



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0074382
(43) 공개일자 2016년06월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07C 13/72 (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07C 13/72 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0139993
(22) 출원일자 2015년10월05일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-256674 2014년12월18일 일본(JP)

- (71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
- (72) 발명자
츠지 마사시
일본 가나가와켄 요코하마시 쓰루미구 스가사와쵸
2-7 주식회사 삼성요코하마연구소
- 하세가와 코지
일본 가나가와켄 요코하마시 쓰루미구 스가사와쵸
2-7 주식회사 삼성요코하마연구소
- 타구치 마코토
일본 가나가와켄 요코하마시 쓰루미구 스가사와쵸
2-7 주식회사 삼성요코하마연구소
- (74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

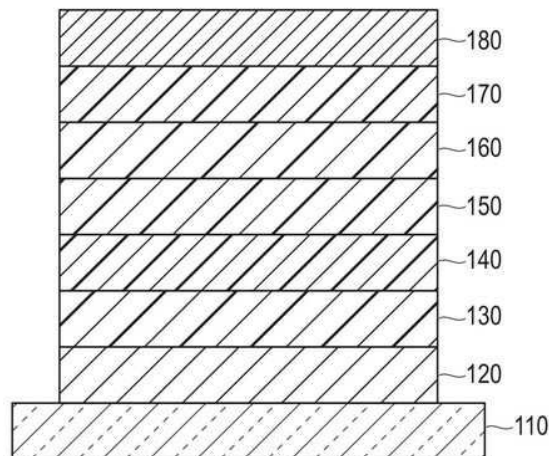
(54) 발명의 명칭 유기 발광 소자용 재료 및 이를 포함한 유기 발광 소자

(57) 요약

유기 발광 소자용 재료 및 이를 포함한 유기 발광 소자가 제시된다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

C07C 211/54 (2013.01)

C07D 209/82 (2013.01)

H01L 51/0059 (2013.01)

H01L 51/0065 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/0068 (2013.01)

C09K 2211/1014 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

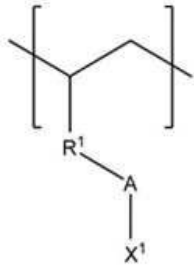
명세서

청구범위

청구항 1

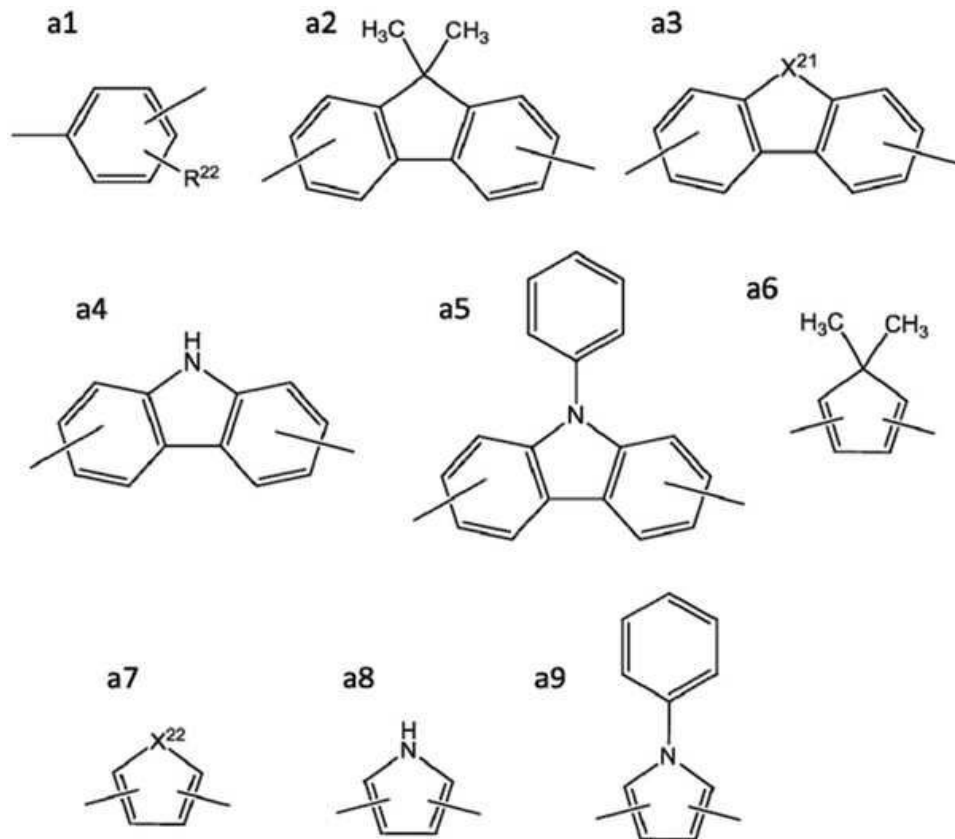
하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

R¹은 단일 결합, 페닐렌기 및 하기 화학식 a1 내지 a9 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택되고;



상기 화학식 a1 내지 a9 중,

R²²는 C₁-C₆알킬기이고, X²¹ 및 X²²는 서로 독립적으로, 산소 원자 및 황 원자 중에서 선택되고;

A는 2가 포화 지방족 고리기이고;

X¹은 전하 수송 유닛이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R^1 은 페닐렌기 및 상기 화학식 a1 내지 a9 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택되는, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

R^1 은 페닐렌기 및 상기 화학식 a1 중에서 선택되는, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

R^1 은 페닐렌기인, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

A는 아다만틸렌기, 디아만틸렌기, 트리아만틸렌기, 테트라만틸렌기, 시클로프로필렌기, 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 비시클로[2.1.0]펜틸기, 비시클로[3.1.0]헥실기, 비시클로[2.1.1]헥실기, 비시클로[4.1.0]헵틸기, 비시클로[2.2.1]헵틸기 및 큐바닐기(cubanyl group, pentacyclo [4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}] octanyl group) 중에서 선택되는, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

A는 아다만틸렌기, 디아만틸렌기, 트리아만틸렌기 및 테트라만틸렌기 중에서 선택되는, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 7

