridazinylene), 치환 또는 비치환된 이소인돌일렌(isoindolylene), 치환 또는 비치환된 인돌일렌(indolylene), 치환 또는 비치환된 인다졸일렌(indazolylene), 치환 또는 비치환된 푸리닐렌(purinylene), 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐렌(quinolinylene), 치환 또는 비치환된 벤조퀴놀리닐렌(benzoquinolinylene), 치환 또는 비치환된 프탈라지닐렌(phthalazinylene), 치환 또는 비치환된 나프티리디닐렌(naphthyridinylene), 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐렌(quinoxalinylene), 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐렌(quinazolinylene), 치환 또는 비치환된 시놀리닐렌(cinnolinylene), 치환 또는 비치환된 카바졸일렌(carbazolylene), 치환 또는 비치환된 페난트리디닐렌(phenanthridinylene), 치환 또는 비치환된 아크리디닐렌(acridinylene), 치환 또는 비치환된 페난트롤리닐렌(phenanthrolinylene), 치환 또는 비치환된 페나지닐렌(phenazinylene), 치환 또는 비치환된 벤조티아졸일렌(benzothiazolylene), 치환 또는 비치환된 벤조사졸일렌(benzooxazolylene), 치환 또는 비치환된 벤조이미다졸일렌(benzoimidazolylene), 치환 또는 비치환된 푸라닐렌(puranylene), 치환 또는 비치환된 벤조푸라닐렌(benzopuranylene), 치환 또는 비치환된 티오펜일렌(thiophenylene), 치환 또는 비치환된 벤조티오펜일렌(benzothiophenylene), 치환 또는 비치환된 티아졸일렌(thiazolylene), 치환 또는 비치환된 이소티아졸일렌(isothiazolylene), 치환 또는 비치환된 이소사졸일렌(isoxazolylene), 치환 또는 비치환된 옥사졸일렌(oxazolylene), 치환 또는 비치환된 벤조옥사졸일렌(benzo-oxazolylene), 하기 화학식 12A 내지 12G로 표시되는 화학식, 및 이들 중 2 이상의 그룹이 단일 결합 또는 $-N(R_{11})-$ (여기서, R_{11} 은 C_1-C_{10} 알킬기 또는 C_6-C_{14} 아릴기임)로 표시되는 연결기로 서로 연결된 시스템으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0071]

<화학식 12A>

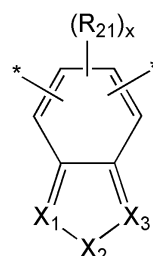


[0072]

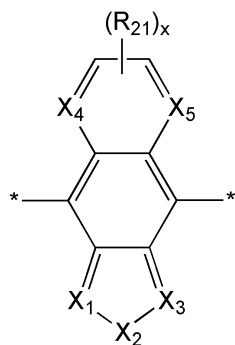
[0073]

<화학식 12C>

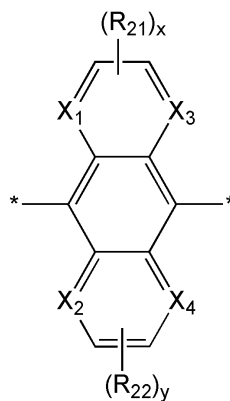
<화학식 12B>



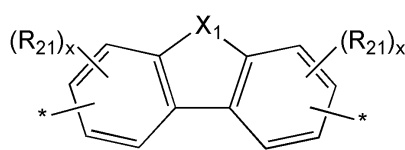
<화학식 12D>



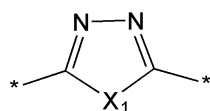
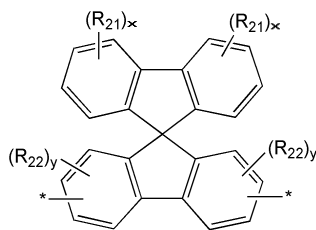
<화학식 12E>



<화학식 12F>



<화학식 12G>



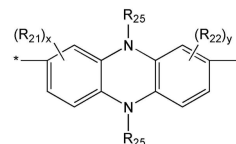
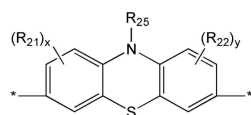
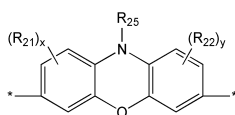
상기 화학식 12A 내지 12G 중 X_1 내지 X_5 는 서로 독립적으로, O, S, C(=O), N(R_{25}), 및 C(R_{25})(R_{26})으로 이루어진 군으로부터 선택되고; R_{21} , R_{22} , R_{25} 및 R_{26} 은 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기(예를 들면, C_1 - C_{10} 알킬기), 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기(예를 들면, C_1 - C_{10} 알콕시기), 및 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기(예를 들면, C_6 - C_{14} 아릴기; 또는 하나 이상의 C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_2 - C_{30} 알케닐기, 또는 C_6 - C_{30} 아릴기로 치환된 C_6 - C_{14} 아릴기)로 이루어진 군으로부터 선택되고; x 및 y는 1 내지 4의 정수이다.

예를 들어, 상기 Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로, 하기 화학식 13A 내지 13T로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

<화학식 13A>

<화학식 13B>

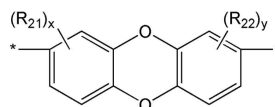
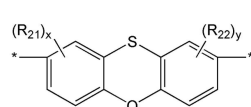
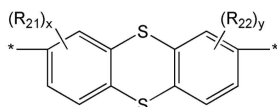
<화학식 13C>



<화학식 13D>

<화학식 13E>

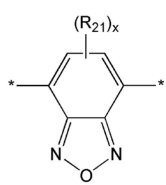
<화학식 13F>



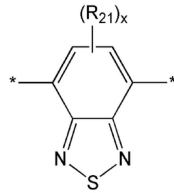
<화학식 13G>

<화학식 13H>

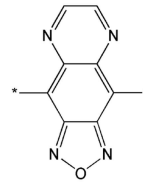
<화학식 13I>



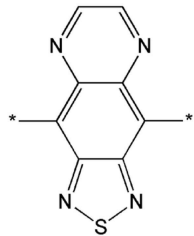
<화학식 13J>



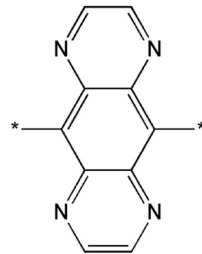
<화학식 13K>



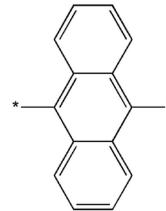
<화학식 13L>



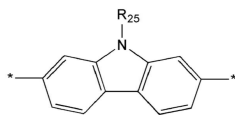
<화학식 13M>



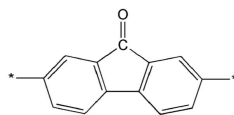
<화학식 13N>



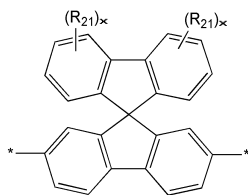
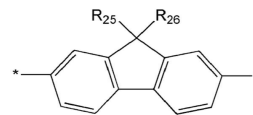
<화학식 13O>



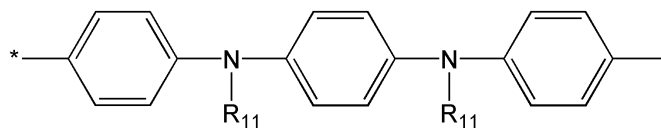
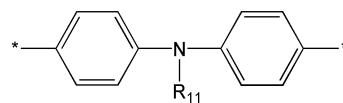
<화학식 13P>



