



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월13일

(11) 등록번호 10-1350744

(24) 등록일자 2014년01월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 285/14* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0111135
 (22) 출원일자 2011년10월28일
 심사청구일자 2011년10월28일
 (65) 공개번호 10-2013-0046632
 (43) 공개일자 2013년05월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 LIU, J. et al. Green light-emitting
 polyfluorenes with improved color purity
 incorporated with
 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole moieties,
 J. Mater. Chem., 2007,17, 2832-2838.

- (73) 특허권자
 가톨릭대학교 산학협력단
 서울특별시 서초구 반포대로 222, 가톨릭대학교
 성의교정내 (반포동)
 (72) 발명자
 정훈섭
 충청북도 단양군 단양읍 별곡2길 21-1
 이지훈
 충청북도 충주시 연수동산로 26 힐스테이트아파트
 101동 1104호(연수동, 연수힐스테이트아파트)
 박종욱
 서울특별시 구로구 경인로 382, 103동 202호 (개
 봉동, 한마을아파트)
 (74) 대리인
 특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 오세주

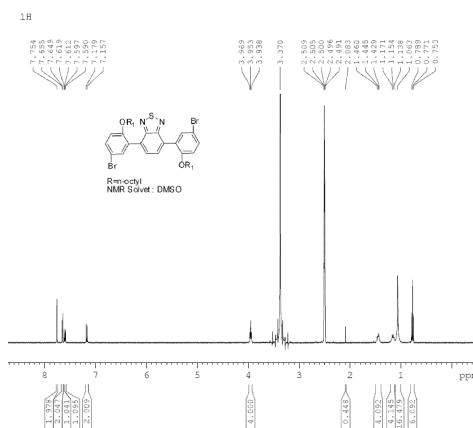
(54) 발명의 명칭 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자 및 그를 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

본 발명의 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자는 화학식 1로 표시되는 화합물이며, 유기전계 발광 화합물인 벤조사이아디아졸 유도체를 단량체 및 아릴렌(Ar) 구조와의 공중합체로 이루어짐으로써, 순도가 향상된 청색(Blueish)을 띠는 녹색 발광 재료로서 유용하다. 나아가, 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 이용하여, 발광효율, 구동전압 및 휘도 특성이 개선된 유기 전계발광 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K0006060

부처명 지식경제부

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 습식공정용 유무기 하이브리드 전하전달소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 가톨릭대학교

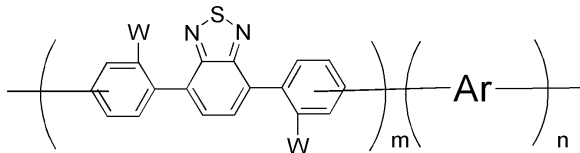
연구기간 2009.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자:

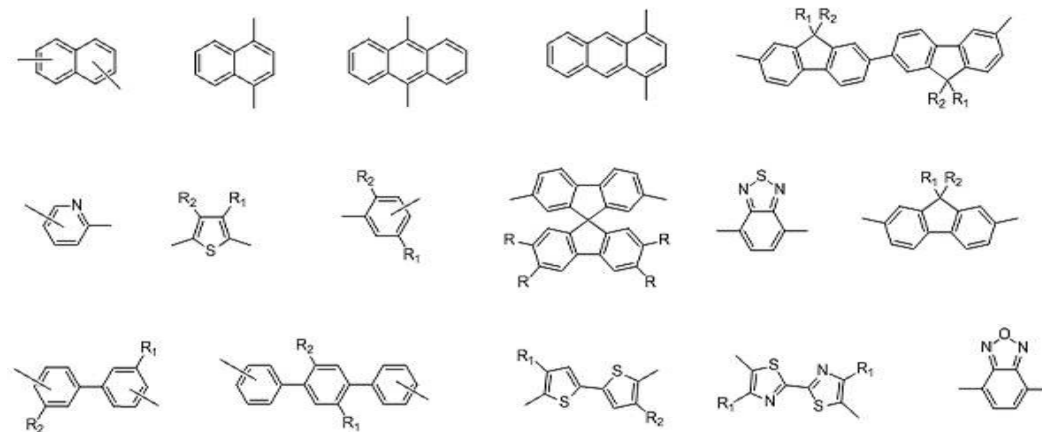
화학식 1



상기 식에서 Ar은 탄소수 6~40의 방향족 또는 이종원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 4~40의 헤테로방향족이며, 상기 방향족 또는 헤테로방향족에, 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고, W는 동일 또는 동일하지 않은 치환기로 치환될 수 있으며, 상기 치환기가 탄소수 1~12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6~14의 방향족기가 도입되고, m은 0.01 내지 1이고, n은 0 내지 0.99이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Ar이 하기 화합물 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자:

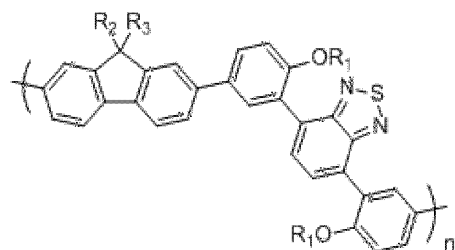


상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자:

화학식 2



상기 식에서 R_1 은 탄소수 1~12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기이고, R_2 및 R_3 은 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이고, n 은 2 내지 1000이다.

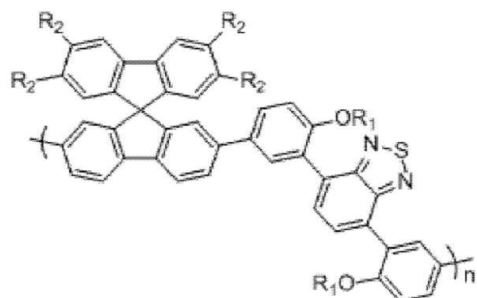
청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광 고분자:

화학식 4



상기 식에서 R_1 은 탄소수 1~12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기이고, R_2 는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이고, n 은 2 내지 1000이다.

청구항 6

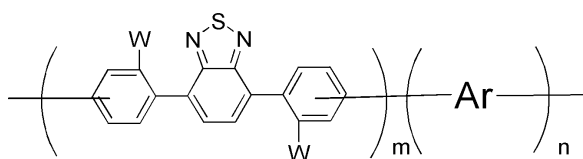
제1항에 있어서, 상기 전계발광고분자가 중량평균분자량(M_w) 1만 내지 20만이고, 분자량분포(MWD)가 1.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자.

청구항 7

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 하기 화학식 1의 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 채용한 것을 특징으로 하는 상기 유기 전계 발광 소자:

화학식 1



상기 식에서 Ar , W , m 및 n 은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자가 발광층, 인광호스트, 전하주입층 또는 전하수송층으로 적용되는 것을 특징으로 하는 상기 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자가 발광층에 적용될 때, 상기 발광층이 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자 0.1 내지 99.9중량% 및 발광 물질 99.9 내지 0.1 중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 상기 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자 및 그를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기전계 발광 화합물인 벤조사이아디아졸 유도체를 단량체로 사용하고, 아릴렌(Ar)구조와의 공중합체인 신규한 전계발광고분자 및 이를 이용하여 발광효율, 구동전압 및 휘도 특성이 개선된 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, "유기막"이라 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 홀이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자이다.
- [0003] 유기 전계 발광 소자는 경량, 부품 간소화, 간단한 제작공정의 이점뿐만 아니라 고화질에 광시야각을 제공한다. 또한, 동영상을 완벽하게 구현할 수 있으며, 고색순도 구현이 가능하다. 이외에도 저소비전력, 저전압 구동으로 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 가지고 있다.
- [0004] 또한, 유기 전계 발광 소자는 유기막의 형성 재료에 따라 저분자 유기 전계 발광 소자와 고분자 유기 전계 발광 소자로 구분할 수 있다. 저분자 유기 전계 발광 소자는 발광 재료를 합성하기가 간단하고 고순도로 정제하기가 용이하며, 삼원색의 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있다.
- [0005] 그러나, 진공증착법을 사용하여 유기막을 형성하므로 스핀코팅, 잉크젯 프린팅과 같은 방법을 사용하는 대면적화 공정에 적용하기가 어렵고 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 및 색순도의 향상 등의 미해결 과제가 남아 있다.
- [0006] 따라서, 저분자 유기 전계 발광 소자는 고효율 및 고휘도의 발광 특성을 얻기 위해서는 홀주입층, 정공수송층, 전자수송층, 홀억제층 등과 같은 다층 구조를 이용해야만 한다. 그러나 상기 홀주입층, 정공수송층, 전자수송층, 홀억제층 등과 같은 유기막은 소자 작동시에 열적 및 전기적 안정성이 전제되어야 한다. 그 이유는 전압을 인가한 경우 소자에서 발생된 열로 인하여 열안정성이 낮은 분자는 결정 안정성(morphological stability)이 낮아 재배열 현상이 일어나고 결국 결정화가 국부적으로 발생되어 발광 효율이 저하됨으로써 결국 소자의 수명이 단축된다. 한편, 고분자 유기 전계 발광 소자는 π -공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)에 전기를 가했을 때 발광한다는 사실이 보고된 이래, 활발한 연구가 진행되고 있다.
- [0007] π -공액 고분자는 단일 결합 (또는 시그마 결합)과 이중 결합(혹은 π 결합)이 교대로 있는 화학구조를 가지고 있어 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π 전자를 갖는다. 이러한 반도체적인 성질로 인하여 π -공액 고분자를 전계 발광 소자의 발광층에 적용하는 경우 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)간의 밴드갭(band-gap)에 해당하는 전 가시광 영역의 빛을 분자 설계를 통하여 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 스핀 코팅 또는 프린팅 방법으로 박막을 간단하게 형성할 수 있어 제조 공정이 간단하고 적은 비용으로 대면적화가 가능한 장점을 가지고 있다. π -공액 고분자재료로는 다우케미칼사에서 보고한 알킬기가 치환된 폴리(9,9-디아킬플루오렌)(Poly(9,9-dialkylfluorene))의 청색 발광고분자를 시작으로 다양한 형태의 모노머들이 함유된 공중합체들이 제안되고 있다.
- [0008] 특히, 1988년 미국특허 제5,777,070호 및 국제특허공보 제W00046321A1호에서 벤조사이아디아졸이 함유된 폴리(플루오렌-코-벤조사이아디아졸)이 우수한 녹색발광고분자로서 발표된 이래 현재까지 대표적인 녹색발광고분자로 산업체 및 학계에서 사용되고 있다.
- [0009] 그러나, 상기 벤조사이아디아졸을 기본 구조로 한 폴리(플루오렌-코-벤조사이아디아졸) 고분자의 경우, 옐로우쉬 그린(Yellowish green)의 발광색을 구현하므로, 색순도 측면 및 소자 성능적인 측면에서도 추가 개선이 필요하다. 그럼에도 불구하고, 현재까지 벤조사이아디아졸을 기본 구조로 한 새로운 유도체 보고는 거의 없다.
- [0010] 이에, 본 발명자들은 벤조사이아디아졸을 기본 구조로 한 유도체에 색순도 및 소자 성능적인 측면의 문제점을 개선하고자 노력한 결과, 색순도, 발광효율, 구동전압 및 휘도 특성을 개선할 수 있는 신규한 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011]

본 발명의 목적은 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 제공하는 것이다.

