



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월17일

(11) 등록번호 10-1736973

(24) 등록일자 2017년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0003941

(22) 출원일자 2010년01월15일

심사청구일자 2014년12월08일

(65) 공개번호 10-2011-0083947

(43) 공개일자 2011년07월21일

(56) 선행기술조사문헌

JP2009513723 A*

JP2008531822 A*

JP2009267393 A*

JP2005071909 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자

양혜연

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

주원제

경기도 성남시 분당구 정자로 112, 504동 702호
(정자동, 정든마을)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

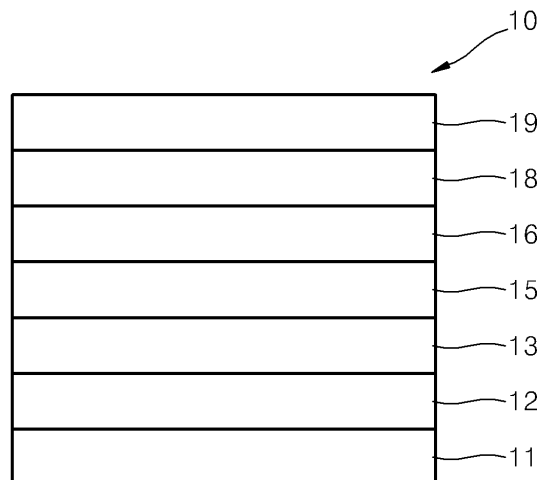
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 고분자 및 상기 고분자를 포함한 유기 발광 소자

(57) 요약

고분자 및 상기 고분자를 포함한 유기 발광 소자가 제시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

손준모

경기도 용인시 기흥구 이현로29번길 86-13, 111동
601호 (보정동, 대림아파트)

강호석

서울특별시 송파구 가락로21길 4-25, 303호 (송파
동)

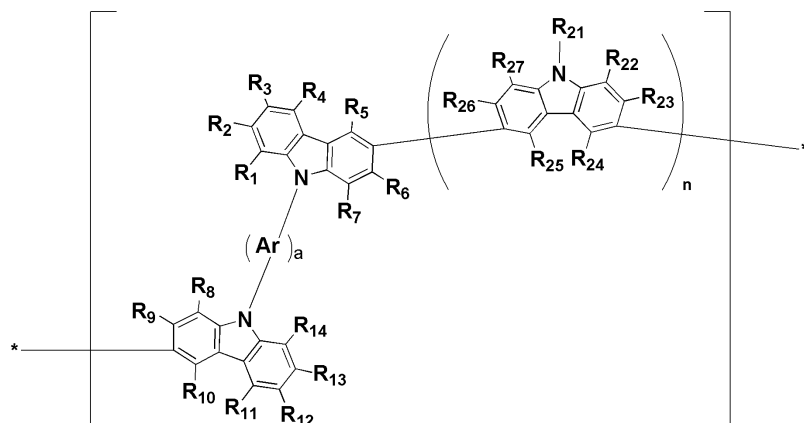
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고분자:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

Ar은 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

a는 1 내지 3의 정수이고;

-(Ar)_a- 중 a가 2 또는 3 일 때, 각각의 Ar은 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

R₁ 내지 R₁₄ 및 R₂₁ 내지 R₂₇은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴기, -N(Q₁)(Q₂)로 표시되는 그룹, 및 -Si(Q₃)(Q₄)(Q₅)로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 Q₁ 내지 Q₅는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ar은 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 펜타레닐렌기(pentalenylene), 치환 또는 비치환된 인데닐렌기(indenylene), 치환 또는 비치환된 나프틸렌기(naphthalenylene), 치환 또는 비치환된 아줄레닐렌(azulenylene), 치환 또는 비치환된 헵탈레닐렌(heptalenylene), 치환 또는 비치환된 인다세닐렌(indacenylene), 치환 또는 비치환된 아세나프틸렌기(acenaphthalenylene), 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌(fluorenylene), 치환 또는 비치환된 페나레닐렌기(phenalenylene), 치환 또는 비치환된 페난트레닐렌기(phenanthrenylene), 치환 또는 비치환된 안트라세닐렌기(anthracenylene), 치환 또는 비치환된 플루오란테닐렌기(fluoranthenylene), 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐렌기(triphenylenylene), 치환 또는 비치환된 파이레

닐렌기(pyrenylenylene), 치환 또는 비치환된 크라이세닐레닐렌기(chrysenylene), 치환 또는 비치환된 나프타세닐렌기(naphthacenylenylene), 치환 또는 비치환된 피세닐렌기(picenylenylene), 치환 또는 비치환된 페릴레닐렌기(perylenylene), 치환 또는 비치환된 펜타세닐렌기(pentaphenylenylene), 치환 또는 비치환된 헥사세닐렌기(hexacenylenylene), 치환 또는 비치환된 피롤일렌기(pyrrolylenylene), 치환 또는 비치환된 피라졸일렌기(pyrazolylenylene), 치환 또는 비치환된 이미다졸일렌기(imidazolylenylene), 치환 또는 비치환된 이미다조피리디닐렌기(imidazopyridinylenylene), 치환 또는 비치환된 이미다조피리미디닐렌기(imidazopyrimidinylenylene), 치환 또는 비치환된 피리디닐렌기(pyridinylenylene), 치환 또는 비치환된 피라지닐렌기(pyrazinylenylene), 치환 또는 비치환된 피리미디닐렌기(pyrimidinylenylene), 치환 또는 비치환된 인돌일렌기(indolylenylene), 치환 또는 비치환된 푸리닐렌기(purinylenylene), 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐렌기(quinolinylenylene), 치환 또는 비치환된 프탈라지닐렌기(phthalazinylenylene), 치환 또는 비치환된 인돌리지닐렌기(indolizinylenylene), 치환 또는 비치환된 나프티리디닐렌기(naphthyridinylenylene), 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐렌기(quinazolylenylene), 치환 또는 비치환된 시놀리닐렌기(cinnolinylenylene), 치환 또는 비치환된 인다졸일렌기(indazolylenylene), 치환 또는 비치환된 카바졸일렌기(carbazolylenylene), 치환 또는 비치환된 페나지닐렌기(phenazinylenylene), 치환 또는 비치환된 페난트리디닐렌기(phenanthridinylenylene), 치환 또는 비치환된 피라닐렌기(pyranylene), 치환 또는 비치환된 크로메닐렌기(chromenylenylene), 치환 또는 비치환된 벤조푸라닐렌기(benzofuranylenylene), 치환 또는 비치환된 티오펜일렌기(thiophenylenylene), 치환 또는 비치환된 벤조티오펜일렌기(benzothiophenylenylene), 치환 또는 비치환된 이소티아졸일렌기(isothiazolylenylene), 치환 또는 비치환된 벤조이미다졸일렌기(benzoimidazolylenylene), 및 치환 또는 비치환된 이소사졸일렌기(isoxazolylenylene)로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ar은 페닐렌기, C_1-C_{10} 알킬페닐렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)페닐렌기, (C_6-C_{14} 아릴)페닐렌기, 디(C_6-C_{14} 아릴)페닐렌기, 카바졸일렌기, C_1-C_{10} 알킬카바졸일렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)카바졸일렌기, C_6-C_{14} 아릴카바졸일렌기, 디(C_6-C_{14} 아릴)카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, C_1-C_{10} 알킬플루오레닐렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)플루오레닐렌기, (C_6-C_{14} 아릴)플루오레닐렌기, 디(C_6-C_{14} 아릴)플루오레닐렌기, 나프틸렌기, C_1-C_{10} 알킬나프틸렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)나프틸렌기, (C_6-C_{14} 아릴)나프틸렌기, 디(C_6-C_{14} 아릴)나프틸렌기, 안트릴렌기, C_1-C_{10} 알킬안트릴렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)안트릴렌기, (C_6-C_{14} 아릴)안트릴렌기, 디(C_6-C_{14} 아릴)안트릴렌기, 페난트레닐렌기, C_1-C_{10} 알킬페난트레닐렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)페난트레닐렌기, (C_6-C_{14} 아릴)페난트레닐렌기, 디(C_6-C_{14} 아릴)페난트레닐렌기, 피리디닐렌기, C_1-C_{10} 알킬피리디닐렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)피리디닐렌기, (C_6-C_{14} 아릴)피리디닐렌기, 디(C_6-C_{14} 아릴)피리디닐렌기, 퀴놀리닐렌기, C_1-C_{10} 알킬퀴놀리닐렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)퀴놀리닐렌기, (C_6-C_{14} 아릴)퀴놀리닐렌기, 디(C_6-C_{14} 아릴)퀴놀리닐렌기, 벤조이미다졸일렌기, C_1-C_{10} 알킬벤조이미다졸일렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)벤조이미다졸일렌기, (C_6-C_{14} 아릴)벤조이미다졸일렌기, 디(C_6-C_{14} 아릴)벤조이미다졸일렌기, 이미다조피리디닐렌기, C_1-C_{10} 알킬이미다조피리디닐렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)이미다조피리디닐렌기, (C_6-C_{14} 아릴)이미다조피리디닐렌기, 디(C_6-C_{14} 아릴)이미다조피리디닐렌기, 이미다조피리미디닐렌기, C_1-C_{10} 알킬이미다조피리미디닐렌기, 디(C_1-C_{10} 알킬)이미다조피리미디닐렌기, (C_6-C_{14} 아릴)이미다조피리미디닐렌기, 및 디(C_6-C_{14} 아릴)이미다조피리미디닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자.

청구항 4

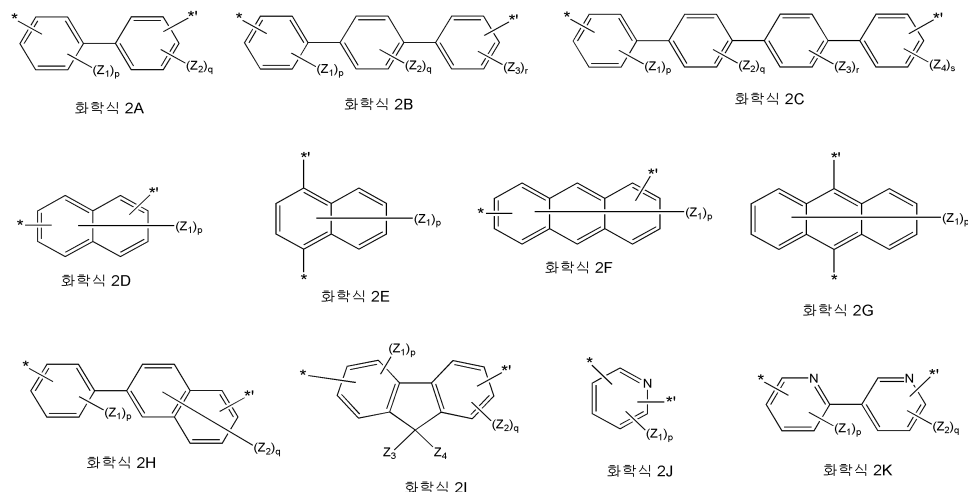
제1항에 있어서,

상기 a는 1, 2, 또는 3인 고분자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 중, $-(Ar)_a-$ 는 하기 화학식 2A 내지 2K 중 하나로 표시되는 고분자:



상기 화학식 2A 내지 2K 중, Z_1 내지 Z_4 는 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{10} 알킬기, 및 C_6 - C_{14} 아릴기로 이루어진 군 으로부터 선택되고; p , q , r 및 s 는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, *는 화학식 1의 카바졸 고리 중 N과 의 결합 사이트이고; 및 *'는 화학식 1의 다른 카바졸 고리 중 N과의 결합 사이트이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

R_1 내지 R_{14} 및 R_{21} 내지 R_{27} 가 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실 산, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{10} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{10} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{14} 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{14} 헤테로아릴 기로 이루어진 군 으로부터 선택된 고분자.