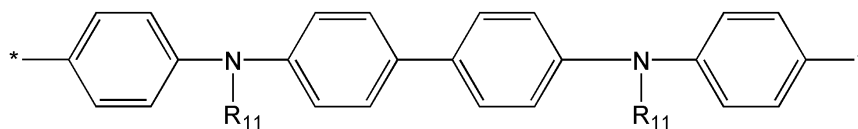
<화학식 13Q>



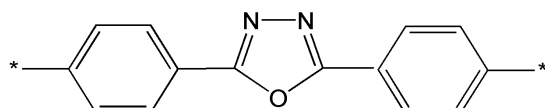
<화학식 13R>



<화학식 13S>



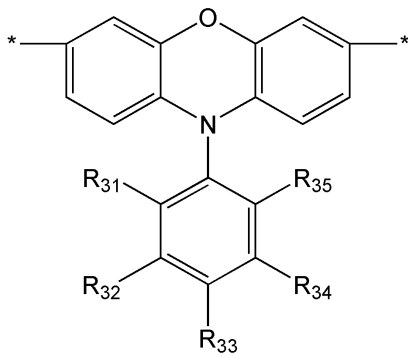
<화학식 13T>



상기 화학식 13A 내지 13T 중, R_{21} , R_{22} , R_{25} 및 R_{26} 은 서로 독립적으로, 수소; C_1 - C_{10} 알킬기; C_1 - C_{10} 알콕시기; C_6 - C_{14} 아릴기; 및 하나 이상의 C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_2 - C_{30} 알케닐기, 또는 C_6 - C_{30} 아릴기로 치환된 C_6 - C_{14} 아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택되고; x는 1 내지 4의 정수이고; R_{11} 은 C_1 - C_{10} 알킬기 또는 C_6 - C_{14} 아릴기일 수 있다.

[0100] 예를 들어, 상기 Ar₁ 또는 Ar₂는 하기 화학식 14A로 표시될 수 있다:

[0101] <화학식 14A>



[0102]

[0103] 상기 화학식 14A 중, R₃₁ 내지 R₃₅는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₃₀알킬기, C₁-C₃₀알콕시기, C₂-C₃₀알케닐기, 및 C₆-C₃₀아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 R₃₁ 내지 R₃₅는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₁₀알킬기, 또는 C₁-C₁₀알콕시기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 R₃₁, R₃₂, R₃₄ 및 R₃₅는 수소이고, R₃₃은 C₁-C₁₀알킬기, 또는 C₁-C₁₀알콕시기일 수 있다.

[0104] 상기 화학식 11 중, a, b 및 c는 0<a≤0.99, 0<b≤0.99 및 0≤c≤0.99를 만족하는 실수이되, a+b+c=1이다. c가 0인 경우, 상기 플루오로기-함유 고분자는 코폴리머의 형태를 가질 수 있으며, c가 0이 아닌 경우, 상기 플루오로기-함유 고분자는 터폴리머의 형태를 가질 수 있다.

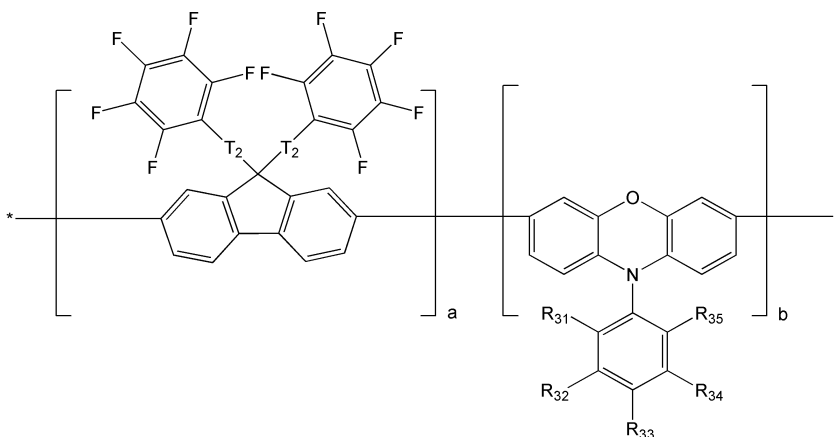
[0105] 예를 들어, 상기 플루오로기-함유 고분자 중 c는 0이고; 상기 Ar₁은 상술한 바와 같은 화학식 13A 내지 13T 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0106] 다른 예로서, 상기 플루오로기-함유 고분자 중 c는 0이고; 상기 Ar₁은 상술한 바와 같은 화학식 14A로 표시될 수 있다.

[0107] 또 다른 예로서, 상기 플루오로기-함유 고분자 중 c는 0이고; 상기 Ar₁은 상술한 바와 같은 화학식 14A로 표시될 수 있고; 상기 T₁은 플루오렌이고; 상기 T₂는 화학식 2A 또는 2B로 표시되고; 상기 T₃ 중 R₃는 플루오로기-함유 메틸렌기, 플루오로기-함유 에틸렌기, 플루오로기-함유 프로필렌기, 플루오로기-함유 부틸렌기, 플루오로기-함유 페닐렌기, 플루오로기-함유 나프틸렌기, 및 플루오로기-함유 안트릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고, r은 1 내지 5의 정수이고; 상기 T₃의 불소화도는 50% 내지 100%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108] 또 다른 예로서, 상기 플루오로기-함유 고분자는 하기 화학식 11A로 표시될 수 있다:

[0109] <화학식 11A>



[0110]

[0111] 상기 화학식 11A 중, 상기 화학식 11A 중, T₂는 상기 화학식 2A 또는 2B로 표시되고(단, 여기서, 화학식 2A 및

2B 중 *는 상기 화학식 11A 중 플루오렌 고리와의 결합 사이트이고, 화학식 2A 및 2B 중 *'는 상기 화학식 11A 중 플루오로기-함유 페닐기와의 결합 사이트임); R_{31} 내지 R_{35} 는 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{30} 알킬기(예를 들면, C_1 - C_{10} 알킬기), C_1 - C_{30} 알콕시기(예를 들면, C_1 - C_{10} 알콕시기), C_2 - C_{30} 알케닐기(예를 들면, C_2 - C_{10} 알케닐기), 및 C_6 - C_{30} 아릴기(예를 들면, C_6 - C_{14} 아릴기)로 이루어진 군으로부터 선택되고; a 및 b는 $0 < a \leq 0.99$ 및 $0 < b \leq 0.99$ 를 만족하는 실수이되, $a+b=1$ 이다.

[0112] 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자의 수평균 분자량은 폴리스티렌 기준으로 10000 내지 300000 일 수 있고, 다분산 지수(PDI)는 1.5 내지 5일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 수평균 분자량 및 다분산 지수는, 예를 들면, 상기 플루오로기-함유 고분자를 채용한 유기 발광 소자의 구조, 구현하고자 하는 특성 등을 고려하여 선택될 수 있다.

[0113] 상기 플루오로기-함유 고분자는 상술한 바와 같이 정의되는 "T₃"를 포함하는 바, 특정 용매에 대하여 실질적으로 불용성일 수 있다. 예를 들어, 상기 플루오로기-함유 고분자는 톨루엔 또는 자일렌에 대하여는 실질적으로 불용성이다. 따라서, 예를 들면, 상기 플루오로기-함유 고분자를 포함한 중간층을 형성한 후, 상기 중간층 상부에, 용매로서 상기 톨루엔 또는 자일렌 등을 포함한 조성물을 제공하더라도, 상기 중간층은 상기 용매(예를 들면, 톨루엔 또는 자일렌)에 대하여 실질적으로 불용성이다. 또한, 상기 플루오로기-함유 고분자는 우수한 전기적 특성을 제공할 수 있다.