[0012]

본 발명의 또 다른 목적은 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 채용한 유기막을 구비한 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

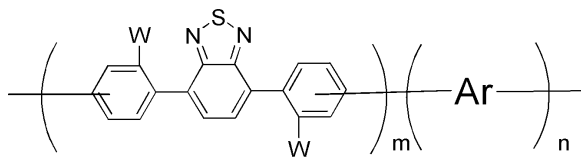
과제의 해결 수단

[0013]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계 발광고분자를 제공한다.

[0014]

화학식 1



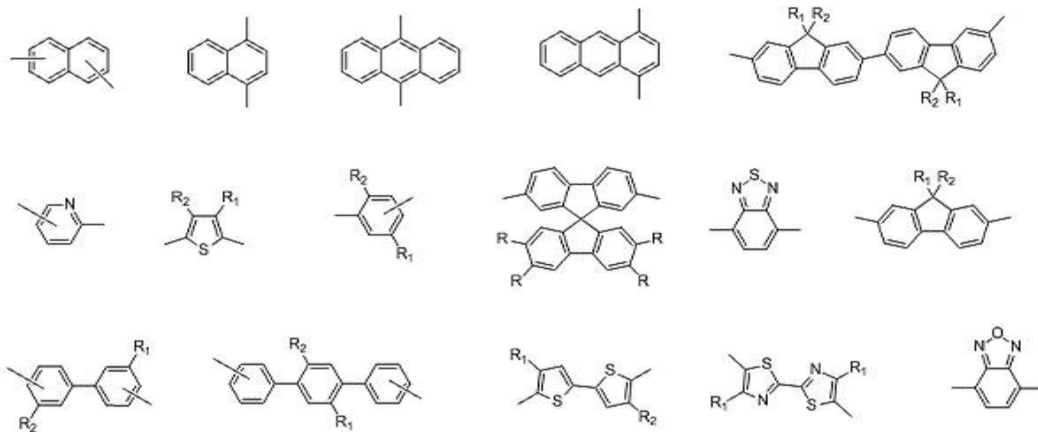
[0015]

[0016]

(상기 식에서 Ar은 탄소수 5~40의 방향족기 또는 이종원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 4~40의 헤테로방향족기이며, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고, W는 동일 또는 동일하지 않은 치환기로 치환될 수 있으며 상기 치환기가 수소원자, 탄소수 1~12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6~14의 방향족기이이고, m은 0.01 내지 1이고, n은 0 내지 0.99이다.)

[0017]

더욱 바람직하게는 상기 전계발광고분자의 주쇄를 구성하는 아릴렌(Ar) 구조가 하기 화합물 군에서 선택되는 어느 하나이다.



[0018]

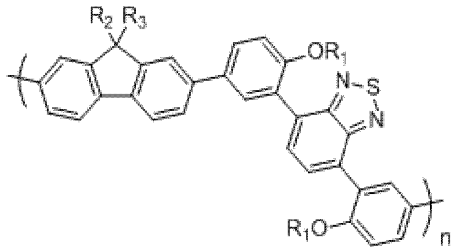
[0019]

(상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이다.)

[0020]

더욱 바람직한 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자의 일례로는 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물이다.

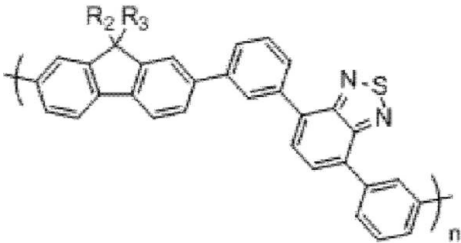
화학식 2



[0021]

[0022] (상기 식에서 R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이고, n 은 2 내지 1000이다.)

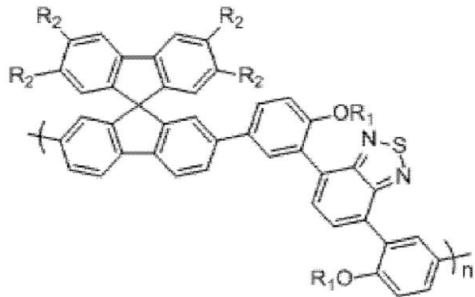
화학식 3



[0023]

[0024] (상기 식에서 R_2 및 R_3 은 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이고, n 은 2 내지 1000이다.)

화학식 4



[0025]

[0026] (상기 식에서 R_1 및 R_2 은 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이고, n 은 2 내지 1000이다.)

[0027] 상기의 전계발광고분자는 중량평균분자량(M_w) 1만 내지 20만이고, 분자량분포(MWD)가 1.5 내지 5이다.

[0028] 또한, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0029] 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자는 발광층, 인광호스트, 전하주입층 또는 전하수송층으로 적용될 수 있으며, 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자가 발광층에 적용될 때, 상기 발광층이 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자 0.1 내지 99.9중량% 및 발광 물질 99.9 내지 0.1 중량%로 이루어진다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따라, 벤조사이아디아졸을 기본 구조로 한 유도체를 이용하여, 색순도 및 소자 성능을 개선한 벤조사

이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 제공할 수 있다.

[0031] 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자는 유기전계 발광 화합물인 벤조사이아디아졸 유도체를 단량체 및 아릴렌(Ar) 구조와의 공중합체로 이루어지며, 순도가 향상된 청색(Blueish)을 띠는 녹색 발광 재료로서 유용하다.

[0032] 이에, 본 발명은 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 이용하여, 발광효율, 구동전압 및 휘도 특성이 개선된 유기 전계발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 실시예 1의 단계 4에서 합성된 화합물(4)로 표시되는 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이고,

도 2는 본 발명의 실시예 1의 단계 7에서 합성된 화학식 2로 표시되는 목적화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이고,

도 3은 본 발명의 화학식 2 내지 4로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자의 필름 상태에서의 UV-VIS 스펙트럼이고,

도 4는 본 발명의 화학식 2 내지 4로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자의 필름 상태에서의 PL(Photoluminescent) 그래프이고,

도 5는 본 발명의 화학식 2 내지 4로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자의 열중량분석(Thermogravimetric analysis: TGA) 그래프를 나타낸 것이고,

도 6은 본 발명의 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자의 EL 성능 그래프이고,

도 7은 본 발명의 화학식 2로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자의 전압에 대한 전류밀도 및 휘도 그래프이고,

도 8은 본 발명의 화학식 3으로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자의 전류밀도 및 휘도에 대한 그래프이고,

도 9는 화학식 2로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자의 전압에 대한 효율 그래프이고,

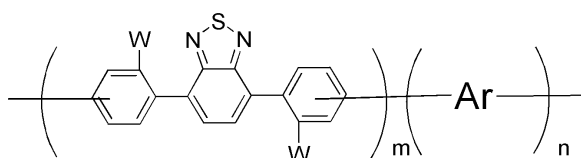
도 10은 본 발명의 화학식 3으로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자의 전압에 대한 효율 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0035] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 제공한다.

[0036] 화학식 1



[0037]

[0038] (상기 식에서 Ar은 탄소수 5~40의 방향족기 또는 이종원자가 방향족 링에 포함된 탄소수 4~40의 헤테로방향족기이며, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고, W는 동일 또는 동일하지 않은 치환기로 치환될 수 있으며 상기 치환기가 수소원자, 탄소수 1~12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6~14의 방향족기이이고, m은 0.01 내지 1이고, n은 0 내지 0.99이다.)

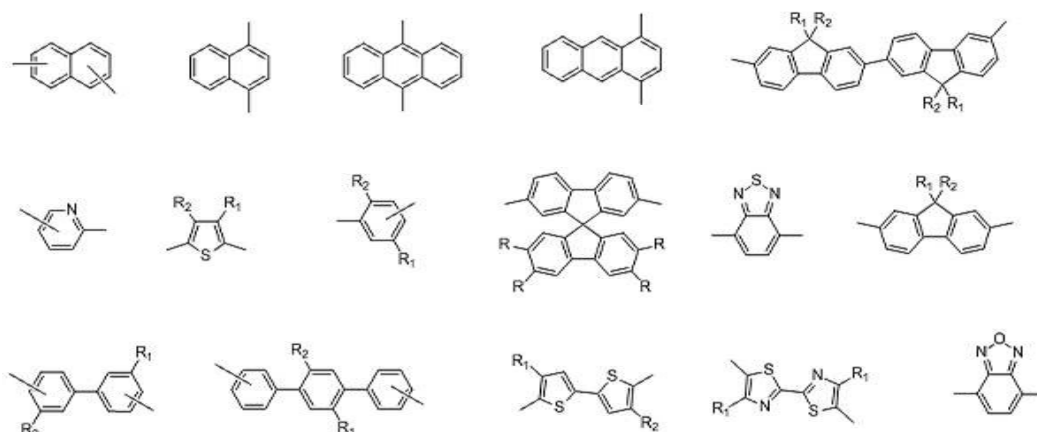
[0039] 상기 화학식 1로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 더욱 구체적으로 설명하면, 4,7-다이페닐벤조사이아디아졸 단위를 중심 분자 구조로 하고 상기 4,7-다이페닐벤조사이아디아졸 단위의 페닐

의 2번 및 5번 탄소 위치에 수소, 알콕시기 또는 알킬기가 도입된 구조이다.