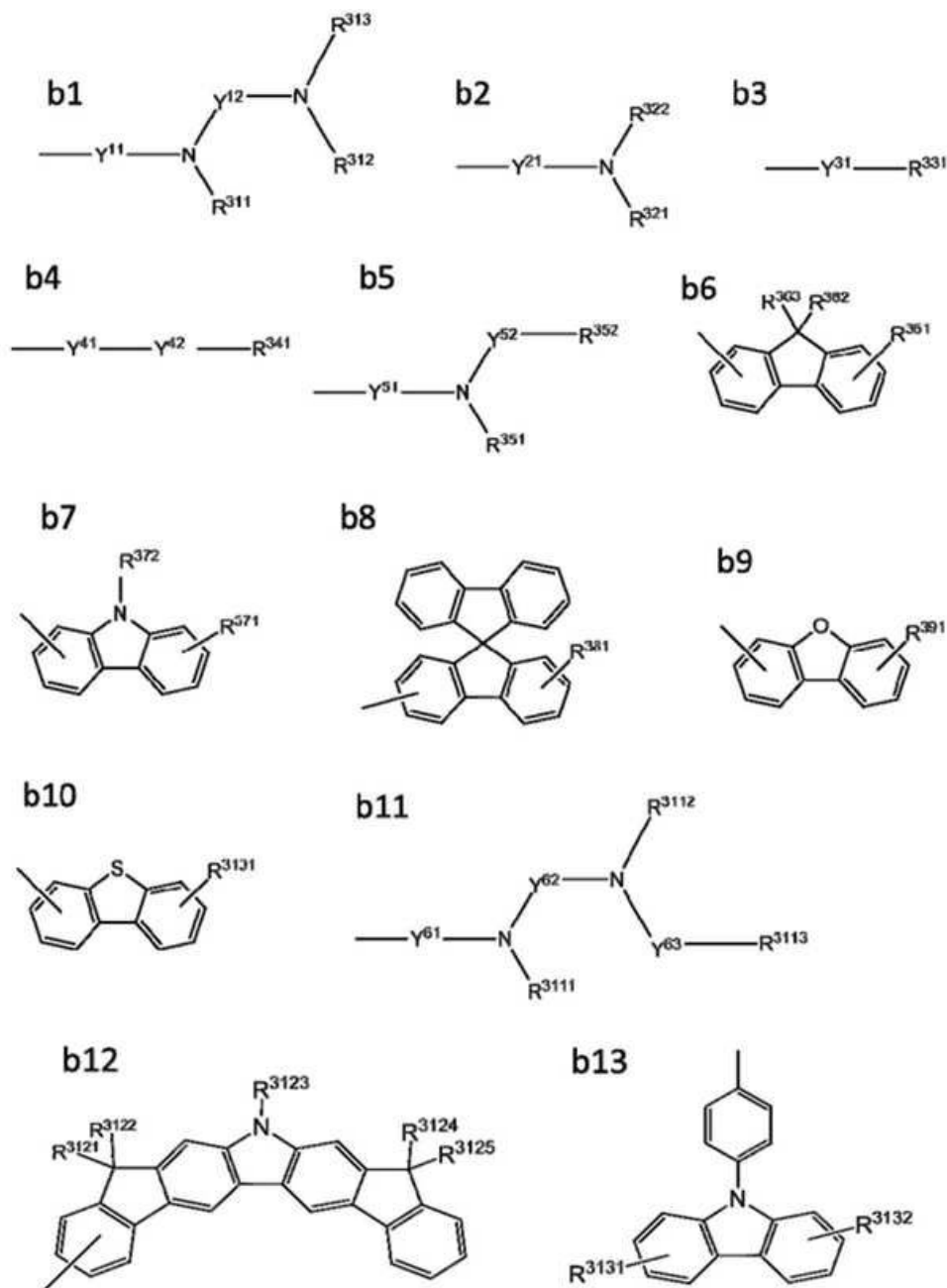
제1항에 있어서,

X^1 은 아릴아민 골격, 플루오렌 골격, 카르바졸 골격, 디벤조퓨라닐 골격, 디벤조티에닐 골격 및 이들의 축합 고리 또는 이들의 스피로 고리; 및 플루오레논 골격, 퀴논 골격, 안트라퀴논 골격, 디페닐퀴논 골격, 티오피란디옥사이드 골격, 옥사졸 골격, 옥사디아졸 골격, 트리아졸 골격, 이미다졸 골격, 안트론 골격, 비피리딘 골격 및 페난트롤린 골격 중에서 선택되는, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 8