[0114] 따라서, 상기 플루오로기-함유 고분자는 습식법(wet process)에 기초하여 제작되는 유기 발광 소자에 사용되기 적합하다. 이는 상기 유기 발광 소자의 제조 방법에 대한 기술에서 보다 상세히 설명될 것이다.

[0115] 본 명세서 중, 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, C_1 - C_{30} 의 알킬기, C_1 - C_{30} 의 알콕시기, 저급 알킬아미노기, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등의 치환기로 치환될 수 있다.

[0116] 본 명세서 중, 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기의 구체적인 예로는 에테닐기 등이 있으며, 상기 알케닐기 중, 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1 - C_{30} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.

[0117] 본 명세서 중, 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1 - C_{20} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.

[0118] 본 명세서 중, C_6 - C_{30} 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 여기서, 2 이상의 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸과 같은 방향족 시스템을 포함한다. 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1 - C_{30} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.

[0119] 본 명세서 중, C_2 - C_{30} 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 2 내지 30의 1가 모노사이클릭 고리 화합물 또는 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)된 것일 수 있다. 상기 헤테로아릴기의 예로는 피리딜, 티에닐, 퓨릴 등이 있다. 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1 - C_{20} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.

[0120] 본 명세서 중, C_2 - C_{30} 아릴렌기는 상기 C_6 - C_{30} 아릴기와 동일한 구조를 갖는 2가 연결기이고, C_2 - C_{30} 헤테로아릴렌기는 상기 C_2 - C_{30} 헤테로아릴기와 동일한 구조를 갖는 2가 연결기이다. C_6 - C_{30} 아릴기, C_2 - C_{30} 헤테로아릴기, C_6 - C_{30} 아릴렌기, C_2 - C_{30} 헤테로아릴렌기의 예는 상술한 바와 같은 C_6 - C_{30} 방향족 고리 및 C_2 - C_{30} 헤테로방향족 고리의 예를 참조한 당업자에게 용이하게 인식될 수 있다.

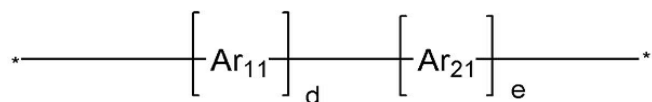
[0121] 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자는 스즈키 커플링 또는 야마모토 커플링과 같은 당업계에 공지된 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 이는 후술하는 실시예를 참조하여 당업자에게 용이하게 인식될 수 있는 것이다.

[0122] 한편, 기관; 제1전극; 제2전극; 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재되고 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로-함유 고분자를 포함한 중간층; 및 상기 중간층에 인접하여 형성된 발광층;을 포함한 유기 발광 소자가 제공된다.

[0123] 상기 중간층은 예를 들면 정공 수송층의 역할을 할 수 있다.

[0124] 상기 발광층은 예를 들면, 하기 화학식 21로 표시되는 고분자를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0125] <화학식 21>



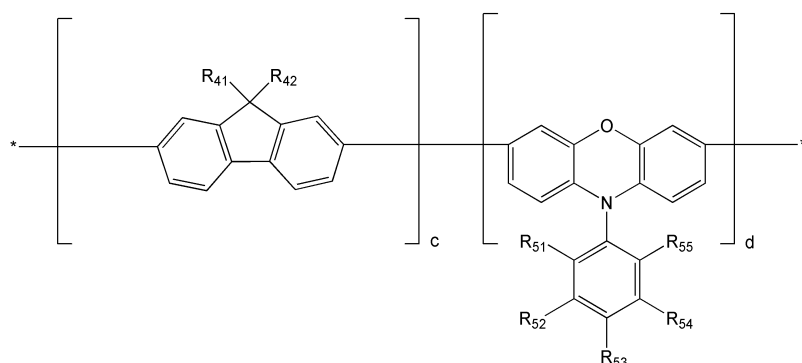
[0126]

[0127] 상기 화학식 21 중, Ar_{11} 및 Ar_{12} 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 C_4-C_{30} 헤테로아릴렌기; 및 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C_4-C_{30} 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 2 이상의 그룹이 단일 결합 또는 $-N(R_{51})-$ 로 표시되는 연결기로 서로 연결된 시스템;으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R_{51} 은 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기이고; d 및 e는 $0 < d \leq 0.99$ 및 $0 < e \leq 0.99$ 를 만족하는 실수이되, $d+e=1$ 이다.

[0128] 상기 Ar_{11} , Ar_{21} 및 R_{51} 에 대한 정의 및 설명은 상기 화학식 11 중 Ar_1 , Ar_2 및 R_{11} 에 대한 정의 및 설명을 각각 참조한다.

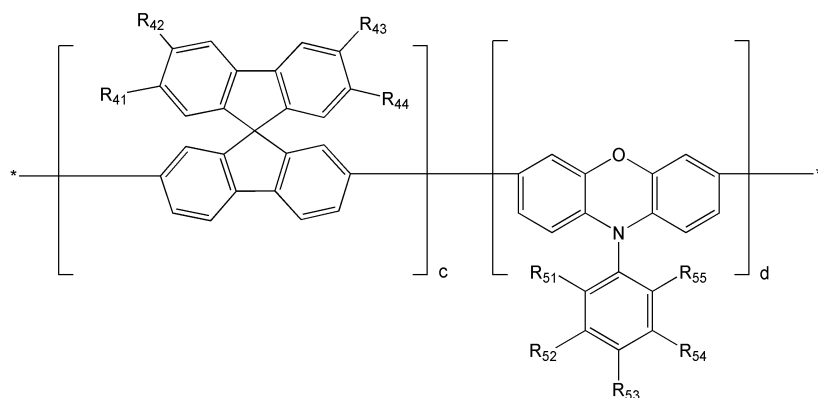
[0129] 예를 들어, 상기 발광층은 하기 화학식 21A 또는 21B로 표시되는 고분자를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0130] <화학식 21A>



[0131]

[0132] <화학식 21B>



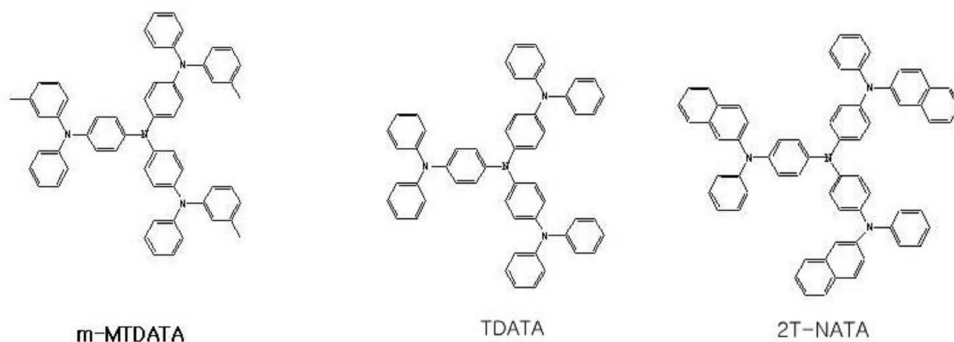
[0133]

[0134] 상기 화학식 21A 및 21B 중, R_{41} 내지 R_{44} 에 대한 정의 및 설명은 상기 R_{21} 에 대한 정의 및 설명을 참조하고, 상기 R_{51} 내지 R_{55} 에 대한 정의 및 설명은 상기 R_{31} 에 대한 정의 및 설명을 참조한다.