[0040] 이러한 구조적 특징으로 말미암아, 상기 4,7-다이페닐벤조사이아디아졸 유도체가 단량체로 사용되고, 아릴렌(Ar) 구조와의 공중합체인 본 발명의 전계발광고분자는 전체 고분자의 광학특성을 단파장 쪽으로 이동시키며, 재료의 전기적인 특성을 향상시킨다. 또한, 용해도가 크게 향상되어 다양한 두께의 박막을 쉽게 형성할 수 있다.

[0041] 특히, 상기 화학식 1의 화합물 구조에 알콕시기가 치환된 벤조사이아디아졸 구조의 경우 트위스트 구조(twisted structure)를 가지고 있어서 HOMO와 LUMO간의 밴드갭(band gap)이 넓어서 보다 유리하며, 전하 수송 능력을 향상시킴으로써, 궁극적으로 재료의 성능을 향상시킨다.

[0042] 또한, 화학식 1로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자 중에서 발광 고분자의 주쇄를 구성하는 아릴렌(Ar) 구조로는 하기 화합물 군에서 선택되는 어느 하나를 사용한다. 다만, 바람직한 일례로 제시될 뿐, 이에 한정되지는 아니할 것이다.

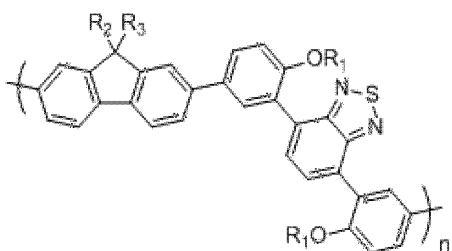


[0043]

[0044] (상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이다.)

[0045] 이에, 상기 벤조사이아디아아졸 유도체를 단량체 및 아릴렌(Ar) 구조와의 공중합체로 이루어진 전계발광고분자의 바람직한 화합물로서, 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 제공한다.

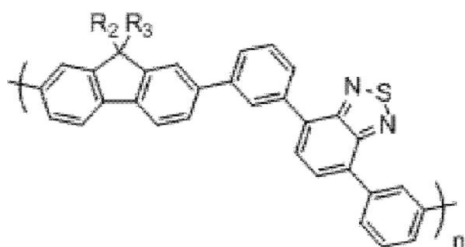
[0046] 화학식 2



[0047]

[0048] (상기 식에서 R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이고, n 은 2 내지 1000이다.)

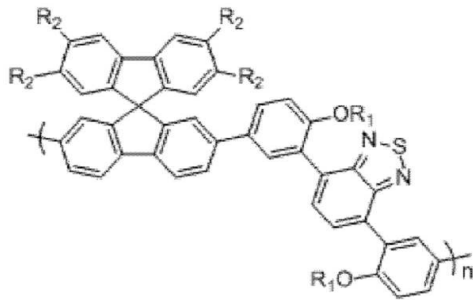
[0049] 화학식 3



[0050]

[0051] (상기 식에서 R_2 및 R_3 은 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이고, n 은 2 내지 1000이다.)

[0052] 화학식 4



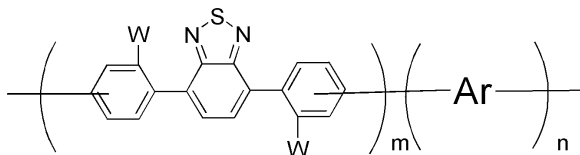
[0053]

[0054] (상기 식에서 R_1 및 R_2 은 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기이고, n 은 2 내지 1000이다.)

[0055] 전계발광고분자의 분자량은 박막형성 특성 및 소자의 수명에 중요한 요인으로 작용하며, 특히 분자량이 지나치게 작을 경우에는 소자 제작 및 구동시에 결정화 등의 원인이 된다. 이에, 바람직하게는 상기 전계발광고분자는 중량평균분자량(M_w) 1만 내지 20만이고, 분자량분포(MWD)가 1.5 내지 5인 것이 바람직하다.

[0056] 나아가, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 화학식 1의 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0057] 화학식 1



[0058]

[0059] (상기 식에서 Ar , W , m 및 n 은 상기에서 정의한 바와 같다.)

[0060] 더욱 바람직한 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자는 상술된 화학식 2 내지 화학식 4에서 선택되는 어느 하나의 전계발광고분자를 사용하는 것이다.

[0061] 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자는 발광층 형성재료로서 유용하며, 발광층에 적용될 때, 상기 발광층이 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자 0.1 내지 99.9중량% 및 발광 물질 99.9 내지 0.1 중량%로 이루어진 것이 바람직하다.

[0062] 다. 이러한 유기 전계발광 소자는 통상적으로 알려진 양극/발광층/음극, 양극/버퍼층/발광층/음극, 양극/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/음극 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이때 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0063] 상기 정공전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리트리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0064] 상기 전자전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0065] 상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF 또는 MgF_2 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0066] 본 발명의 유기 전계발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 고분자를 이용한 유

기 전계발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자는 상기 발광층 형성 재료 이외에도 그 특성상 인광호스트, 전하주입층 또는 전하수송층의 형성재료로 적용될 수 있다.

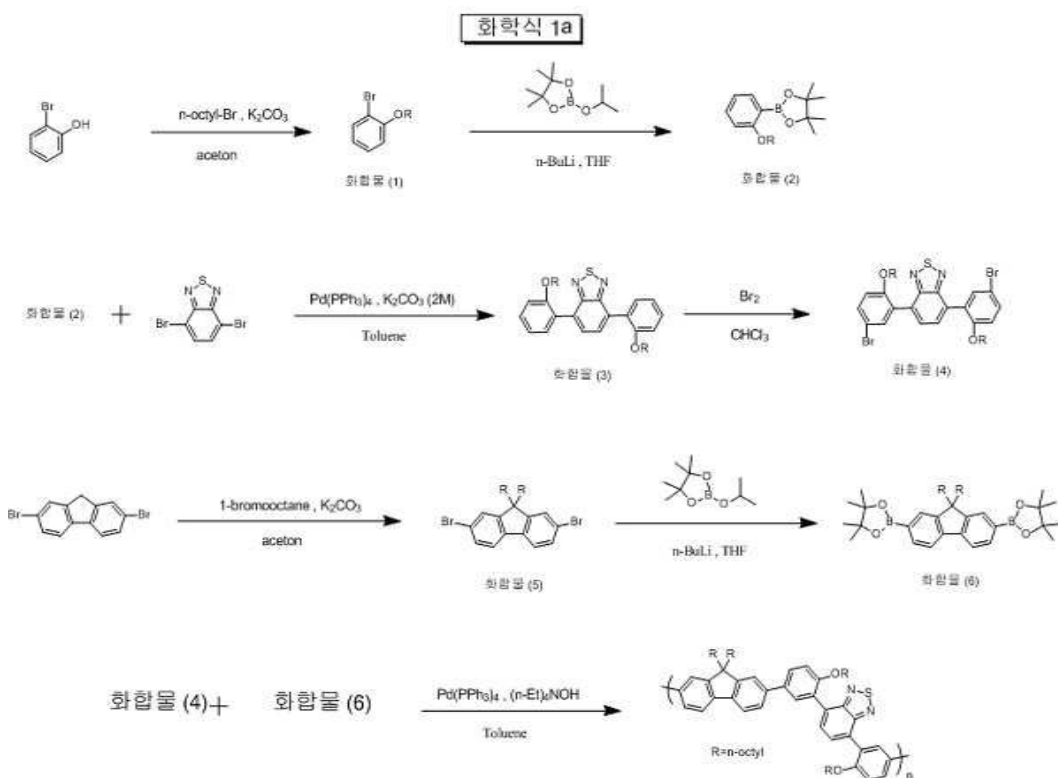
[0068] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0069] 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0070] <실시예 1> 화학식 2로 표시되는 화합물(R은 n-옥틸) 제조

[0071] 화학식 2로 표시되는 목적화합물은 하기 반응식 1에 의해 수행되어 제조되었다.

[0072] 반응식 1



[0073]

[0074] 단계 1: 화합물(1)의 합성

[0075] 2-브로모페닐 50g(290 mmol)을 아세톤 500ml에 용해시키고, 여기에 K_2CO_3 48.4g(350 mmol)을 첨가하였다. 상기 혼합물에 1-브로모옥탄(bromooctane) 73.3g(380 mmol)을 첨가하고 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 물과 클로로포름의 혼합용매(물: $CHCl_3$ =2:1 부피비)를 이용하여 추출하여 K_2CO_3 을 제거하였다. 상기 추출된 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조하여 농축시킨 후, n-헥산을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 실시하였다. 통과된 용출액으로부터 반응하지 않고 남아있는 1-브로모옥탄을 감압증류 과정을 통해 제거하여 화합물 (1) 80g (수율:96%)을 수득하였다. 상기 화합물(1)의 구조는 1H -NMR을 통하여 확인하였다.

