



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월09일
(11) 등록번호 10-0886949
(24) 등록일자 2009년02월26일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0048246

(22) 출원일자 2007년05월17일

심사청구일자 2007년05월17일

(65) 공개번호 10-2008-0102002

(43) 공개일자 2008년11월24일

(56) 선행기술조사문헌

KR1019970021108 A*

JP60196750 A

JP62034908 A

KR1020010018900 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

제일모직주식회사

경상북도 구미시 공단동 290

(72) 발명자

정성현

경기 군포시 산본2동 주공11단지아파트 1106동 212호

채미영

경기 용인시 수지구 동천동 동천마을 현대2차홈타운아파트203-1803

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

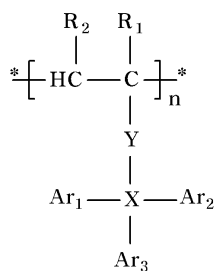
심사관 : 류은경

(54) 실리콘 또는/및 주석을 포함하는 비닐단위를 기본으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체 및 이를 이용한 유기전계 발광 소자

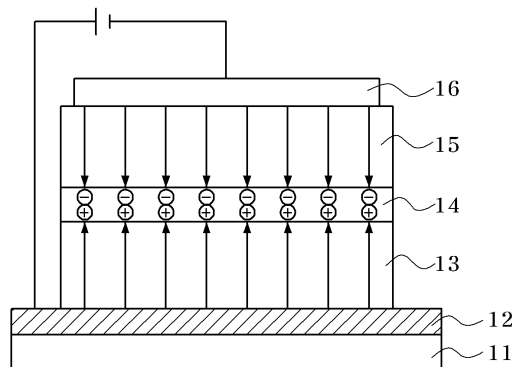
(57) 요약

유기 용매에 잘 용해되고 적색에서 청색 파장까지의 형광 및 인광을 발생시킬 수 있어, 유기 전계 발광 소자의 유기발광층의 호스트 재료로 응용될 수 있는 실리콘 또는/및 주석을 포함하는 비닐단위를 기본으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체가 제공된다. 본 발명의 OLED 유기막용 고분자 중합체는 하기 일반식 2로 표시되는 반복단위를 적어도 0.5중량% 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

【일반식 2】



대표도 - 도1



(72) 발명자

유은선

경기 안양시 동안구 비산동

김형선

경기 의왕시 고천동 제일모직 미래기술파트

김남수

경기 부천시 오정구 오정동 565-3 오복타운 101동
503호

김영훈

경기 안양시 만안구 안양5동 708-298

이호재

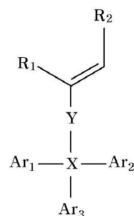
서울 중랑구 신내1동 새한아파트 106동 1104호

특허청구의 범위

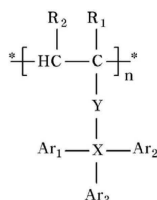
청구항 1

하기 일반식 1로 표시되는 단량체가 중합되어 형성되는 하기 일반식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 OLED 유기막용 고분자 중합체.

【일반식 1】



【일반식 2】



(상기 일반식 1과 일반식 2에서,

X는 실리콘(Si) 또는 주석(Sn) 이고,

Ar1, Ar2, 및 Ar3는 같거나 달라도 무방하며 이들은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 아실기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕시 카르보닐기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알케닐기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알킬닐기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알킬카르복실기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아르알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아르알킬옥시기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴옥시기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 및 C4-C30의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

Y는 단결합, 또는 C1-C20의 알킬렌기, C12-C30의 아릴렌기, C1-C20의 옥시 알킬렌기, C6-C20의 옥시 아릴렌기, 옥시 카르보닐기, 아마이드기, 및 우레탄기로 이루어진 군에서 선택되는 2가의 유기기이고, 이러한 2가의 유기기는 상기 Ar1, Ar2, 및 Ar3의 치환기로 치환될 수 있고,

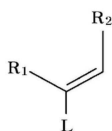
R1 및 R2는 같거나 달라도 무방하며 수소원자 또는 1가의 치환기인데, 1가의 치환기는 C1-C20의 알킬기, C2-C20의 알케닐기, C6-C30의 아릴기, C1-C20의 알콕시기, C6-C20의 아릴 옥시기, C3-C40의 실릴 옥시기, C1-C20의 아실기, C2-C20의 알콕시 카르보닐기, C2-C20의 아실 옥시기, C2-C20의 아실 아미노기, C2-C20의 알콕시 카르보닐 아미노기, C1-C20의 술포모일(sulfamoyl) 아미노기, C0-C20의 술포닐기, C1-C20의 알킬티올기, C6-C20의 아릴 티올기, C1-C20의 헤테로 사이클 티올기(hetero cycle Thiol), C1-C20의 우레이드기(ureide), C1-C20의 인산 아마이드기, 하이드록시기, 할로젠, 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 및 C3-C40의 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

n은 1 내지 1,000,000의 정수이다.)

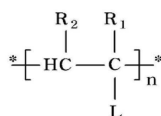
청구항 2

제 1항의 일반식 1로 표시되는 단량체가 중합 되어 형성되는 제 1항의 일반식 2로 표시되는 반복단위와, 하기 일반식 3으로 표시되는 단량체가 중합되어 형성되는 하기 일반식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 OLED 유기막용 고분자 중합체.

【일반식 3】



【일반식 4】



(상기 일반식 3과 일반식 4에서,

L은 시안화기(-CN), 히드록시기(-OH), C1~C6의 알콕시카르보닐에 의해 치환 될 수 있는 C1~C30의 알콕시카르보닐, C1~C30의 (디)알킬아미노카르보닐, C1~C30의 알킬카르보닐, 할로젠, 히드록시, 실릴, C1~C30의 알킬, C6~C18의 아릴, C1~C30의 알콕시, C1~C30의 알콕시카르보닐, C1~C30의 아실옥시, C1~C30의 알킬카르보닐로 이루어지는 군으로부터 선택된 기에 의해 치환될 수 있는 카바졸, 트리페닐 아민, 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜을 나타내고,

R1 및 R2는 같거나 달라도 무방하며 수소원자 또는 1가의 치환기인데, 1가의 치환기는 C1~C20의 알킬기, C2~C20의 알케닐기, C6~C30의 아릴기, C1~C20의 알콕시기, C6~C20의 아릴 옥시기, C3~C40의 실릴 옥시기, C1~C20의 아실기, C2~C20의 알콕시 카보닐기, C2~C20의 아실 옥시기, C2~C20의 아실 아미노기, C2~C20의 알콕시 카보닐 아미노기, C1~C20의 술포아미노(sulfamoyl) 아미노기, C0~C20의 술포닐기, C1~C20의 알킬티올기, C6~C20의 아릴 티올기, C1~C20의 헤테로 사이클 티올기(hetero cycle Thiol), C1~C20의 우레이드기(ureide), C1~C20의 인산 아마이드기, 하이드록시기, 할로젠, 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 및 C3~C40의 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

n은 1 내지 1,000,000의 정수이다.)

청구항 3

삭제

청구항 4

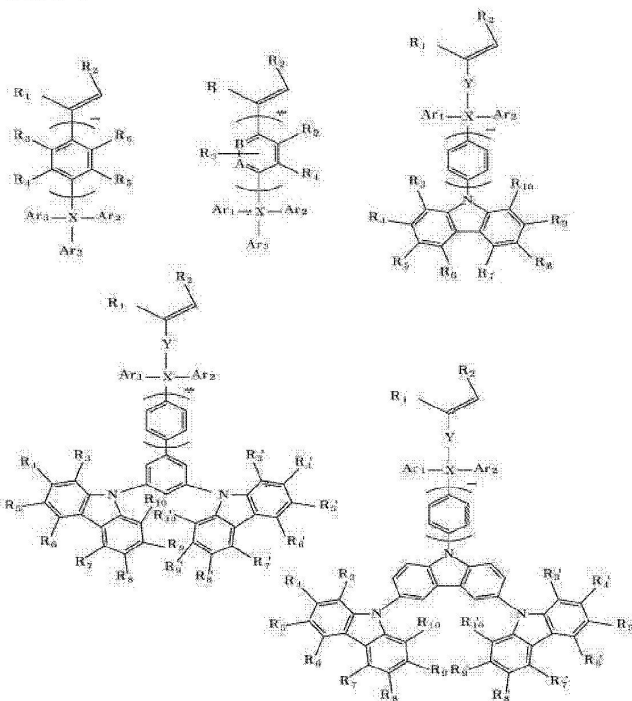
삭제

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식 1로 표시되는 단량체는 하기 일반식 5로 표시되는 단량체 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체.

【일반식 5】



(상기 일반식 5에서,

X, Y, Ar1, Ar2, Ar3, R1, 및 R2는 상기 일반식 1과 동일하며,

A와 B는 각각 독립적으로 질소 원자 또는 탄소 원자이고,

R3 ~ R10 과 R3' ~ R10'는 서로 동일하거나 달라도 무방하며, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 아실기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕시카르보닐기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알케닐기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알키닐기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알킬카르복실기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아르알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아르알킬옥시기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴옥시기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, C4-C30의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, -N(R)(R') (단, R과 R'은 서로 독립적으로 수소, C1-C30의 알킬기, C6-C30의 아릴기 또는 C2-C30의 헤테로아릴기임), 시아노기, 하이드록시기, 및 카르복실기로 이루어진 군에서 선택되는 것이며, 이때 R3 ~ R10' 중 인접된 2개 이상이 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며,

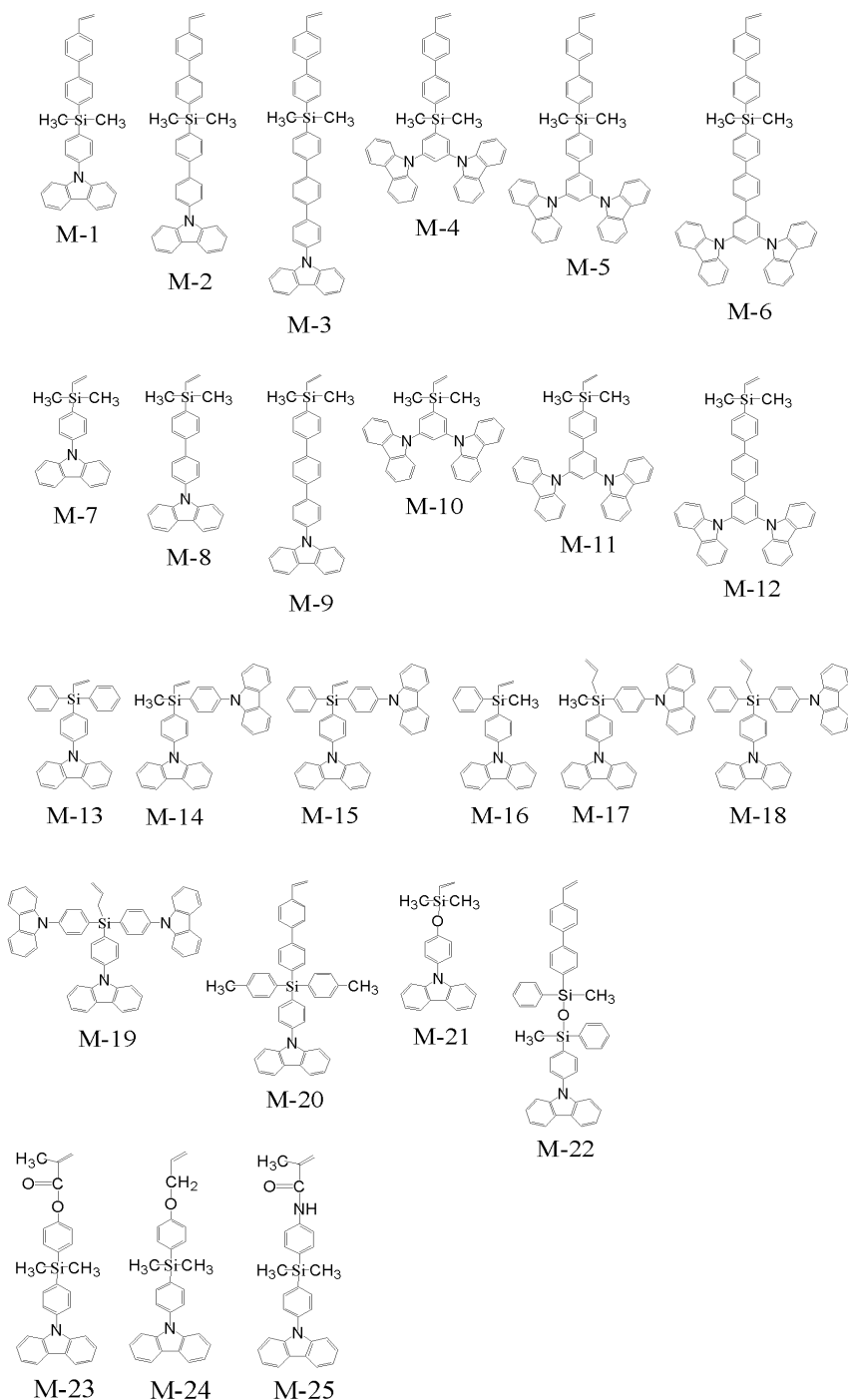
l은 0 ~ 10의 정수이다.)

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식 1로 표시되는 단량체는 보다 구체적으로 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체.