청구항 7

제1항에 있어서,

R_1 내지 R_2 , R_4 내지 R_{11} , R_{13} 내지 R_{14} , 및 R_{22} 내지 R_{27} 은 수소이고; 및 R_3 , R_{12} , 및 R_{21} 이 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치 환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환 된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴기, $-N(Q_1)(Q_2)$ 로 표시되는 그룹, 및 $-Si(Q_3)(Q_4)(Q_5)$ 로 표 시되는 그룹으로 이루어진 군 으로부터 선택되고, 상기 Q_1 내지 Q_5 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드 록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴기로 이루어진 군 으로부터 선택된 고분자.

청구항 8

제1항에 있어서,

R_1 내지 R_{14} , 및 R_{22} 내지 R_{27} 은 수소이고; 및 R_{21} 이 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, C_1 - C_{10} 알킬기, C_1 - C_{10} 알콕시기, C_6 - C_{14} 아릴기, 및 C_3 - C_{14} 헤테로아릴기로 이루어진 군 으로부터 선택된 고분자.

청구항 9

제1항에 있어서,

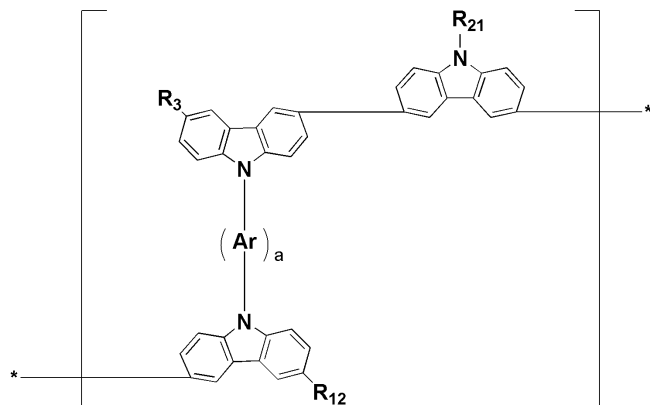
n이 1, 또는 2인 고분자.

청구항 10

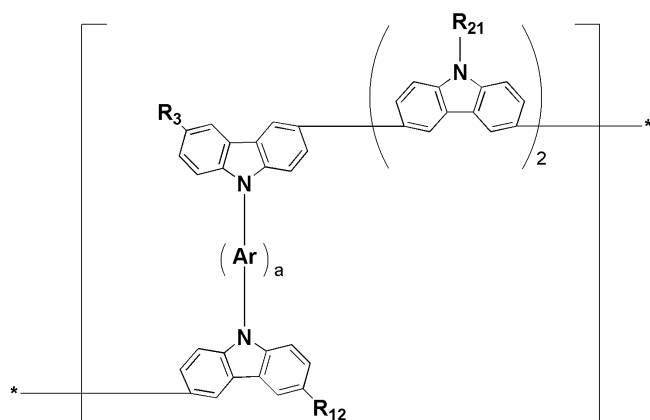
제1항에 있어서,

하기 화학식 1B 및 1C 중 어느 하나로 표시되는 고분자:

<화학식 1B>



<화학식 1C>



상기 화학식들 중,

Ar은 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

a는 1, 2, 또는 3이고;

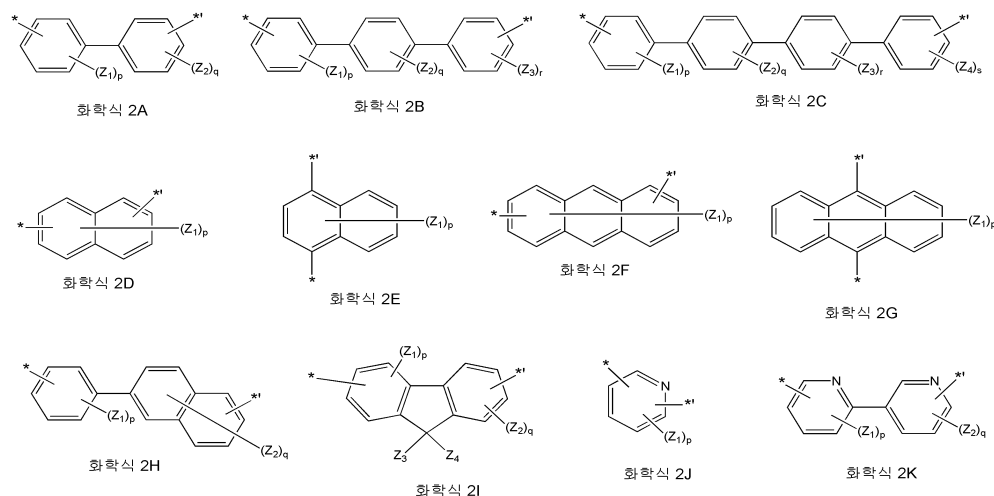
-(Ar)_a- 중 a가 2 또는 3일 때, 각각의 Ar은 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

R₃, R₁₂, 및 R₂₁은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴기, -N(Q₁)(Q₂), 및 -Si(Q₃)(Q₄)(Q₅)로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 Q₁ 내지 Q₅는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 화학식 1B 및 1C 중 $-(Ar)_a-$ 가 서로 독립적으로, 하기 화학식 2A 내지 2K 중 하나로 표시되는 고분자:



상기 화학식 2A 내지 2K 중, Z_1 내지 Z_4 는 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{10} 알킬기, 및 C_6 - C_{14} 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; p, q, r 및 s는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, *는 화학식 1의 카바졸 고리 중 N과의 결합 사이트이고; 및 '는 화학식 1의 다른 카바졸 고리 중 N과의 결합 사이트이다.

청구항 12

제10항에 있어서,

화학식 1B 및 1C 중 R_3 , R_{12} , 및 R_{21} 이 서로 독립적으로, 수소, 할로겐 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, C_1 - C_{10} 알킬기, C_1 - C_{10} 알콕시기, C_6 - C_{14} 아릴기, 및 C_3 - C_{14} 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자.

청구항 13

제10항에 있어서,

화학식 1B 및 1C 중 R_3 , R_{12} , 및 R_{21} 이 서로 독립적으로, 수소이거나, 선형 또는 분지형의 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 및 옥틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자.

청구항 14

제1항에 있어서,

중량 평균 분자량이 2,000 내지 1,000,000인 고분자.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 고분자가 양극성(bipolar) 특성을 갖고 인광 호스트로 사용되는 고분자.

청구항 16

기관; 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재되고 상기 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 고분자를 포함한 제1층;을 포함한 유기 발광 소자.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제1층이 발광층이고, 상기 제1층이 인광 도펀트를 더 포함한 유기 발광 소자.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 인광 도펀트가 Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr, Hf, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함한 유기 금속 착제인 유기 발광 소자.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 인광 도펀트의 함량이 1중량% 내지 10중량%인 유기 발광 소자.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층, 및 전자 주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층이 더 개재된 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 고분자 및 상기 고분자를 포함한 유기 발광 소자가 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 제작 공정이 간단한 구조를 갖고 있으며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있다. 또한 고색순도 및 동영상을 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 진공 증착성 물질과 용액 도포성 물질로 나눌 수 있다. 상기 용액 도포성 물질은 용매와 혼합되어 기판 상에 도포 가능한 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

해결하려는 과제

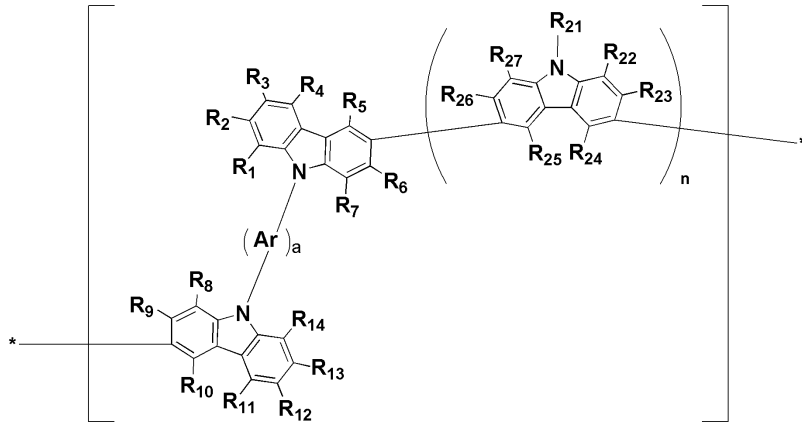
[0006] 신규한 구조를 갖는 고분자를 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 상기 고분자를 포함한 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 하기 화학식 1로 표시되는 고분자가 제공된다:

[0009] <화학식 1>



[0010]

[0011] 상기 화학식 1 중,

[0012] Ar은 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0013] a는 1 내지 3의 정수이고;

[0014] -(Ar)_a- 중 a가 2 또는 3의 경우, 각각의 -Ar-은 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0015] R₁ 내지 R₁₄ 및 R₂₁ 내지 R₂₇은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴기, -N(Q₁)(Q₂)로 표시되는 그룹, 및 -Si(Q₃)(Q₄)(Q₅)로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 Q₁ 내지 Q₅는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0016] n은 0 내지 5의 정수이다.

[0017] 또한, 기판; 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재되고 상기 고분자를 포함한 제1층을 포함한 유기 발광 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0018] 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 정공 및 전자를 모두 수송할 수 있으며 높은 삼중항 에너지 준위를 갖는 바, 이를 채용한 유기 발광 소자는 고효율, 고전류 밀도, 고휘도 등의 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 일 구현예를 따르는 유기 발광 소자의 개략적인 단면도이다.

도 2는 합성에 4 내지 6으로부터 합성된 고분자 1 내지 3의 용액 중 UV 스펙트럼을 각각 나타낸 것이다.

도 3은 합성에 4 내지 6으로부터 합성된 고분자 1 내지 3의 용액 중 PL 스펙트럼을 각각 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 1의 유기 발광 소자의 파장-전기 발광 세기 그래프를 나타낸 것이다.