[0076] 단계 2: 화합물(2)의 합성

[0077] 화합물(1) 38 g(130 mmol)을 무수 THF 150ml에 용해시켰다. 상기 혼합물을 약 $-75^\circ C$ 로 냉각한 후, 여기에 n-BuLi 100ml(1.2 eq)을 서서히 첨가하고, 1시간 동안 교반하였다. 상기 반응혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 32.9 g(1.3 eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완결된 후, 물과 에틸아세테이트의 혼합용매(물: 에틸아세테이트=2:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조하여 농축한 후, 감압증류

에 의해 남아있는 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란을 제거하여 화합물(2)를 수득하였다. 상기 화합물(2)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0078] 단계 3: 화합물(3)의 합성

[0079] 500ml 둥근 바닥 플라스크에 화합물(2) 14.13g (2.5eq), 4,7-디브로모벤조[c][1,2,5]사이아디아졸[4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole) 5 g(0.017 mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 1.18g(0.06 eq) 및 2M K_2CO_3 (2 M)수용액 42ml을 넣고, 무수 톨루엔 110ml을 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 110°C 에서 12시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완결된 후, 물과 에틸아세테이트의 혼합용매(물: 에틸아세테이트=2:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO_4 으로 건조후 감압증류후 실리카겔 컬럼(in Toluene)에 통과시켜 남아있는 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)을 제거하였다. 다시 감압증류 후 그 농축액을 아세톤과 메탄올의 혼합용매(아세톤:메탄올=1:3 부피비)를 이용하여 재결정시켜 화합물(3) 6.95 g (수율:73%)을 얻었다. 상기 화합물(3)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0080] 단계 4: 화합물(4)의 합성

[0081] 500ml 둥근바닥 플라스크 내에서 클로로포름 250ml에 화합물(3) 5g (9.2 mmol)을 첨가한 후, 0°C 를 유지하면서 브롬 3.2g(2.2 eq)을 천천히 첨가하면서 교반하였다. 상기 반응 혼합물로부터 화합물(3)이 사라지는 것을 TLC로 확인한 후, 브롬 첨가를 중지하고, 30분간 교반한 후 소량의 아세톤을 첨가하여 브롬화 반응을 중지(quenching)시켰다. 상기 반응 혼합물을 NaHSO_3 으로 3회 세척한 후, MgSO_4 으로 건조하여 농축시켰다. 상기 농축액을 아세톤과 메탄올의 혼합용매(아세톤: 메탄올=1:3 부피비)에 재결정시켜 화합물(4) 5.48g(수율: 85%)을 수득하였다. 상기 화합물(4)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0082] 단계 5: 화합물(5)의 합성

[0083] 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene) 3g (9.26 mmol)과 n-브로모옥탄 5.37g(3 eq)을 톨루엔 20ml에 녹이고, 테트라부틸암모늄 브로마이드 0.15g (0.46 mmol)를 첨가하였다. 상기 혼합물에 NaOH 0.15g (0.46 mmol)을 물 6ml에 녹인 용매를 첨가한 후에 2일 동안 110°C 조건에서 환류시켰다. 상기 반응 후 클로로포름으로 추출한 후 유기물을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축시켜 실리카겔 컬럼(n-Hexane)을 하고 증류과정을 통하여 반응하지 않고 남아 있는 과량의 n- 브로모옥탄을 제거하고 흰색의 고체상태의 생성물을 얻었다. 상기 화합물(5)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0084] 단계 6: 화합물(6)의 합성

[0085] 화합물(5) 15g(0.027 mol)을 무수 THF 210ml에 용해시켰다. 상기 혼합물을 약 -75°C 로 냉각한 후, 여기에 n-부틸리튬 42.73ml(2.5 eq)을 서서히 첨가하고, 약 1시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로필-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 30.5g (6 eq)을 첨가하여 12시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완결된 후, 물과 에틸아세테이트의 혼합용매(물: 에틸아세테이트=2:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조하여 농축한 후, 감압증류에 의해 미반응 2-이소프로필-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란을 제거하여 화합물(6) 14.06g(수율 80%)을 수득하였다. 상기 화합물(6)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0086] 단계 7: 화학식 2로 표시되는 목적화합물의 합성

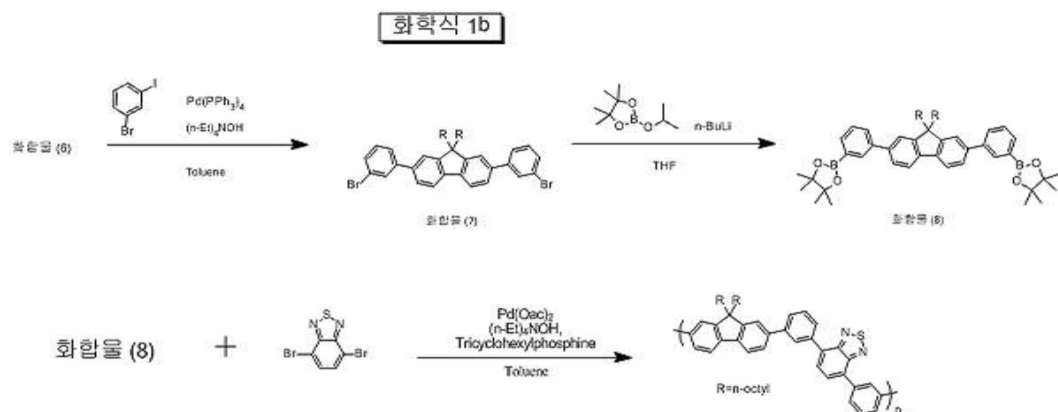
[0087] 질소 가스 분위기하에서, 50ml의 둥근바닥 플라스크에 화합물(4) 0.5g (0.778 mmol)과 화합물(5) 0.55g (0.778 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.009g (0.04 mmol), 트리사이클로헥실포스핀 0.033g (0.11 mmol)을 첨가한 다음, 여기에 무수 톨루엔 14.15ml을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 약 90°C 로 올린 후 (n-Et) $_4\text{NOH}$ (20wt% in water) 2.2ml을 첨가하였다. 이후 약 48시간 동안 교반하였다. 엔드캡퍼(Endcapper)로서 9-브로모안트라센 0.02g를 첨가한 후 6시간 교반하였다. 이후 3,5-디메틸페닐-보로닉엑시드(3,5-dimethylphenyl-boronic acid) 0.01g를 첨가 후 6시간 이후에 반응을 종결하였다. 상기 반응이 종결된 뒤 얻어진 생성물을 메탄올과 아세톤(3:1)의 혼합용매에 떨어뜨려 침전시켰다. 상기 침전된 생성물을 메탄올에서 37% HCl 10ml에 20분 교반시킨 후 톨루엔: $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})=2:8$ 로 씻어주었다. 유기층을 분리 후에 감압 증류하여 다시 메탄올과 아세톤(3:1)혼합용매에 떨어뜨

려 재침전하였다. 상기 침전물을 건조 후 메탄올과 아세톤을 사용하여 차례로 속실팩을 실시하였다. 마지막으로 톨루엔으로 속실팩을 실시하여 농축시킨 후 플로리실(Florisil) 컬럼(전개용매 톨루엔)을 이용하여 화학식 2로 표시되는 목적화합물을 얻었다. 상기 얻어진 화합물의 Mn은 14,000, Mw 25,000, PDI 1.78으로 측정되었으며, 도 2에 화학식 2로 표시되는 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼을 도시하였다.

[0088] <실시예 2> 화학식 3으로 표시되는 화합물(R은 n-옥틸) 제조

[0089] 화학식 3으로 표시되는 목적화합물은 하기 반응식 2에 의해 수행되어 제조되었다.

[0090] 반응식 2



[0091]

[0092] 단계 1: 화합물(7)의 합성

[0093] 화합물(6) 8g(0.0124 mol)과 3-브로모아이오드벤젠(3-bromoiodobenzene) 7.4g (2.1 eq), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.58g을 톨루엔 250ml에 녹였다. 상기 혼합물에 테트라에틸암모늄하이드록사이드 20wt% in Water((n-Et)₄NOH) 17ml(10 eq)을 첨가한 후 110℃에서 12시간 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 혼합물을 에틸아세테이트 400ml로 추출하여 감압 농축하였다. 상기 얻어진 농축액을 실리카겔 컬럼(Hexane)에 통과시켜 남아있는 3-브로모아이오드벤젠과 촉매를 제거하여 순수한 화합물(7) 5.39 g(수율: 68 %)을 얻었다. 상기 화합물(7)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0094] 단계 2: 화합물(8)의 합성

[0095] 화합물(7) 6g (8.5mmol)에 무수 THF 150ml에 용해시켰다. 상기 혼합물을 약 -75℃로 냉각한 후 n-부틸리튬 13.4ml(2.5 eq)를 서서히 첨가하고, 1시간 동안 교반 하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 9.56g (6 eq)을 첨가하여 12시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완결된 후, 물과 에틸아세테이트의 혼합용매(물: 에틸아세테이트=2:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후, 감압증류에 의해 미반응 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란을 제거하였다. 상기 농축액을 아세톤과 메탄올의 혼합용매(아세톤: 메탄올=1:3 부피비)에 재결정시켜 화합물(8) 3.4 g(수율: 51%)을 수득하였다. 상기 화합물(8)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0096] 단계 3: 화학식 3으로 표시되는 목적화합물의 합성

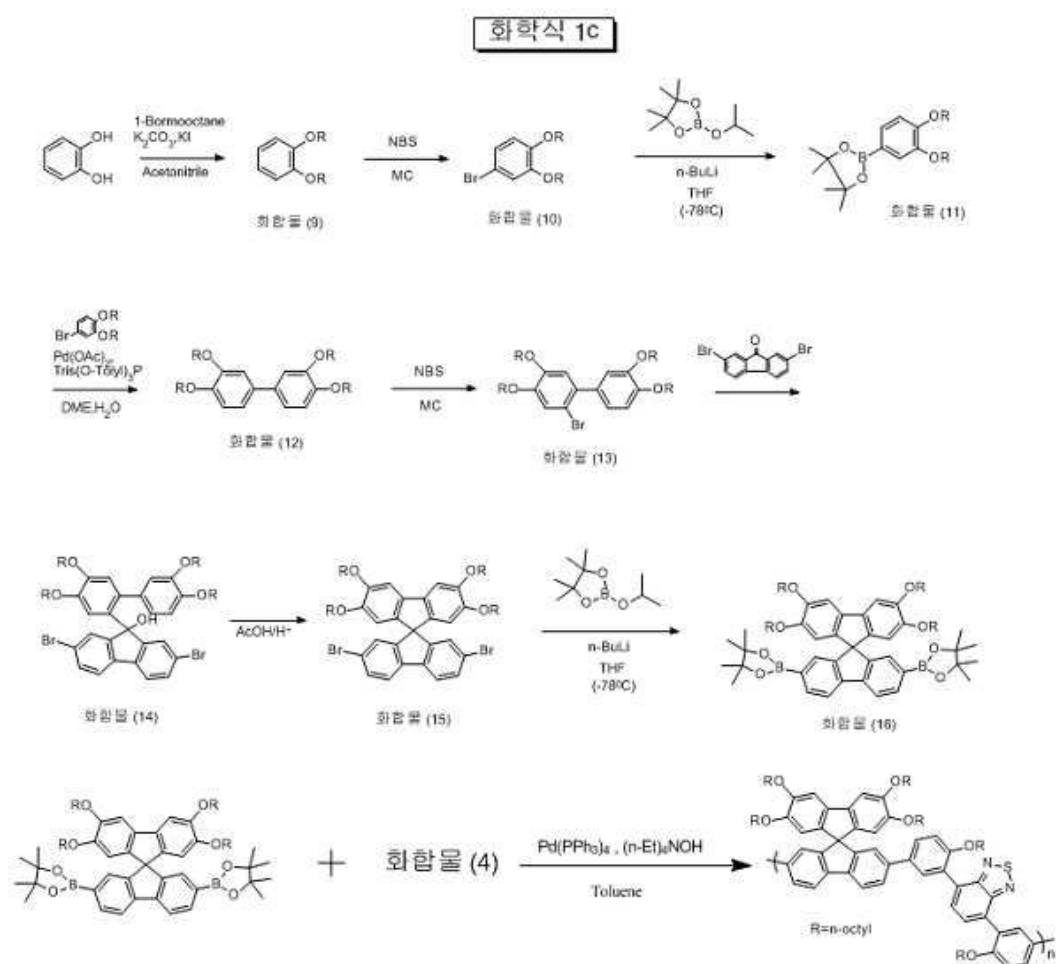
[0097] 질소 가스 분위기하에서, 50ml의 둥근바닥 플라스크에 화합물(8) 0.5g (0.63 mmol), 4,7-디브로모벤조[c][1,2,5]사이아디아졸 0.18g(0.63 mmol), Pd(OAc)₂ 0.007g(0.03mmol), 트리사이클로헥실포스핀 0.026g (0.11 mmol)을 부가한 다음 상기 혼합물에 무수 톨루엔 12.6ml에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일배스를 이용하여 약 90℃로 올린 후 (n-Et)₄NOH (20wt% in water)을 2.1ml를 첨가하였다. 이후 약 48시간 동안 교반하였다. 엔드캡퍼(Endcapper)로서 9-브로모안트라센 0.01g를 첨가한 후 6시간 교반하였다. 이후 다시 3,5-디메틸페닐-보로닉 엑시드(dimethylphenyl-boronic acid)를 0.01g를 첨가한 후 6시간 이후에 반응을 종결하였다. 상기 반응이 종결된 후 얻어진 생성물을 메탄올과 아세톤(3:1)혼합용매에 떨어뜨려 침전시켰다. 상기 침전된 생성물을 메탄올에서 37% HCl 10ml에 20분 교반시킨 후 톨루엔: NH₄OH(aq)=2:8로 세척하였다. 상기 유기층을 분리한 후