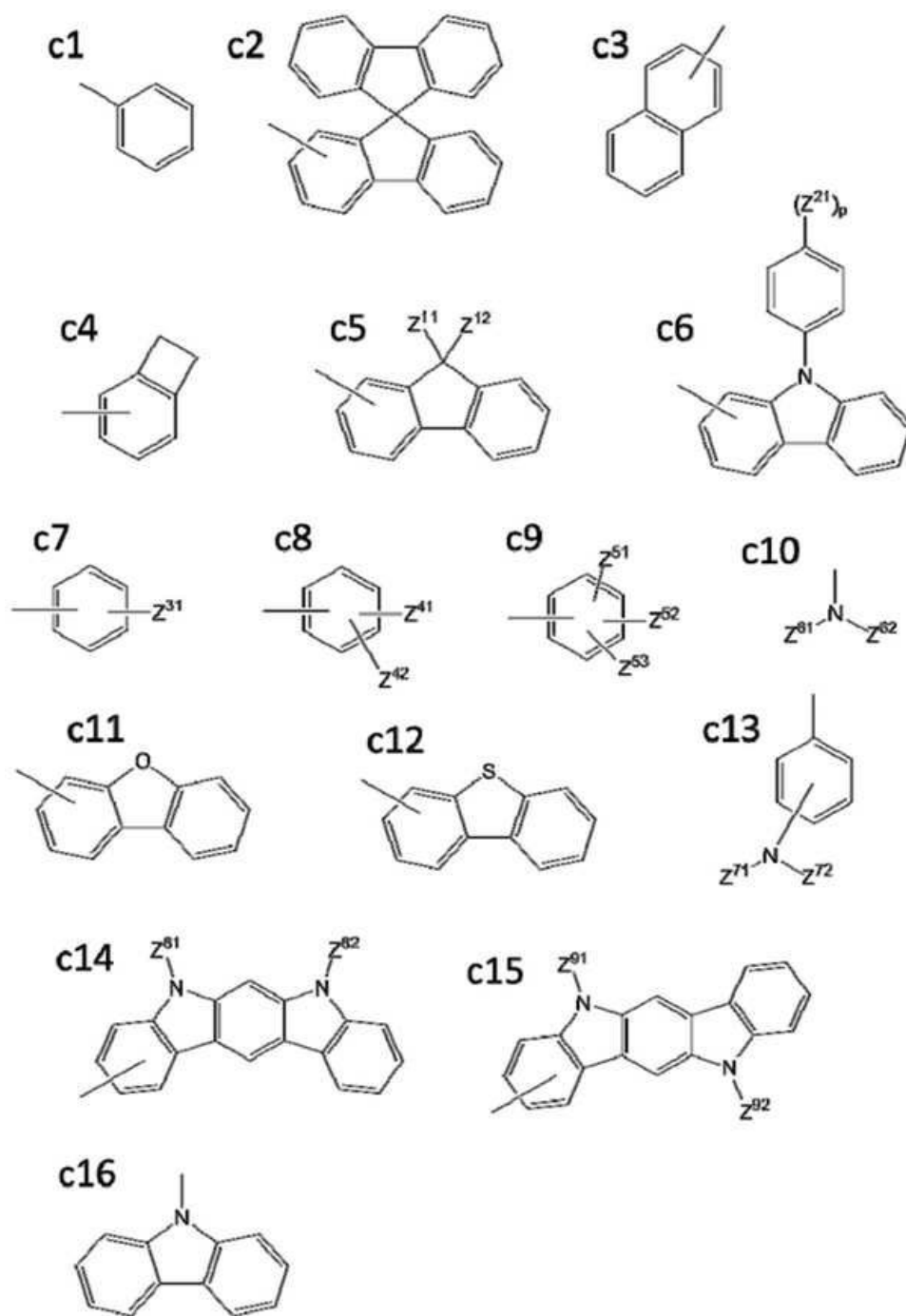
제1항에 있어서,

X¹은 하기 화학식 b1 내지 b13 중 어느 하나로 표시되는 기인, 유기 발광 소자용 재료:



상기 화학식 b1 내지 b13 중,

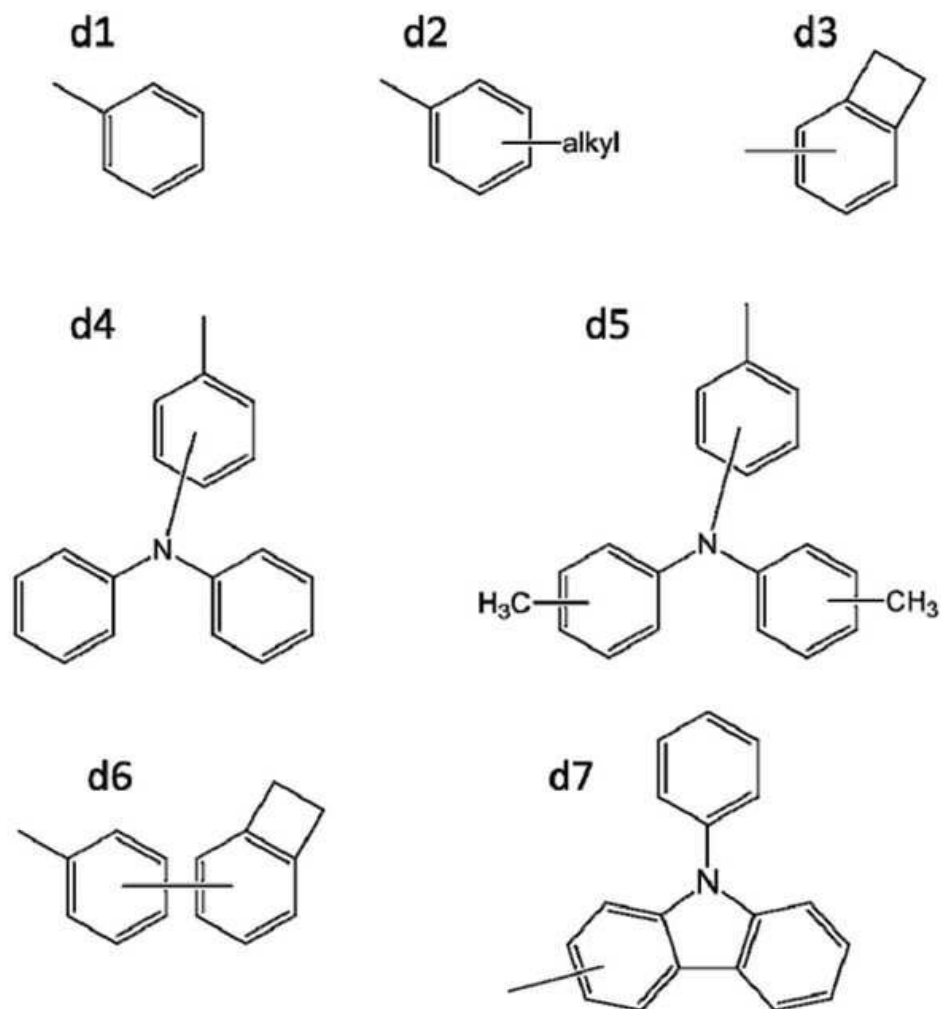
R³¹¹, R³¹², R³¹³, R³²¹, R³²², R³³¹, R³⁴¹, R³⁵¹, R³⁵², R³⁶¹, R³⁶², R³⁶³, R³⁷¹, R³⁷², R³⁸¹, R³⁹¹, R³¹⁰¹, R³¹¹¹, R³¹¹², R³¹¹³, R³¹²¹, R³¹²², R³¹²³, R³¹²⁴, R³¹²⁵, R³¹³¹ 및 R³¹³²는 서로 독립적으로, 수소 원자 C₁-C₆알킬기 및 하기 화학식 c1 내지 c16 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택되고;



상기 화학식 c1 내지 c16 중,

p는 0 또는 1이고;