【화학식 1】



청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자 중합체는 하기 화학식 2A로 표시되는 반복단위로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 고분자 중합체이고,

상기 일반식 2로 표시되는 반복단위와 상기 일반식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자 중합체는 하기 화학식 2B로 표시되는 반복단위로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 고분자 중합체이고,

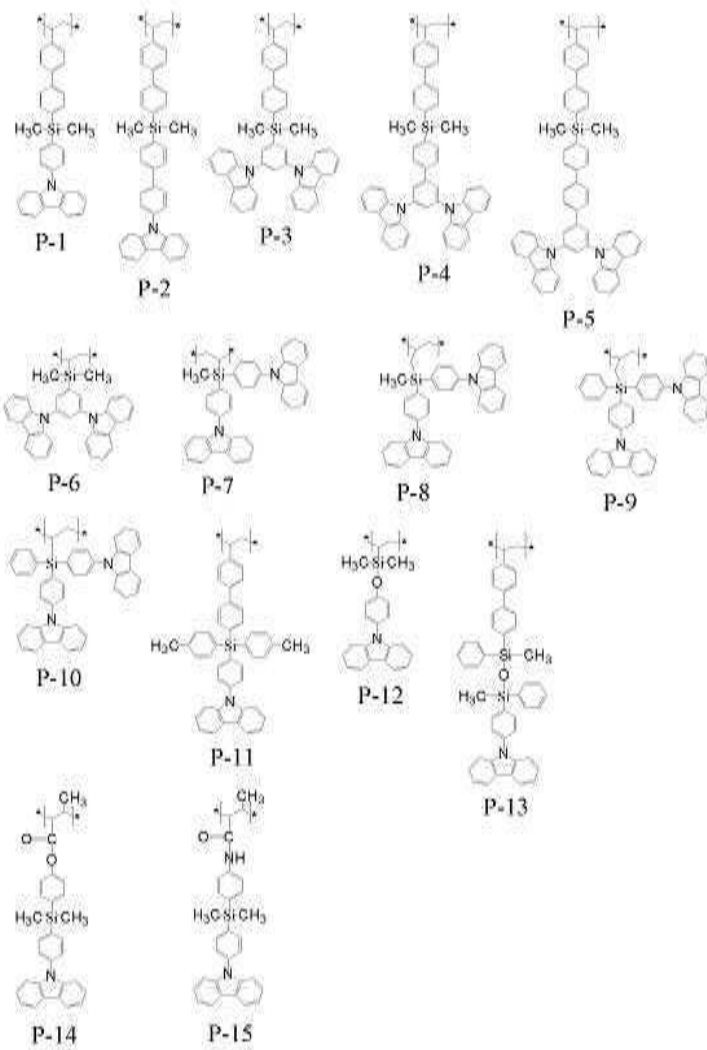
상기 고분자 중합체의 중량 평균 분자량은 1,000 내지 5,000,000 이며,

상기 일반식 2로 표시되는 반복단위는 전체 고분자 중합체에서 0.5 중량% 이상 포함되며,

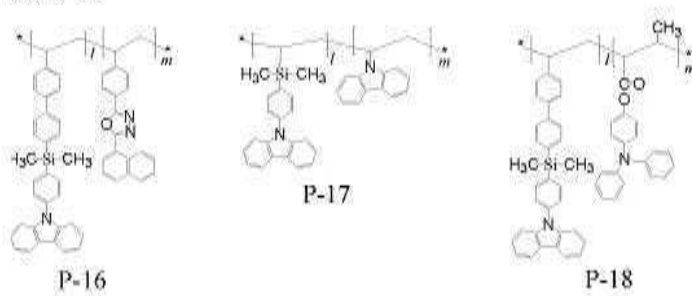
상기 일반식 4로 표시되는 반복단위는 전체 고분자 중합체에서 0.5 중량% 이상 포함되는 것을 특징으로 하는

OLED 유기막용 고분자 중합체.

【화학식 2A】



【화학식 2B】

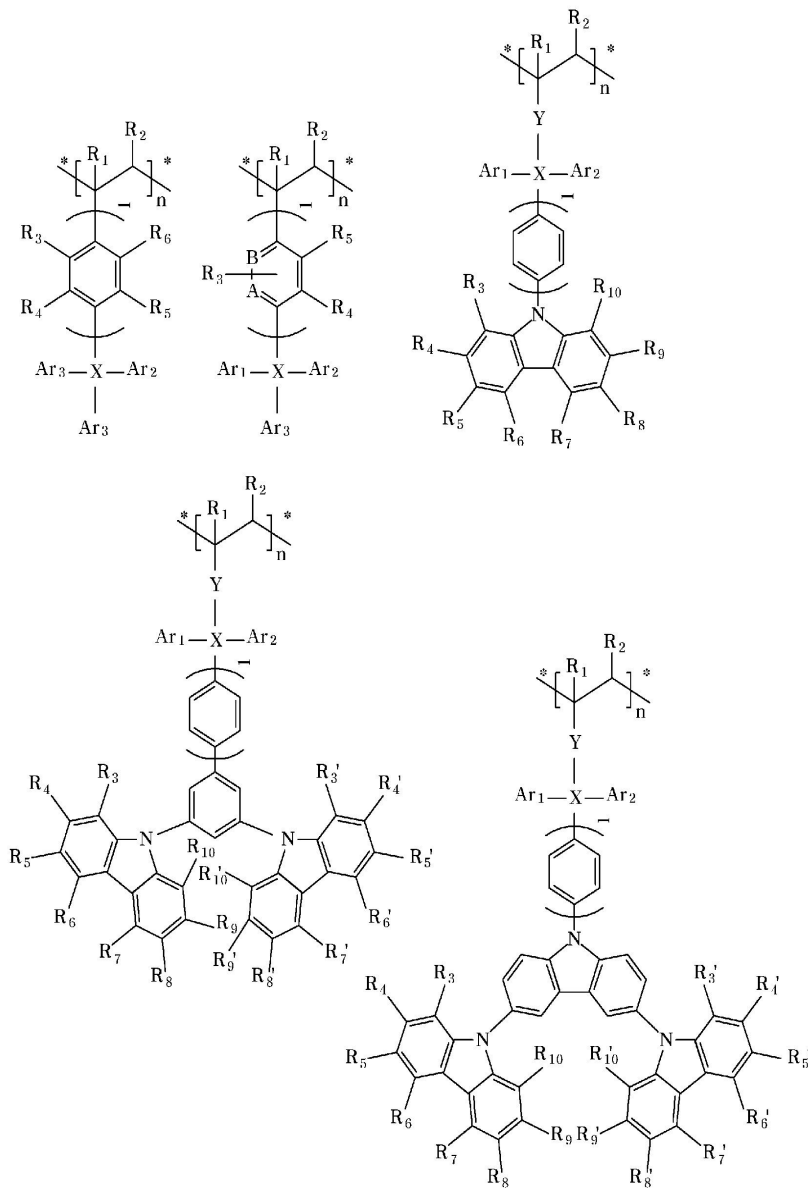


청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 일반식 5로 표시되는 단량체가 중합 되어 형성되는 반복단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체.

【화학식 3】



(상기 화학식 3에서,

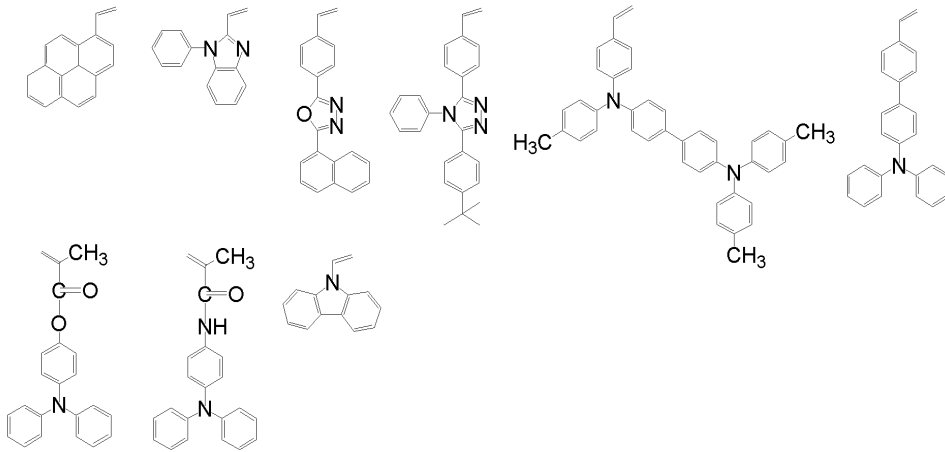
X, Y, Ar1, Ar2, Ar3, R1 ~ R10', 1은 상기 청구항 5항의 일반식 5와 동일하고, n은 1 ~ 1,000,000 사이의 정수이다.)

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 일반식 3으로 표시되는 단량체는 보다 구체적으로 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체.

【화학식 4】

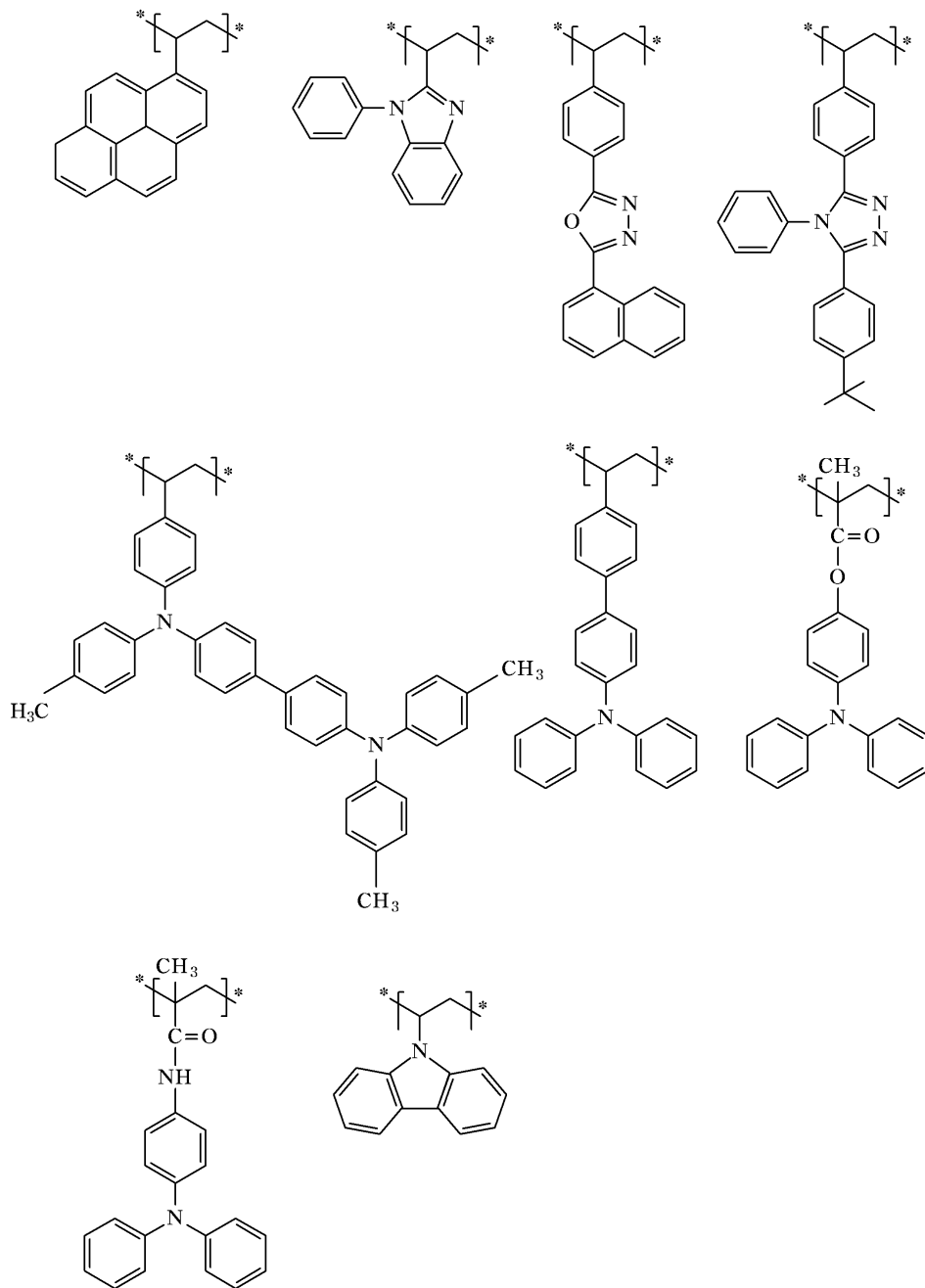


청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 일반식 4로 표시되는 반복단위는 보다 구체적으로 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위인 것을 특징으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체.

【화학식 5】



청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고분자 중합체의 수 평균 분자량은 500~2,000,000인 것을 특징으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체.

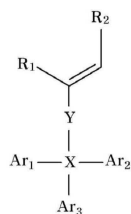
청구항 13

한쌍의 전극 및 상기 한쌍의 전극 사이에 제1항 또는 제2항의 고분자 중합체를 그 일성분으로 하는 유기막을 포함하는 유기 전계 발광소자.

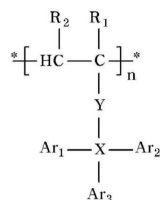
청구항 14

하기 일반식 1로 표시되는 단량체가 중합되어 형성되는 하기 일반식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 OLED 유기막용 고분자 중합체.

【일반식 1】



【일반식 2】



(상기 일반식 1과 일반식 2에서,

X는 실리콘(Si) 또는 주석(Sn) 이고,

Ar1, Ar2, 및 Ar3는 같거나 달라도 무방하며 이들은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 아실기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕시 카르보닐기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알케닐기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알킬닐기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알킬카르복실기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아르알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아르알킬옥시기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴옥시기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 및 C4-C30의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, Ar1, Ar2, 및 Ar3 중 적어도 하나는 C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,

Y는 C12-C30의 아릴렌기, 아마이드기, 및 우레탄기로 이루어진 군에서 선택되는 2가의 유기기이고, 이러한 2가의 유기기는 상기 Ar1, Ar2, 및 Ar3의 치환기로 치환될 수 있고,

R1 및 R2는 같거나 달라도 무방하며 수소원자 또는 1가의 치환기인데, 1가의 치환기는 C1-C20의 알킬기, C2-C20의 알케닐기, C6-C30의 아릴기, C1-C20의 알콕시기, C6-C20의 아릴 옥시기, C3-C40의 실릴 옥시기, C1-C20의 아실기, C2-C20의 알콕시 카보닐기, C2-C20의 아실 옥시기, C2-C20의 아실 아미노기, C2-C20의 알콕시 카보닐 아미노기, C1-C20의 술포모일(sulfamoyl) 아미노기, C0-C20의 술포닐기, C1-C20의 알킬티올기, C6-C20의 아릴 티올기, C1-C20의 헤테로 사이클 티올기(hetero cycle Thiol), C1-C20의 우레이드기(ureide), C1-C20의 인산 아마이드기, 하이드록시기, 할로젠, 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 및 C3-C40의 실릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

n은 1 내지 1,000,000의 정수이다.)