에 감압 증류하여 다시 메탄올과 아세톤(3:1)혼합용매에 떨어뜨려 재침전하였다. 상기 침전물을 건조시킨 후 메탄올과 아세톤을 사용해 차례로 속실텐을 실시하였다. 마지막으로 톨루엔으로 속실텐을 실시하여 농축시킨후 플로리실(Florisil) (전개용매 톨루엔)을 이용하여, 순수한 생성물을 0.286g (수율: 63%)얻었다. 상기 얻어진 화합물의 Mn은 17,400, Mw 42,000, PDI 1.77으로 측정되었다.

[0098] <실시예 2> 화학식 4로 표시되는 화합물 제조

[0099] 화학식 4로 표시되는 목적화합물은 하기 반응식 3에 의해 수행되어 제조되었다.

[0100] 반응식 3



[0101]

[0102] 단계 1: 화합물(9)의 합성

[0103] 카테콜(Catechol) 5 g을 아세토니트릴52.8ml에 녹인 후, 1-브로모옥탄(2.5 eq), K₂CO₃ (2.5eq), KI (0.1eq)를 넣고 24시간 동안 가열 환류하였다. 상기 반응이 완결되면, 여과한 후에 유기층을 감압 농축하였다. 상기 감압 농축하여 얻은 농축물을 에틸에테르100ml에 녹인 후, 물 50ml, 포화소금물로 유기층을 세척하여 유기층을 분리하여 MgSO₄(5 g)로 탈수한 후 여액을 감압 농축하여 흰색 고체 15.04 g (수율 99 %)을 얻었다. 상기 화합물 (9)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0104] 단계 2: 화합물(10)의 합성

[0105] 화합물(9) 15g을 메틸렌클로라이드(MC) 105.5ml에 녹인 후 0℃에서 NBS(1.1eq)를 DMF 26.4ml에 적가한 후 실온으로 온도를 올려 2시간 반응시켰다. 상기 반응이 완결되면 반응액을 물 100ml로 두 번 씻어준 후, Na₂S₂O₃ · 5H₂O 용액, NaHCO₃포화용액, 포화소금물(Brine) 순서로 유기층을 세척한 후에 MgSO₄로 처리하여 여과한 후 용매는 감압농축하여 화합물 18.17g(수율 98%)을 얻었다. 상기 화합물(10)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0106] 단계 3: 화합물(11)의 합성

[0107] 250ml 플라스크에 화합물(10) 18.0g을 넣고 무수THF 130.4ml에 녹인 후 -78°C 에서 n-BuLi 1.2eq을 서서히 첨가한 후, 10분간 교반한 후, 2-이소프로필-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(1.1eq)을 서서히 떨어뜨려준다. 1시간 정도 교반한 후, 반응이 끝나면 반응액에 에틸아세테이트(EA) 100ml와 물 100ml를 가한 후 유기층을 분리하였다. 상기 유기층을 포화 NaHCO_3 150ml용액과 소금물 150ml로 씻어준 후 MgSO_4 로 처리하여 여과한 후 여액을 감압농축하여 화합물(11) 12.03g (수율 60%) 얻었다. 상기 화합물(11)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0108] 단계 4: 화합물(12)의 합성

[0109] 화합물(11) 12.0g과 cpd3 1.1eq를 $\text{DME}:\text{H}_2\text{O}=1.5:1$ (78ml)에 녹인 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.1eq), $\text{P}(\text{Tris-O-tolyl})_3$ (0.1eq)를 넣고 K_2CO_3 (2.5eq)를 $\text{DME}:\text{H}_2\text{O}=1.5:1$ (78ml)에 녹인 후 적가하고 1시간 동안 가열 환류하여 반응시켰다. 상기 반응이 완결되면 반응액에 EA 100ml와 물 50ml를 가하여 유기층을 분리하여 Mg_2SO_4 (5.0g)로 탈수한 후에 여과하고 여액은 감압 농축하였다. 상기 농축하여 얻은 잔사는 에탄올에서 재결정하여 화합물(12) 10.42g(수율 60%) 얻었다. 상기 화합물(12)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0110] 단계 5: 화합물(13)의 합성

[0111] 화합물(12) 10.0g을 MC 88.18ml에 녹인 후, $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하고 NBS (1.1 eq)를 소분하여 반응액에 첨가한 후에 방치하여 실온에서 2시간 반응시켰다. 상기 반응이 완결되면 물 50ml를 반응액에 가하고 교반한 후 유기층을 분리하여 포화 NaHCO_3 50ml 용액과 소금물 50 ml로 세척하여 준 후에 Mg_2SO_4 5.00 g으로 탈수 시켜 여과하고 여액은 감압농축하였다. 상기 감압농축하여 얻는 잔사는 에탄올을 사용하여 재결정화하여 화합물(13) 10.95g(수율 98%) 얻었다. 상기 화합물(13)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0112] 단계 6: 화합물(14)의 합성

[0113] 화합물(13) 10.95g (0.0147 mol)을 무수THF 150ml에 녹인 후 -78°C 로 냉각하였다. t-BuLi (17.36ml, 1.7 M in Hexane, 0.0295 mol)을 반응액에 천천히 적가한 후 1시간 동안 교반하여 주고, 2,7-디브로모-9-플루오렌 4.76g (0.0147 mol)을 무수THF 300ml에 녹인 용액을 반응액에 30분간 적가하였다. 상기 반응이 종결되면 반응액을 감압농축하고, 잔사는 EA 50ml, 포화소금물 50ml를 가하여 유기층을 분리하였다. 유기층은 Mg_2SO_4 (5.0 g)으로 탈수시켜 여과하고 여액은 감압농축하였다. 상기 농축하여 얻은 잔사는 n-Hexane:EA=10:1을 전개용매로 하여 실리카겔 컬럼을 실시하여 화합물(14)을 분리하여 12.68g (수율 86 %)을 얻었다. 상기 화합물(14)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0114] 단계 7: 화합물(15)의 합성

[0115] 화합물(14) 12.68g을 아세트산150ml에 녹인 후에 반응액의 온도를 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하였다. 진한 HCl 5ml를 반응액에 첨가하고 2시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 종결되면 반응 중에 생성된 흰색 고체를 여과하여 아세트산100ml와 메탄올 100ml로 세척하여 흰색 고체를 얻었다. 상기 여과하여 얻은 흰색고체는 감압 건조하여 10.58g(수율 85 %)을 얻었다. 상기 화합물(15)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0116] 단계 8: 화합물(16)의 합성

[0117] 화합물(15) 15g(0.015mol)을 무수 THF 110ml에 용해시켰다. 상기 혼합물을 약 -75°C 로 냉각한 후, 여기에 n-부틸리튬 23.75ml(2.5 eq)을 서서히 첨가하고, 1시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 16.9g (6 eq)을 첨가하여 12시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완결된 후, 물과 에틸아세테이트의 혼합용매(물: 에틸아세테이트=2:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조하여 농축한 후, 감압증류에 의해 미반응 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란을 제거하여 화합물(15) 7.81g(수율 80%)를 수득하였다. 상기 화합물(16)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

[0118] 단계 9: 화학식 4로 표시되는 목적화합물의 합성

[0119] 질소 가스 분위기하에서, 50ml의 둥근바닥 플라스크에 화합물(16) 0.5g (0.51 mmol)에 4,7-디브로모벤조[c][1,2,5]사이아디아졸 0.18g(0.510 mmol), Pd(OAc)₂ 0.007g(0.03 mol), 트리사이클로헥실포스핀 0.026g(0.11mmol)을 첨가한 후, 무수 톨루엔 12.6ml에 용해시켰다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배스를 이용하여 약 90℃에서 (n-Et)₄NOH (20wt% in water) 2.1ml을 첨가한 후 약 48시간 동안 교반 하였다. 엔드캡퍼(Endcapper)로서 9-브로모안트라센 0.01g를 첨가한 후 6시간 교반하였다. 이후 다시 3,5-디메틸페닐-보로닉엑시드 0.01g를 첨가한 후 6시간 이후에 반응을 종결하였다. 상기 반응이 종결된 후 얻어진 생성물을 메탄올과 아세톤(3:1)혼합용매에 떨어뜨려 침전시켰다. 상기 침전된 생성물을 메탄올에서 37% HCl 10ml에 20분 교반시킨 후 톨루엔: NH₄OH(aq)=2:8로 씻어주었다. 상기 유기층을 분리한 후 감압 증류하여 다시 메탄올과 아세톤(3:1)혼합용매에 떨어뜨려 재침전하였다. 상기 침전물을 건조한 후 메탄올과 아세톤을 사용하여 차례로 속실팩을 실시하였다. 마지막으로 톨루엔으로 속실팩을 실시한 후 농축시켜 플로리실(Florisil) (전개용매 Toluene)을 이용하여 순수한 목적화합물을 0.230g (수율: 64%)얻었다. 상기 얻어진 화학식 4로 표시되는 목적화합물의 Mn은 14,400, Mw 21,300, PDI 1.45으로 측정되었다.