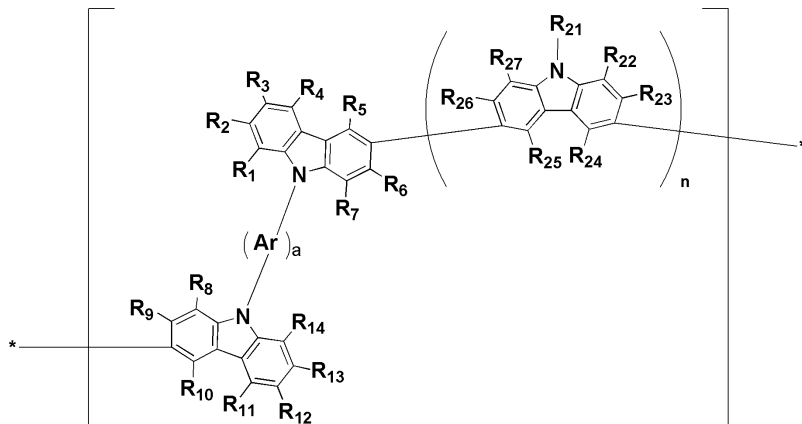
도 5는 실시예 1, 2 및 비교예 1의 유기 발광 소자의 전압-전류 밀도 그래프를 각각 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 1, 2 및 비교예 1의 유기 발광 소자의 전압-휘도 그래프를 각각 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 하기 화학식 1로 표시되는 고분자가 제공된다:

[0021] <화학식 1>



[0022]

[0023] 상기 화학식 1 중,

[0024] Ar은 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

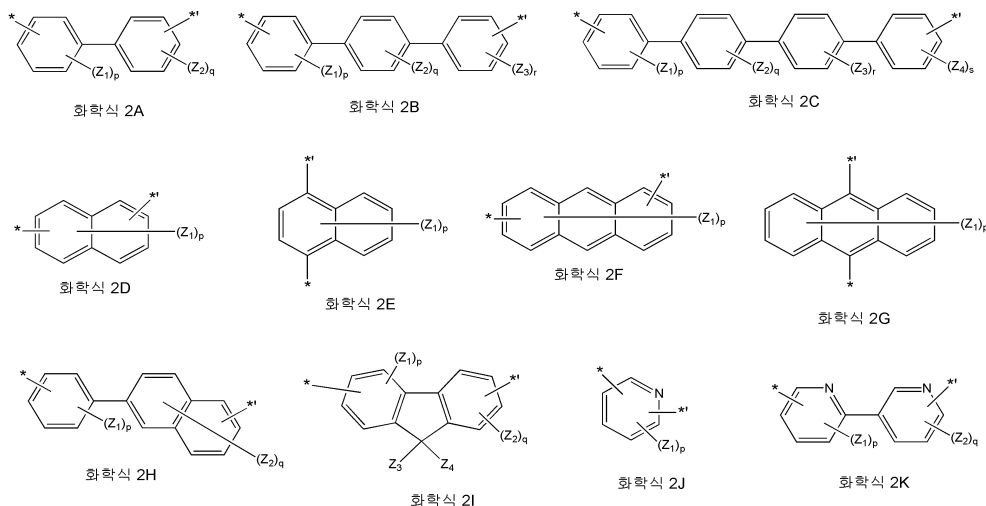
[0025] 예를 들어, 상기 Ar은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 펜타레닐렌기(pentalenylene), 치환 또는 비치환된 인데닐렌기(indenylene), 치환 또는 비치환된 나프틸렌기(naphthylene), 치환 또는 비치환된 아줄레닐렌(azulenylene), 치환 또는 비치환된 헵탈레닐렌(heptalenylene), 치환 또는 비치환된 인다세닐렌(indacenylene), 치환 또는 비치환된 아세나프틸렌기(acenaphthylene), 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기(fluorenylene), 치환 또는 비치환된 페나레닐렌기(phenalenylene), 치환 또는 비치환된 페난트레닐렌기(phenanthrenylene), 치환 또는 비치환된 안트라세닐렌기(anthracenylene), 치환 또는 비치환된 플루오란테닐렌기(fluoranthenylene), 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐렌기(triphenylenylene), 치환 또는 비치환된 파이레닐렌기(pyrenylene), 치환 또는 비치환된 크라이세닐레닐렌기(chrysenylene), 치환 또는 비치환된 나프타세닐렌기(naphthacenylene), 치환 또는 비치환된 피세닐렌기(picenylene), 치환 또는 비치환된 페릴레닐렌기(perylene), 치환 또는 비치환된 펜타세닐렌기(pentaphenylene), 치환 또는 비치환된 헥사세닐렌기(hexacenylene), 치환 또는 비치환된 피롤일렌기(pyrrolylene), 치환 또는 비치환된 피라졸일렌기(pyrazolylene), 치환 또는 비치환된 이미다졸일렌기(imidazolylene), 치환 또는 비치환된 이미다졸리닐렌기(imidazolinylene), 치환 또는 비치환된 이미다조피리디닐렌기(imidazopyridinylene), 치환 또는 비치환된 이미다조피리미디닐렌기(imidazopyrimidinylene), 치환 또는 비치환된 피리디닐렌기(pyridinylene), 치환 또는 비치환된 피라지닐렌기(pyrazinylene), 치환 또는 비치환된 피리미디닐렌기(pyrimidinylene), 치환 또는 비치환된 인돌일렌기(indolylene), 치환 또는 비치환된 푸리닐렌기(purinylene), 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐렌기(quinolinylene), 치환 또는 비치환된 프탈라지닐렌기(phthalazinylene), 치환 또는 비치환된 인돌리지닐렌기(indolizinylene), 치환 또는 비치환된 나프티리디닐렌기(naphthyridinylene), 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐렌기(quinazolinylene), 치환 또는 비치환된 시놀리닐렌기(cinnolinylene), 치환 또는 비치환된 인다졸일렌기(indazolylene), 치환 또는 비치환된 카바졸일렌기(carbazolylene), 치환 또는 비치환된 페나지닐렌기(phenazinylene), 치환 또는 비치환된 페난트리디닐렌기(phenanthridinylene), 치환 또는 비치환된 파이라닐렌기(pyranylene), 치환 또는 비치환된 크로메닐렌기(chromenylene), 치환 또는 비치환된 벤조푸라닐렌기(benzofuranylene), 치환 또는 비치환된 티오펜일렌기(thiophenylene), 치환 또는 비치환된 벤조티오펜일렌기(benzothiophenylene), 치환 또는 비치환된 이소티아졸일렌기(isothiazolylene), 치환 또는 비치환된 벤조이미다졸일렌기(benzoimidazolylene), 및 치환 또는 비치환된 이소사졸일렌기(isoxazolylene)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0026] 상기 Ar은 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₄아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₄헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 예를 들어, 상기 Ar은 서로 독립적으로, 페닐렌기, C₁-C₁₀알킬페닐렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)페닐렌기, (C₆-C₁₄아릴)페닐렌기, 디(C₆-C₁₄아릴)페닐렌기, 카바졸일렌기, C₁-C₁₀알킬카바졸일렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)카바졸일렌기, C₆-C₁₄아릴카바졸일렌기, 디(C₆-C₁₄아릴)카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, C₁-C₁₀알킬플루오레닐렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)플루오레닐렌기, (C₆-C₁₄아릴)플루오레닐렌기, 디(C₆-C₁₄아릴)플루오레닐렌기, 나프틸렌기, C₁-C₁₀알킬나프틸렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)나프틸렌기, (C₆-C₁₄아릴)나프틸렌기, 디(C₆-C₁₄아릴)나프틸렌기, 안트릴렌기, C₁-C₁₀알킬안트릴렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)안트릴렌기, (C₆-C₁₄아릴)안트릴렌기, 디(C₆-C₁₄아릴)안트릴렌기, 페난트레닐렌기, C₁-C₁₀알킬페난트레닐렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)페난트레닐렌기, (C₆-C₁₄아릴)페난트레닐렌기, 디(C₆-C₁₄아릴)페난트레닐렌기, 피리디닐렌기, C₁-C₁₀알킬피리디닐렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)피리디닐렌기, (C₆-C₁₄아릴)피리디닐렌기, 디(C₆-C₁₄아릴)피리디닐렌기, 퀴놀리닐렌기, C₁-C₁₀알킬퀴놀리닐렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)퀴놀리닐렌기, (C₆-C₁₄아릴)퀴놀리닐렌기, 디(C₆-C₁₄아릴)퀴놀리닐렌기, 벤조이미다졸일렌기, C₁-C₁₀알킬벤조이미다졸일렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)벤조이미다졸일렌기, (C₆-C₁₄아릴)벤조이미다졸일렌기, 디(C₆-C₁₄아릴)벤조이미다졸일렌기, 이미다조피리디닐렌기, C₁-C₁₀알킬이미다조피리디닐렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)이미다조피리디닐렌기, (C₆-C₁₄아릴)이미다조피리디닐렌기, 디(C₆-C₁₄아릴)이미다조피리디닐렌기, 이미다조피리미디닐렌기, C₁-C₁₀알킬이미다조피리미디닐렌기, 디(C₁-C₁₀알킬)이미다조피리미디닐렌기, (C₆-C₁₄아릴)이미다조피리미디닐렌기, 및 디(C₆-C₁₄아릴)이미다조피리미디닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 상기 C₁-C₁₀알킬기는 선형 또는 분지형 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 및 옥틸기를 포함할 수 있고, 상기 C₆-C₁₄아릴기는 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 및 플루오레닐기를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 상기 a는 -Ar-의 반복 회수를 나타낸 것으로서, 1 내지 3의 정수일 수 있다. 예를 들어, 상기 a는 1, 2, 또는 3일 수 있으며, a가 2 또는 3일 때 각각의 -Ar-은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0029] 상기 화학식 1 중 -(Ar)_a- 는 서로 독립적으로 하기 화학식 2A 내지 2K 중 하나로 표시될 수 있다:



[0030]

[0031] 상기 화학식 2A 내지 2K 중, Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₁₀알킬기(예를 들면, 선형 또는 분지형 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 또는 옥틸기), 및 C₆-C₁₄아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 또는 안트릴기)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0032] 상기 화학식 2A 내지 2K 중, p, q, r 및 s는 서로 독립적으로 1 내지 8의 정수일 수 있다.

[0033] 상기 화학식 2A 내지 2K 중 *는 화학식 1의 카바졸 고리 중 N과의 결합 사이트이고, *'는 화학식 1의 다른 카바졸 고리 중 N과의 결합 사이트이며, 이는 화학식 1의 구조를 참조하여 용이하게 인식될 수 있다.

[0034] 예를 들어, 상기 화학식 2A 내지 2K 중 Z₁ 내지 Z₄는 수소일 수 있다.