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <11> 본 발명은 실리콘 또는/및 주석을 포함하는 비닐단위를 기본으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기 전계 발광 소자(OLED)의 발광층 형성을 위한 재료로 사용될 수 있는 새로운 실리콘계 및 주석을 포함하는 비닐단위를 기본으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체에 관한 것이다.
- <12> 유기 전계 발광소자(Organic Light Emission Diode)는 낮은 전압에서 구동이 가능하고 박형화, 광시야각, 빠른 응답속도 등 TFT-LCD 에서 문제로 지적되고 있는결점을 해소할 수 있으며, 다른 디스플레이 소자에 비해 중형 이하에서는 TFT-LCD와 동등하거나 그 이상의 화질을 가질 수 있다는 점과 제조 공정이 단순하여 향후 가격 경쟁에서 유리하다는 등의 장점을 가진 차세대 디스플레이로 주목받고 있다.
- <13> 유기 전계 발광소자는 투명 유리 기판 상에 양전극으로서 ITO 투명 전극 패턴이 형성되어 있는 형태를 가진 하

관과 기관 상에 음전극으로서 금속 전극이 형성되어 있는 상판 사이의 공간에 유기 발광성 소재가 형성되어, 상기 투명 전극과 상기 금속 전극 사이에 소정의 전압이 인가될 때 유기 발광성 소재에 전류가 흐르면서 빛을 발광하는 성질을 이용하는 디스플레이 장치이다.

- <14> 이와 같은 유기 전계 발광소자에 사용되는 유기 발광성 소재는 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 것을 처음으로 개발하였고 [Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987], 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 대해서는 1987년에 C. W. Tang 등이 최초로 실용적인 성능을 가진 소자를 보고하였다(Applied Physics Letters, 제51권12호, 913-915 (1987년)).
- <15> 상기 문헌들은 유기 발광층으로서 디아민 유도체의 박막(정공 수송층)과 Alq3(tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum)의 박막(전자 수송성 발광층)을 적층한 구조를 기재하고 있다.
- <16> 상기와 같은 발광층 형성재료는 모두 고분자(polymer)들로서, 이러한 고분자 발광 재료(고분자 발광체)는 저분자량 발광 재료와 달리 용매에 가용성이고, 도포 방법에 의해 발광 소자의 발광층을 형성할 수 있다.
- <17> 따라서, 최근 여러가지의 고분자 발광 재료가 제안되어 있다(예를 들면, 문헌[Advanced Materials Vol.12, 1737-1750(2000)]).
- <18> 고분자량 발광 재료를 사용하여 도포법에 따라 소자를 만드는 경우, 제조 프로세스의 간략화가 가능해지며 저분자 진공증착법과 달리 손쉽게 소자의 대면적화를 가능하게 할 수 있는 이점이 있다.
- <19> 유기 전계 발광소자에 전기장이 가해지면 양극과 음극으로부터 각각 정공과 전자가 주입되면, 주입된 정공과 전자는 발광층에서 재조합(recombination)하여 발광여기자(excitons)를 형성한다.
- <20> 이와 같이 형성된 발광여기자는 바닥상태(ground states)로 전이하면서 빛을 방출한다.
- <21> 빛의 발광은 그 메커니즘에 따라 일중항 상태의 발광여기자(excitons)를 이용하는 형광과 삼중항 상태를 이용하는 인광으로 나뉜다.
- <22> 최근에는, 형광 발광물질 뿐 아니라 인광 발광물질도 유기 전계 발광 소자의 발광물질로 사용될 수 있음이 알려졌다(D. F.O'Brien 등, Applied Physics Letters, 74(3), 442-444, 1999; M. A. Baldo 등, Applied Physics letters, 75(1), 4-6, 1999), 이러한 인광 발광은 바닥상태에서 여기상태로 전자가 전이한 후, 계간 전이(intersystem crossing)를 통해 단일항 발광여기자가 삼중항 발광여기자로 비발광 전이된 다음, 삼중항 여기자가 바닥상태로 전이하면서 발광하는 메커니즘으로 이루어진다.
- <23> 이때, 삼중항 발광여기자는 전이 시에 직접 바닥상태로 전이할 수 없어(spin forbidden) 전자 스핀의 뒤바뀜(flipping)이 진행된 이후에 바닥상태로 전이되는 과정을 거치기 때문에 형광보다 명(발광시간)(lifetime)이 길어지는 특성을 갖는다.
- <24> 즉, 형광 발광의 발광 지속기간(emission duration)은 수 나노초(several nano seconds)에 불과하지만, 인광 발광의 경우는 상대적으로 긴 시간인 수 마이크로초(several micro seconds)에 해당한다.
- <25> 또한, 양자역학적으로 살펴보면, 유기 전계 발광소자에서 양극에서 주입된 정공과 음극에서 주입된 전자가 재결합하여 발광여기자를 형성할 경우, 단일항과 삼중항의 생성 비율은 1:3으로 유기 전계 발광 소자 내에서 삼중항 발광여기자가 단일항 발광여기자보다 3배가량 더 많이 생성된다.
- <26> 따라서 형광의 경우 일중항 여기상태의 확률이 25% (삼중항 상태는 75%)이며 발광 효율의 한계가 있는 반면에 인광을 사용하면 삼중항 75%와 일중항 여기상태 25%까지 이용할 수 있으므로 이론적으로는 내부 양자 효율 100%까지 가능하다.
- <27> 따라서, 인광 발광물질을 사용하는 경우 형광 발광물질에 비해 3배 정도 높은 발광효율을 달성할 수 있다는 장점이 있다.
- <28> 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광소자에 있어서, 발광 상태의 효율과 안정성을 증가시키기 위해 발광 색소(도펀트)를 발광층(호스트)에 첨가하기도 한다.
- <29> 이러한 구조에 있어서는 발광층에 어떤 호스트(host)를 사용하느냐에 따라 발광소자의 효율과 성능이 달라지는데, 그간의 발광층(호스트)연구를 통하여 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 피렌, 벤조피렌, 크라이센, 피센, 카바졸, 플루오렌, 바이페닐, 터페닐, 트라이페닐렌 옥사이드, 다이할로바이페닐, 트랜스-스틸벤 및 1,4-다이페닐뷰타다이엔 등이 포함된 물질이 단분자 유기 호스트 물질의 예로서 제시되어 왔다.

- <30> 고분자 호스트의 경우도 위의 예로 든 분자가 들어 있는 물질을 포함하는 고분자의 합성을 통하여 동일한 기능을 수행할 수가 있다.
- <31> 최근에 유기 전계 발광 소자에 있어서의 기술적인 진보가 있어 왔지만, 발광효율, 색순도 및 전기적 안정성 등이 만족할 만한 수준에 도달하지 못하고 있다.
- <32> 또한, 발광소자의 대면적화라는 요구에도 만족할 만한 수준에는 미치지 못한다.
- <33> 따라서, 상기와 같은 문제점들을 해결할 수 있는 고분자 발광재료에 대한 연구·개발이 필요한 실정이다.

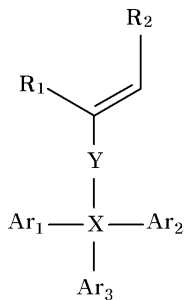
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <34> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 유기 용매에 잘 용해되고 적색에서 청색 파장까지의 형광 및 인광을 발생시킬 수 있어, 유기 전계 발광 소자의 유기발광층의 호스트 재료로 응용될 수 있는 실리콘 또는/및 주석을 포함하는 비닐단위를 기본으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체를 제공하는 데에 있다.
- <35> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.
- <36>

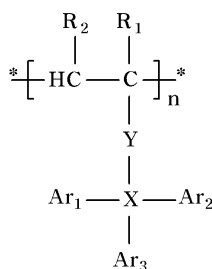
발명의 구성 및 작용

- <37> 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제1 실시예에 따른 실리콘 또는/및 주석을 포함하는 비닐단위를 기본으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체는 하기 일반식 1로 표시되는 단량체가 중합 되어 형성되는 하기 일반식 2로 표시되는 반복단위를 포함한다.
- <38> 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제2 실시예에 따른 실리콘 또는/및 주석을 포함하는 비닐단위를 기본으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체는 하기 일반식 1로 표시되는 단량체가 중합 되어 형성되는 하기 일반식 2로 표시되는 반복단위와, 하기 일반식 3으로 표시되는 단량체가 중합되어 형성되는 하기 일반식 4로 표시되는 반복단위를 포함한다.

【일반식 1】



【일반식 2】

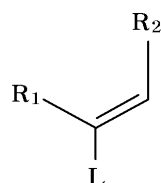


- <39>
- <40> (상기 일반식 1과 일반식 2에서,
- <41> X는 실리콘(Si) 또는 주석(Sn) 이고,
- <42> Ar1, Ar2 및 Ar3는 같거나 달라도 무방하며 이들은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 아실기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕시 카르보닐기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알케닐기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알키닐기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알킬카르복실기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아르알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아르알킬옥시기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴옥시기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 및 C4-C30의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,
- <43> Y는 단결합, 또는 알킬렌기(바람직한 것은 C1~C20, 보다 바람직한 것은 C1~C12, 보다 더 바람직한 것은 C1~C8이고, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 등을 들 수 있다), 아릴렌기 (바람직한 것은 C6~C30, 보다 바람직한 것은 C6~C20, 보다 더 바람직한 것은 C6~C12이고, 예를 들면 페닐렌기, 바이페닐렌기, 나프탈렌기 등을 들

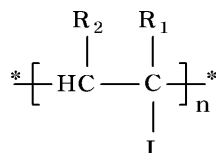
수 있다), 옥시 알킬렌기 (바람직한 것은 C1~C20, 보다 바람직한 것은 C1~C12, 보다 더 바람직한 것은 C1~C8이고, 예를 들면 옥시 메틸렌기, 옥시 에틸렌기 등을 들 수 있다), 옥시 아릴렌기 (바람직한 것은 C6~C20, 보다 바람직한 것은 C6~C16, 보다 더 바람직한 것은 C6~C12이고, 예를 들면 옥시 페닐렌기, 옥시 바이페닐렌기, 옥시 나프탈렌기 등을 들 수 있다), 옥시 카르보닐기, 아마이드기, 및 우레탄기로 이루어진 군에서 선택되는 2가의 유기기이고, 이러한 2가의 유기기는 상기 Ar1, Ar2, 및 Ar3의 치환기로 치환될 수 있고,

<44> R1 및 R2는 같거나 달라도 무방하며 수소원자 또는 1가의 치환기인데, 1가의 치환기는 알킬기(바람직한 것은 C1~C20), 알케닐기(바람직한 것은 C2~C20), 아릴기(바람직한 것은 C6~C30), 알콕시기(바람직한 것은 C1~C20), 아릴 옥시기(바람직한 것은 C6~C20), 실릴 옥시기(바람직한 것은 C3~C40), 아실기(바람직한 것은 C1~C20), 알콕시 카보닐기(바람직한 것은 C2~C20), 아실 옥시기(바람직한 것은 C2~C20), 아실 아미노기((바람직한 것은 C2~C20), 알콕시 카보닐 아미노기(바람직한 것은 C2~C20), 술포모일(sulfamoyl) 아미노기(바람직한 것은 C1~C20), 술포닐기(바람직한 것은 C0~C20), 알킬티올기(바람직한 것은 C1~C20), 아릴 티올기(바람직한 것은 C6~C20), 헤테로 사이클 티올기(hetero cycle Thiol; 바람직한 것은 탄소수 C1~C20), 술포닐기(sulfonyl)(바람직한 것은 C1~C20), 우레이드기(ureide)(바람직한 것은 탄소수 C1~C20), 인산 아마이드기(바람직한 것은 C1~C20), 하이드록시기, 할로젠, 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 실릴기(바람직한 것은 C3~C40)등을 들 수 있다.)

【일반식 3】



【일반식 4】



<45>

<46> (상기 일반식 3과 일반식 4에서,

<47> L은 시안화기(-CN), 히드록시기(-OH), C1~C6의 알콕시카르보닐에 의해 치환 될 수 있는 C1~C30의 알콕시카르보닐, C1~C30의 (디)알킬아미노카르보닐, C1~C30의 알킬카르보닐, 할로젠, 히드록시, 실릴, C1~C30의 알킬, C6~C18의 아릴, C1~C30의 알콕시, C1~C30의 알콕시카르보닐, C1~C30의 아실옥시, C1~C30의 알킬카르보닐로 이루어지는 군으로부터 선택된 기에 의해 치환될 수 있는 카바졸, 트리페닐 아민, 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜 등을 나타내고,

<48> R1 및 R2는 같거나 달라도 무방하며 수소 원자 또는 1가의 치환기인데, 1가의 치환기는 알킬기(바람직한 것은 C1~C20), 알케닐기(바람직한 것은 C2~C20), 아릴기(바람직한 것은 C6~C30), 알콕시기(바람직한 것은 C1~C20), 아릴 옥시기(aryl oxy; 바람직한 것은 C6~C20), 실릴 옥시기(바람직한 것은 C3~C40), 아실기(바람직한 것은 C1~C20), 알콕시 카보닐기(바람직한 것은 C2~C20), 아실 옥시기(acyl oxy; 바람직한 것은 C2~C20), 아실 아미노기((바람직한 것은 C2~C20), 알콕시 카보닐 아미노기(바람직한 것은 C2~C20), 술포모일(sulfamoyl) 아미노기(바람직한 것은 C1~C20), 술포닐기(바람직한 것은 C0~C20), 알킬티올기(바람직한 것은 C1~C20), 아릴 티올기(바람직한 것은 C6~C20), 헤테로 사이클 티올기(hetero cycle Thiol; 바람직한 것은 탄소수 C1~C20), 술포닐기(sulfonyl)(바람직한 것은 C1~C20), 우레이드기(ureide)(바람직한 것은 탄소수 C1~C20), 인산 아마이드기(바람직한 것은 C1~C20), 하이드록시기, 할로젠, 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 실릴기(바람직한 것은 C3~C40)등을 들 수 있다.)