[0120] <실시예 4> 유기 전계 발광 소자의 제작

[0121] ITO(indium-tin oxide)가 코팅된 투명전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 식각제(etchant)를 이용하여 패터닝(patterning)하여 ITO 전극 패턴을 형성하고, 이를 다시 깨끗이 세정하였다. 이와 같이 세정된 결과물 상에 PEDOT(poly(styrene sulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxy thiophene : Bayer사의 Batron P 4083)을 약 500Å의 두께로 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하여 홀 주입층을 형성하였다. 상기 홀 주입층 상부에, 10:90 혼합중량비의 실시예 1에 따라 제조된 화학식 2로 표시되는 화합물 0.01g과 클로로벤젠 4.90g에 용해하여 얻은 발광층 형성용 조성물을 상기 홀 주입층 상부에 스핀코팅(spin coating)하고, 90℃에서 2시간 동안 베이킹 처리한 뒤, 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거하여 두께 800Å의 발광층을 형성시켰다. 이어서, 상기 고분자 발광층 상부에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 TPBi와 LiF 및 Al을 순차적으로 증착하여 1500~3000Å 두께의 캐소드를 형성하고 이를 봉지(encapsulation)함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다. 상기 LiF 와 Al 증착시 막 두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다

[0122] 상기와 같이 제작된 유기 전계 발광 소자의 구조는 ITO/PEDOT:PSS(60nm)/ 화학식 2 (60nm)/TPBi(20nm)/LiF(1nm)/Al(150nm)이며, 발광면적은 6mm²이었다.

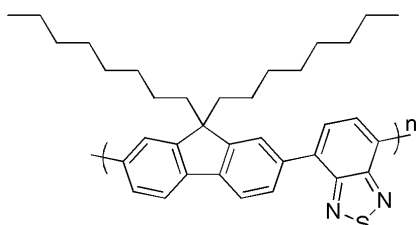
[0123] <실시예 5> 유기 전계 발광 소자의 제작

[0124] 상기 실시예 2에서 제조된 화학식 3으로 표시된 화합물을 발광층으로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 방식으로 수행하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[0125] <비교예 1> 유기 전계 발광 소자의 제작

[0126] 발광층으로서, 하기 화학식 5로 표시되는 F8BT [Poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole)]물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 방식으로 수행하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

화학식 5



[0127]

[0128] <실험예 1> 광학특성

[0129] 도 3은 상기 화학식 2 내지 4로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자의 필름 상태에서 UV-VIS 스펙트럼이고, 도 4는 본 발명의 화학식 2 내지 4로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는

전계발광고분자의 필름 상태에서의 PL(Photoluminescent) 그래프로서, 톨루엔 용매조건 상에서, 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자의 광학적 특성을 보여준다.

[0130] 상기 도면에서 확인되는 바와 같이, 합성된 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자는 모두 약 320 ~ 340 nm 사이에서 최대 흡수피크를 보였으며, PL(Photoluminescent)의 경우, 합성된 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자가 약 497nm 정도로 청녹색 발광(bluish-green emission) 특성을 보였다. 반면에, 비교예 1인 F8BT(~537nm) 대비, 40nm 정도 단파장 쪽으로 이동하였다. 상기 결과로부터, 본 발명의 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자는 색순도 향상에 큰 기여를 할 수 있음을 확인하였다.

[0131] 한편, 스피이로(spiro) 구조를 포함하는 화학식 4의 경우는 약 420nm에서 특성피크 (shoulder peak)를 보이고 있다. 이는 화학식 2와 3과 달리, 에너지 전이가 스피이로플루오렌 세그먼트 에서 벤조사이아디아졸 유닛까지 완전히 일어나지 못해 생기는 결과로 유추된다.

[0132] 도 5는 본 발명의 화학식 2 내지 4로 표시되는 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자의 열중량분석(Thermogravimetric analysis: TGA) 결과로서, 화학식 4의 화합물을 제외한 화학식 2 및 화학식 3의 고분자는 약 400℃이상의 우수한 열적 안정성을 보여주고 있다.

[0133] <실험예 2> 기초물성과 소자의 특성

[0134] 상기 실시예 4~5 및 비교예 1의 유기 전계 발광 소자에 대한 전류밀도, 휘도, 구동전압, 발광효율, 및 색좌표 데이터를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

발광고분자	Turn-on Voltage (V)	Max. Brightness (cd/m ²)	Max. Luminous Efficiency (cd/A)	Max. Power Efficiency (lm/W)	λ_{max} (nm)	CIE 1931 (X, Y)
실시예 1 화학식 2	5.5	422.5 (@9.5)	0.32	0.14	498	(0.21, 0.45)
실시예 2 화학식 3	5.1	1663 (@9.5V)	1.90	0.80	498	(0.23, 0.46)
비교예 1 F8BT	4.7	1275 (@10.5V)	1.45	0.71	539	(0.39, 0.57)

[0136] 또한, 도 6 내지 도 10은 화학식 2 및 화학식 3을 발광층으로 사용하여 제작된 PLED 소자의 I-V-L 특성을 측정한 결과이다. 이때, 소자의 구조는 모두 ITO/PEDOT:PSS(60nm)/화학식 2 또는 화학식 3(60nm) / TPBI (20nm) / LiF (1nm) / Al(150nm)로 제작되었다.

[0137] 상기에서 제작된 소자에서 화학식 2의 EL 성능은 구동전압(turn-on voltage) 5.5 V, 발광효율(luminous efficiency) 0.32 cd/A, 전력효율(power efficiency) 0.1 lm/W인 결과를 얻었다.

[0138] 또한 화학식 3의 EL 성능은 구동전압(turn-on voltage) 5.1V, 발광효율(luminous efficiency) 1.9 cd/A, 전력효율(power efficiency) 0.8 lm/W인 결과를 얻었으며 동일한 498nm에서 화학식 2 및 화학식 3의 고분자 모두 전자 발광을 보였다.

[0139] 이러한 결과는 비교예 1에서 사용된 F8BT에 대비하여, 향상된 결과이다. 또한, 제작된 소자의 색좌표(CIE1931) 측정결과, (0.21, 0.45) 및 (0.23, 0.46)를 보임으로써, 화학식 2 및 화학식 3의 고분자 모두 청색(Blueish)을 띠는 녹색 발광 재료로서 보다 순도가 향상된 발광층으로 사용될 수 있음을 확인하였다.

[0140] 이에, 종래 황색(yellowish)을 띠는 녹색발광재료인 F8BT의 색순도를 보다 단파장 쪽으로 향상시킬 수 있었다. 전반적으로 본 발명에 사용된 벤조사이아디아졸 유도체를 이용한 공중합체는 녹색의 색순도를 향상시킬 수 있는 전계발광고분자로서, 이를 채용한 유기 전계 발광 소자의 성능향상을 기대할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0141] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 유기전계 발광 화합물인 벤조사이아디아졸 유도체를 단량체 및 아릴렌(Ar) 구조와의 공중합체로 이루어진 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 제공하였다.

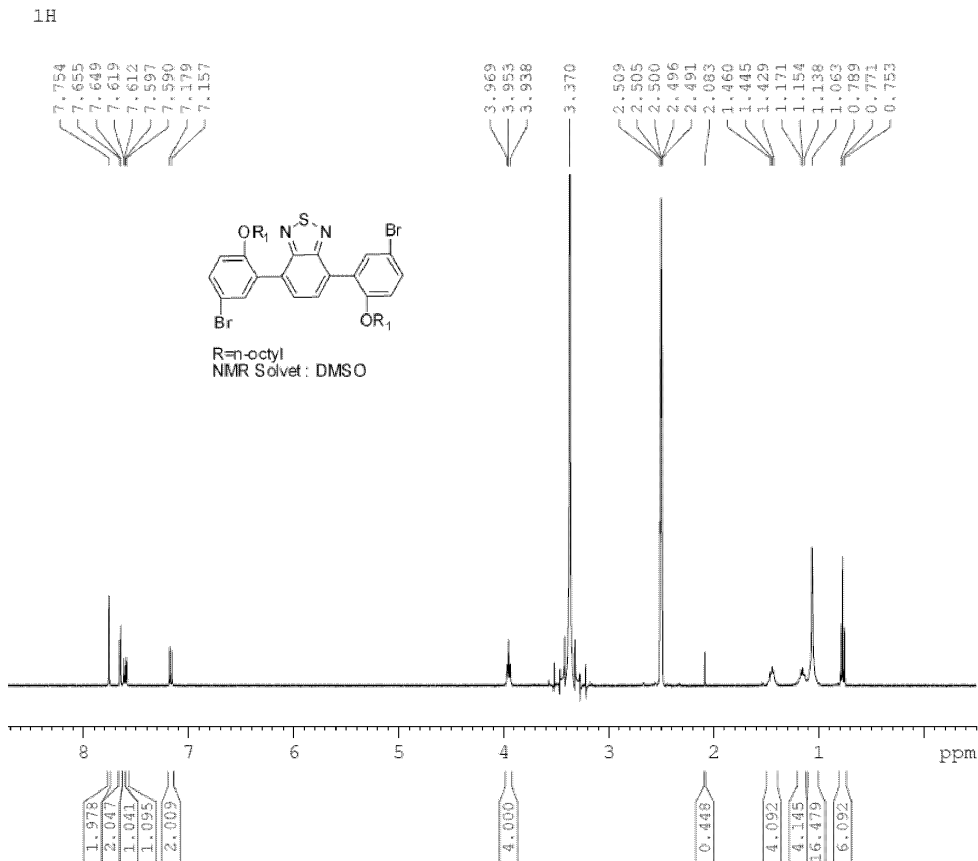
[0142] 본 발명의 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자는 벤조사이아디아졸을 기본 구조로 한 유도체를 이용함으로써, 색순도 및 소자 성능을 개선함으로써, 순도가 향상된 청색(Blueish)을 띠는 녹색 발광 재료로서 활용가능하다.