- [0135] 예를 들어, 상기 화학식 21A 및 21B 중 R_{41} 내지 R_{44} 는 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알콕시기(예를 들면, $-OC_8H_{17}$ 등) 또는 C_6-C_{14} 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기 등)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 예를 들어, 상기 화학식 21A 및 21B 중 R_{51} , R_{52} , R_{54} , 및 R_{55} 는 수소이고, R_{53} 은 C_1-C_{10} 알콕시기(예를 들면, $-OC_8H_{17}$)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0137] 상기 유기 발광 소자는 제1전극과 제2전극 사이에 상술한 바와 같은 중간층(예를 들면, 정공 수송층의 역할을 할 수 있음) 및 발광층 외에, 정공 주입층, 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.
- [0138] 상술한 바와 같은 유기 발광 소자의 제조 방법은, 기판 상에 제1전극을 형성하는 단계; 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자 및 제1용매를 포함한 중간층 형성용 조성물을 제공한 후, 상기 제1용매를 제거할 수 있는 온도 및 시간 조건 하에서 베이킹 처리하여 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자를 포함한 중간층을 형성하는 단계; 상기 중간층 상에 발광층 형성용 물질 및 제2용매를 포함한 발광층 형성용 조성물을 제공한 후, 열처리하여 발광층을 형성하는 단계; 및 상기 발광층 상에 제2전극을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0139] 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자는 상기 발광층 형성용 조성물에 포함되는 제2용매에 실질적으로 불용성일 수 있다.
- [0140] 본 명세서 중, "상기 플루오로기-함유 고분자가 상기 제2용매에 대하여 실질적으로 불용성이다"의 의미는, 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자가 표준 상태(1atm, 25℃)에서, 상기 제2용매에 10중량% 이하만이 용해되어, 실질적으로, 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자를 포함한 중간층과 발광층 사이에, 상기 플루오로기-함유 고분자와 상기 발광층 형성용 물질이 혼합되어 있는 중간혼합층(intermixing layer)가 형성되지 않는 것을 의미한다.
- [0141] 상기 중간혼합층은 발광층을 습식법을 이용하여 형성할 경우, 발광층 형성용 조성물에 포함된 용매에 의하여 이미 형성된 중간층의 일부 이상이 용해됨으로써, 중간층과 발광층 사이의 계면에 형성될 수 있는 것이다.
- [0142] 상기 중간혼합층이 형성되는 것을 방지하기 위한 방법의 일례로서, 상기 중간층 형성용 조성물에 가교결합성 그룹을 도입하여 중간층 형성시 가교결합을 유도하는 방법이 있다. 그러나, 가교결합 반응물을 포함한 중간층은 막 특성의 제어가 용이하지 않아, 만족스러운 정도의 전기적 특성을 제공하지 못할 수 있다.
- [0143] 그러나, 상기 화학식 11로 표시되는 고분자는 발광층 형성용 조성물에 포함된 용매에 대하여 실질적으로 불용성이므로, 상기 중간층 형성시 가교결합이 수반되지 않더라도(즉, 상기 화학식 11로 표시되는 고분자 및 제1용매를 포함한 중간층 형성용 조성물의 제공 및 베이킹 처리 후 형성된 중간층에 상기 화학식 11로 표시되는 고분자가 그대로 잔류하게 됨), 중간층 형성에 이어 발광층을 습식법으로 형성하더라도, 상기 중간층의 일부 이상이 발광층 형성용 조성물의 용매에 의하여 실질적으로 용해되지 않는다. 따라서, 상기 중간층과 상기 발광층 사이에 상술한 바와 같은 중간혼합층이 형성되지 않을 것이고, 중간층의 막 두께도 유지될 수 있다.
- [0144] 따라서, 상기 유기 발광 소자의 중간층 형성시, 발광층과의 계면에서 중간혼합층(intermixing layer) 형성을 방지하기 위하여, 가교결합성 그룹(cross-linkable group)을 도입하여 가교결합이 가능한 온도(예를 들면, 200℃ 이상)하에서 열처리하여 가교결합을 유도하는 것은 필수적이지 않은 바, 상기 유기 발광 소자는 그 제조 공정이 간단하면서도 우수한 전기적 특성을 가질 수 있다.
- [0145] 예를 들어, 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자는, 표준 상태(1atm, 25℃)에서, 상기 제2용매에 8중량% 이하, 6중량% 이하, 4중량% 이하, 2중량% 이하 1중량% 이하, 0.5중량% 이하, 0.1중량% 이하, 0.05중량% 이하, 또는 0.001중량% 이하만(플루오로기-함유 고분자 함량 100중량% 기준임)만 용해될 수 있다.
- [0146] 예를 들어, 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자는 표준 상태(1atm, 25℃)에서 상기 제2용매에 대하여 불용성, 즉, 완전히 불용성일 수 있다.
- [0147] 상기 중간층 형성용 조성물에 포함되는 제1용매의 예로는 클로로포름, 테트라히드로퓨란, 클로로벤젠 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 제1용매로서 상술한 바와 같은 용매 중 2 이상의 조합을 사용하는 것도 가능하다. 한편, 상기 발광층 형성용 조성물에 포함되는 제2용매의 예로는 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있

나, 이에 한정되는 것은 아니다. 제2용매로서, 상술한 바와 같은 용매의 조합을 사용하는 것도 가능하다.

- [0148] 상기 플루오로기-함유 고분자 및 제1용매를 포함한 중간층 형성용 조성물을 제공한 후, 중간층 형성을 위한 베이킹 처리 조건은 상기 제1용매를 제거할 수 있는 온도 및 시간 범위 내에서 선택될 수 있다. 본 명세서 중 "베이킹 처리"란 용어는, 필름 형성을 위하여 제공된 필름 형성용 조성물에 포함된 용매는 제거되나, 상기 필름 형성용 조성물에 용매 이외의 포함된 성분의 변형(예를 들면, 가교결합 등에 의한 상기 성분의 화학식 변형(중합) 등)은 실질적으로 발생시키지 않는 범위의 온도 및 시간 범위 하에서의 열처리를 의미하는 것이다.
- [0149] 상기 중간층 형성을 위한 베이킹 처리 조건은 사용된 제1용매의 끓는점, 사용량 등에 따라 상이할 것이나, 예를 들면, 130℃ 내지 200℃의 범위 및 10분 내지 60분의 범위 내에서 선택될 수 있다.
- [0150] 상기 중간층 상에 발광층 형성용 물질 및 제2용매를 포함한 발광층 형성용 조성물을 제공한 후, 발광층 형성을 위한 열처리 조건은 상술한 바와 같은 베이킹 처리의 조건일 수도 있고, 상기 발광층 형성용 물질들 간의 가교결합을 일으킬 수 있는 조건일 수도 있다. 상기 중간층 형성을 위한 열처리 조건은 선택된 발광층 형성용 물질 및 제2용매에 따라 다양하게 변형될 수 있다.
- [0151] 도 1은 상기 유기 발광 소자의 일 실시예(10)를 개략적으로 도시한 것으로서, 상기 유기 발광 소자(10)는 기판(11), 제1전극(12), 정공 주입층(13), 중간층(15), 발광층(16), 전자 주입층(18) 및 제2전극(19)을 포함한다. 상기 중간층(15)은 정공 수송층으로서의 역할을 할 수 있다. 상기 유기 발광 소자(10) 및 이의 제조 방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0152] 먼저 기판(10) 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법, 이온 플레이팅법, 도금법, 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극(12)을 형성한다. 상기 제1전극(12)은 정공을 주입할 수 있는 애노드(Anode) 또는 전자를 주입할 수 있는 캐소드일 수 있다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있는데, 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용할 수 있다. 제1전극용 물질로는 전기 전도도가 높은 금속 산화물, 금속 황화물 또는 금속을 사용할 수 있고, 통상, 이들을 박막으로서 이용한다. 상기 제1전극용 물질로는, 예를 들면 산화인듐, 산화아연, 산화주석, 및 이들의 복합체인 인듐·주석·옥시드(ITO), 인듐·아연·옥시드(IZO) 등과 같은 산화물 또는 금, 백금, 은, 구리 등을 이용할 수 있다. 또한, 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 폴리티오펜 또는 그의 유도체 등도 제1전극용 물질로서 사용할 수 있다. 상기 제1전극은 1층이거나 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있으며, 2종 이상의 서로 다른 물질을 포함할 수 있다. 상기 제1전극의 두께는, 광의 투과성과 전기 전도도를 고려하여 적절하게 조정할 수 있지만, 예를 들면 10 nm 내지 10 μm일 수 있다.
- [0153] 다음으로는, 상기 제1전극(12)이 애노드일 경우, 상기 제1전극(12) 상에 정공 주입층(13)을 형성한다. 상기 정공주입층(HIL)(13)은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, 잉크젯 프린팅법, LB(Langmuir Blodgett)법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0154] 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 예를 들면, 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3} torr, 증착속도 0.01 내지 100 Å/sec 범위에서 선택할 수 있다.
- [0155] 스핀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 300℃의 온도 범위에서 선택할 수 있다.
- [0156] 상기 정공주입층 물질로는 공지된 정공 주입 재료를 사용할 수 있는데, 예를 들면, 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, m-MTDATA [4,4',4''-tris (3-methylphenylphenylamino) triphenylamine], NPB(N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine)), TDATA(하기 화학식 참조), 2T-NATA(하기 화학식 참조), Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠설포산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonicacid:폴리아닐린/캄퍼설포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌설포네이트))등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.