<49> 삭제

<50> 상기에서 설명한 바와 같이 본 발명의 반응식 1 및 반응식 2 어느 경우에 있어서도 상기 일반식 1로 표시되는 단량체가 중합된 상기 일반식 2로 표시되는 반복단위가 포함되어 있어야 한다.

<51> 다만, 상기에서와 같이 일반식 2로 표시되는 반복단위와 일반식 4로 표시되는 반복단위가 혼용되어 공중합체를 이루는 경우엔, 일반식 2의 반복단위와 일반식 4의 반복단위는 모두 전체 고분자 중합체에 대하여 적어도 0.5

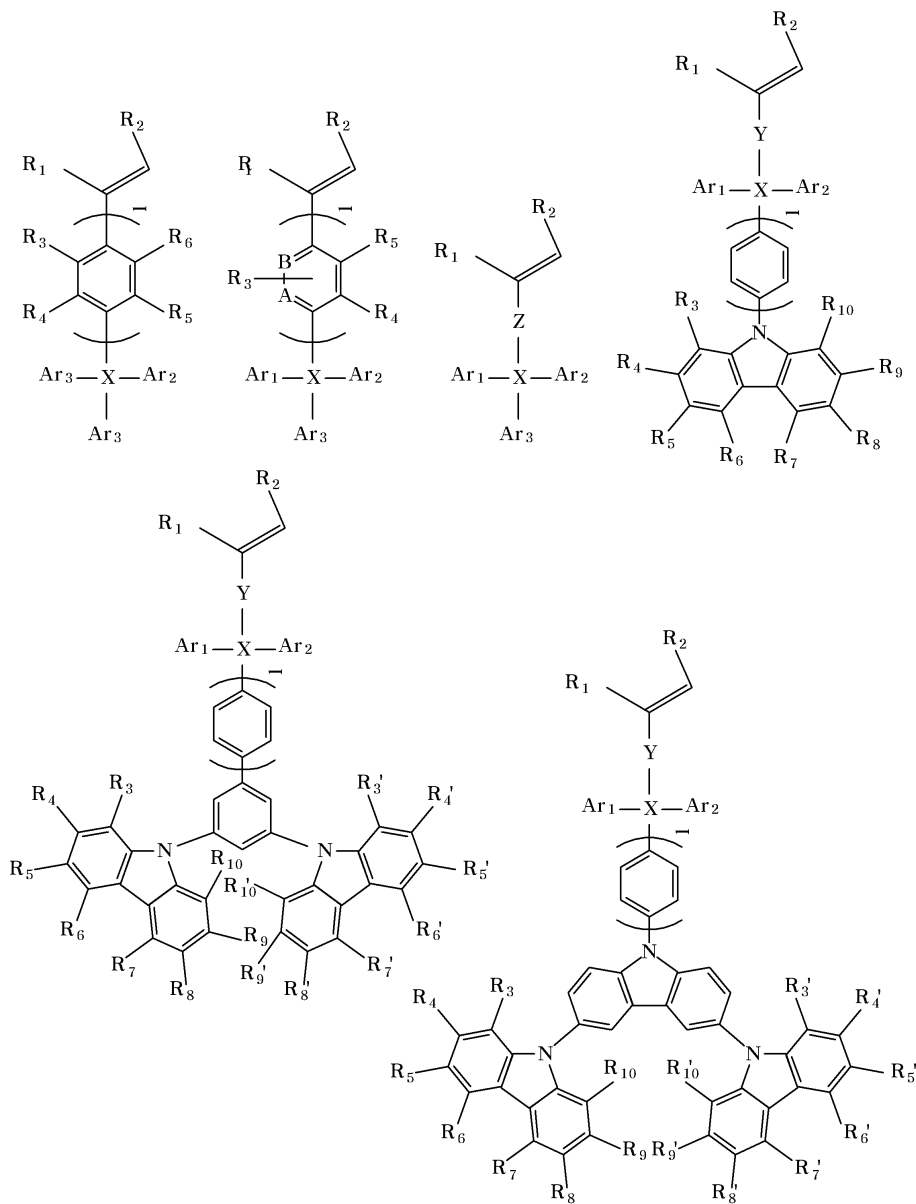
중량% 이상을 포함하고 있어야 한다.

<52> 즉, 본 발명의 고분자 중합체는 어떤 경우에 있어서는 일반식 2로 표시되는 표시되는 반복단위의 단일 중합체이건, 일반식 2로 표시되는 반복단위와 일반식 4로 표시되는 반복단위의 혼성 공중합체이건 반드시 일반식 2로 표시되는 반복단위를 포함하고 있어야 하며, 특히 일반식 2로 표시되는 반복단위와 일반식 4로 표시되는 반복단위가 혼성 공중합 되는 경우엔 이들 반복단위는 전체 고분자 중합체 내에서 적어도 0.5 중량% 이상의 비율을 차지하여야 한다.

<53> 따라서, 본 발명의 권리범위를 해석함에 있어서는 상기 일반식 2로 표시되는 반복단위가 적어도 0.5중량% 이상 포함되어 상기 일반식 4로 표시되는 반복단위와 공중합체를 이루는 모든 고분자 중합체는 본 발명의 권리범위에 속하는 것으로 해석되어야 한다.

<54> 상기 일반식 1로 표시되는 단량체는 구체적으로 하기 일반식 5으로 표시할 수 있으며, 보다 구체적으로는 하기 화학식 1로 표시할 수 있다.

[일반식 5]



<55> (상기 일반식 5에서,
 <56> X, Y, Ar1, Ar2, Ar3, R1, 및 R2는 상기 일반식 1과 동일 하며,
 <57> Z는 단일결합이거나, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 아실렌기, C1-C30의

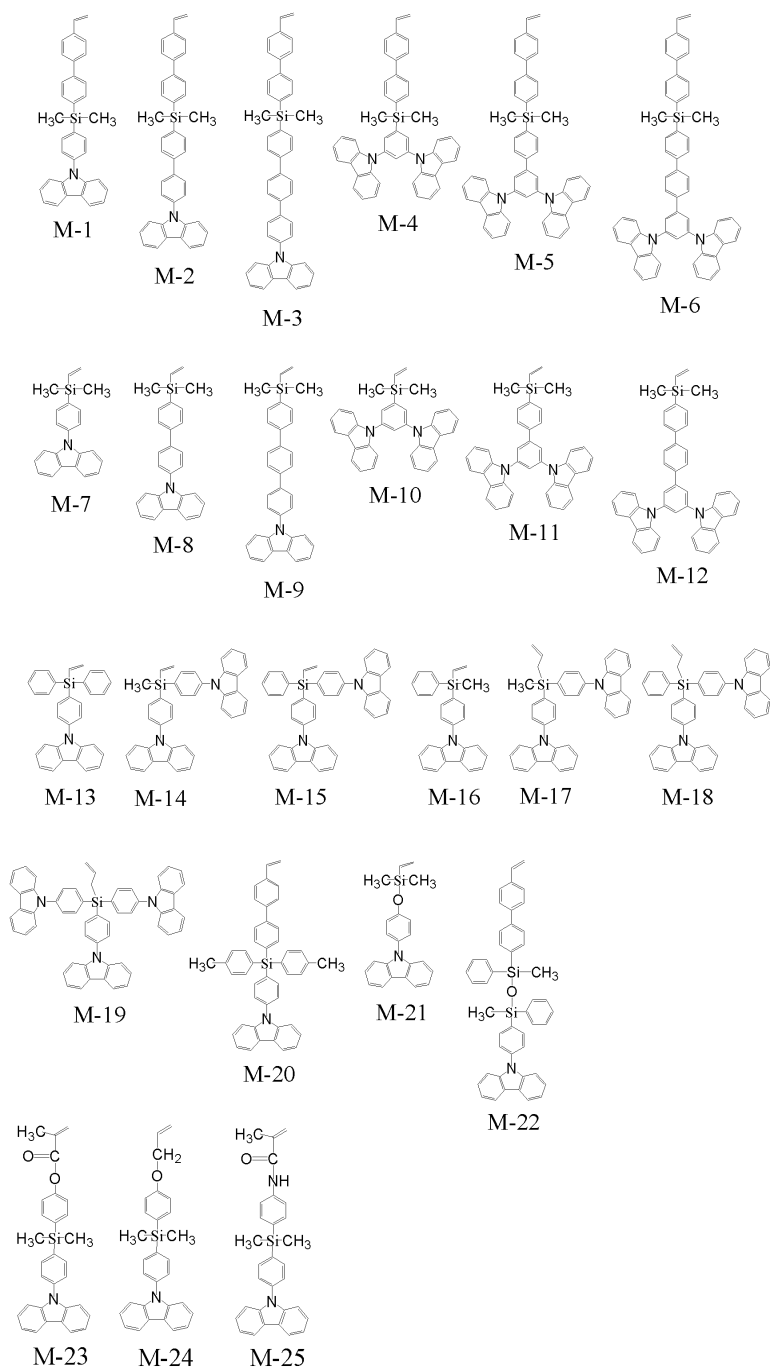
치환 또는 비치환된 알콕시카르보닐렌기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕실렌기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알케닐렌기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알키닐렌기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 카르복실알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된 사이클로알킬렌기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

<59> A와 B는 각각 독립적으로 질소 원자 또는 탄소 원자이고,

<60> R3 ~ R10 과 R3' ~ R10'는 서로 동일하거나 달라도 무방하며, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 아실기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕시카르보닐기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알케닐기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알키닐기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 알킬카르복실기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아르알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아르알킬옥시기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, C2-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴옥시기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, C4-C30의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, -N(R)(R') (단, R과 R'은 서로 독립적으로 수소, C1-C30의 알킬기, C6-C30의 아릴기 또는 C2-C30의 헤테로아릴기임), 시아노기, 하이드록시기, 및 카르복실기로 이루어진 군에서 선택되는 것이며, 이때 R3 ~ R10' 중 인접된 2개 이상이 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며,

1은 0 ~ 10의 정수이다.)