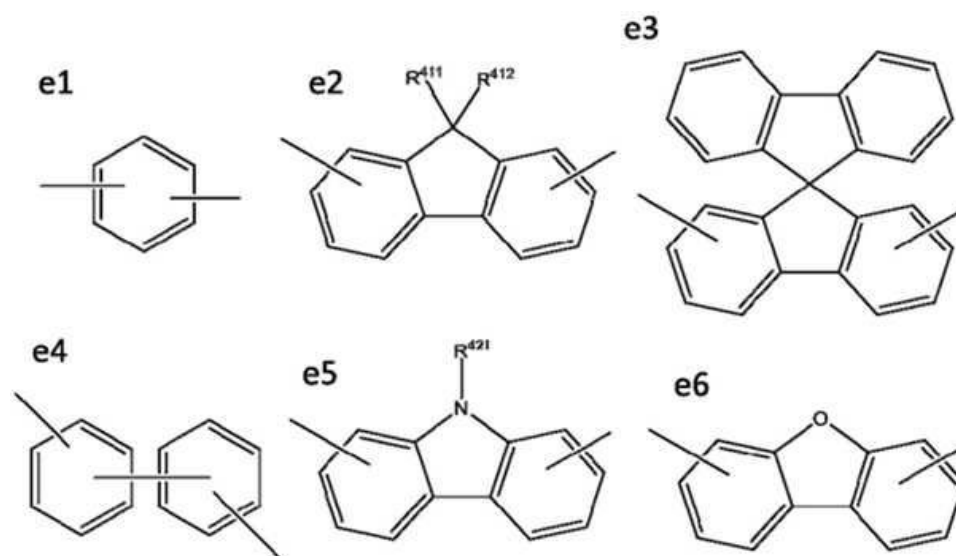
Z^{11} , Z^{12} , Z^{21} , Z^{31} , Z^{41} , Z^{42} , Z^{51} , Z^{52} , Z^{53} , Z^{61} , Z^{62} , Z^{71} , Z^{72} , Z^{81} , Z^{82} , Z^{91} 및 Z^{92} 는 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, 메톡시기 및 하기 화학식 d1 내지 d7 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택되고;

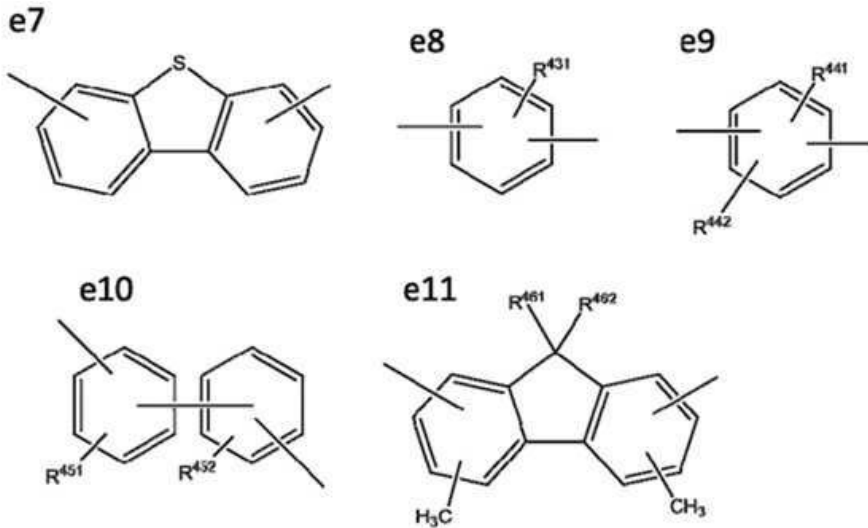


상기 화학식 d1 내지 d7 중,

alkyl은 C₁-C₆알킬기이고;

Y¹¹, Y¹², Y²¹, Y³¹, Y⁴¹, Y⁴², Y⁵¹, Y⁵², Y⁶¹, Y⁶² 및 Y⁶³은 서로 독립적으로 하기 화학식 e1 내지 e11 중 어느 하나로 표시되는 기이고;





상기 화학식 e1 내지 e11 중,

R^{411} , R^{412} , R^{421} , R^{431} , R^{441} , R^{442} , R^{451} , R^{452} , R^{461} 및 R^{462} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, C_1 - C_6 알킬기, 페닐기 및 톨릴기 중에서 선택된다.

청구항 9

제8항에 있어서,

X^1 은 상기 화학식 b1 내지 b5, b8 및 b11 중 어느 하나로 표시되는 기인, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 10

제8항에 있어서,

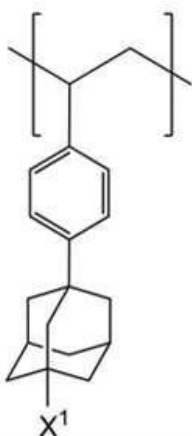
X^1 은 상기 화학식 b1 및 b11 중 어느 하나로 표시되는 기인, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)는 하기 화학식 1a로 표시되는, 유기 발광 소자용 재료:

<화학식 1a>



상기 화학식 1a 중,

X^1 은 상기 화학식 1 중의 정의를 참조한다.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 유기 발광 소자용 재료 전체의 반복 단위의 수는 20 내지 500인, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 10 내지 100몰%로 포함하는, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 14

제1항에 있어서,

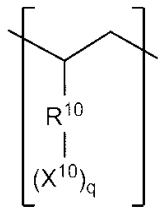
상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)를 30 내지 100몰%로 포함하는, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 15

제1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 (2)를 더 포함하는, 유기 발광 소자용 재료:

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

R^{10} 은 상기 화학식 1 중 R^1 의 정의를 참조하고;

X^{10} 은 상기 화학식 1 중 X^1 의 정의를 참조하고;

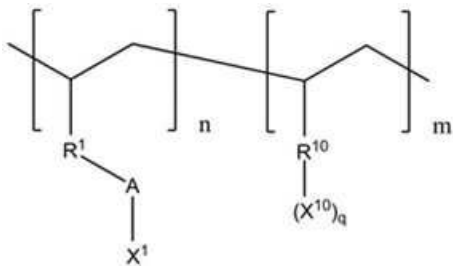
q 는 0 또는 1이다.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 유기 발광 소자용 재료는 하기 화학식 3으로 표시되는, 유기 발광 소자용 재료:

<화학식 3>



상기 화학식 3 중,

R^1 및 R^{10} 은 서로 독립적으로, 상기 화학식 1 중 R^1 의 정의를 참조하고;

A 는 상기 화학식 1 중 A 의 정의를 참조하고;

X^1 및 X^{10} 은 서로 독립적으로, 상기 화학식 1 중 X^1 의 정의를 참조하고;

q는 0 또는 1이고;

n은 20 내지 500의 정수이고;

m은 1 내지 180의 정수이다.

청구항 17

제16항에 있어서,

n 및 m은 $0.1 \leq n/(n+m) \leq 1$ 을 만족하는, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 18

제16항에 있어서,

n 및 m은 $20 \leq n+m \leq 500$ 을 만족하는, 유기 발광 소자용 재료.