[0035] 상기 화학식 1 중 R₁ 내지 R₁₄ 및 R₂₁ 내지 R₂₇은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기,

시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴기, $-N(Q_1)(Q_2)$ 로 표시되는 그룹, 및 $-Si(Q_3)(Q_4)(Q_5)$ 로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 여기서, 상기 Q_1 내지 Q_5 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 Q_1 내지 Q_5 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, C_1 - C_{10} 알킬기, C_2 - C_{10} 알케닐기, C_2 - C_{10} 알키닐기, C_1 - C_{10} 알콕시기, C_6 - C_{14} 아릴기, 및 C_3 - C_{14} 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, R_1 내지 R_{14} 및 R_{21} 내지 R_{27} 가 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{10} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{10} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{14} 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{14} 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

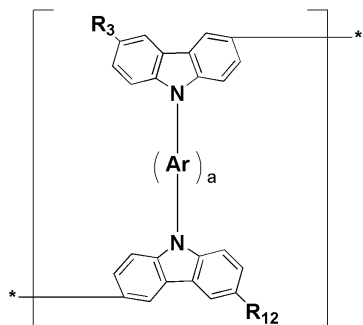
[0037] 한편, 상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_2 , R_4 내지 R_{11} , R_{13} 내지 R_{14} , 및 R_{22} 내지 R_{27} 은 수소이고; 및 R_3 , R_{12} , 및 R_{21} 이 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴기, $-N(Q_1)(Q_2)$ 로 표시되는 그룹, 및 $-Si(Q_3)(Q_4)(Q_5)$ 로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택되되, 상기 Q_1 내지 Q_5 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C_3 - C_{30} 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0038] 예를 들어, 상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_2 , R_4 내지 R_{11} , R_{13} 내지 R_{14} , 및 R_{22} 내지 R_{27} 은 수소이고; 및 R_3 , R_{12} , 및 R_{21} 이 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, C_1 - C_{10} 알킬기(예를 들면, 선형 또는 분지형 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등), C_1 - C_{10} 알콕시기(예를 들면, 선형 또는 분지형의 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜톡시기 등), C_6 - C_{14} 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 플루오레닐기 등), 및 C_3 - C_{14} 헤테로아릴기(예를 들면, 카바졸일기, 피리디닐기 등)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 화학식 1 중, n 은 0 내지 5의 정수일 수 있다. 예를 들어, 화학식 1 중 n 은 0, 1, 또는 2일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

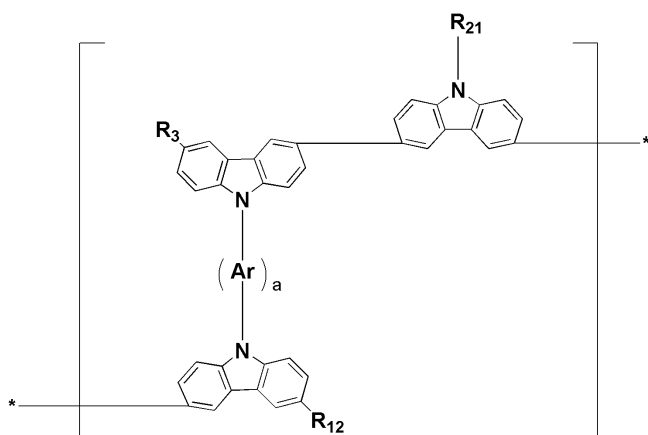
[0040] 상기 고분자는 하기 화학식 1A, 1B 및 1C 중 어느 하나로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0041] <화학식 1A>



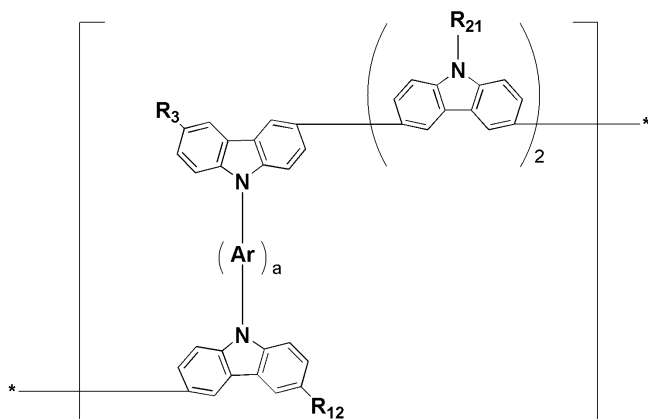
[0042]

[0043] <화학식 1B>



[0044]

[0045] <화학식 1C>



[0046]

[0047] 상기 화학식 1A 내지 1C 중 Ar, a, R₃, R₁₂, 및 R₂₁에 대한 상세한 설명은 상술한 바를 참조한다.

[0048] 상기 화학식 1A 내지 1C 중 a는 서로 독립적으로, 1, 2, 또는 3일 수 있다.

[0049] 상기 화학식 1A 내지 1C 중 -(Ar)_a가 서로 독립적으로, 상기 화학식 2A 내지 2K 중 하나로 표시될 수 있다.

[0050] 상기 화학식 1A 내지 1C 중 R₃, R₁₂, 및 R₂₁은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 카르복실산, C₁-C₁₀알킬기(예를 들면, 선형 또는 분지형 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등), C₁-C₁₀알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기, 펜톡시기 등), C₆-C₁₄아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 플루오레닐기 등), 및 C₃-C₁₄헤테로아릴기(예를 들면, 카바졸일기, 피리디닐기 등)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

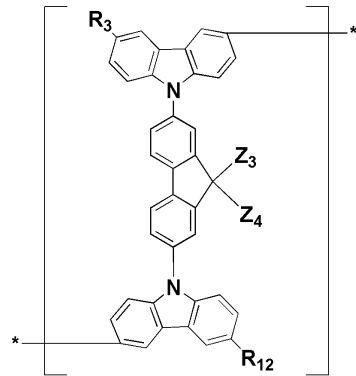
[0051] 상기 화학식 1A 내지 1C 중 R₃, R₁₂, 및 R₂₁은 서로 독립적으로, 수소이거나, 선형 또는 분지형의 메틸기,

에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 및 옥틸기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 상기 화학식 1A 내지 1C 중 $-(Ar)_a-$ 는 상기 화학식 2I로 표시될 수 있고, R_3 , 및 R_{12} 는 수소이고, R_{21} 은 선형 또는 분지형의 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 및 옥틸기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

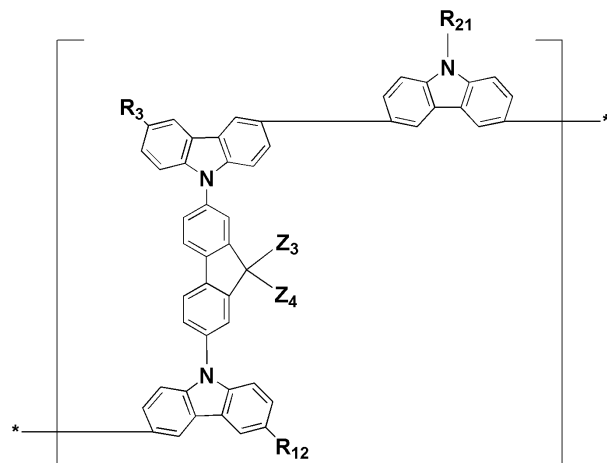
[0053] 상기 고분자는 하기 화학식 1A-1, 1B-1, 및 1C-1 중 어느 하나로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0054] <화학식 1A-1>



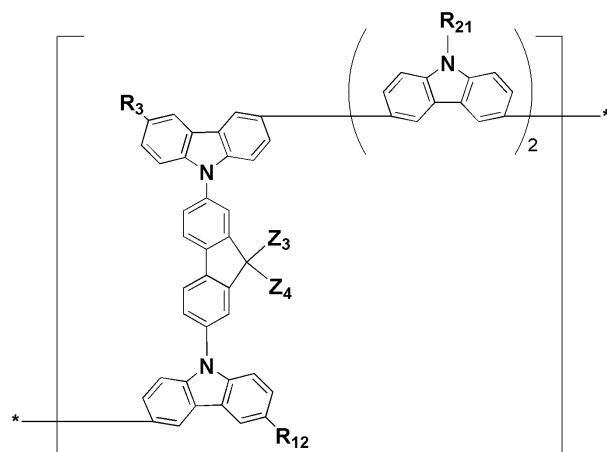
[0055]

[0056] <화학식 1B-1>



[0057]

[0058] <화학식 1C-1>



[0059]

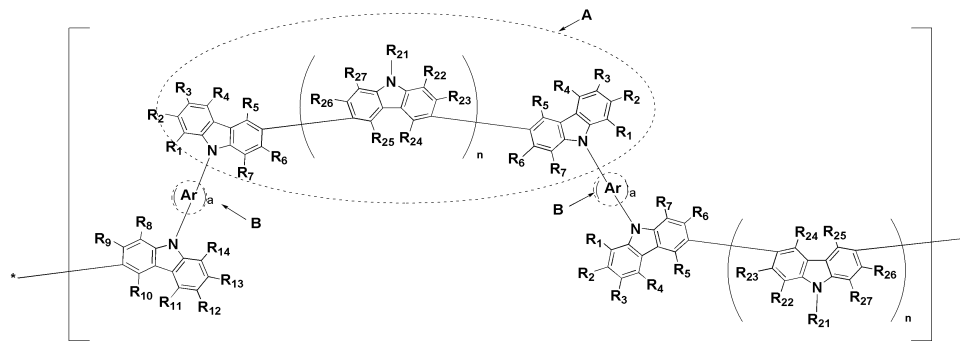
[0060] 상기 화학식 1A-1, 1B-1, 및 1C-1 중 R_3 , R_{12} , 및 R_{21} 은 서로 독립적으로, 수소이거나, 선형 또는 분지형의 메틸

기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 및 옥틸기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 화학식 1A-1, 1B-1, 및 1C-1 중 Z_3 및 Z_4 는 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{10} 알킬기(예를 들면, 선형 또는 분지형 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 또는 옥틸기), 및 C_6 - C_{14} 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 또는 안트릴기)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 Z_3 및 Z_4 는 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 또는 옥틸기일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 상기 화학식 1로 표시되는 고분자의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 기준으로 2,000 내지 1,000,000 일 수 있고, 다분산 지수(PDI)는 1.5 내지 5일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 중량 평균 분자량 및 다분산 지수는, 예를 들면, 상기 고분자를 채용한 유기 발광 소자의 구조, 구현하고자 하는 특성 등을 고려하여 선택될 수 있다.

[0062] 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 정공 수송 특성 및 전자 수송 특성을 한 분자 내에서 동시에 가질 수 있다. 하기 화학식 1-1은 화학식 1의 "[]" 내에 표시된 반복 단위(repeating unit) 중 일 예를 2개 연속으로 표시한 것이다:

[0063] <화학식 1-1>



[0064]

[0065] 상기 화학식 1-1 중, "A"로 표시된 영역의 카바졸 고리들은 정공을 효과적으로 수송할 수 있다. 예를 들면, "A"로 표시된 영역 중 n 을 조절함으로써, 정공 수송을 제어할 수 있다. 한편, 화학식 1-1 중, "B"로 표시된 영역의 아릴렌기 및/또는 헤테로아릴렌 고리는 전자를 효과적으로 수송할 수 있다.

[0066] 따라서, 상기 화학식 1로 표시된 고분자는 한 분자 내에서 정공 수송 특성 및 전자 수송 특성을 모두 구현할 수 있는 양극성(bipolar) 고분자이므로, 정공과 전자 수송의 균형(balance)을 효과적으로 구현 및 유지할 수 있다.

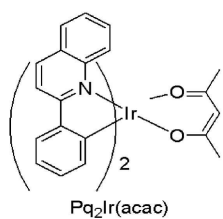
[0067] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 매우 높은 삼중항 에너지(triplet state energy) 준위를 가질 수 있다. 특정 이론에 의하여 한정되려는 것은 아니나, 상기 "A"로 표시된 영역 중 3 및 6번 위치로 연결되어 있는 카바졸 고리는 상기 "A" 영역에서 켄주게이션 길이(conjugation length)가 길어져도 에너지 밴드갭(E_g)과 삼중항 에너지(E_T)를 높은 수준으로 유지하는데 기여할 수 있다.