[0157]

[0158]

[0159]

[0160]

[0161]

[0162]

[0163]

[0164]

[0165]

[0166]

[0167]

[0168]

상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 예를 들면, 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 상술한 바를 만족할 경우, 구동 전압의 상승없이 만족스러운 정공주입 특성을 얻을 수 있다.

정공주입층(13) 상부에는 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자를 포함한 중간층(15)가 형성된다. 상기 중간층(15)는 정공 수송층의 역할을 할 수 있다. 상기 중간층(15)는 상기 화학식 11로 표시되는 플루오로기-함유 고분자 및 제1용매를 포함한 중간층 형성용 조성물을 상기 정공주입층(13) 상에 제공한 후, 상기 제1용매가 제거되고 중간층 필름이 형성될 수 있는 온도 및 시간 조건 하에서 베이킹 처리함으로써 형성할 수 있다. 상기 중간층 형성용 조성물을 상기 정공주입층(13) 상에 제공하는 방법은 공지된 방법, 예를 들면, 스핀코팅법, 캐스트법, 잉크젯 프린팅법 등과 같은 다양한 방법을 이용할 수 있다. 또는, 제1용매, 베이킹 처리의 조건 등은 상술한 바를 참조한다.

상기 중간층(15)(정공 수송층의 역할을 함)의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 예를 들면 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 상술한 범위를 만족할 경우, 구동전압의 상승없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다. 한편, 상기 중간층(15)은 후술하는 바와 같은 발광층 형성용 조성물에 포함된 제2용매에 의하여 용해되지 않으므로, 발광층 형성 후에도 상술한 바와 같은 두께 범위를 유지할 수 있다.

다음으로, 발광층(EML)(16)은 스핀코팅법, 캐스트법, 잉크젯 프린팅법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 형성될 수 있다. 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 성막 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

상기 발광층(16)은 상술한 바와 같은 화학식 21로 표시되는 고분자를 포함할 수 있다.

상기 발광층(16)의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 예를 들면, 300Å 내지 900Å일 수 있다. 상기 발광층(16)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동전압 상승없이 만족스러운 발광 특성을 얻을 수 있다.

한편, 도 1에는 도시되어 있지 않으나, 필요에 따라, 발광층(16) 상부에는 정공 저지층 및 전자 수송층이 더 구비될 수 있다.

정공저지층(HBL)은 발광층의 삼중항 여기자 또는 정공이 제2전극(19) 등으로 확산되는 현상을 방지하는 역할을 할 수 있다. 상기 정공저지층은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP 등을 들 수 있다.

상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 예를 들면 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 만족스러운 정공 저지 특성을 얻을 수 있다.

다음으로 전자수송층(ETL)은 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)) 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.

상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 예를 들면, 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의

두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동전압 상승없이 만족스러운 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0169] 이어서, 상기 전자 수송층 또는 발광층(16) 상부에 전자 주입층(18)이 형성될 수 있다. 전자 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, BaF₂ 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다.

[0170] 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 예를 들면, 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.

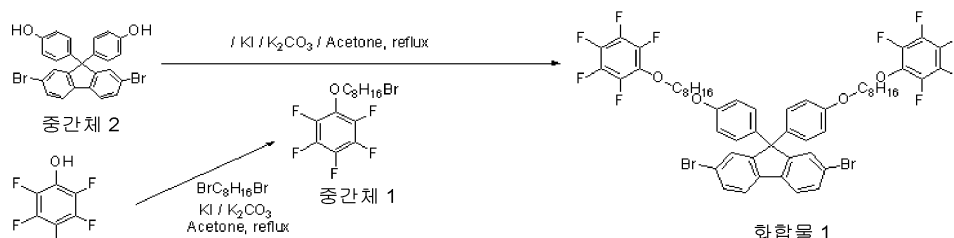
[0171] 마지막으로 전자주입층(19) 상부에 제2전극(19)을 형성할 수 있다. 상기 제2전극 형성 방법은 제1전극(12) 형성 방법을 참조한다. 제2전극(19)은 캐소드(Cathode) 또는 애노드로 사용될 수 있다. 상기 제2전극(19)이 캐소드로 사용될 경우, 일함수가 작은 물질이 선택될 수 있다. 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 등의 알칼리 금속, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 알칼리 토금속, 알루미늄, 스칸듐, 바나듐, 아연, 이트륨, 인듐, 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀, 이테르븀 등의 금속, 및 이들 중 2개 이상의 합금, 또는 이들 중 1개 이상과 금, 은, 백금, 구리, 망간, 티탄, 코발트, 니켈, 텅스텐, 주석 중 1개 이상과의 합금, 흑연, 흑연 층간 화합물 등이 이용된다. 합금으로서는, 예를 들면 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 인듐-은합금, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-마그네슘 합금, 리튬-인듐 합금, 칼슘-알루미늄 합금 등을 들 수 있다. 또한, 상기 제2전극(19)은 1층이거나 2층 이상일 수도 있다. 또한, 상기 제2전극(19)의 재료는 1종 단독으로 이용하거나 2종 이상을 병용할 수도 있다. 상기 제2전극(19)은 투명, 반투명 또는 반사 전극으로 구비될 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다. 상기 제2전극(19)의 두께는 예를 들면 10 nm 내지 10 μm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0172] [실시예]

[0173] 합성예 1: 화합물 1의 합성

[0174] 하기 반응식 1에 따라 화합물 1을 합성하였다:

[0175] <반응식 1>



[0176]

[0177] 1) 중간체 1의 합성

[0178] 펜타플루오로페놀(Pentafluorophenol)(10g), 5당량의 1,8-디브로모옥탄(1,8-Dibromooctane)(73.9g), 포타슘 아이오다이드(potassium iodide)(펜타플루오로페놀 대비 0.05당량), 및 포타슘 카보네이트(potassium carbonates)(펜타플루오로페놀 대비 3당량)를 혼합하였다. 반응 종료 후 증류하여 정제함으로써 중간체 1(수율은 67.5%)을 수득하였으며, 이의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0179] 2) 화합물 1의 합성