청구항 19

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하고;

상기 유기막은 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 유기 발광 소자용 재료를 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 유기막은 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 포함하고;

상기 유기 발광 소자용 재료는 상기 정공 주입층 및/또는 정공 수송층에 포함되어 있는, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 유기 발광 소자용 재료 및 이를 포함한 유기 발광 소자가 제시된다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 소자(organic light-emitting device)는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0003] 일예에 따르면, 유기 발광 소자는, 애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재되고 발광층을 포함한 유기층 포함할 수 있다. 상기 애노드와 발광층 사이에는 정공 수송 영역이 구비될 수 있고, 상기 발광층과 캐소드 사이에는 전자 수송 영역이 구비될 수 있다. 상기 애노드로부터 주입된 정공은 정공 수송 영역을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자 수송 영역을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

발명의 내용

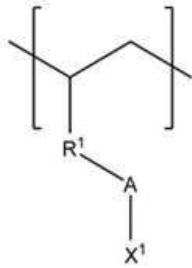
해결하려는 과제

[0004] 유기 발광 소자용 재료 및 이를 채용한 유기 발광 소자를 제공하는 것이다. 구체적으로, 상기 유기 발광 소자용 재료는 에틸렌 골격을 주쇄로 포함하고 전하 수송 유닛을 측쇄로 포함한다.

과제의 해결 수단

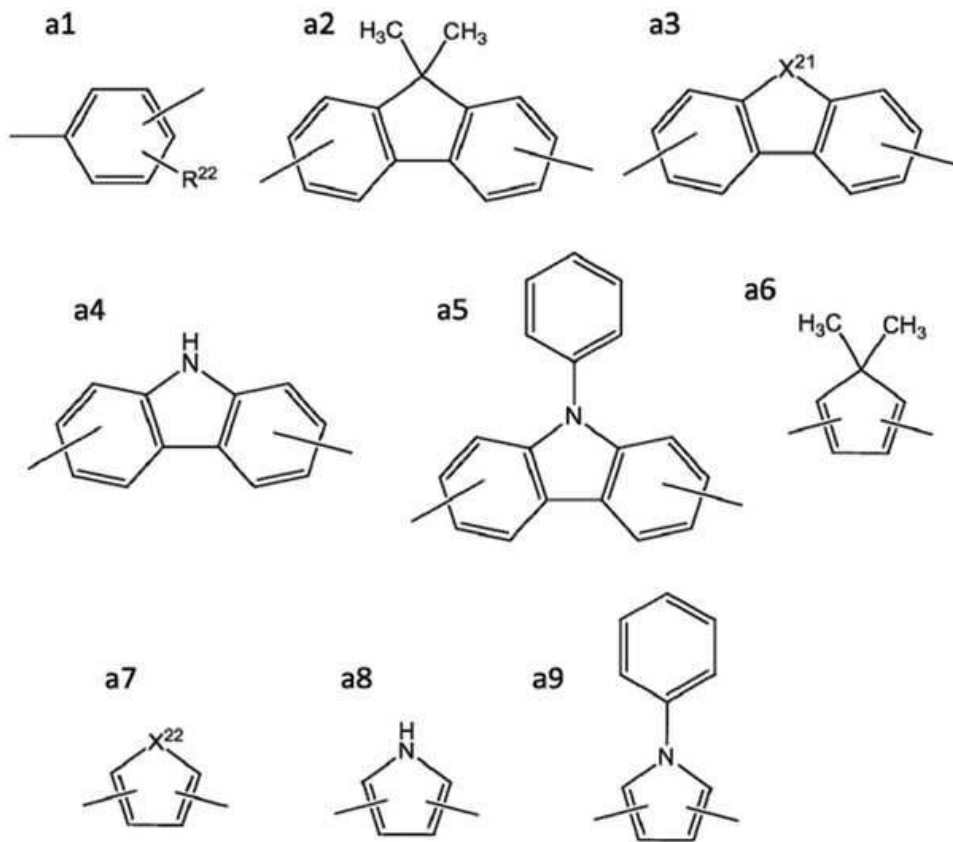
[0005] 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료가 제공된다:

[0006] <화학식 1>



[0007]
[0008] 상기 화학식 1 중,

[0009] R^1 은 단일 결합, 페닐렌기 및 하기 화학식 a1 내지 a9 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택되고;



[0010]
[0011]
[0012] 상기 화학식 a1 내지 a9 중,

[0013] R^{22} 는 C_1 - C_6 알킬기이고, X^{21} 및 X^{22} 는 서로 독립적으로, 산소 원자 및 황 원자 중에서 선택되고;

[0014] A는 2가 포화 지방족 고리기이고;

[0015] X^1 은 전하 수송 유닛이다.

[0016] 다른 측면에 따르면, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하고; 상기 유기막은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 재료를 포함하는, 유기 발광 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0017] 상기 유기 발광 소자용 재료는 우수한 전기적 특성 및 열적 안정성을 갖는 바, 상기 유기 발광 소자용 재료를 채용한 유기 발광 소자는 고효율 및 장수명 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 일 실시예를 따르는 유기 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 명세서에서 수치 범위를 나타내는 "X 내지 Y"는 "X 이상 Y 이하"를 의미한다.

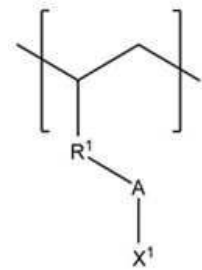
[0020] 또한, 다르게 기재하지 않는 한, 조작 및 물성 등의 측정은 온도: 20 내지 25℃ 및 습도: 40 내지 50%의 조건에서 측정한 것이다.

[0021] 유기 발광 소자에는 정공 수송 재료 등의 전하 수송 재료를 비롯하여 다양한 유기 발광 소자용 재료가 사용될 수 있다. 전하 수송 재료는 전하를 발광층으로 수송하는 능력을 가질 뿐만 아니라 정공과 전자의 재결합에 의해서 발광층에서 형성된 엑시톤이 정공 수송 영역 및/또는 전자 수송 영역에 침입하는 것을 막는 기능도 하고 있다. 또한, 정공 수송 재료가 높은 전하 이동도와 높은 삼중항 에너지를 가짐으로써 특히 녹색 및 청색 유기 발광 소자의 고효율화를 달성할 수 있다고 생각되어 왔다.