[0068] 따라서, 예를 들면 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 유기 발광 소자의 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용되어, 인광 메커니즘에 따른 발광에 기여할 수 있다. 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 양극성(bipolar) 특성을 가질 수 있으며, 유기 발광 소자의 발광층 중 인광 호스트로 사용될 수 있어, 인광 호스트용 양극성 고분자(bipolar polymer)라고 할 수 있다.

[0069] 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, C_1 - C_{10} 알킬아미노기, C_6 - C_{14} 아릴아미노기, C_6 - C_{30} 아릴기, C_3 - C_{30} 헤테로아릴기, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등의 치환기로 치환될 수 있다.

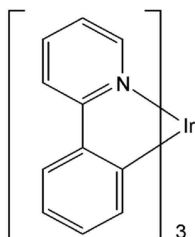
[0070] 본 명세서 중, 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기의 구체적인 예로는 에테닐기 등이 있으며, 상기 알케닐기 중, 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1 - C_{30} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.

- [0071] 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.
- [0072] 본 명세서 중, 비치환된 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.
- [0073] 본 명세서 중, 비치환된 C_3-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_{30} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0074] 본 명세서 중, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 아릴렌기는 상기 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기와 동일한 구조를 갖는 2가 연결기이고, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로아릴렌기는 상기 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30} 헤테로아릴기와 동일한 구조를 갖는 2가 연결기이다.
- [0075] 본 명세서 중, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로아릴기의 예는 상술한 바와 같은 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴렌기 및 C_3-C_{30} 헤테로아릴렌기의 구체예를 참조한 당업자에게 용이하게 인식될 수 있다.
- [0076] 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 스즈키 커플링 또는 야마모토 커플링과 같은 당업계에 공지된 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 이는 후술하는 실시예를 참조하여 당업자에게 용이하게 인식될 수 있는 것이다.
- [0077] 한편, 기관; 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재되고 상기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함한 제1층;을 포함한 유기 발광 소자가 제공된다.
- [0078] 상기 제1층은 예를 들면 발광층의 역할을 할 수 있다.
- [0079] 상기 제1층이 발광층인 경우, 상기 제1층은 인광 도펀트를 더 포함할 수 있다. 상기 인광 도펀트로는 공지된 임의의 인광 도펀트를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr, Hf, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함한 유기 금속 착체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 상기 인광 도펀트의 예로서, 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}, 트리스(페닐피리딘) 이리듐, 트리스(2-비페닐피리딘) 이리듐, 트리스(3-비페닐 피리딘) 이리듐, 트리스(4-비페닐 피리딘) 이리듐, Ir(pq)2(acac)(여기서, pq는 2-페닐퀴놀린(2-phenylquinoline)의 약어이고, acac는 아세틸아세톤(acetylacetone)의 약어임, 하기 화합물 10 참조), Ir(ppy)3(ppy는 페닐피리딘의 약어임, 하기 화합물 11 참조), 플래티넘(II)옥타에틸포르피린(platinum(II)octaethylporphyrin: PtOEP, 하기 화학식 참조), 하기 화합물 12, Firpic(하기 화합물 13 참조), Ir(piq)3(하기 화학식 참조), Ir(piq)2acac(piq는 페닐이소퀴놀린(penyliisoquinoline)의 약어임, 하기 화합물 14 참조), Btp2Ir(acac)(하기 화학식 참조), F2Irpic(하기 화학식 참조), (F2ppy)2Ir(tmd)(하기 화학식 참조), 및 Ir(dfppz)3(하기 화학식 참조)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] <화합물 10>



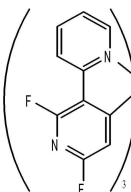
[0082]

[0083] <화합물 11>



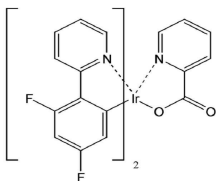
[0084]

[0085] <화합물 12>



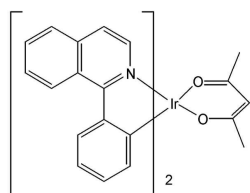
[0086]

[0087] <화합물 13>

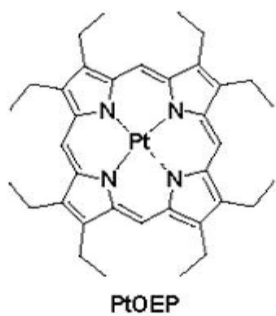


[0088]

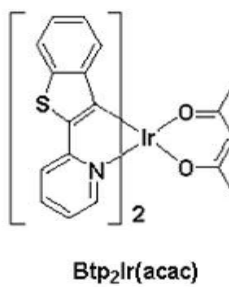
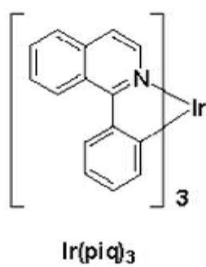
[0089] <화합물 14>

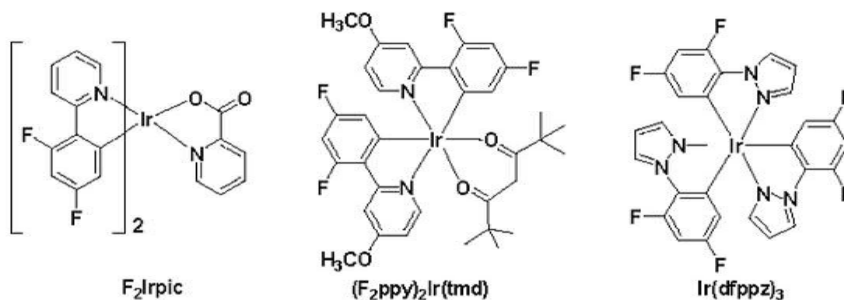


[0090]



[0091]





[0092]

[0093]

상기 유기 발광 소자는 제1전극과 제2전극 사이에 상술한 바와 같은 제1층(예를 들면, 발광층의 역할을 할 수 있음) 외에, 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

[0094]

도 1은 상기 유기 발광 소자의 일 실시예(10)를 개략적으로 도시한 것으로서, 상기 유기 발광 소자(10)는 기판(11), 제1전극(12), 정공 수송층(13), 제1층(15), 전자 수송층(16), 전자 주입층(18) 및 제2전극(19)을 포함한다. 상기 제1층(15)은 발광층으로서의 역할을 할 수 있다. 상기 유기 발광 소자(10) 및 이의 제조 방법을 살펴보면 다음과 같다.

[0095]

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 μ m일 수 있다.

[0096]

다음으로는, 도 1에는 미도시되어 있으나, 필요할 경우, 상기 제1전극(12)이 애노드일 경우, 상기 제1전극(12) 상에 정공 주입층을 더 형성할 수 있다. 상기 정공주입층은 진공증착법, 스퍼터링법, 캐스트법, 잉크젯 프린팅법, LB(Langmuir Blodgett)법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0097]

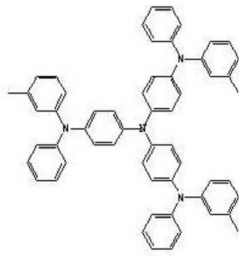
진공증착법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 예를 들면, 증착온도 100 내지 500 $^{\circ}$ C, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3} torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec 범위에서 적절히 선택할 수 있다.

[0098]

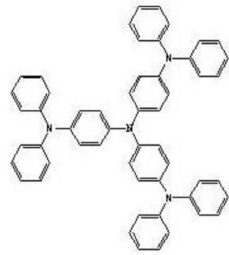
스퍼터링법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80 $^{\circ}$ C 내지 300 $^{\circ}$ C의 온도 범위에서 적절히 선택할 수 있다.

[0099]

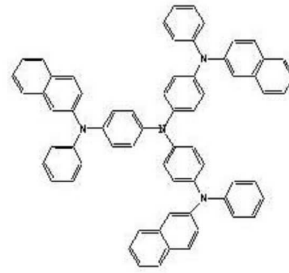
상기 정공 주입층 물질로는 공지된 정공 주입 재료를 사용할 수 있는데, 예를 들면, 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, m-MTDATA [4,4',4''-tris (3-methylphenylphenylamino) triphenylamine, 하기 화학식 참조], NPB(N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine)), TDATA(하기 화학식 참조), 2T-NATA(하기 화학식 참조) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.



m-MTDATA



TDATA



2T-NATA

[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

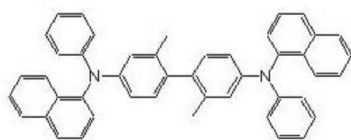
[0104]

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.

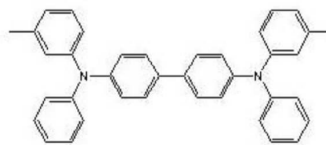
상기 제1전극(12) 또는 정공주입층 상부에는 증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, 잉크젯 프린팅법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공 수송층(13)이 형성될 수 있다.

진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공 수송층(13)을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다.

정공 수송층(13) 형성용 물질로는 공지된 정공 수송 물질을 사용할 수 있다. 예를 들면, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD, 하기 화학식 참조), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(NPD, 하기 화학식 참조) 등의 방향족 축합환을 갖는 아민 유도체, Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산, 하기 화학식 참조), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트), 하기 화학식 참조), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

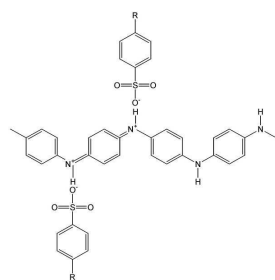


α-NPD



TPD

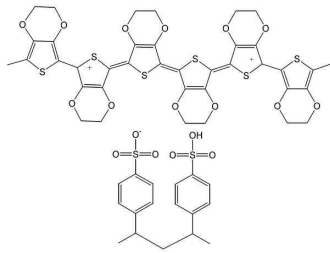
[0105]



[0106]

[0107]

Pani/DBSA



PEDOT/PSS

상기 정공 수송층(13)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.

상기 정공 수송층(13) 상에는 발광층의 역할을 하는 제1층(15)이 형성될 수 있다. 상기 제1층(15)은 스핀코팅법, 캐스트법, 잉크젯 프린팅법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 형성될 수 있다. 스핀코팅법에 의해 제1층(15)을 형성하는 경우, 그 성막 조건은 사용하는 고분자 및/또는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

상기 제1층(15)은 상술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 고분자를 호스트로서 포함할 수 있다. 또한, 상기 제1층(15)은 화학식 1로 표시되는 고분자 외에 인광 도펀트를 더 포함할 수 있다. 상기 인광 도펀트의 구체예는 상술한 바를 참조한다.

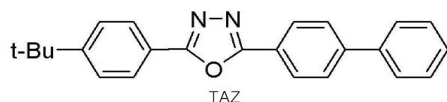
상기 제1층(15)이 화학식 1로 표시되는 고분자 및 인광 도펀트를 포함할 경우, 상기 인광 도펀트의 함량은 1중량% 내지 10중량%일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 농도 소광 등의 현상이 실질적으로 방지될 수 있다.

상기 제1층(15)은 상술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 고분자만을 단독으로 포함할 수 있고, 또는 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 외에 공지된 형광 도펀트를 포함할 수 있는 등 다양한 변형예가 가능하다.

상기 발광층의 역할을 할 수 있는 제1층(15)의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 예를 들면, 200Å 내지 900Å일 수 있다. 상기 제1층(15)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동전압 상승없이 만족스러운 발광 특성을 얻을 수 있다.