[0180] 플루오렌계 디올인 중간체 2(3.5g), 2.2 당량의 중간체 1(5.7g), 포타슘 아이오다이드(potassium iodide)(중간체 2 대비 0.05당량), 및 포타슘 카보네이트(potassium carbonate)(중간체 2 대비 3당량)를 혼합하였다. 반응 종료 후 컬럼 크로마토그래피(EA(에틸아세테이트):Hexane(헥산)=1:40)로 정제하여 화합물 1(5.1g, 수율은 68%)을 수득하였으며, 이를 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

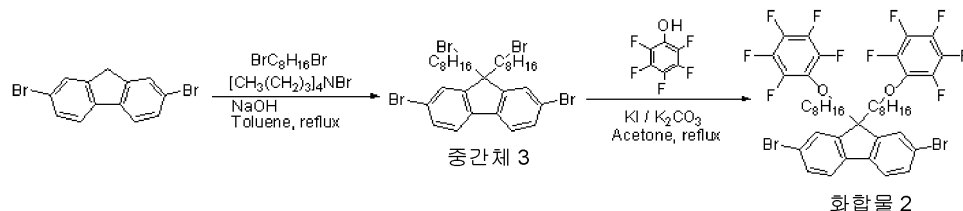
[0181] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ 1.29 (m, 16H), δ 1.71(m, 4H), δ 1.74(m, 4H), δ 3.94(t, 4H), δ

4.06(m, 4H), δ 6.65(d, 4H), δ 6.95(d, 4H), δ 7.5 ~ 7.7(m, 6H)

[0182] **합성예 2: 화합물 2의 합성**

[0183] 하기 반응식 2에 따라 화합물 2를 합성하였다:

[0184] <반응식 2>



[0185]

[0186] **1) 중간체 3의 합성**

[0187] 2,7-디브로모플루오렌(2,7-Dibromofluorene)(1g), 1,8-디브로모옥탄(1,8-Dibromooctane)(5g) 및 테트라부틸 암모늄브로마이드(Tetrabutylammoniumbromide)(0.05g)를 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide) 50% 수용액 10g 과 혼합한 후 80℃로 가열하였다. 2 시간 후, 혼합물의 온도를 상온으로 낮추고 EA(에틸아세테이트)로 유기층을 추출하였다. 용매를 감압 하에서 제거하고 컬럼 크로마토그래피(전개액으로서 헥산(Hexane)만 사용)로 정제하여 중간체 3(1.1g, 수율은 50%임)을 수득하였으며, 이의 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0188] **2) 화합물 2의 합성**

[0189] 2,7-디브로모-9,9-비스-(8-브로모-옥틸)-9H-플루오렌(2,7-Dibromo-9,9-bis-(8-bromo-octyl)-9H-fluorene)인 중간체 3 (5g), 2.2당량의 펜타플루오로페놀(Pentafluorophenol) (2.9g), 포타슘 아이오다이드(potassium iodide)(중간체 3 대비 0.08당량), 및 포타슘 카보네이트(potassium carbonates)(중간체 3 대비 5당량)을 혼합하였다. 반응 종료 후 컬럼 크로마토그래피(전개액은 헥산만 사용)로 정제하여 화합물 2(5g, 수율은 77%임)를 수득하였으며, 이의 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

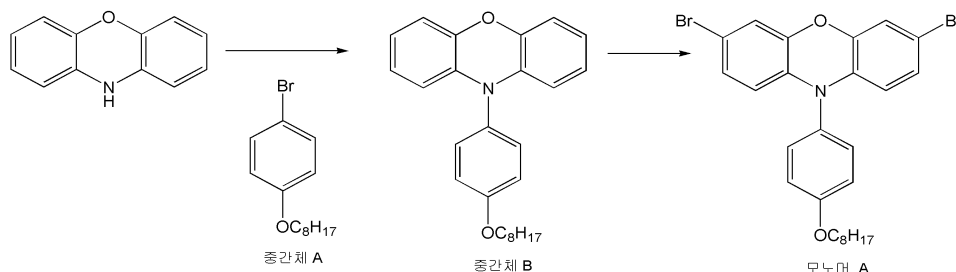
[0190] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 1.29 (m, 16H), δ 1.43 (m, 4H), δ 1.71(m, 4H), δ 1.87(m, 4H), δ 3.94(t, 4H), δ 7.5 ~ 7.7(m, 6H)

[0191] **합성예 3: 고분자 1의 합성**

[0192] **1) 모노머 A의 합성**

[0193] 하기 반응식 3에 따라 모노머 A를 합성하였다:

[0194] <반응식 3>



[0195]

[0196] **중간체 A의 제조**

[0197] 4-브로모페놀 50g(0.29 mole)을 아세톤(500mL)에 용해시킨 후, 여기에 K_2CO_3 48.4g(0.35mole)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물에 1-브로모옥탄 73.3g(0.38 mole)을 첨가하고 24시간 동안 환류시켰다.

[0198] 상기 반응이 완료된 후, 물:CHCl₃=2:1 부피비 용액으로 추출하여 K₂CO₃을 제거하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 농축시켜, 헥산을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 감압증류하여 미반응 1-브로모옥탄을 제거하여 중간체 A 80g(수율: 96%)을 수득하였다. 중간체 A의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0199] 중간체 B의 합성

[0200] 중간체 A 18g (64mmol), 페녹사진 10g (54 mmol), 소듐 tert-부톡사이드 7.4g(77mmol), Pd(dba)₂ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.61g(1.1mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.22g(1.1mmol)을 자일렌 250 mL에 용해시킨 후, 80℃에서 12시간 동안 반응시켰다.

[0201] 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 200mL를 첨가하여 켄칭(quenching)시킨 다음, 자일렌:물=1:1(부피비)로 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 농축하여, 톨루엔:헥산=1:2(부피비)을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 18.5g(수율: 88%)의 중간체 B를 수득하였다. 중간체 B의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0202] 모노머 A의 합성

[0203] 중간체 B 5g(13mmol)을 CHCl₃ 150mL에 용해시킨 후, 0℃로 유지하면서 중간체 B에 대해서 브롬 2.1 당량을 천천히 첨가하였다. TLC(박막 크로마토그래피) 확인에 의해서 출발물질이 없어지면 상기 혼합물에 브롬 첨가를 중지하고 반응 혼합물을 10분간 교반후 반응을 정지시켰다.

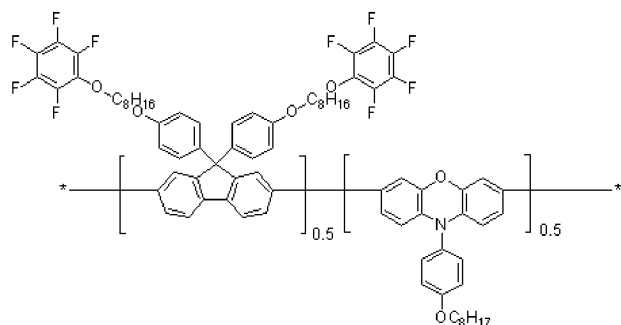
[0204] 상기 반응 혼합물에 소량의 아세톤을 첨가하여 브롬을 켄칭한 후에 물:CHCl₃=2:1(부피비)을 사용하여 추출을 실시하였다. 모아진 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 농축시켜, MeOH에서 재침전시킴으로써 6 g(수율: 85%)의 모노머 A를 얻었다. 모노머 A의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0205] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ 0.91(m, 6H), δ 1.45(m, 8H), δ 1.82(m, 1H), δ 3.89(d, 2H), δ 5.82(d, 2H), δ 6.5~7.5(m, 8H)

[0206] 2) 고분자 1의 합성

[0207] 100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 화합물 1(0.456g, 0.5mmol), 상기 모노머 A(0.273g, 0.5mmol), 바이피리딘, 312 mg, 니켈씨오디 660 mg, 및 테트라하이드로퓨란 (THF) 20 mL를 가하여, 60℃로, 24시간 교반하였다. 반응 종료후, 반응 용액을 메탄올에 침전시켜, 침전물을 여과 후 건조하여 고체를 얻었다. 상기 고체를 톨루엔에 용해시켜 실리카 겔/알루미나 칼럼을 하고 다시, 메탄올에 침전시켜, 여과, 건조를 통하여 하기 고분자 1(0.42g)을 수득하였다. 상기 고분자 1을 GPC(겔 침투 크로마토그래피)로 분석한 결과 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 35000이고, PDI는 2.51였다.