[0022] 도포 공정용 유기 발광 소자의 제조 방법은 프로세스적인 관점에서 고분자 구조의 전하 수송 재료가 사용될 수 있다. 고분자 구조의 전하 수송 재료 중 에틸렌 골격을 주쇄로 포함하고, 전하 수송 단위를 측쇄로 포함하는 것을 측쇄형 고분자 재료라고도 부른다. 예를 들어, 일본 특허 공개 2006-237592호에는 정공 수송 단위를 측쇄에 포함하는 정공 수송성 측쇄형 고분자 재료가 기재되어 있다. 측쇄형 고분자 재료는 전하 수송 유닛이 각각 결합으로 거의 분리되어 있기 때문에 높은 삼중항 에너지를 가질 수 있다. 또한, 전하 수송 유닛이 주쇄 주변에 펜던트형으로 배치되어 있기 때문에, 전하 수송 유닛끼리 상호 작용하기 쉽고, 높은 전하 수송도를 가질 수 있다. 이런 점에서 측쇄형 고분자 재료는 녹색 및 청색 유기 발광 소자의 전하 수송 재료로서 유리할 수 있다.

[0023] 상기 유기 발광 소자용 재료는 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함할 수 있다. 상기 유기 발광 소자용 재료는 측쇄형 고분자 재료일 수 있다:

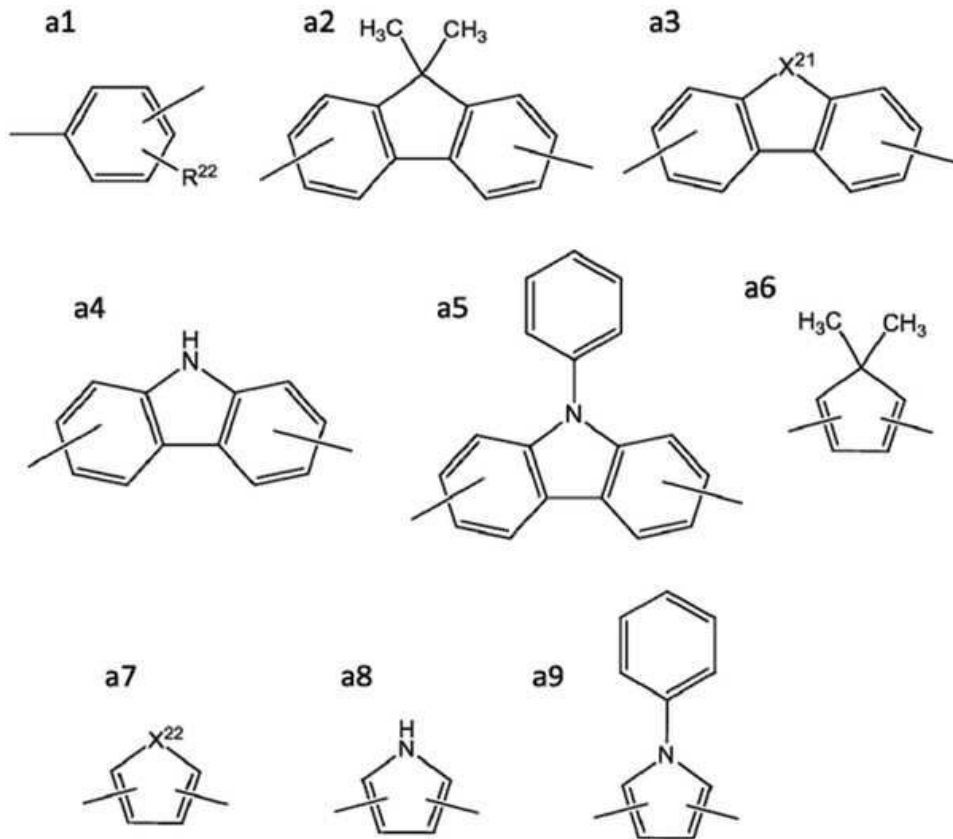
[0024] <화학식 1>



[0025]

[0026] 상기 화학식 1 중,

[0027] R^1 은 단일 결합, 페닐렌기 및 하기 화학식 a1 내지 a9 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택되고;



[0028]

[0030] 상기 화학식 a1 내지 a9 중,

[0031] R^{22} 는 C_1 - C_6 알킬기이고, X^{21} 및 X^{22} 는 서로 독립적으로, 산소 원자 및 황 원자 중에서 선택되고;

[0032] A는 2가 포화 지방족 고리기이고;

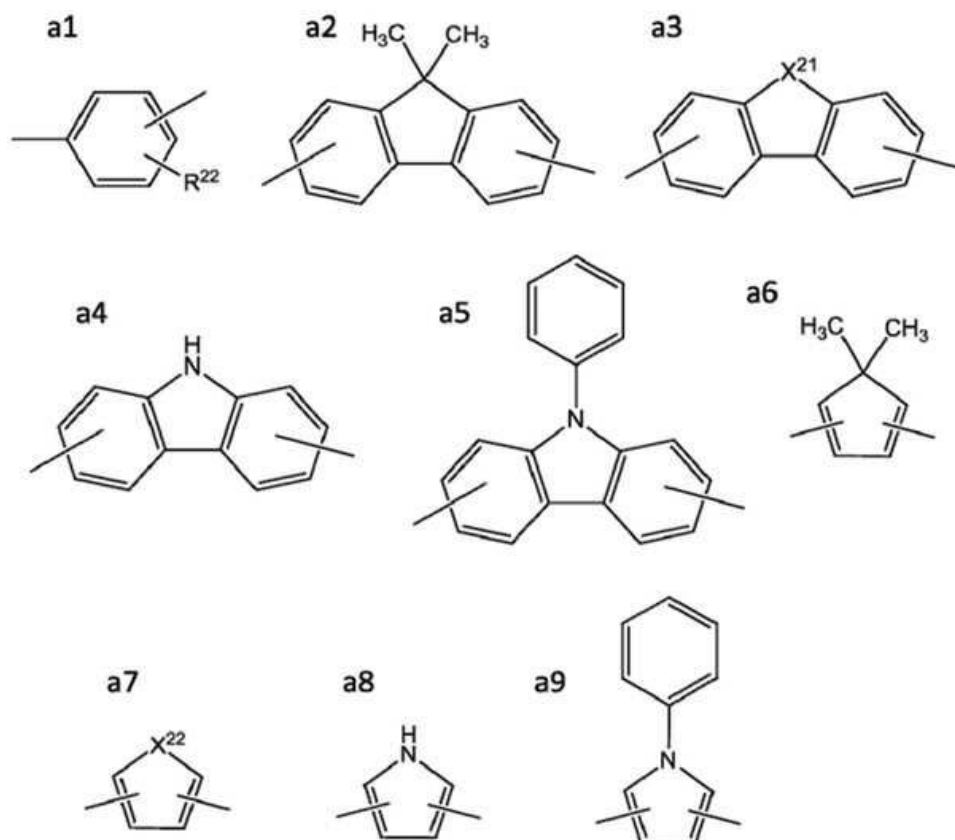
[0033] X^1 은 전하 수송 유닛이다.