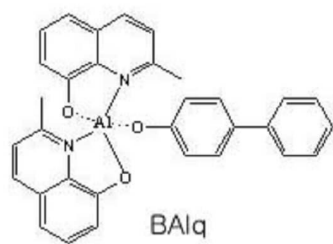
한편, 도 1에는 도시되어 있지 않으나, 필요에 따라, 제1층(15) 상부에는 정공 저지층이 더 구비될 수 있다.

정공저지층(HBL)은 발광층의 역할을 하는 제1층(15)의 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. 사용 가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, TAZ(하기 화학식 참조) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

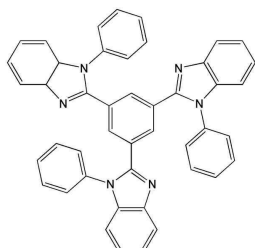


상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 예를 들면 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 만족스러운 정공 저지 특성을 얻을 수 있다.

다음으로 전자수송층(ETL)(16)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)), BAlq(하기 화학식 참조), 트리스(8-퀴놀리노에이트)알루미늄(Alq3), 베릴륨 비스(벤조퀴놀리노-10-노에이트)(beryllium bis(benzoquinolin-10-olate: Bebq₂), TPBi(하기 화학식 참조) 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



[0121]



[0122]

[0123]

TPBi

[0124]

상기 전자수송층(16)의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 예를 들면, 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층(16)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동전압 상승 없이 만족스러운 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0125]

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.

[0126]

상기 전자주입층(18)의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 예를 들면, 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층(18)의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.

[0127]

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-은 합금, 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.

[0128]

[실시예]

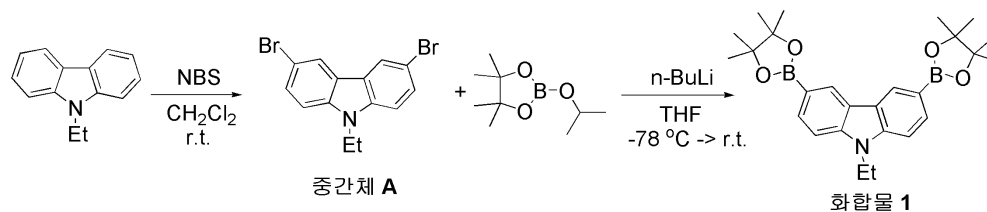
[0129]

합성예 1: 화합물 1의 합성

[0130]

하기 반응식 1에 따라 화합물 1을 합성하였다:

[0131] <반응식 1>



[0132]

[0133] 중간체 A의 합성

[0134] 9-에틸카바졸(9-ethylcarbazole) 20.13g(100.0mmol), N-브로모숙신이미드(N-bromosuccinimide:NBS) 3.738g(210.0mmol), 및 CH₂Cl₂ 100mL를 포함한 혼합물을 상온(약 25℃)에서 교반하여 중간체 A 53.54g(98%의 수율)을 수득하였다.

[0135] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): d= 8.121 (s, 2H), 7.568 (d, 2H), 7.281 (d, 2H), 4.319 (q, 2H), 1.419 (t, 3H)

[0136] ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): d= 138.8, 129.0, 123.5, 123.2, 111.9, 110.1, 37.81, 13.69

[0137] 화합물 1의 합성

[0138] -76℃의 드라이아이스 배스에서 중간체 A 2.758g(10.00mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 20mL와 혼합하고 노르말-부틸리튬(n-BuLi) 15.6mL(1.6M in 헥산(Hexane), 25.00mmol)를 첨가한 후, 2시간 동안 -78℃에서 교반 후, 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 6.3mL(30mmol)을 THF 10mL와 혼합한 혼합물을 첨가하였다. 이 후, 온도를 상온(약 25℃)으로 올려 교반하여, 화합물 1 2.50g(56%의 수율)을 수득하였다.

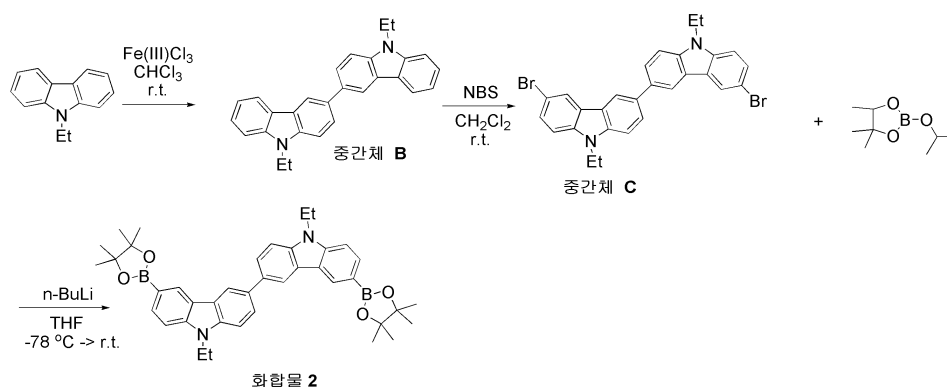
[0139] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): d= 8.700 (s, 2H), 7.957 (d, 2H), 7.439 (d, 2H), 4.435 (q, 2H), 1.477 (t, 3H), 1.418 (s, 24H)

[0140] ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): d= 142.1, 132.0, 128.1, 122.9, 107.8, 83.5, 37.6, 24.9, 13.7

[0141] 합성예 2: 화합물 2의 합성

[0142] 하기 반응식 2에 따라 화합물 2를 합성하였다:

[0143] <반응식 2>



[0144]

[0145] 중간체 B의 합성

[0146] 9-에틸카바졸 20.13g(100.0mmol), Fe(III)Cl₃ 13.06g(210.0mmol), 및 CHCl₃ 20mL를 상온에서 교반한 후, 정제하여 중간체 B 34.97g(90%의 수율)을 합성하였다.

[0147] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): d = 8.443 (s, 2H), 8.234 (d, 2H), 7.882 (d, 2H), 7.549 (m, 6H), 7.307 (d, 2H), 4.487 (q, 4H), 1.535 (t, 6H)

[0148] $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): d = 140.3, 139.0, 133.5, 125.7, 125.6, 123.5, 123.2, 120.6, 119.1, 118.8, 108.7, 108.6, 37.6, 14.0

[0149] 중간체 C의 합성

[0150] 중간체 B 34.97g(90.00mmol), N-브로모숙신이미드 40.05g(225.0mmol), 및 CH_2Cl_2 90mL를 상온에서 혼합한 후 정제하여 중간체 C 48.18g(98%의 수율)을 합성하였다.

[0151] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): d = 8.335 (d, 4H), 7.854 (d, 2H), 7.583 (d, 2H), 7.492 (d, 2H), 7.280 (d, 2H), 4.389 (q, 4H), 1.480 (t, 6H)

[0152] $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): d = 139.3, 138.9, 133.4, 128.3, 126.1, 124.8, 123.2, 122.5, 119.0, 111.6, 110.0, 109.0, 37.7, 13.8

[0153] 화합물 2의 합성

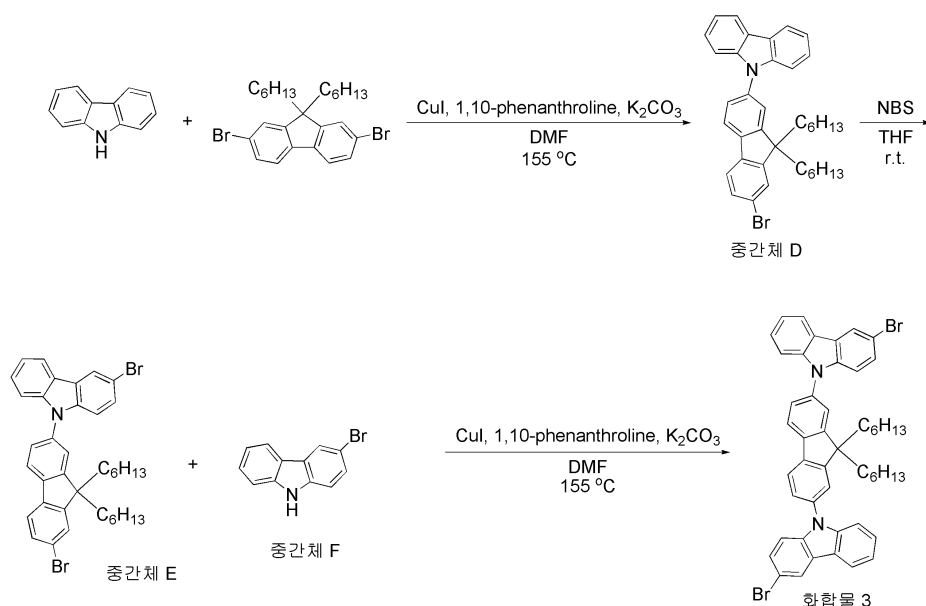
[0154] -78°C 의 드라이아이스 배쓰에서 중간체 C 5.462g(10.00mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 20mL와 혼합하고 노르말-부틸리튬(n-BuLi) 15.6mL(1.6M in 헥산(Hexane), 25.00mmol)을 첨가한 후, 2시간 동안 -78°C 에서 교반 후, 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1.3.2-디옥사보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1.3.2-dioxaborolane) 6.3mL(30mmol)을 THF 10mL와 혼합한 혼합물을 첨가하였다. 이 후, 온도를 상온(약 25°C)으로 올려 교반하여, 화합물 2 2.95g(46%의 수율)을 수득하였다.

[0155] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): d = 8.74 (s, 2H), 8.53 (s, 2H), 7.99 (d, 2H), 7.89 (d, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 4.48 (q, 4H), 1.53 (t, 6H), 1.45 (s, 24H)

[0156] 합성예 3: 화합물 3의 합성

[0157] 하기 반응식 3에 따라 화합물 3을 합성하였다:

[0158] <반응식 3>



[0159]

[0160] 중간체 D의 합성

[0161] 카바줄 17.06g(100mmol), 2,7-디브로모-9,9-디헥실-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dihexyl-9H-fluorene) 50.75g

(100.0mmol), CuI 1.904g(10mmol), 1,10-페난트롤린 5.460g(30.00mmol), K₂CO₃ 23.46g(170.0mmol), 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide:DMF) 100mL의 혼합물을 155℃에서 12시간 동안 교반하여, 중간체 D, 40.50g(70%의 수율)를 합성하였다.

[0162] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): d = 8.235 (d, 2H), 7.933 (d, 1H), 7.690 (m, 4H), 7.487 (d, 4H), 7.387 (m, 2H), 2.063 (m, 4H), 1.558 (m, 12H), 1.203 (m, 10H)

[0163] ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): d = 153.2, 152.2, 141.0, 139.3, 136.8, 130.2, 126.3, 125.9, 123.4, 121.8, 121.5, 121.2, 120.9, 120.4, 119.9, 109.7, 55.7, 40.2, 31.5, 29.6, 23.8, 22.5, 14.0

[0164] 중간체 E의 합성

[0165] 중간체 D 40.50g(69.99mmol), N-브로모숙신이미드(N-bromosuccinimide:NBS) 10.85g(6.499mmol), 및 CH₂Cl₂ 100mL를 포함한 혼합물을 상온(약 25℃)에서 교반 하여 화합물 5, 36.82g(80%의 수율)를 수득하였다.