[0208] <고분자 1>



[0209]

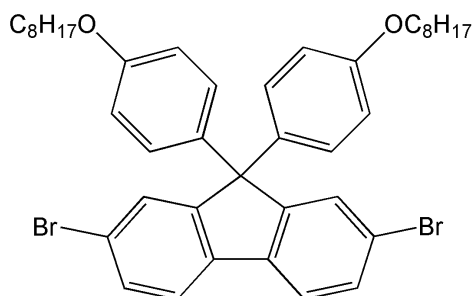
[0210] 비교예 A: 고분자 A의 합성

[0211] **1) 화합물 A의 합성**

[0212] 상기 합성예 1의 "2) 화합물 1의 합성" 중 중간체 1 대신 n-브로모옥탄을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1의 화합물 1의 합성 방법에 따라 하기 화합물 A를 합성하고, 이의 구조를 NMR로 확인하였다:

[0213] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 0.89 (t, 6H), δ 1.25 ~1.50 (m, 12H), δ 1.71~1.80(m, 4H), δ 3.90(t, 4H), 6.76(d, 4H), δ 7.04 (d, 4H), δ 7.45 ~ 7.6(m, 6H)

[0214] <화합물 A>

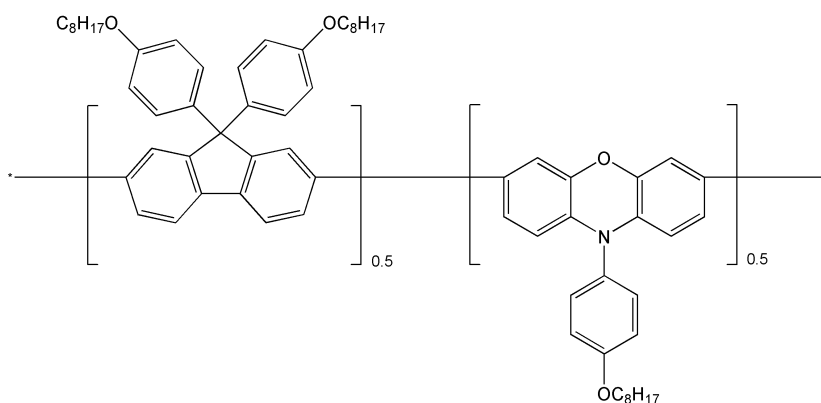


[0215]

[0216] **2) 고분자 A의 합성**

[0217] 화합물 1 대신, 상기 화합물 A를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 3의 "2) 고분자 1의 합성"과 동일한 방법을 사용하여 하기 고분자 A를 합성하였다: 상기 고분자 A를 GPC로 분석한 결과, 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 24000이고, PDI는 2.23임을 확인하였다:

[0218] <고분자 A>



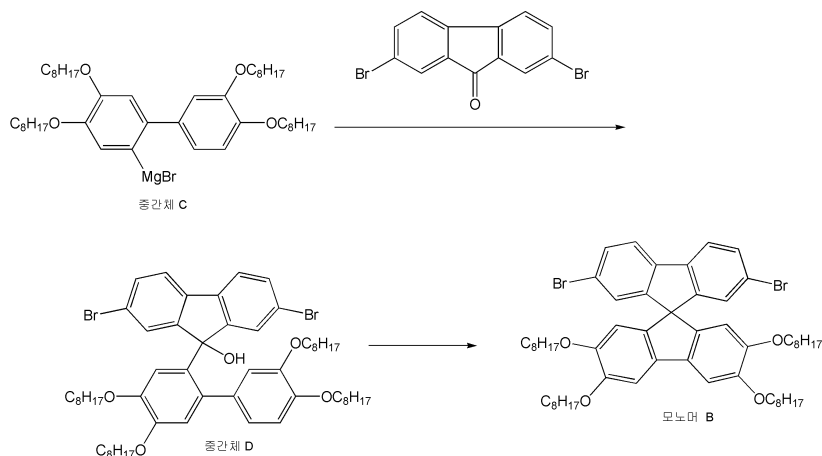
[0219]

[0220] **참조 합성예: 발광층 재료(고분자 2)의 합성**

[0221] **1) 모노머 B의 합성**

[0222] 하기 반응식 4에 따라 모노머 B를 합성하였다:

[0223] <반응식 4>



[0224]

[0225] 중간체 D의 제조

[0226] 2,7-디브로모-9-플루오레논 3.36g(10mmol)과 에테르 50ml의 혼합물에 에테르 50ml과 중간체 C 8.45g(11mmol)의 혼합물을 첨가한 후, 하룻밤 환류교반시켰다. 이로부터 수득한 혼합물을 냉각하고 황색의 고체분말을 여과하여 에테르로 세 번 세정하였다. 그 후, 생성물을 암모늄 클로라이드에 부가하고 10시간 교반시킨 후, 침전생성물을 여과하고 물로 세 번 세정하였다. 생성물은 에탄올로 재결정하여 황색고체의 중간체 D를 수득하였다.(수율 83%)

[0227] 모노머 B의 제조

[0228] 상기 중간체 D 5.0g (5mmol)을 CH_3COOH 15ml에 첨가하고 온후하게 환류교반시킨 후, 염산 0.5ml를 반응용액에 가하고 1시간 동안 환류시켰다. 반응종료 후, 혼합물을 실온까지 냉각시키고 고체분말을 여과하고 물로 세 번 세정하였다. 생성물은 에탄올로 재결정하여 흰색분말의 모노머 (B) 1.42g(1.44mmol)을 수득하였다.(수율 29%)
모노머 B의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

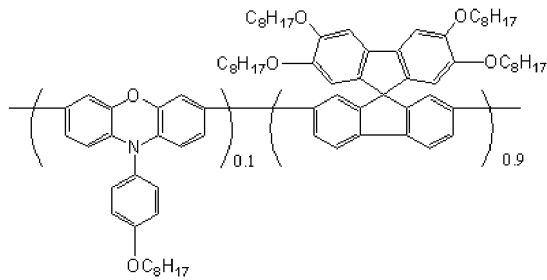
[0229] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 7.60(d, 2H), δ 7.43(dd, 2H), δ 7.16(d, 2H), δ 6.79(s, 2H), δ 6.20(s, 2H), δ 4.18(m, 4H), δ 3.75(m, 4H), δ 1.94(m, 8H), δ 1.72(m, 8H), δ 1.30(m, 32H), δ 0.96(m, 12H)

[0230] 2) 발광층 재료(고분자 2)의 합성

[0231] 슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 880mg(3.2mmol)와 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 반응 혼합물에 무수 디메틸 포름아미드(DMF) 10ml와 COD 346mg(3.2mmol) 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 80°C에서 30 분간 교반시킨 후, 상기 모노머 A 87mg(0.16mmol)과 상기 모노머 B 1.42g(1.44mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 이어서, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80°C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다.