[0034] 유기 발광 소자는 소자 구동 시, 소자 내부 저항에 기인하는 발열이 발생하는 경우가 있다. 발열의 발생은 재료의 손상시킬 수 있고, 따라서 유기 발광 소자의 수명을 단축시킬 수 있다. 장수명 유기 발광 소자를 구현하기 위해서는 전하 수송 재료를 비롯한 유기 발광 소자용 재료가 고내열성인 것이 바람직하다. 그러나, 기존의 유기 발광 소자용 재료, 특히 측쇄형 고분자 재료는 충분히 고내열성이 없었다.

[0035] 또한, 전하 수송 재료 등의 유기 발광 소자용 재료는 유기 발광 소자의 효율에 영향을 줄 수 있다. 종래의 유기 발광 소자용 재료를 사용한 유기 발광 소자는 충분한 발광 효율을 얻지 못하는 경우가 있었다.

[0036] 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료는 고내열성 및 고효율의 유기 발광 소자를 제공할 수 있다. 본 발명의 기술적 범위를 제한하는 것은 아니지만, 이는 후술하는 메커니즘에 의한 것으로 생각된다. 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위(1)을 포함하는 측쇄형 고분자 재료는 측쇄에 아다만틸렌기와 같은 포화 지방족 고리기 A가 포함된다. 아다만틸렌기와 같은 포화 지방족 고리기는 경직된 구조를 제공하고, 이는 고내열성을 제공할 수 있다. 따라서, 아다만틸렌기와 같은 포화 지방족 고리기를 가진 유기 발광 소자용 재료는 분해 온도(Td)가 높고, 고내열성일 것으로 예상된다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료는 유리 전이 온도(Tg)가 비교적 높고, 고내열성일 것으로 예상된다. 따라서, 이를 포함하는 유기 발광 소자는 구동에 의해 발생하는 열로 인해 재료 및/또는 유기막이 변성되거나 변화되는 것을 억제할 수 있으므로, 장수명의 특성을 가질 수 있다.

[0037] 상기 화학식 1 중, R^1 은 단일 결합, 페닐렌기 및 하기 화학식 a1 내지 a9 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택될 수 있다:



상기 화학식 a1 내지 a9 중,

R^{22} 는 C_1 - C_6 알킬기이고, X^{21} 및 X^{22} 는 서로 독립적으로, 산소 원자 및 황 원자 중에서 선택된다.

예를 들어, 상기 화학식 1 중, R^1 은 페닐렌기 및 상기 화학식 a1 내지 a9 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

다른 예로서, 상기 화학식 1 중, R^1 은 페닐렌기 및 상기 화학식 a1 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

또 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, R^1 은 페닐렌기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 화학식 1 중, R^1 은 페닐렌기이면 라디칼성 중합 반응이 쉽다는 점에서 바람직할 수 있다.

예를 들어, 상기 화학식 a1 중, R^{22} 는 C_1 - C_3 알킬기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 화학식 1 중, A는 2가 포화 지방족 고리기일 수 있다.

예를 들어, 상기 화학식 1 중, A는 아다만틸렌기, 디아만틸렌기, 트리아만틸렌기, 테트라만틸렌기, 시클로프로필렌기, 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 비시클로[2.1.0]펜틸기, 비시클로[3.1.0]헥실기, 비시클로[2.1.1]헥실기, 비시클로[4.1.0]헵틸기, 비시클로[2.2.1]헵틸기 및 큐바닐기(cubanyl group, pentacyclo[4.2.0.0.^{2,5}.0.^{3,8}.0.^{4,7}] octanyl group) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

다른 예로서, 상기 화학식 1 중, A는 아다만틸렌기, 디아만틸렌기, 트리아만틸렌기 및 테트라만틸렌기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 화학식 1 중, A가 아다만틸렌기, 디아만틸렌기, 트리아만틸렌기 및 테트라만틸렌기 중에서 선택되면, 고내열성을 제공할 수 있다는 점에서 바람직할 수 있다.

또 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, A는 아다만틸렌기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