[0166] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): d = 8.344 (s, 1H), 8.127 (d, 1H), 7.665 (d, 1H), 7.558 (d, 1H), 7.505 (m, 7H), 7.287 (m, 2H), 2.063 (m, 4H), 1.195 (m, 12H), 0.872 (m, 10H)

[0167] ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): d = 153.9, 142.7, 141.1, 139.5, 136.3, 130.8, 126.3, 125.7, 123.5, 121.8, 121.5, 121.3, 120.4, 120.9, 119.8, 109.6, 55.5, 40.3, 31.3, 29.1, 23.8, 22.8, 14.5

[0168] 화합물 3의 합성

[0169] 중간체 E 6.575g(10.00mmol), 중간체 F 2.461g(10.00mmol), CuI 190mg(1.00mmol), 1,10-페난트롤린 546mg(3.00mmol), K₂CO₃ 2.346g(17.0mmol), 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide:DMF) 20mL의 혼합물을 155℃에서 12시간 동안 교반하여, 중간체 D, 4.607g(56%의 수율)를 합성하였다.

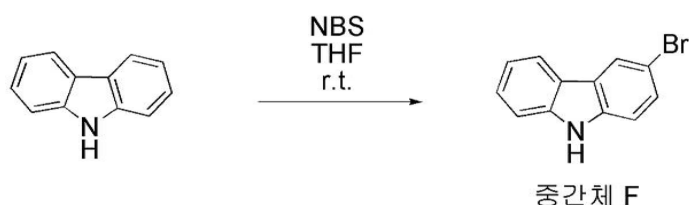
[0170] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): d = 8.536-7.282 (m, 20H), 2.320 (m, 4H), 1.191 (m, 12H), 0.627 (m, 10H)

[0171] 상기 중간체 F는 하기 반응식 3A에 따라 다음과 같이 합성하였다: 카바졸 (8.708g, 50.00mmol)을 N-브로모숙신산이미드(NBS)(8.899g, 50.00mmol) 및 테트라히드로푸란(THF) 100mL의 혼합물을 상온(25℃)에서 교반하여, 중간체 F 11.70g(95%의 수율임)를 수득하였다.

[0172] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): d = 11.701 (br, 1H), 8.205 (d, 1H), 8.015 (s, 1H), 7.504-7.201 (m, 5H)

[0173] ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): d = 135.4, 131.4, 124.0, 122.2, 121.1, 121.0, 120.1, 118.9, 113.3, 111.1

[0174] <화학식 3A>

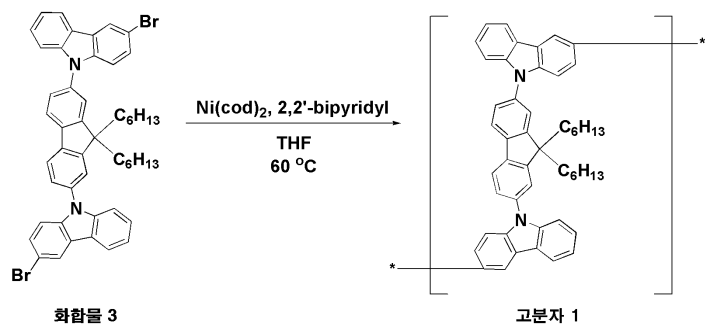


[0175]

[0176] 합성예 4: 고분자 1의 합성

[0177] 하기 반응식 4에 따라 고분자 1을 합성하였다:

[0178] <반응식 4>



[0179]

[0180] 상기 합성에 3에서 합성된 화합물 3 222mg(0.2703mmol), Ni(cod)₂ 186mg, (0.6758mmol), 2,2'-bipyridyl 106mg(0.6758mmol), 및 THF 10mL의 혼합물을 60℃에서 교반하여, 고분자 1, 130mg을 수득하였다.

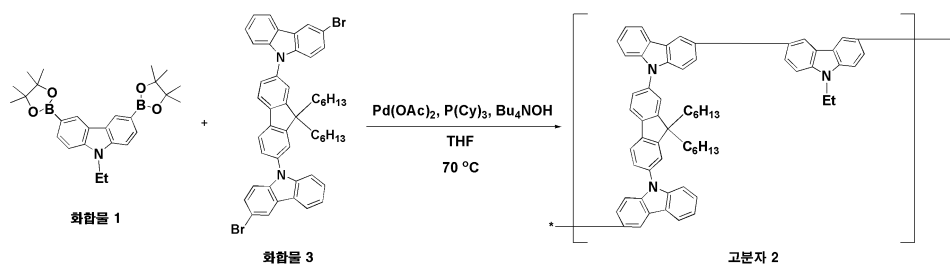
[0181] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): d = 8.527-7.192 (m, 20H), 2.318 (m, 4H), 1.201 (m, 12H), 0.637 (m, 10H)

[0182] 고분자 1의 Mw(중량 평균 분자량) = 114440, PDI = 2.31

[0183] **합성예 5: 고분자 2의 합성**

[0184] 하기 반응식 5에 따라 고분자 2를 합성하였다:

[0185] <반응식 5>



[0186]

[0187] 상기 합성예에서 합성된 화합물 1 94 mg(0.2093mmol), 화합물 3 172mg, (0.2093mmol), 팔라듐(II) 아세테이트 (Pd(OAc)₂) 10mg(0.04186mmol), 트리시클로헥실포스핀(tricyclohexylphosphine:P(Cy)₃) 24g(0.08372mmol), 테트라-n-부틸암모늄 하이드록사이드(Bu₄NOH) 1.8mL(1.8318mmol), 및 톨루엔 20mL의 혼합물을 100℃에서 교반하여, 고분자 2, 182mg을 수득하였다.

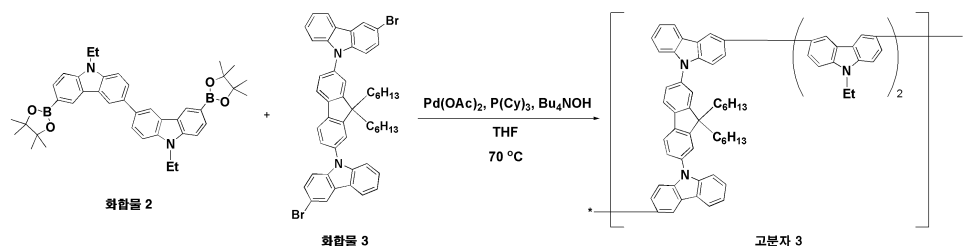
[0188] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): d = 8.527-7.192 (m, 26H), 4.472 (q, 2H), 2.308 (m, 4H), 1.674 (t, 3H), 1.201 (m, 12H), 0.637 (m, 10H)

[0189] 고분자 2의 Mw(중량 평균 분자량) = 49580, PDI = 2.51

[0190] **합성예 6: 고분자 3의 합성**

[0191] 하기 반응식 6에 따라 고분자 3을 합성하였다:

[0192] <반응식 6>



[0193]

[0194] 상기 합성에 2의 화합물 2 137mg(0.2137mmol) 및 화합물 3 175.8mg (0.2137mmol)을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성에 5과 동일한 방법을 이용하여 고분자 3, 127mg을 수득하였다.

[0195] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): d = 8.527–7.192 (m, 32H), 4.494 (q, 4H), 2.308 (m, 4H), 1.695 (t, 6H), 1.201 (m, 12H), 0.637 (m, 10H)

[0196] 고분자 3의 Mw(중량 평균 분자량) = 57300, PDI = 2.33

[0197] 평가예 1 : 화합물의 발광 특성 평가 (용액 상태)

[0198] 상기 고분자 1 내지 3의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가함으로써, 각 고분자의 발광 특성을 평가하였다. 먼저, 고분자 1을 톨루엔에 0.2mM의 농도로 희석시켜, 시마즈 유브이-350 스펙트로메터 (Shimadzu UV-350 Spectrometer)를 이용하여 UV 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이를 고분자 3에 대하여 반복하고 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0199] 한편, 고분자 1을 톨루엔에 10mM 농도로 희석시켜, 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터 (Spectrofluorometer)를 이용하여, PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. 이를 고분자 3에 대하여 반복하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0200] 도 2 및 3으로부터 용액 중 고분자 1 내지 3은 우수한 발광 특성을 나타냄을 확인하였다. 도 3에 따르면, 고분자 1의 최대 PL 발광 파장은 약 398nm이고, 고분자 3의 최대 발광 파장은 약 417nm임을 알 수 있다.

[0201] 실시예 1

[0202] 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 PEDOT을 포함한 정공 수송층 형성용 조성물(Bayer社의 Batron P 4083)을 약 50nm 범위의 두께로 맞추어 코팅한 후, 200℃에서 약 0.5시간 동안 베이킹(baking)하여 정공 수송층을 형성하였다. 상기 정공 수송층 상부에, 클로로벤젠(Chlorobenzene)에 상기 고분자 1 및 Ir(ppy)_3 (5 wt%)을 포함한 발광층 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, 180℃의 온도에서 30분간 베이킹 처리하여 고분자 1 및 Ir(ppy)_3 를 포함한 발광층을 형성하였다. 상기 정공 수송층 형성용 조성물 및 발광층 형성용 조성물은 스핀 코팅 전 0.2mm 필터로 여과하였다. 상기 정공 수송층 및 발광층의 두께는 각 조성물의 농도와 스핀 코팅 속도를 조절함으로써, 각각 50nm 와 25nm이 되도록 하였다. 상기 발광층 상부에 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 TPBi를 진공 증착하여 40nm의 전자 수송층을 형성한 후, 상기 전자 수송층 상부에 LiF 및 Al을 순차적으로 증착하여, 전자 주입층(1nm)과 제2전극(100nm)을 순차적으로 형성하여, 유기 발광 소자를 제작하였다. 증착 시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다.

[0203] 실시예 2

[0204] 발광층 형성 시 고분자 1 대신 고분자 3을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0205] **비교예 1**

[0206] 발광층 형성 시 고분자 1 대신에 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐: 4,4'-N,N'-Dicarbazole-biphenyl)를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0207] **평가예 2**

[0208] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 유기 발광 소자에 대하여 PR650 Spectroscan Source Measurement Unit.(PhotoReaserch)를 이용하여, 전기 발광(electroluminescence) 세기, 전류 밀도, 휘도 및 (전류) 효율 평가를 수행하였다.

[0209] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1로부터 제작된 유기 발광 소자의 구조 및 성능을 정리하면 하기 표 1과 같다:

표 1

No.	애노드	정공 수송층	발광층	전자 수송층	전자 주입층 /캐소드	효율 [cd/A]
실시예 1	ITO (150nm)	PEDOT:PSS (50nm)	고분자 1: Ir(ppy) ₃ (5 wt%)	TPBi (40nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	15.1 (6.0V)
실시예 2	ITO (150nm)	PEDOT:PSS (50nm)	고분자 3: Ir(ppy) ₃ (5 wt%)	TPBi (40nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	26.0 (6.2V)
비교예 1	ITO (150nm)	PEDOT:PSS (50nm)	CBP: Ir(ppy) ₃ (5 wt%)	TPBi (40nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	25.0 (6.0V)

[0211] 실시예 1의 유기 발광 소자의 파장-전기 발광 세기 그래프는 도 4를 참조한다. 여기서, 실시예 2 및 비교예 1 모두 발광층의 도펀트로서 Ir(ppy)₃를 사용하므로, 실시예 2 및 비교예 1의 유기 발광 소자의 파장-전기 발광 세기 그래프 또한 도 4와 동일함을 확인하였다. 또한, 실시예 1, 2 및 비교예 1의 전압-전류 밀도 그래프 및 전압-휘도 그래프는 각각 도 5 및 6을 참조한다.