【화학식 1】

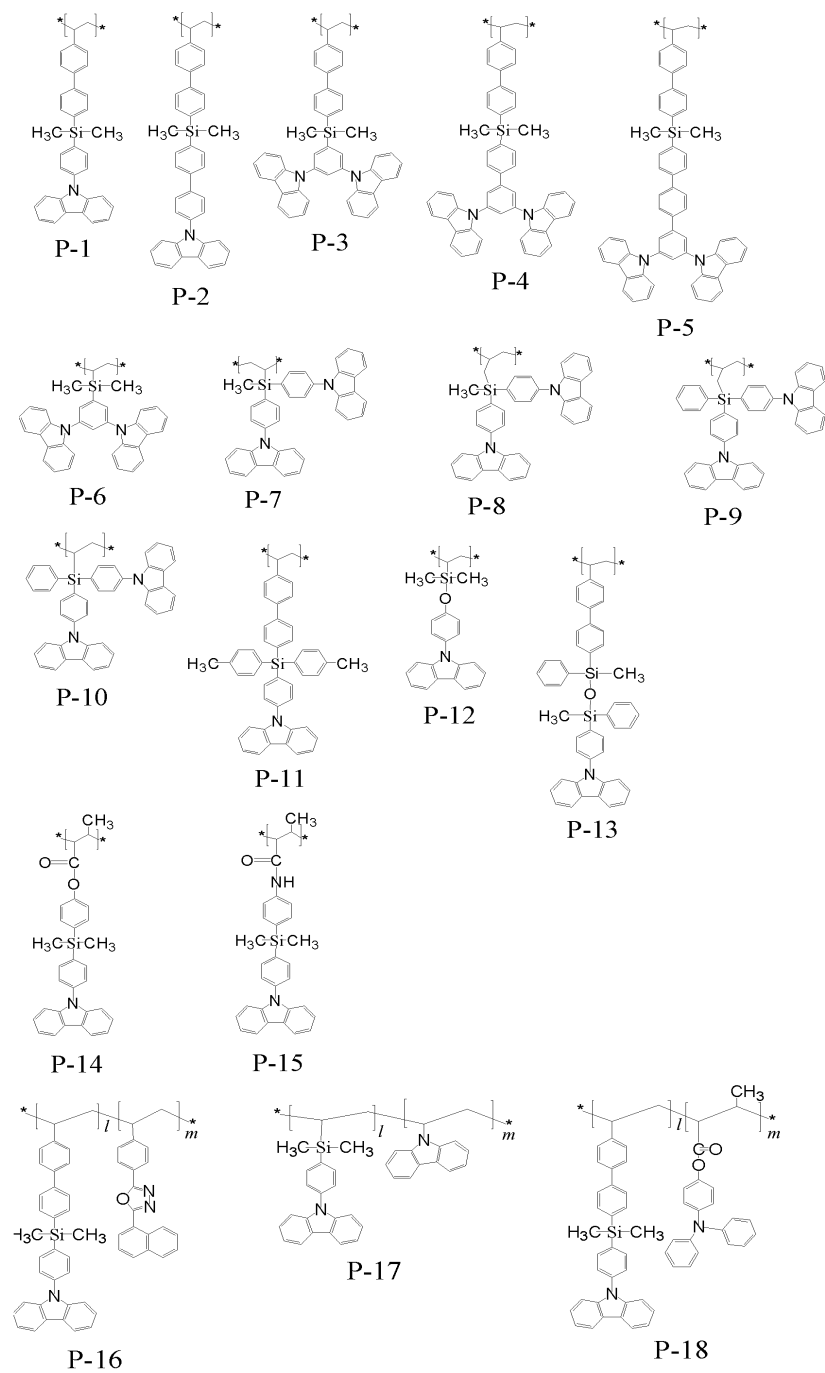


<61>

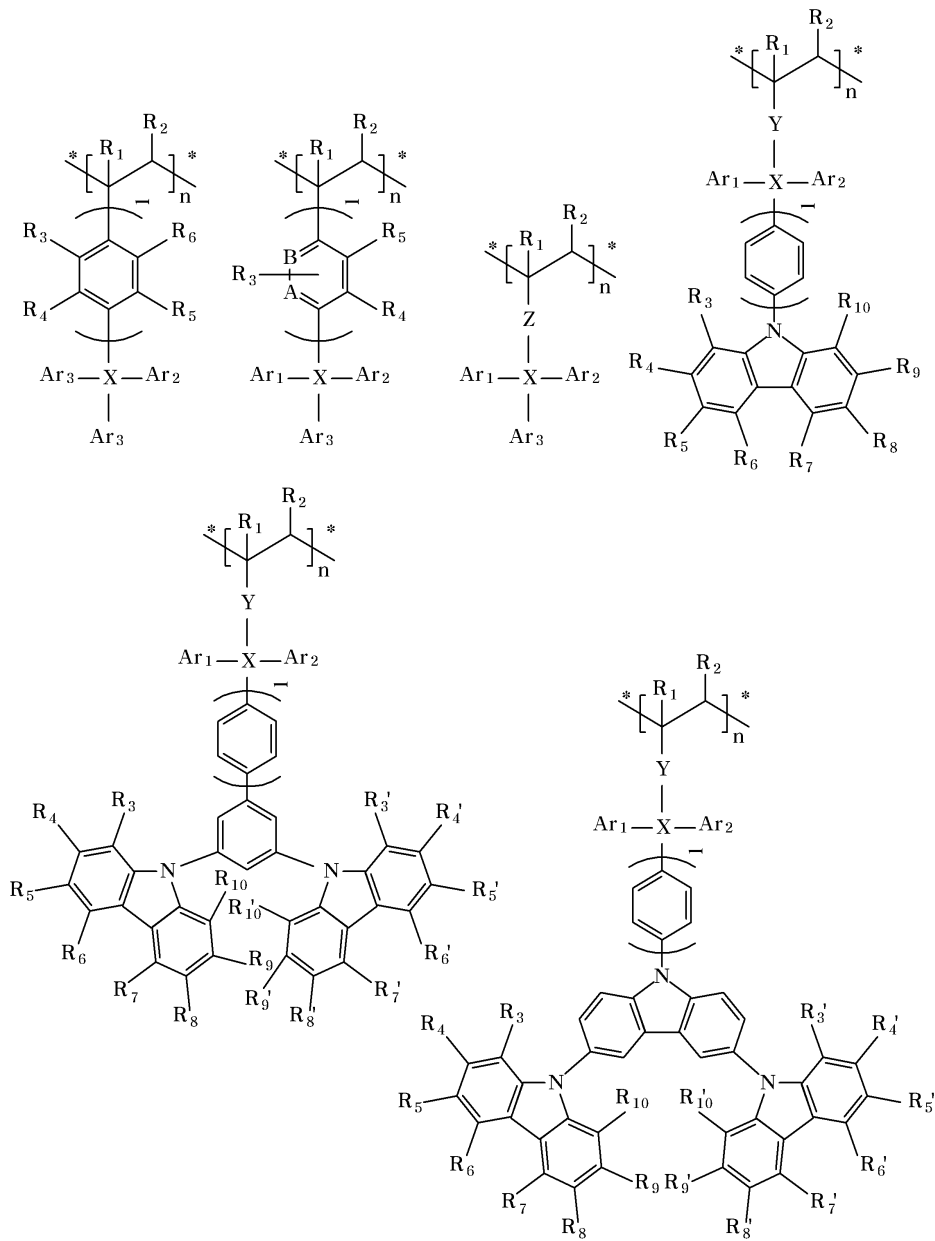
<62>

상기 일반식 1로 표시되는 단량체가 중합된 상기 일반식 2로 표시되는 반복단위는 구체적으로 하기 화학식 2로 표시되며, 일반식 5의 단량체가 중합된 반복단위는 구체적으로 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

【화학식 2】



【화학식 3】



<64>

<65> (상기 화학식 3에서,

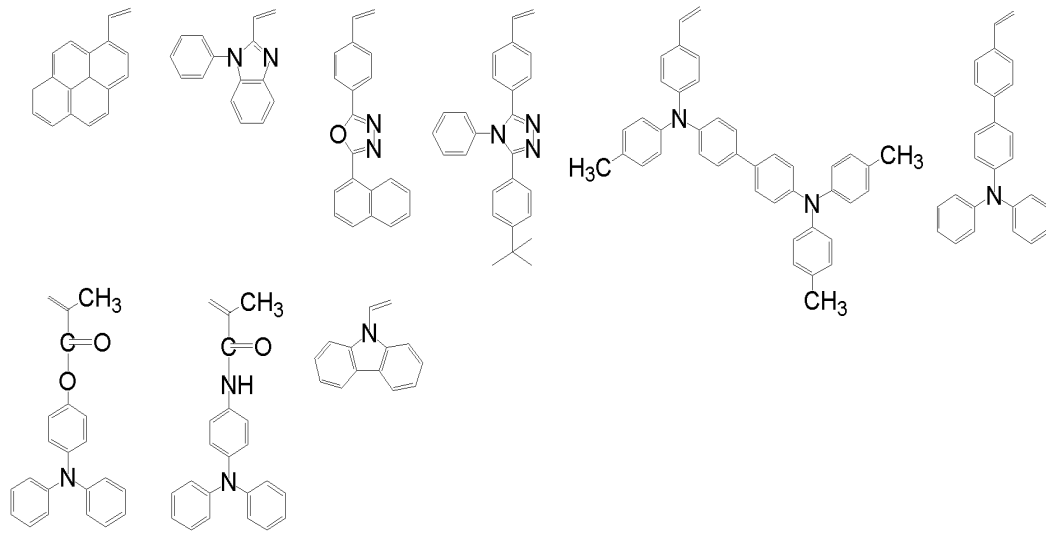
<66> X, Y, Z, Ar1, Ar2, Ar3, R1 ~ R10', 1은 상기 일반식 5와 동일하고,

<67> n은 1 ~ 1,000,000 사이의 정수이다.)

<68>

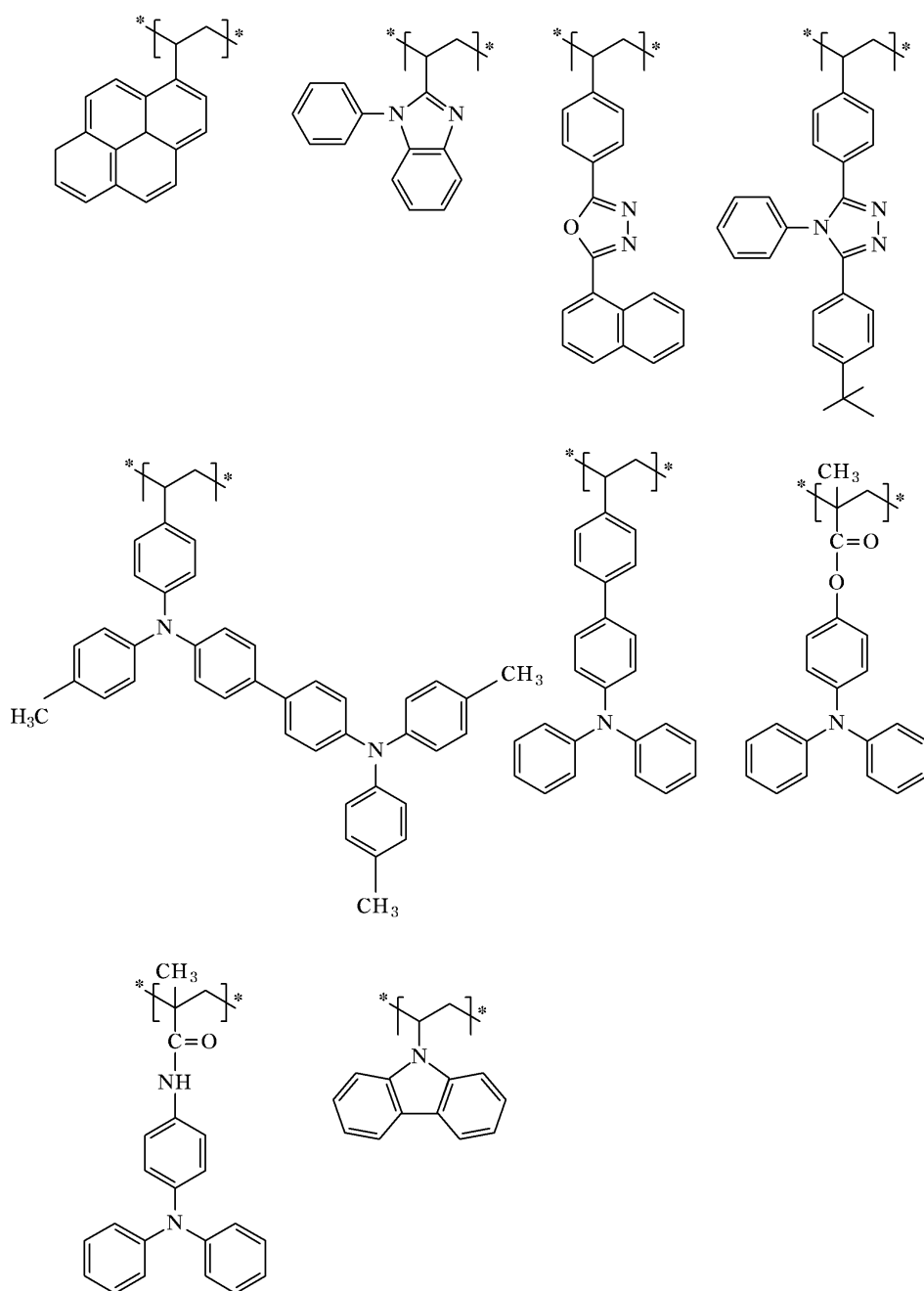
<69> 상기 일반식 3으로 표시되는 단량체는 보다 구체적으로는 하기 화학식 4로 표시될 수 있으며, 상기 일반식 4로 표시되는 반복단위는 구체적으로 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.

【화학식 4】



<70>

【화학식 5】



<71>

<72>

다만, 상기 일반식 5와 화학식 1은 일반식 1에 대한 예시적인 것에 불과하고, 화학식 2로 표시되는 반복단위는 일반식 2에 대한 예시적인 것에 불과하고, 화학식 4로 표시되는 단량체는 일반식 3에 대한 예시적인 것에 불과하고, 화학식 5로 표시되는 반복단위는 일반식 4에 대한 예시적인 것에 불과한데, 이들 화학식 1 ~ 화학식 5는 모두, 일반식 1 ~ 일반식 4를 보다 구체적으로 설명해주기 위한 하나의 예시적인 것에 불과하다.

<73>

본 발명의 고분자의 중합 방법은 특별히 제한은 없고, 라디칼(radical)중합, 양이온(cation)중합, 음이온(anion)중합, 리빙 양이온(living cation)중합, 리빙 음이온(living anion) 중합, 배위 중합 등 일반적인 방법 이 사용되지만, 바람직한 것은 라디칼 중합, 양이온 중합, 리빙 양이온 중합을 이용한다.

<74>

이러한 각 중합 방법으로, 반응 온도, 반응 용매, 반응 시간, 반응 개시제 등을 바꾸는 것으로 고분자를 얻을 수 있다.

<75>

본 발명의 고분자의 분자량은 중합 방법 및 조건에 따라서 달라지지만, 중량 평균 분자량은 1,000 이상 5,000,000 이하가 바람직 하고, 2,000 이상 2,000,000 이하인 것이 보다 바람직 하고, 보다 더 바람직한 것은

3,000 이상 1,000,000 이하이다.

<76> 본 발명의 고분자의 수평균 분자량은 500 이상 2,000,000 이하가 바람직 하고, 1,000 이상 1,000,000인 것이 보다 바람직하고, 보다 더 바람직한 것은 2,000 이상 500,000 이하이다.

<77> 중량 평균 분자량/수평균 분자량은 1부터 20 사이이고, 보다 바람직한 것은 1부터 15 사이이고, 보다 더 바람직한 것은 1부터 10 사이이다.

<78> 본 발명의 고분자의 치환기 방향에 대한 규칙성, 즉 택티시티(tacticity)는 중합 방법 및 조건에 따라서 달라지지만, 신디오택틱(syndiotactic), 아이소택틱(isotactic), 신디오택틱(syndiotactic)/아이소택틱(isotactic)혼합, 어택틱(atactic) 등을 모두 취할 수 있다.

<79> 또한, 본 발명의 고분자의 말단기는 특별히 한정되지 아니한다.

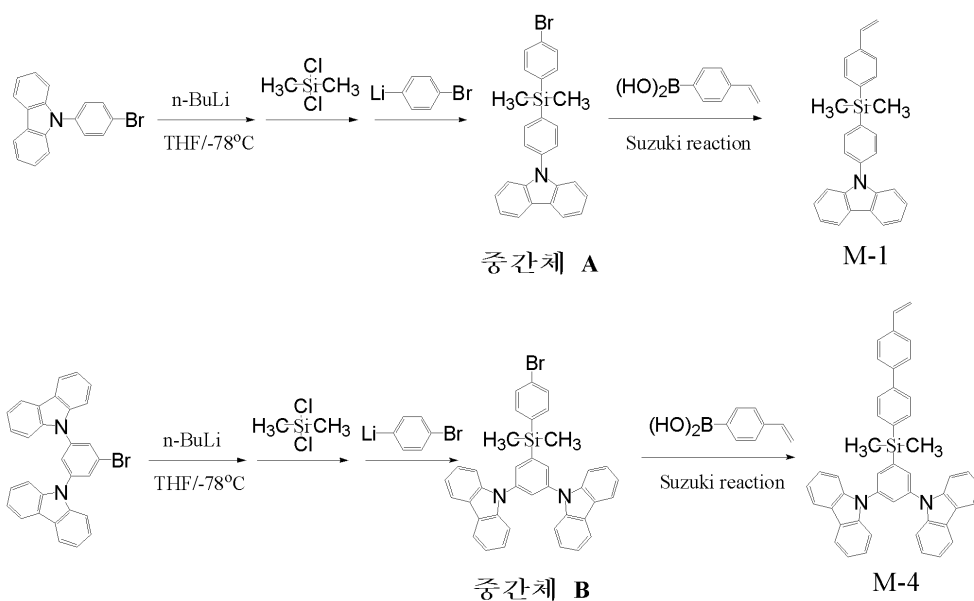
<80>

<81> 이하에서는 상기 일반식 1과 일반식 2로 표시되는 화합물 및 고분자 중합체의 합성방법을 하기 반응식 1에서 반응식 4의 세부단계로 나타내었다.