[0143] 나아가, 본 발명은 상기 벤조사이아디아졸 유도체를 포함하는 전계발광고분자를 발광층, 인광호스트, 전하주입층 또는 전하수송층으로 적용할 수 있으며, 특히 발광층으로 적용될 때, 발광효율, 구동전압 및 휘도 특성이 개선된 유기 전계발광 소자를 제공하였다.

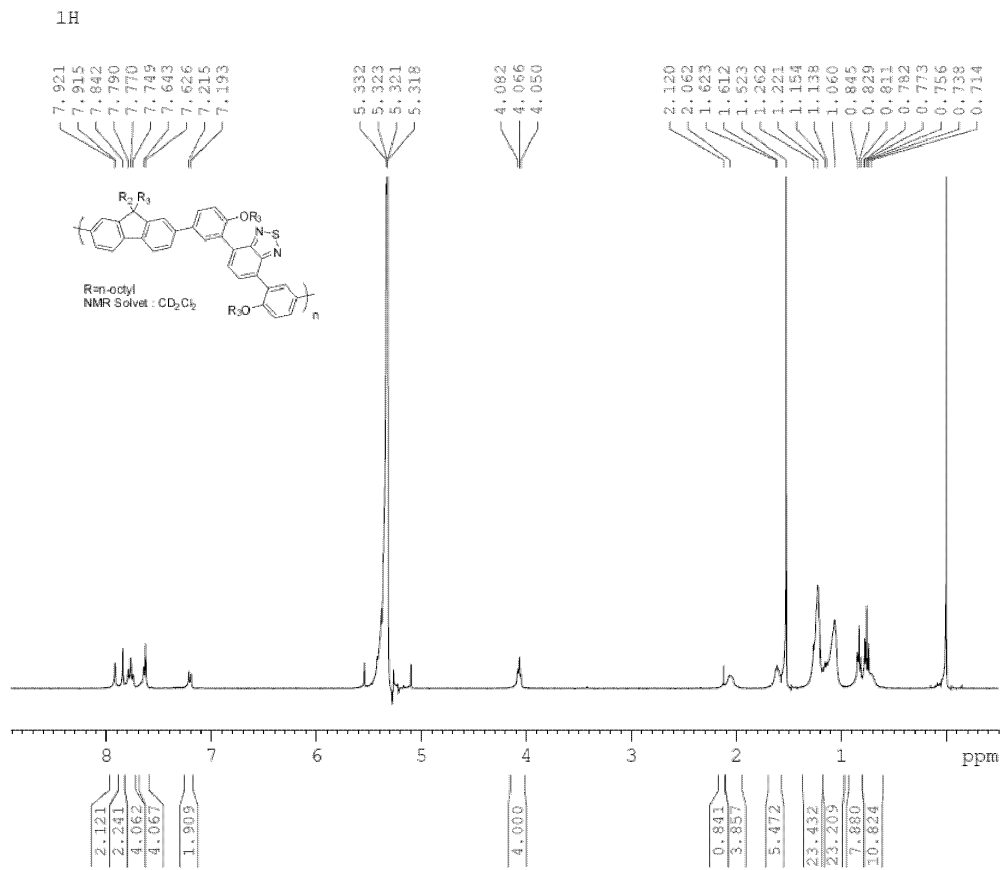
[0144] 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