[0212] 상기 표 1로부터, 실시예 1의 유기 발광 소자는 6.0V의 구동 전압 하에서 15.1 cd/A의 효율을 나타내고, 실시예 2의 유기 발광 소자는 6.2V의 구동 전압 하에서 26.0 cd/A의 효율을 나타내고, 비교예 1의 유기 발광 소자는 6.0V의 구동 전압 하에서 25.0 cd/A의 효율을 나타냄을 확인할 수 있다. 표 1의 전류 효율을 통하여, 상기 고분자 1 및 2는 녹색 인광 도펀트에 대하여 인광용 호스트로 작용하여, 효율적으로 에너지를 전달(transfer)할 수 있음을 알 수 있다.

[0213] 인광용 호스트로 기존에 알려진 재료 중 녹색 인광 도펀트에 대하여 호스트로 작용할 수 있는 재료의 예로서 상기 비교예 1의 발광층에 사용된 CBP를 들 수 있다. 도 5의 전압-전류 밀도 그래프를 통하여, 상기 실시예 1 및 2의 발광층에 사용된 고분자 1 및 고분자 3은 비교예 1의 발광층에 사용된 CBP보다 높은 전하 이동 속도를 갖는 것을 알 수 있다. 또한, 도 6의 전압-휘도 그래프를 통하여, 고분자 1 및 3을 각각 채용한 실시예 1 및 2의 유기 발광 소자는 CBP를 채용한 비교예 1의 유기 발광 소자에 비하여 우수한 휘도를 가짐을 알 수 있다.

[0214] 이와 같이 도 5 내지 6으로부터 실시예 1 및 2의 유기 발광 소자는 우수한 전기적 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

부호의 설명

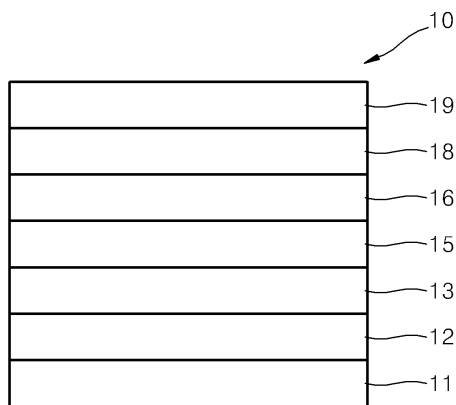
[0215] 10: 유기 발광 소자

11: 기판

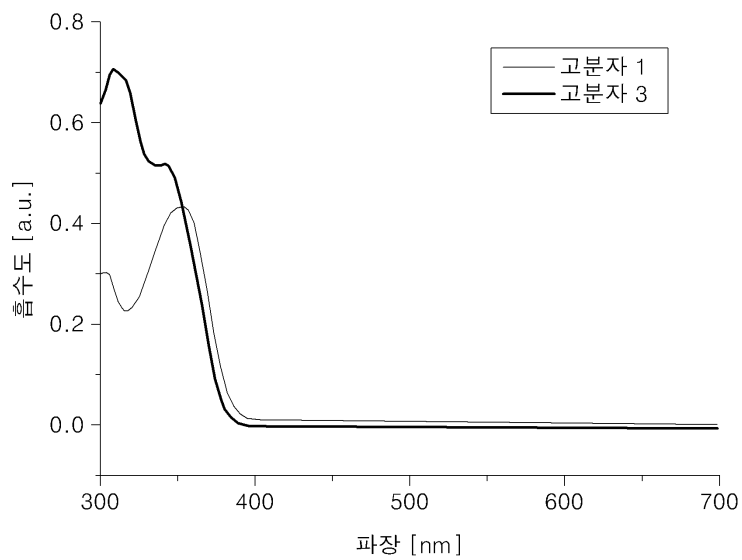
- 12: 제1전극
- 13: 정공 수송층
- 15: 제1층(발광층)
- 16: 전자 수송층
- 18: 전자 주입층
- 19: 제2전극

도면

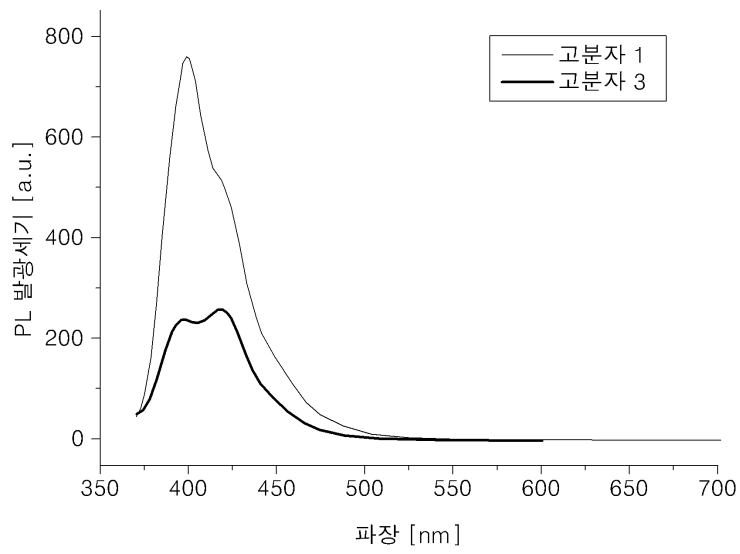
도면1



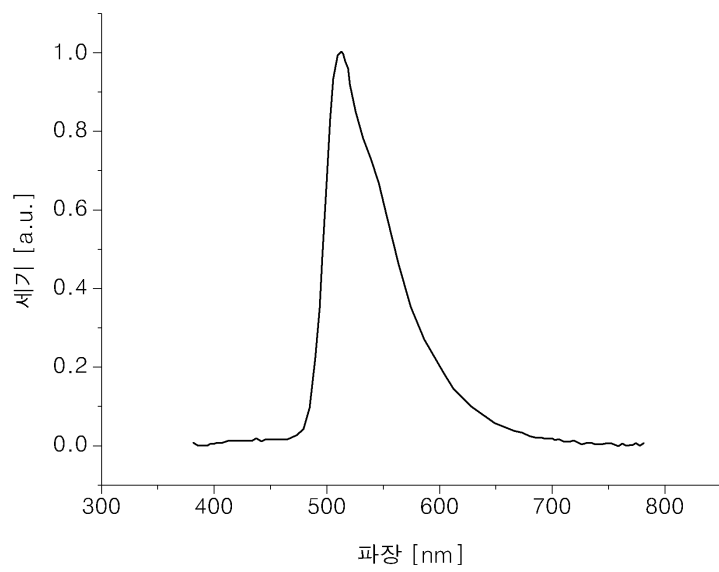
도면2



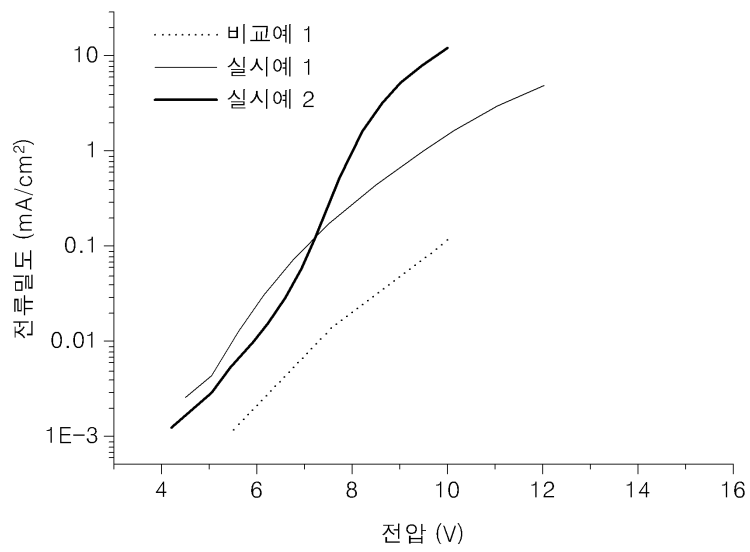
도면3



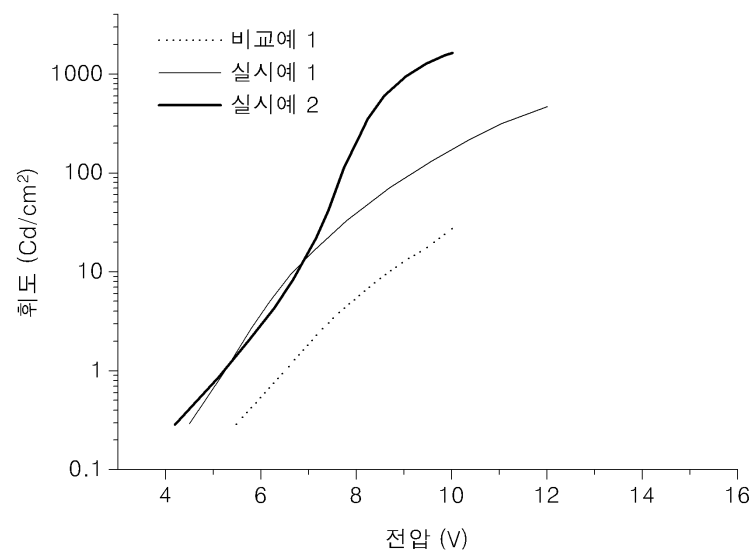
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	标题：包含聚合物的聚合物和OLED元件		
公开(公告)号	KR101736973B1	公开(公告)日	2017-05-17
申请号	KR1020100003941	申请日	2010-01-15
[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	YANG HYE YEON 양혜연 JOO WON JAE 주원제 SON JHUN MO 손준모 KANG HO SUK 강호석		
发明人	양혜연 주원제 손준모 강호석		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/0085 H01L51/5016 C08G61/12 C08G61/124 C08G61/10 C09K11/06 H05B33/20 C08G2261/3241 C08G2261/411 C08G2261/412 C09K2211/1466		
其他公开文献	KR1020110083947A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供具有新颖结构的聚合物和包含聚合物的有机发光二极管，通过用作绿色荧光粉掺杂剂的磷光体的主体并确保优异的亮度和电性能，有效地转移能量。组成：聚合物由化学式1表示。在化学式1中，Ar选自取代或未取代的C6-C30亚芳基，和取代或未取代的C3-C30亚杂芳基；a是1-3的整数；R1-R14和R21~R27选自氢，卤原子，羟基，氨基，氰基，羧酸，取代或未取代的C1-C30烷基，取代或未取代的C2-C30烯基，取代的或未取代的C2-C30炔基，取代或未取代的C1-C30烷氧基，取代或未取代的C6-C30芳基，取代或未取代的C3-C30杂芳基，-N (Q1) (Q2) 和-Si (Q3) (Q4)) (Q5) ;和n是0~5的整数.COPYRIGHT KIPO 2011