<82> 그러나, 본 발명의 실리콘 또는/및 주석을 함유하는 단량체, 및 고분자 중합체의 제조에는 하기의 반응식에 의한 방법 이외에도, 최종적으로 얻어지는 물질의 구조가 동일하다면 다른 방법을 사용하여도 무방하다.

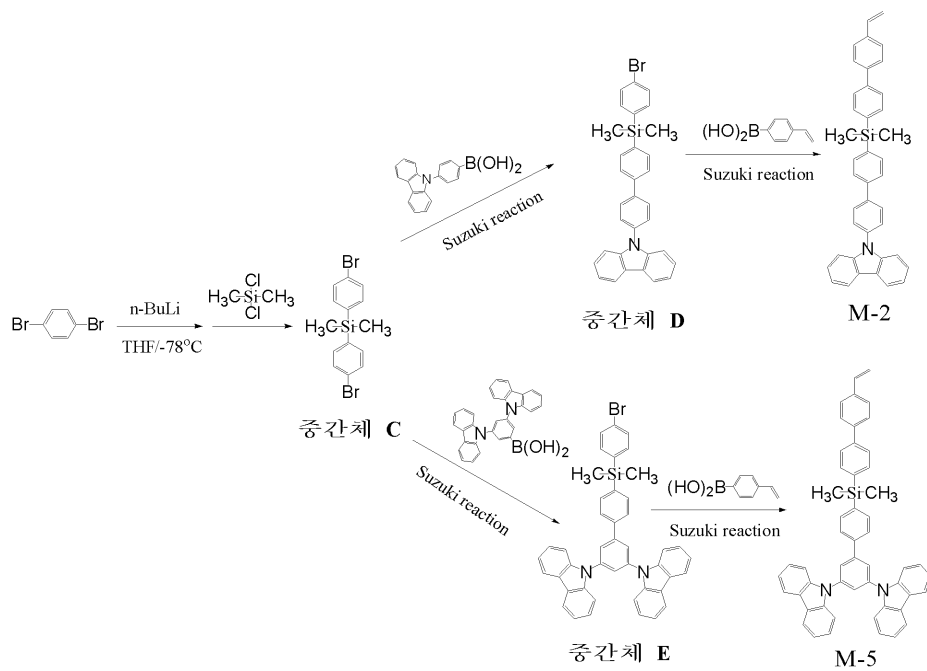
<83> 따라서, 본 발명의 실리콘 또는/및 주석을 함유하는 단량체, 및 이들을 중합 한 고분자 (공)중합체의 제조를 위한 반응에 있어서 용매, 반응온도, 농도, 촉매 등을 특별히 한정할 필요는 없으며, 제조수율도 특별히 한정할 필요는 없다.

【반응식 1】



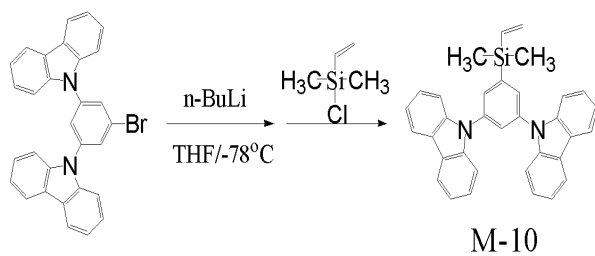
<84>

【반응식 2】



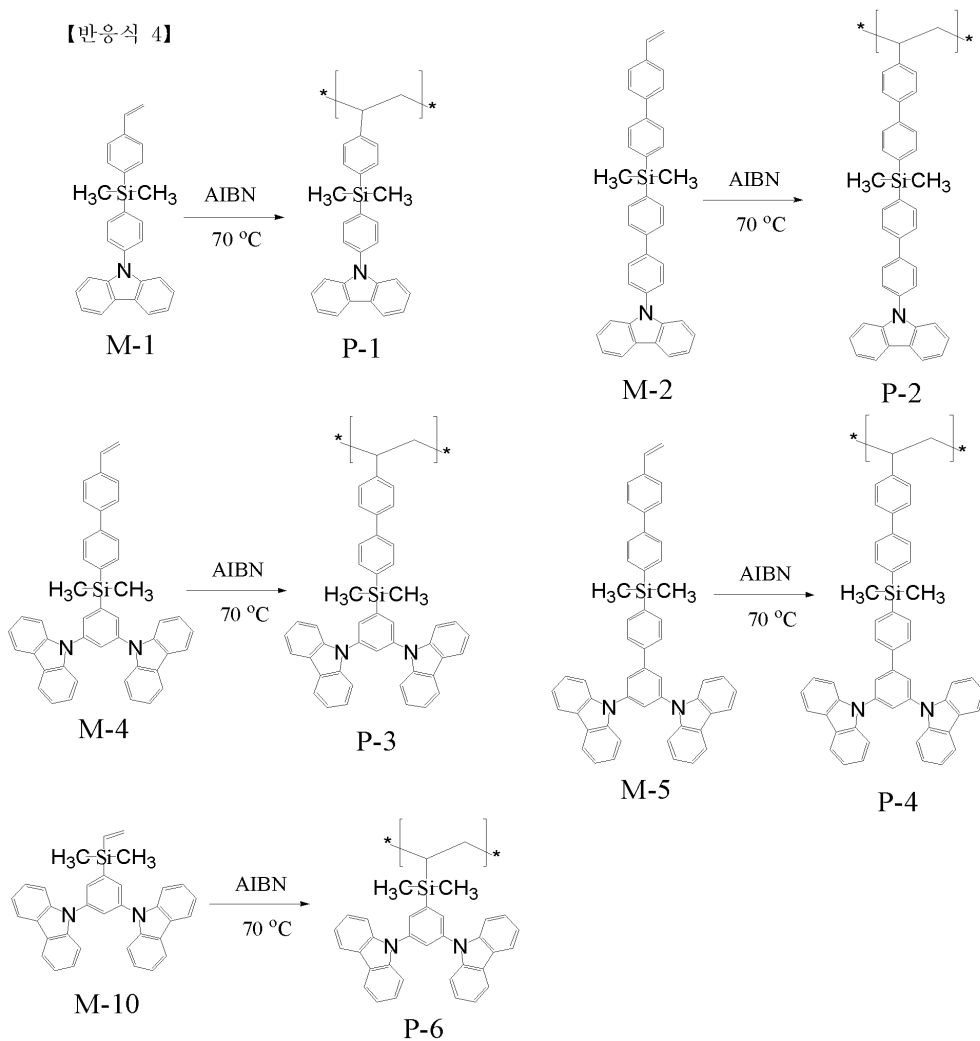
<85>

【반응식 3】



<86>

【반응식 4】



<87>

<88>

본 발명의 고분자를 유기 전계 발광소자에 이용하는 경우, 상기의 고분자는 발광층 재료, 정공 주입재료, 정공 수송재료, 전자 수송재료 및 전자주입재료, 계면층(interlayer), 정공 저지층 형성용 물질로 사용할 수 있지만, 바람직한 것은 발광층 재료 중의 호스트(host) 재료로 사용하는 것이 적합하다.

<89>

본 발명의 유기 전계 발광소자는 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자 구성 뿐만 아니라, 인터레이어층, 정공수송층 및 전자수송층을 선택적으로 더욱 포함하여 구성될 수 있다.

<90>

도 1는 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 구성된 일반적인 유기 전계 발광소자의 구조를 나타낸 단면도이다.

<91>

도 1를 참조하여 본 발명의 유기 전기발광고분자를 적용하여 전기발광소자를 제조하는 방법을 설명하면 다음과 같다.

<92>

먼저, 기판(11) 상부에 애노드(12) 전극용 물질을 코팅한다.

<93>

여기서, 기판(11)으로는 통상적인 유기 전계 발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다.

<94>

또한, 애노드(12) 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.

<95>

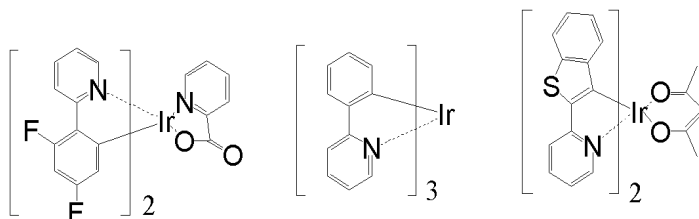
다음으로, 상기 정공수송층(13)이 애노드(12) 전극 상부에 진공증착, 스퍼터링 또는 스핀코팅하여 형성될 수 있고, 상기 발광층(14)이 진공 증착, 스핀코팅, 잉크젯 프린팅 등의 용액코팅법을 통해 형성될 수 있다.

<96>

또한, 상기 전자수송층(15)이 캐소드(16)가 형성되기 전에 발광층(14)의 상부에 형성된다.

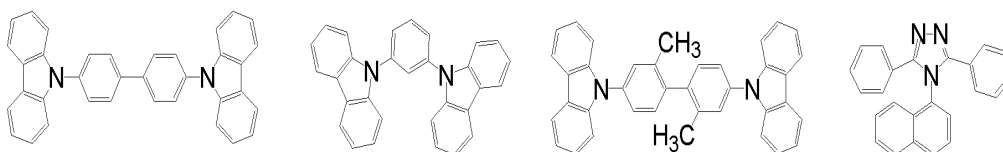
- <97> 이때, 상기 발광층(14)의 두께는 5nm~1 μ m인 것이 좋고, 바람직하게는 10~500nm인 것이 좋으며, 상기 정공수송층(13) 및 전자수송층(15)의 두께는 각각 10~10,000Å인 것이 좋다.
- <98> 상기 전자수송층(15)에는 통상적인 전자수송층(15) 형성용 물질을 사용하여 진공증착, 스퍼터링 또는 스핀코팅에 의해 형성 될수 있다.
- <99> 상기 정공수송층(13) 및 전자수송층(15)은 운반자들을 발광 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다.
- <100> 본 발명에서 사용가능한 정공수송층(13) 및 전자수송층(15) 형성 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 정공수송층 물질로는 (폴리(스티렌설포닉에시드)(PSS)층으로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)(PEDOT)인 PEDOT:PSS, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)이 좋고, 전자수송층 물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq3), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole), 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-phenyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene) 및 트리아졸 유도체 등이 좋다.
- <101> 본 발명의 고분자는 인광 발광 가능한 유기 화합물과 혼합하여 사용 할 수 있는데 인광 유기 화합물로는 3중항 상태에서부터 인광 발광 가능한 유기 금속 착체이고, 적어도 멘델(Gregor Johann Mendel)의 주기율표 VIII족, 즉 Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및 Pt로부터 선택되는 금속 이온으로, 바람직한 것은 Ir 또는 Pt 이온을 함유하는 금속 착체 이다.
- <102> 하기 화학식 6에 구체적인 금속 착체의 예를 들지만 본 발명은 이것들로 한정 되는 것이 아니다

【화학식 6】



- <103>
- <104> 한편, 본 발명에 따른 고분자를 용액코팅법을 통해서 층을 형성할 경우, 다른 저분자 호스트 재료와 혼합하여 사용될 수도 있으며, 하기 화학식 7에 저분자 호스트의 구체적인 예를 들지만 본 발명은 이것들로 한정되는 것이 아니다.

【화학식 7】



- <105>
- <106> 또한, 플루오렌계 고분자, 폴리페닐렌비닐렌계, 폴리파라페닐렌계 등의 공액 이중결합을 갖는 고분자들과 블렌딩하여 사용할 수도 있고, 경우에 따라서는 바인더 수지들을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- <107> 상기 바인더 수지들의 예로는, 폴리비닐카바졸, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 폴리스티렌, 아크릴 고분자, 메타크릴 고분자, 폴리부티랄, 폴리비닐아세탈, 디알릴프탈레이트 고분자, 페놀수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 폴리설폰 수지 또는 우레아 레진 등이 있으며, 이 수지들은 각각 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- <108> 선택적으로는, LiF(lithium fluoride)와 같은 정공-차단층(hole-blocking layer)을 진공증착 등의 방법으로 더욱 형성시켜 발광층(14)에서의 정공의 전달속도를 제한하고, 전자-정공의 결합확률을 증가시킬 수 있다.