[0232] 상기 반응이 완결된 후, 상기 반응 혼합물의 온도를 60°C로 낮춘 다음 HCl :아세톤:메탄올=1:1:2(부피비) 용액에 부어 침전물을 형성시켰다. 이렇게 얻어진 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 이를 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛 추출기(soxhlet extractor)를 이용한 처리를 실시하여 하기 고분자 2 620mg(수율: 80 %) 수득하였다. 상기 고분자를 GPC로 분석한 결과, 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(M_w)은 198,000이고, 분자량분포(PDI)는 2.07 이었다.

[0233] <고분자 2>



[0234]

[0235] **실시예 1**

[0236] ITO(indium-tin oxide)를 유리기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지와 에천트를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 상기 ITO 상부에 PEDOT(Bayer社의 Batron P 4083)을 약 500Å의 범위의 두께로 맞추어 코팅한 후, 200℃에서 약 0.5시간 동안 베이킹(baking)하여, 정공 주입층을 형성하였다. 상기 정공 주입층 상부에, 클로로벤젠(Chlorobenzene)(99.2중량부)과 상기 고분자 1(0.8중량부)의 혼합물인 정공 수송층 형성용 조성물을 스핀코팅하고, 180℃의 온도에서 30분간 베이킹 처리하여 고분자 1을 포함한 정공 수송층을 형성한 후, 상기 정공 수송층 상부에 톨루엔(99.0중량부)과 상기 고분자 2(1중량부)의 혼합물인 발광층 형성용 조성물을 스핀코팅하고, 150℃의 온도에서 30분 간 베이킹 처리를 하여 발광층을 형성하였다. 이 때, 상기 정공 수송층 형성용 조성물과 발광층 형성용 조성물은 스핀 코팅 전 0.2mm 필터로 여과하였다. 상기 정공 수송층과 발광층의 두께는 각 조성물의 농도와 스핀 코팅 속도를 조절함으로써, 각각 20 nm 와 80 nm이 되도록 하였다. 이어서, 상기 발광층 상부에 진공 증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면, BaF₂, Ca, Al을 순차적으로 증착하여, 전자 주입층과 제2전극을 순차적으로 형성하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다.

[0237] **비교예 1**

[0238] 상기 고분자 1 대신 상기 고분자 A를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0239] **평가예**

[0240] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 유기 발광 소자에 대하여 PR650 Spectroscan Source Measurement Unit.(PhotoReaserch)를 이용하여 전류 밀도-효율 및 전류 밀도-휘도 특성을 평가하여 도 2 및 3에 도시하였다. 도 2 및 3로부터 실시예 1의 유기 발광 소자는 비교예 1의 유기 발광 소자에 비하여, 동일 전류 우수한 효율 및 휘도를 나타냄을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

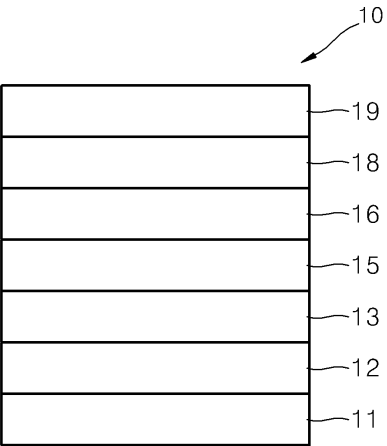
[0241] 도 1은 상기 유기 발광 소자의 일 구현예의 개략적인 단면도이다.

[0242] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 유기 발광 소자의 전류 밀도-효율 그래프이다.

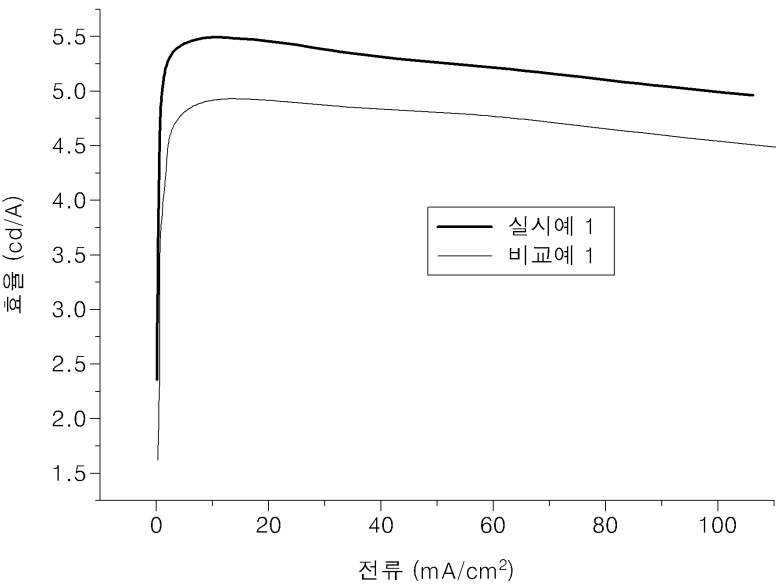
[0243] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 유기 발광 소자의 전류 밀도-휘도 그래프이다.

도면

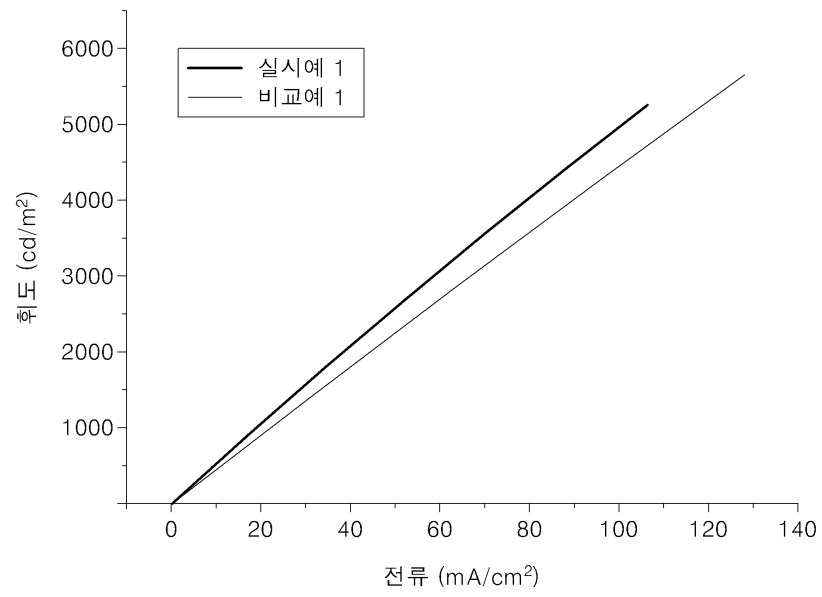
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	含氟基团的聚合物，包括该聚合物的有机发光器件和有机光 -		
公开(公告)号	KR101663185B1	公开(公告)日	2016-10-06
申请号	KR1020090112812	申请日	2009-11-20
[标]申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
申请(专利权)人(译)	三星电子有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星电子有限公司		
[标]发明人	SON JHUN MO 손준모 JOO WON JAE 주원제 KANG HO SUK 강호석 YANG HYE YEON 양혜연		
发明人	손준모 주원제 강호석 양혜연		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F13/00 H05B33/14 C07D307/78 C07D471/04 C07C43/225 C07C2603/18 C07C2603/94 C07D265/38 C08G61/122 C08G2261/146 C08G2261/148 C08G2261/3142 C08G2261 /3245 C08G2261/412 C08G2261/95 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/5012 H01L51/5052 H01L51 /5056		
其他公开文献	KR1020110056122A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供含氟基团的化合物，以获得具有优异电特性的有机发光器件，并且能够通过湿法容易地制备。