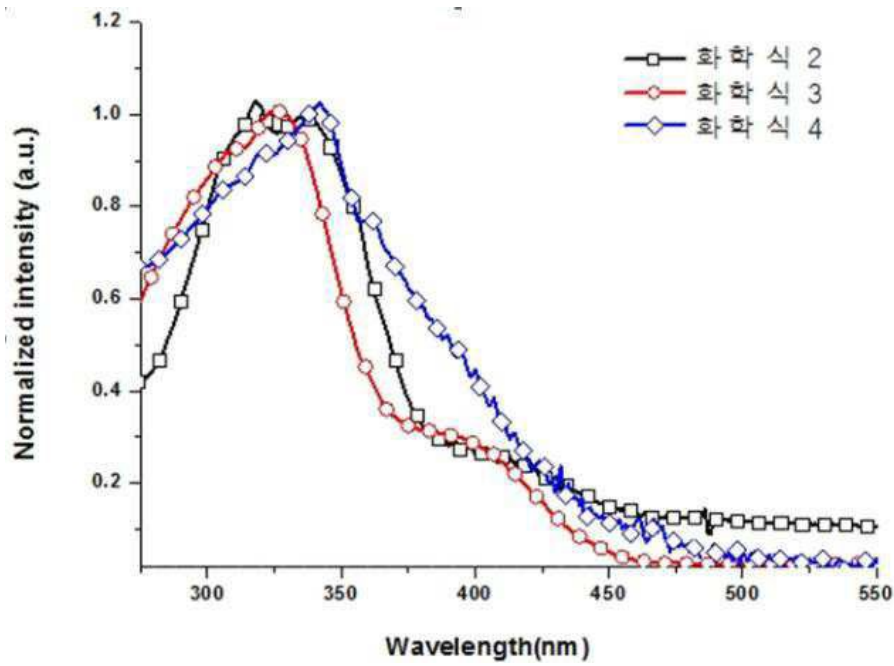
도면1



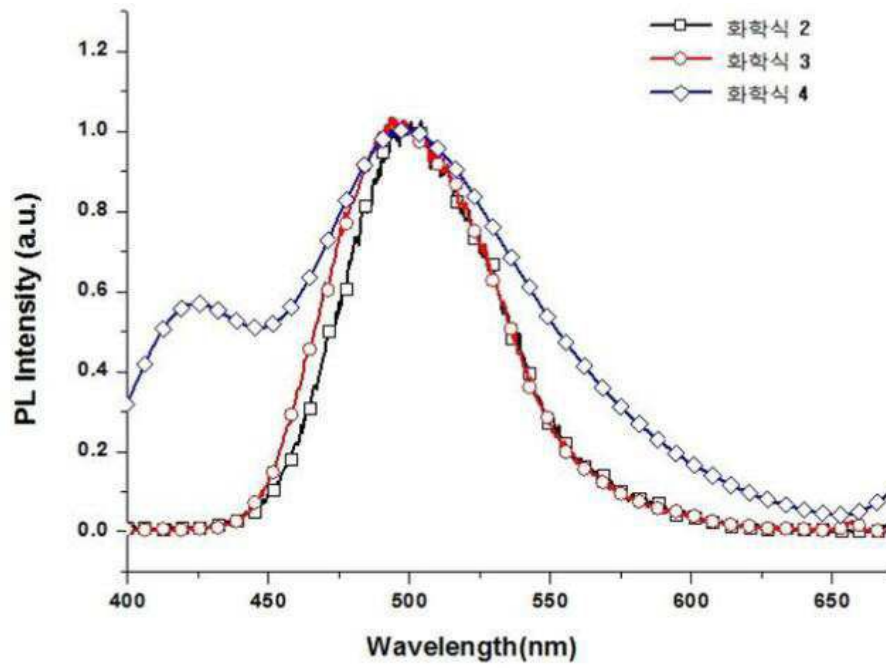
도면2



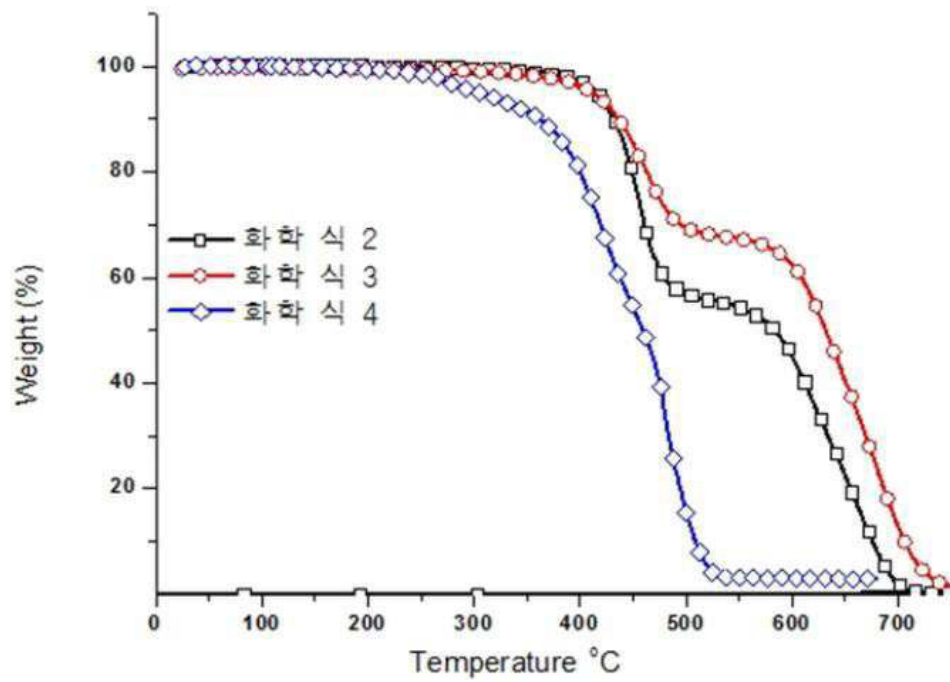
도면3



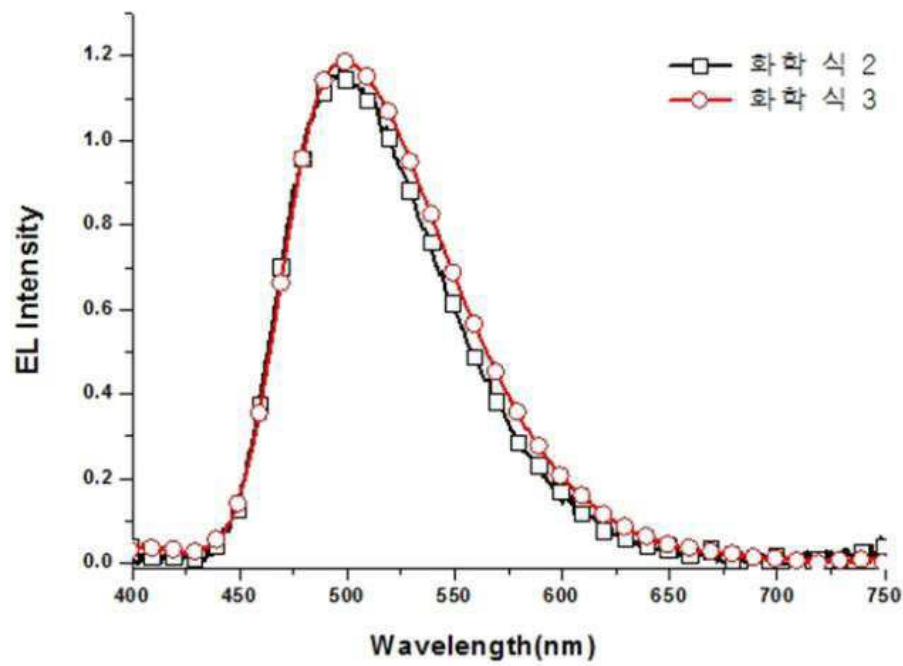
도면4



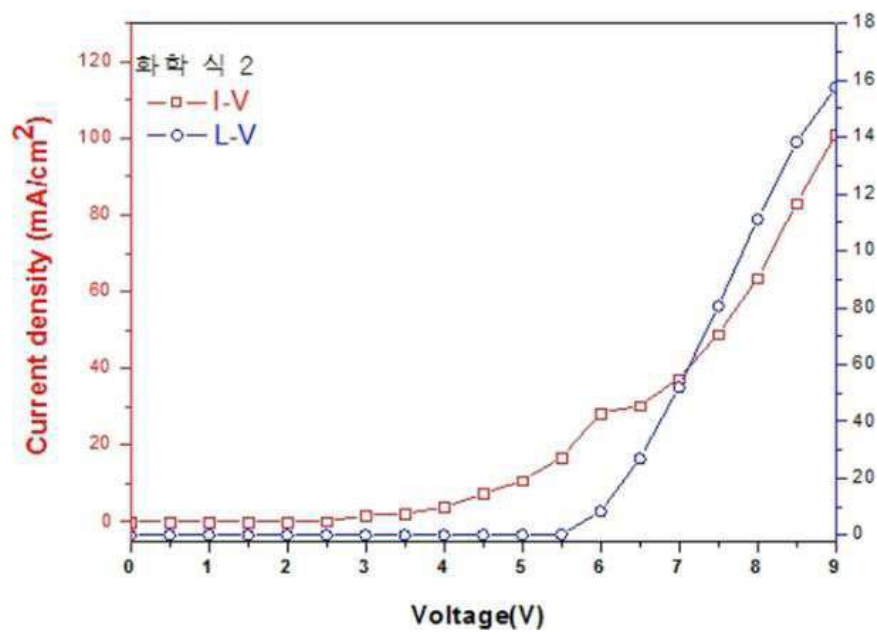
도면5



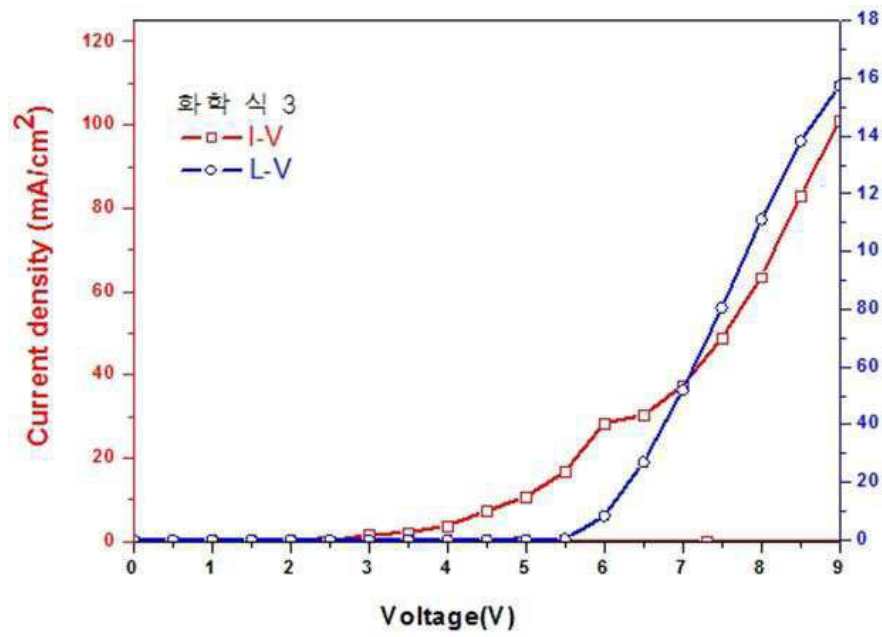
도면6



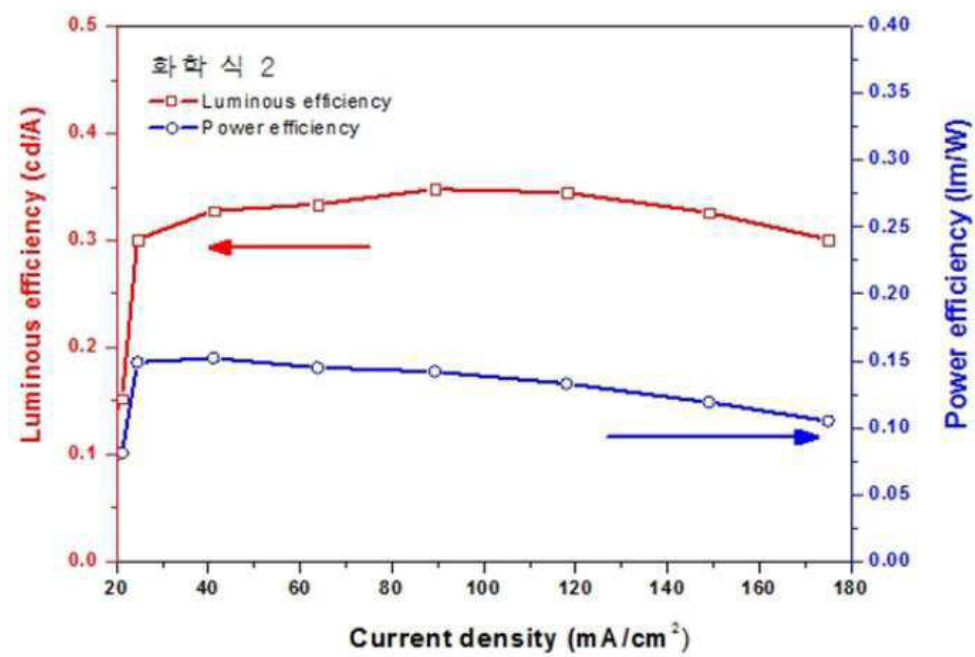
도면7



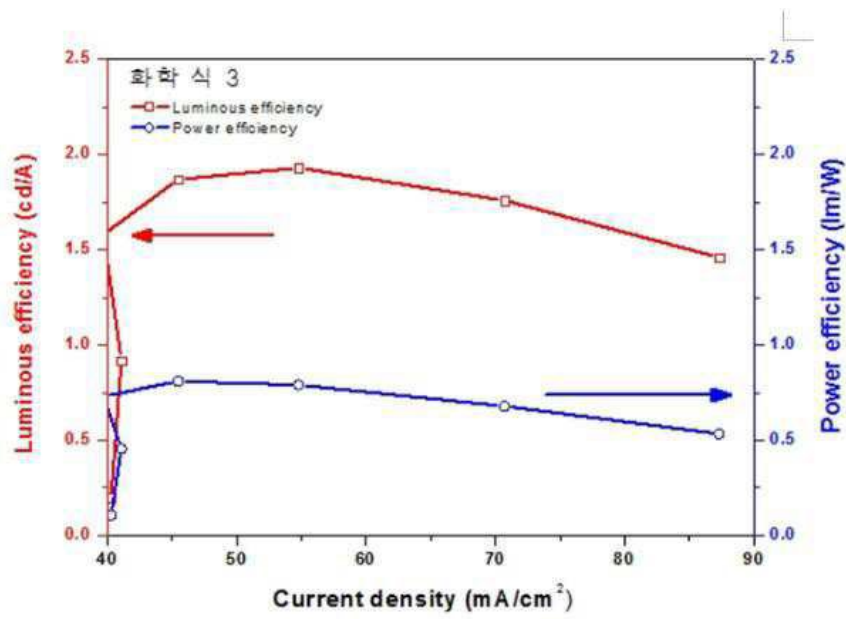
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	标题：包含苯并噻二唑衍生物的电致发光聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101350744B1	公开(公告)日	2014-01-13
申请号	KR1020110111135	申请日	2011-10-28
[标]申请(专利权)人(译)	韩国IND学术合作天主教UNIV FOUND		
申请(专利权)人(译)	天主教大学学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	天主教大学学术合作		
[标]发明人	JEONG HUN SEOB 정훈섭 LEE JI HOON 이지훈 PARK JONGWOOK 박종욱		
发明人	정훈섭 이지훈 박종욱		
IPC分类号	C09K11/06 C07D C09K H01L H01L51/50 C07D285/14		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088		
其他公开文献	KR1020130046632A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供电致发光聚合物以使用衍生物作为苯并噻唑衍生物，从而用作具有改进的纯度并改善有机电致发光器件的发光效率，驱动电压和亮度性能的绿色发光材料。组成：电致发光聚合物包括由化学式1表示的苯并噻唑衍生物。在化学式1中，Ar是C5-40芳族基团或C4-40杂芳族基团，其芳族环包括在其芳环中；芳环或杂芳基可被C1-12烷基，烷氧基或胺基取代；W可以被相同或不同的取代基取代，所述取代基是C1-12直链，支链或环状烷基或C6-14芳族基团；m为0.01-1；并且n是0-0.99。