- <109> 마지막으로, 상기 전자수송층(15) 상에 캐소드(16) 전극용 물질을 코팅한다.
- <110> 상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), Al:Li, Ba:Li, Ca:Li 등이 사용된다.
- <111>
- <112> 이하에서는 본 발명의 실시예들에 따른 실리콘 또는/및 주석을 포함하는 비닐단위를 기본으로 하는 단량체 및 이를 공중합 한 공중합체의 제조에 대한 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- <113> 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.
- <114> **[실시예 1]: 중간체 A의 합성**
- <115> 질소 분위기 하에서 N-(4-Bromophenyl) carbazole(5g, 15.51mmol)를 무수디에틸에테르 (50mL)에 녹인 후, -78℃에서 n-부틸리튬 (10.7mL, 17.06mmol)을 방울씩 적가한 후 1시간 교반하였다.
- <116> 디클로로메틸실란 (2g, 15.51mmol)을 무수디에틸에테르(30mL)에 넣은 후 -78℃로 냉각 시킨 다음 위에서 만든 카바졸 반응물을 서서히 적하 한다.
- <117> 이 혼합물을 -78℃에서 20분 동안 교반 후 상온에서 1시간 동안 교반한다.
- <118> 이 반응물을 다시 -78℃로 냉각시킨 후 4,4'-Dibromobenzene (3.65g, 15.51mmol)을 무수디에틸에테르 (30mL)에 녹인 후 -78℃에서 n-부틸리튬 (10.7mL, 17.06 mmol)을 방울씩 적가한 후 1시간 교반하였다.
- <119> 이 반응물을 실리콘 화합물이 들어 있는 곳에 서서히 적가한다. 이 혼합물을 -78℃에서 20분 동안 교반 후 상온에서 8시간 이상 교반하였다.
- <120> 반응이 종결 되면 반응물을 에틸에테르로 추출하고 물과 10% 소듐바이카보네이트로 수차례 씻은 다음 추출용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다.
- <121> 이를 거른 후 용매를 제거 한 다음 이것을메틸렌클로라이드/헥산(1/3) 혼합용매에의해 실리카겔 컬럼으로 정제하여 중간체 A를 3.1g(43.8%) 얻었다.
- <122>
- <123> **[실시예 2]: 단량체 M-1의 합성**
- <124> 온도계와 환류콘덴서, 교반기가 부착된 250 밀리리터의 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기 하에서 중간체 A 3.1g(6.79mmol), 비닐페닐보노닉 에시드(phenylboronic acid) 1.0g(6.79mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 0.15g을 THF에 녹이고, 여기에 2몰의 포타슘카보네이트 20mL를 넣은 후 75℃에서 48시간 동안 환류시켰다.
- <125> 반응이 끝나면 실온으로 냉각시키고, 메틸렌클로라이드로 여러 차례 추출한 후 물로 여러 번 세척한다.
- <126> 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 이를 거른 후 용매를 제거 한다. 이것을 메틸렌클로라이드/헥산(1/3) 혼합용매에 의해 실리카겔 컬럼으로 정제하여 단량체 M-1을 2.32g(71.3%) 얻었다.
- <127> 이 물질의 용액 상태에서 광발광 최대 파장은 348nm 였다.
- <128> **[실시예 3]: 중간체 B의 합성**
- <129> 질소 분위기 하에서 9-(3-Bromo-5-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-9H-carbazole(10g, 20.5mmol)를 무수디에틸에테르 (60mL)에 녹인 후, -78℃에서 n-부틸리튬 (15.4mL, 24.6mmol)을 방울씩 적가한 후 1시간 교반하였다.
- <130> 디클로로메틸실란 (2.91g, 22.5mmol)을 무수디에틸에테르(50mL)에 넣은 후 -78℃로 냉각 시킨 다음 위에서 만든 카바졸 반응물을 서서히 적하 한다.
- <131> 이 혼합물을 -78℃에서 20분 동안 교반 후 상온에서 1시간 동안 교반 한다.
- <132> 이 반응물을 다시 -78℃로 냉각시킨 후 4,4'-Dibromobenzene (5.3g, 22.5mmol)을 무수디에틸에테르 (50mL)에 녹인 후 -78℃에서 n-부틸리튬 (16.87mL, 27mmol)을 방울씩 적가한 후 1시간 교반하였다.
- <133> 이 반응물을 실리콘 화합물이 들어 있는 곳에 서서히 적가 한다. 이 혼합물을 -78℃에서 20분 동안 교반 후 상

온에서 8시간 이상 교반 하였다.

<134> 반응이 종결 되면 반응물을 에틸에테르로 추출하고 물과 10% 소디움바이카보네이트로 수차례 씻은 다음 추출용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다.

<135> 이를 거른 후 용매를 제거 한 다음 이것을메틸렌클로라이드/헥산(1/2) 혼합용매에의해 실리카겔 컬럼으로 정제 한 다음 헥산에 재결정하여 중간체 B를 5.28g(41.4%) 얻었다.

<136>

<137> **[실시예 4]: 화학식 1의 단량체 M-4의 합성**

<138> 온도계와 환류콘덴서, 교반기가 부착된 250밀리리터의 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기 하에서 중간체 B 3.0g(4.82mmol), 비닐페닐보노닉 에시드(phenylboronic acid) 0.75g(5.06mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 0.13g을 THF(tetrahydrofuran)에 녹이고, 여기에 2몰의 포타슘카보네이트 20mL를 넣은 후 75℃에서 48시간 동안 환류시켰다.

<139> 반응이 끝나면 실온으로 냉각시키고, 메틸렌클로라이드로 여러 차례 추출한 후 물로 여러 번 세척한다.

<140> 이후, 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 이를 거른 후 용매를 제거 한다.

<141> 이것을 메틸렌클로라이드/헥산(1/2) 혼합용매에 의해 실리카겔 컬럼으로 정제하여 단량체 M-2을 1.37g(43.4%) 얻었다.

<142> 이 물질의 용액 상태에서 광발광 최대 파장은 346nm 였다.

<143>

<144> **[실시예 5]: 중간체 C의 합성**

<145> 질소 분위기 하에서 4,4'-Dibromobenzene (20.0g, 84.77mmol)을 무수디에틸에테르 (80mL)에 녹인 후 -78℃에서 n-부틸리튬 (63.5mL, 101.7mmol)을 방울씩 적가한 후 1시간 교반하였다.

<146> 디클로로메틸실란 (4.75g, 36.8mmol)을 무수디에틸에테르(40mL)에 넣은 후 -78℃로 냉각시킨 다음 위에서 만든 반응물을 서서히 적하 한다.

<147> 이 혼합물을 -78℃에서 20분 동안 교반 후 상온에서 8시간 이상 교반 하였다.

<148> 이후, 반응이 종결되면 반응물을 에틸에테르로 추출하고 물과 10% 소디움바이카보네이트로 수차례 씻은 다음 추출용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다.

<149> 이를 거른 후 용매를 제거 한 다음 이것을 헥산용매에 의해 실리카겔 컬럼으로 정제한 다음 헥산용매에 재결정시켜 흰색 결정 6.4g(47%)의 중간체 C를 얻었다.

<150> **[실시예 6]: 중간체 D의 합성**

<151> 온도계와 환류콘덴서, 교반기가 부착된 250밀리리터의 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기 하에서 중간체 C 4.0g(10.8mmol), 9-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole(10.5mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 0.22g을 THF(tetrahydrofuran)에 녹이고, 여기에 2몰의 포타슘카보네이트 20mL를 넣은 후 75℃에서 48시간 동안 환류시켰다.

<152> 반응이 끝나면 실온으로 냉각시키고, 메틸렌클로라이드로 여러 차례 추출한 후 물로 여러 번 세척한다.

<153> 이후, 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 이를 거른 후 용매를 제거한다.

<154> 이것을 메틸렌클로라이드/헥산(1/2) 혼합용매에 의해 실리카겔 컬럼으로 정제하여 중간체 D을 2.8g(50.0%) 얻었다.

<155> **[실시예 7]: 화학식 1의 단량체 M-2의 합성**

<156> 온도계와 환류콘덴서, 교반기가 부착된 250밀리리터의 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기 하에서 중간체 D 2.53g(4.75mmol), 비닐페닐보노닉 에시드(phenylboronic acid) 0.77g(5.22mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 0.12g을 THF에 녹이고, 여기에 2몰의 포타슘카보네이트 20mL를 넣은 후 75 °C에서 48시간 동안

환류시켰다.

- <157> 이후, 반응이 끝나면 실온으로 냉각시키고, 메틸렌클로라이드로 여러 차례 추출한 후 물로 여러 번 세척한다.
- <158> 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 이를 거른 후 용매를 제거한다.
- <159> 이것을 메틸렌클로라이드/헥산(1/3) 혼합용매에 의해 실리카겔 컬럼으로 정제하여 단량체 M-2을 1.7g(64.4%) 얻었다.
- <160> 이 물질의 용액 상태에서 광발광 최대 파장은 370nm 였다.

[실시예 8]: 중간체 E의 합성

- <162> 온도계와 환류콘덴서, 교반기가 부착된 250밀리리터의 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기 하에서 중간체 C 4.0g(10.8mmol), (3-(9H-carbazol-9-yl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole(10.5mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 0.22g을 THF(tetrahydrofuran)에 녹이고, 여기에 2몰의 포타슘카보네이트 20mL를 넣은 후 75℃에서 48시간 동안 환류시켰다.
- <163> 이후, 반응이 끝나면 실온으로 냉각시키고, 메틸렌클로라이드로 여러 차례 추출한 후 물로 여러 번 세척한다.
- <164> 이후, 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 이를 거른 후 용매를 제거 한다.
- <165> 이것을 메틸렌클로라이드/헥산(1/2) 혼합용매에 의해 실리카겔 컬럼으로 정제하여 중간체 E를 3.5g(47.8%) 얻었다.

[실시예 9]: 화학식 1의 단량체 M-5의 합성

- <167> 온도계와 환류콘덴서, 교반기가 부착된 250밀리리터의 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기 하에서 중간체 E 3.0g(4.29mmol), 비닐페닐보노닉 에시드(phenylboronic acid) 0.7g(4.72mmol), , 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 0.1g을 THF에 녹이고, 여기에 2몰의 포타슘카보네이트 20mL를 넣은 후 75℃에서 48시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 실온으로 냉각시키고, 메틸렌클로라이드로 여러 차례 추출한 후 물로 여러 번 세척한다.
- <168> 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 이를 거른 후 용매를 제거 한다. 이것을메틸렌클로라이드/헥산(1/3) 혼합용매에의해 실리카겔 컬럼으로 정제하여 단량체 M-5을 1.87g(60.5%) 얻었다. 이 물질의 용액 상태에서 광발광 최대 파장은 380nm 였다.

[실시예 10]: 화학식 1의 단량체 M-10의 합성

- <170> 질소 분위기 하에서 9-(3-Bromo-5-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-9H-carbazole(10.2mmol)을 무수디에틸에테르(50mL)에 녹인 후 -78℃에서 n-부틸리튬 (7.1mL, 11.2mmol)을 방울씩 적가한 후 1시간 교반하였다.
- <171> 클로로디메틸비닐실란 (1.23g, 10.2mmol)을 무수디에틸에테르(20mL)에 넣은 후 -78℃로 냉각시킨 다음 위에서 만든 반응물을 서서히 적하 한다.
- <172> 이 혼합물을 -78℃에서 20분 동안 교반 후 상온에서 8시간 이상 교반 하였다. 반응이 종결 되면 반응물을 에틸 에테르로 추출하고 물과 10% 소듐바이카보네이드로 수차례 씻은 다음 추출용액을 무수 황산마그네슘으로 건조 시킨다.
- <173> 이를 거른 후 용매를 제거 한 다음 이것을 메틸렌클로라이드/헥산(1/3) 혼합용매에의해 실리카겔 컬럼으로 정제 하여 단량체 M-10을 2.9g(58%) 얻었다.

[실시예 11]: 화학식 2의 고분자 P-1의 합성

- <175> 질소 분위기 하에서 단량체 M-1 0.7g(1.45mmol)과 AIBN 2.4mg(0.014mmol)을 NMP 2.5mL에 녹인 다음 이 혼합물을 freeze-pump-thaw 기술로 탈가스(degassing) 한 후 70℃에서 48 시간 교반 시킨 다음 메탄올에 반응물을 침전 시켜 흰색의 고분자를 얻었다.
- <176> 이를 거른 후 클로로포름에 다시 녹여 메탄올에 재침전을 시켰다.
- <177> 이 고분자를 걸러 Soxhlet 장치를 이용하여 아세톤으로 24시간 정제하여 0.45g의 고분자를 얻었다.
- <178> 이 고분자의 용액 상태에서 광발광 최대 파장은 348nm 였다.

[실시예 12]: 화학식 2의 고분자 P-2의 합성

- <180> 질소 분위기 하에서 단량체 M-2 0.7g(1.26mmol)과 AIBN 2.0mg(0.012mmol)을 NMP 2.5mL에 녹인 다음 이 혼합물을 freeze-pump-thaw 기술로 degassing 한 후 70℃에서 48 시간 교반 시킨 다음 메탄올에 반응물을 침전시켜 흰색의 고분자를 얻었다.
- <181> 이를 거른 후 클로로포름에 다시 녹여 메탄올에 재 침전을 시켰다.
- <182> 이 고분자를 걸러 Soxhlet 장치를 이용하여 아세톤으로 24시간 정제하여 0.23g의 고분자를 얻었다.
- <183> 이 고분자의 용액 상태에서 광발광 최대 파장은 370nm 였다.
- <184> **[실시예 13]: 화학식 2의 고분자 P-3의 합성**
- <185> 질소 분위기 하에서 단량체 M-4 0.7g(1.08mmol)과 AIBN 1.7mg(0.010mmol)을 NMP 2.3mL에 녹인 다음 이 혼합물을 freeze-pump-thaw 기술로 degassing 한 후 70℃에서 48 시간 교반 시킨 다음 메탄올에 반응물을 침전시켜 흰색의 고분자를 얻었다.
- <186> 이를 거른 후 클로로포름에 다시 녹여 메탄올에 재침전을 시켰다.
- <187> 이 고분자를 걸러 Soxhlet 장치를 이용하여 아세톤으로 24시간 정제하여 0.42g의 고분자를 얻었다.
- <188> 이 고분자의 용액 상태에서 광발광 최대 파장은 346nm 였다.
- <189>
- <190> **[실시예 14]: 화학식 2의 고분자 P-4의 합성**
- <191> 질소 분위기 하에서 단량체 M-5 0.7g(0.97mmol)과 AIBN 1.6mg(0.0097mmol)을 NMP 2.3mL에 녹인 다음 이 혼합물을 freeze-pump-thaw 기술로 degassing 한 후 70℃에서 48 시간 교반 시킨 다음 메탄올에 반응물을 침전시켜 흰색의 고분자를 얻었다.
- <192> 이를 거른 후 클로로포름에 다시 녹여 메탄올에 재침전을 시켰다.
- <193> 이 고분자를 걸러 Soxhlet 장치를 이용하여 아세톤으로 24시간 정제하여 0.49g의 고분자를 얻었다.
- <194> 이 고분자의 용액 상태에서 광발광 최대 파장은 380nm 였다.
- <195> **[실시예 15]: 화학식 2의 고분자 P-6의 합성**
- <196> 질소 분위기 하에서 단량체 M-10 0.8g(0.97mmol)과 AIBN 2.66mg(0.0162mmol)을 NMP 2.3mL에 녹인 다음 이 혼합물을 freeze-pump-thaw 기술로 degassing 한 후 70℃에서 48 시간 교반 시킨 다음 메탄올에 반응물을 침전시켜 흰색의 고분자를 얻었다.
- <197> 이를 거른 후 클로로포름에 다시 녹여 메탄올에 재침전을 시켰다. 이 고분자를 걸러 Soxhlet 장치를 이용하여 아세톤으로 24시간 정제하여 0.3g의 고분자를 얻었다.
- <198> **[실시예 16]: 소자 특성 평가**
- <199> 에노드로는 ITO 기판을 사용 하였고, 상기 기판 상부에 스피코팅을 하여 PEDOT을 형성 하였다. 이어서, 상기 PEDOT 상부에 도판트가 고분자 호스트에 7% 도핑되게 하여 발광층을 스펀코팅에 의해서 형성 하였다. 발광층위에 BA1q을 진공 증착하여 50Å 두께의 홀차단층을 형성 하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 Alq3를 진공 증착하여 200Å 두께의 전자 수송층을 형성 하였다. 이 전자 수송층 상부에 LiF 10Å과, Al 1000Å을 순차적으로 진공 증착하여 캐소드를 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성 하였다.
- <200> 상기 실시예에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 문턱 전압과 1000nit 에서의 구동전압, 전류효율, 전력효율을 표 1에 나타 내었다.
- <201> 평가 소자 구조: Al(1000Å)/ LiF(10Å)/ Alq3(200Å)/ BA1q (50Å)/ EML (고분자 호스트+Ir(ppy)3)/ PEDOT/ ITO(1500Å)

표 1

소자종류	화합물	Von	at 1000 nit		
			V	cd/A	lm/W
Green	P-1	4.6	12.3	4.7	1.2
	P-2	4.0	11.9	4.0	1.0
	P-4	4.2	10.3	7.8	2.4

[실시예 17]: 소자 특성 평가

예노드로는 TIO 기판을 사용 하였고, 상기 기판 상부에 스피코팅을 하여 PEDOT을 형성 하였다. 이어서, 상기 PEDOT 상부에 P-4와 CBP를 1:2 중량비로 혼합하고 여기에 도판트가 7% 도핑되게 하여 발광층을 스피코팅에 의해서 형성 하였다. 발광층위에 BA1q를 진공 증착하여 50Å 두께의 홀차단층을 형성 하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 Alq3를 진공 증착하여 200Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자 수송층 상부에 LiF 10Å과, Al 1000Å을 순차적으로 진공 증착하여 캐소드를 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성 하였다. 비교 기준 소자는 PVK를 고분자 호스트로 사용 하였다.

평가 소자 구조: Al(1000Å)/ LiF(10Å)/ Alq3(200Å)/ Balq (50Å)/ EML (P-4+ CBP+Ir(ppy)3)/ PEDOT/ ITO(1500Å)

비교 기준 소자 구조: Al(1000Å)/ LiF(10Å)/ Alq3(200Å)/ Balq (50Å)/ EML (PVK+ CBP+Ir(ppy)3)/ PEDOT/ ITO(1500Å)

상기 실시예에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 문턱 전압과 1000nit 에서의 구동전압, 전류효율, 전력효율을 표 2에 나타 내었다.

표 2

소자종류	화합물	Von	at 1000 nit		
			V	cd/A	lm/W
Green	PVK	4	7.4	15.3	6.63
	P-4	3.6	7.4	16.8	7.14

이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예 들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예 들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예 들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

발명의 효과

본 발명의 실시예에 따른 실리콘 또는/및 주석을 포함하는 비닐단위를 기본으로 하는 OLED 유기막용 고분자 중합체 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 의하면 유기 용매에 잘 용해되고 적색에서 청색 파장까지의 형광 및 인광을 발생시킬 수 있어, 유기 전계 발광 소자의 유기발광층의 호스트 재료로 응용될 수 있는 실리콘 또는/및 주석을 포함하는 비닐단위를 기본으로 하는 고분자 중합체가 얻어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1는 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 구성된 일반적인 유기 전계 발광소자의 구조를 나타낸 단면도이다.

도 2는 실시예 9의 단량체 M-5의 ¹H-NMR 스펙트럼 이다.

도 3은 실시예 14의 중합체 P-4의 PL 스펙트럼 이다.

도 4는 Al(1000Å)/ LiF(10Å)/ Alq3(200Å)/Balq (50Å)/EML (P-4+Ir(ppy)3) /PEDOT/ ITO(1500Å) 소자 구조에

서의 전압에 따른 밝기 그래프이다.

<5> 도 5는 Al(1000Å)/ LiF(10Å)/ Alq3(200Å)/ Balq(50Å)/ EML (P-4+ CBP+Ir(ppy)3)/ PEDOT/ ITO(1500Å) 소자 구조에서 전압에 따른 밝기 그래프이다.

<6> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

<7> 11: 기판 12: 애노드

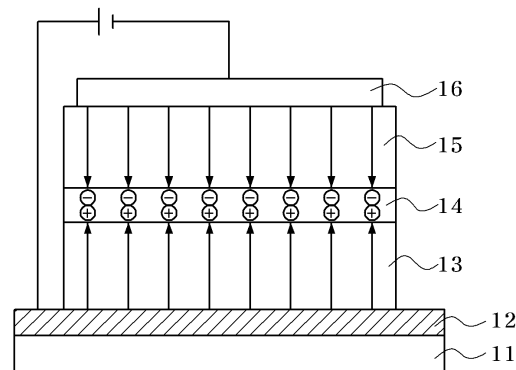
<8> 13: 정공수송층 14: 유기발광층

<9> 15: 전자수송층 16: 캐소드

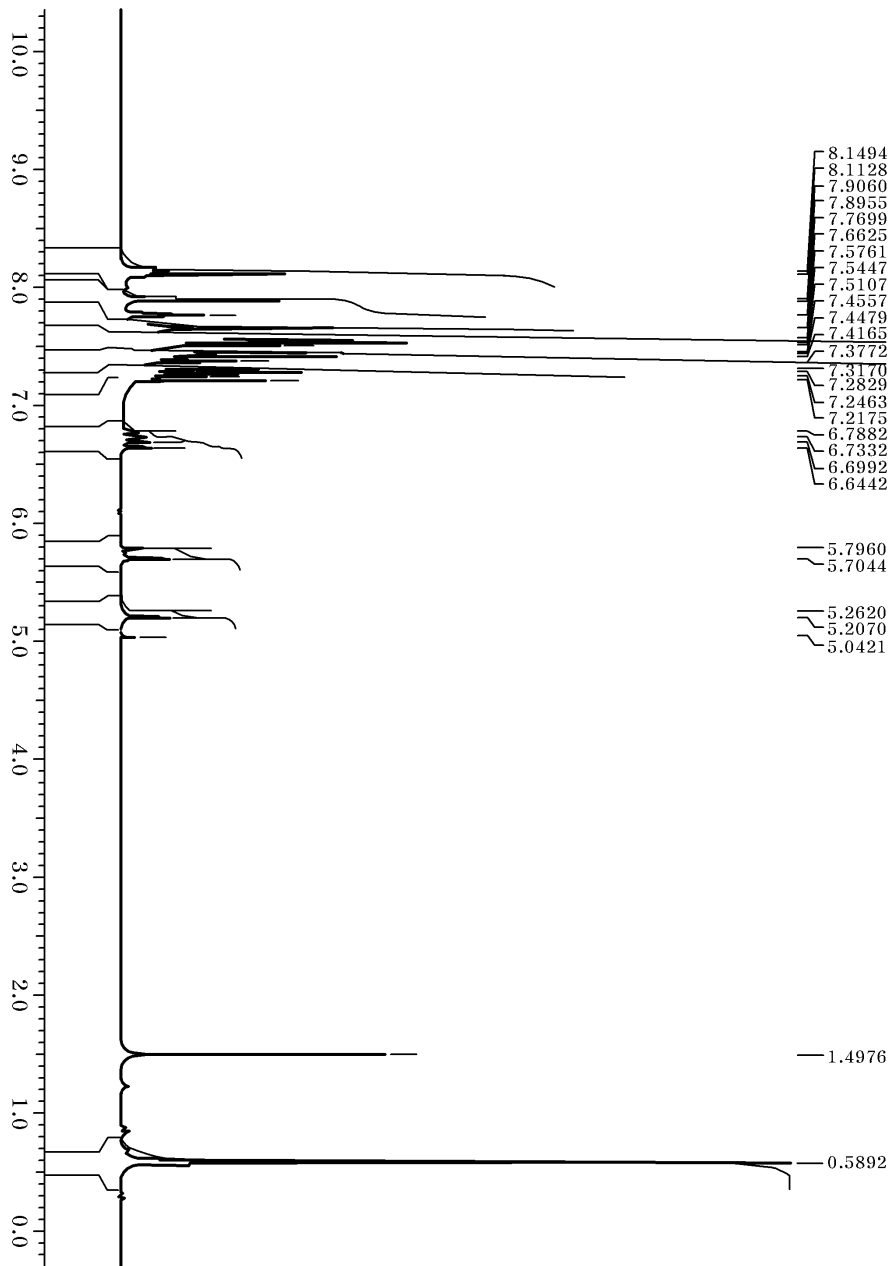
<10>

도면

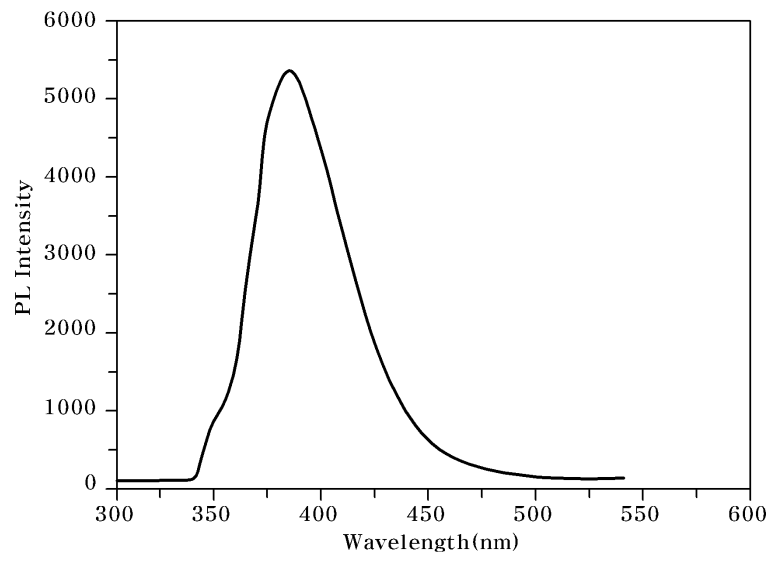
도면1



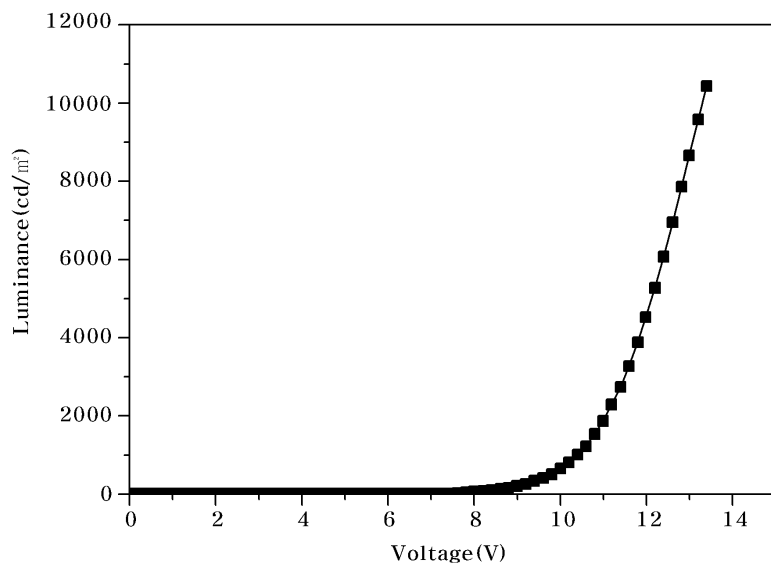
도면2



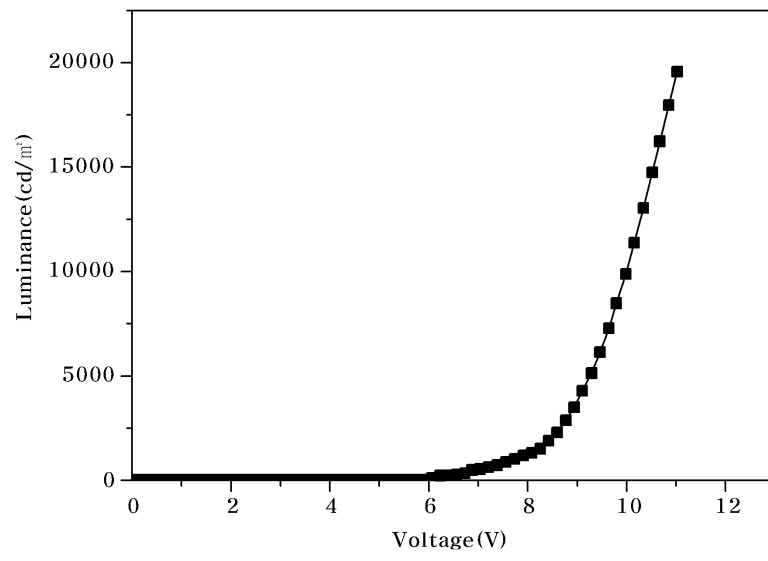
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	用于OLED有机薄膜的聚合物聚合物，基于含有硅和/或锡的乙烯基单元及其用途		
公开(公告)号	KR100886949B1	公开(公告)日	2009-03-09
申请号	KR1020070048246	申请日	2007-05-17
[标]申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
申请(专利权)人(译)	第一毛织有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	第一毛织有限公司		
[标]发明人	JUNG SUNG HYUN 정성현 CHAE MI YOUNG 채미영 YU EUN SUN 유은선 KIM HYUNG SUN 김형선 KIM NAM SOO 김남수 KIM YOUNG HOON 김영훈 LEE HO JAE 이호재		
发明人	정성현 채미영 유은선 김형선 김남수 김영훈 이호재		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09B57/00 C09B57/007 C09B69/109 C09K11/06 C09K2211/14 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1433 C09K2211/1466 H01L51/0037 H01L51/004 H01L51/0042 H01L51/008 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5048 H05B33/20		
其他公开文献	KR1020080102002A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

基于乙烯基和/或含锡的乙烯基单元，其在有机溶剂中良好溶解并且能够从红色到蓝色波长产生荧光和磷光，并且可以用作有机电致发光器件的有机发光层的主体材料。提供了一种用于OLED有机薄膜的聚合物聚合物。用于本发明的OLED有机薄膜的聚合物聚合物的特征在于含有至少0.5重量%的由以下通式 (2) 表示的重复单元。