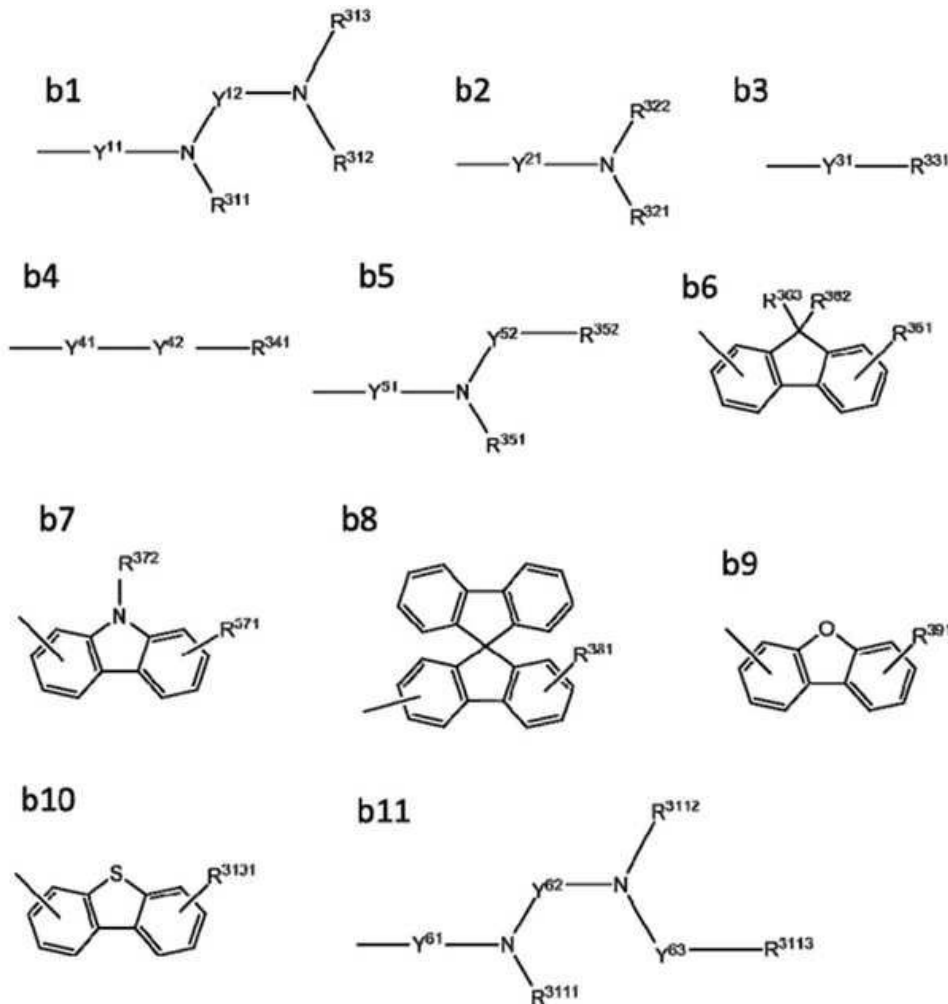
상기 화학식 1 중, X^1 은 전하 수송 유닛일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자용 재료는 고내열성 및 발광 효율이 뛰어나므로 정공 수송성, 정공 주입성, 전자 수송성 및/또는 전자 주입성 재료로 적합할

수 있다. 따라서, 상기 전하 수송 유닛은 정공 수송 유닛이거나 전자 수송 유닛일 수 있지만, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자용 재료는 이온화 포텐셜 및 전하 이동도의 관점에서 정공 주입층 또는 정공 수송층에 특히 적합할 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1 중, X^1 은 정공 수송 유닛일 수 있다.

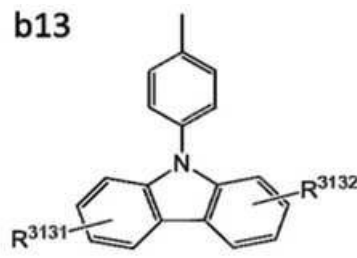
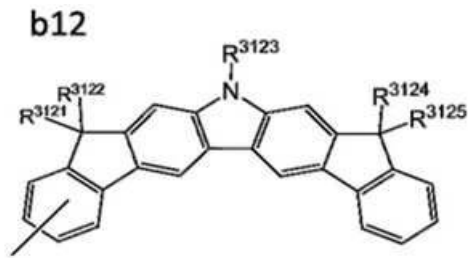
[0051] 본 발명에 관한 유기 발광 소자용 재료는 고열 내구성 및 소자 발광 효율에 뛰어난 것부터, 정공 수송성 또는 정공 주입성 재료로서 혹은 전자 수송성이나 전자 주입성 재료로도 알맞게 사용된다. 그래서 전하 수송 유닛은 정공 수송 유닛 또는 전자 수송 유닛의 어떤 것이라도 좋지만 본 발명에 관한 유기 발광 소자용 재료는 이온화 퍼텐셜과 전하 이동도 관점에서 정공 주입층 또는 정공 수송층에 특히 알맞게 사용된다. 그래서, X^1 은 정공 수송 유닛인 것이 좋다.

[0052] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, X^1 은 아릴아민 골격, 플루오렌 골격, 카르바졸 골격, 디벤조퓨라닐 골격, 디벤조티에닐 골격 및 이들의 축합 고리 또는 이들의 스피로 고리와 같은 정공 수송 유닛; 및 플루오레논 골격, 퀴논 골격, 안트라퀴논 골격, 디페닐퀴논 골격, 티오피란디옥사이드 골격, 옥사졸 골격, 옥사디아졸 골격, 트리아졸 골격, 이미다졸 골격, 안트론 골격, 비피리딘 골격 및 페난트롤린 골격과 같은 전자 수송 유닛 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, X^1 은 하기 화학식 b1 내지 b13 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

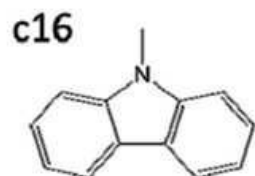
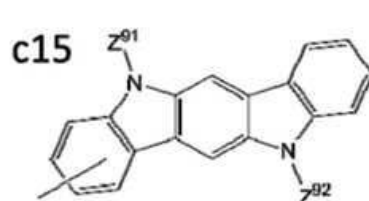
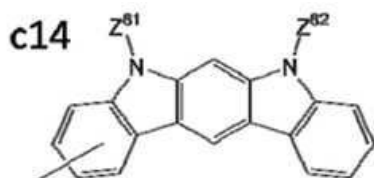
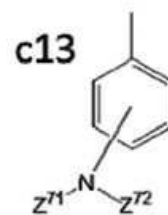
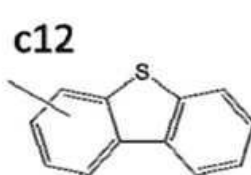
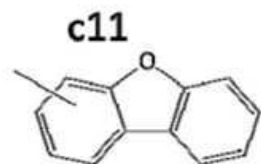
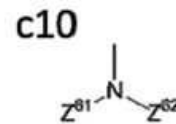
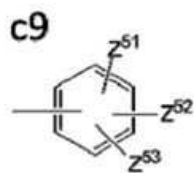
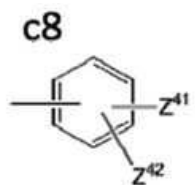
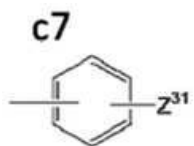
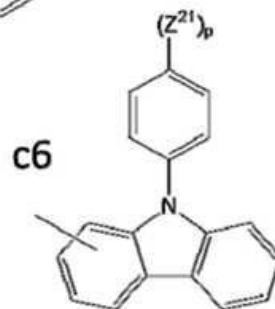
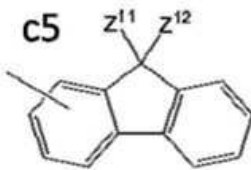
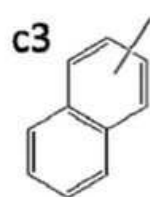
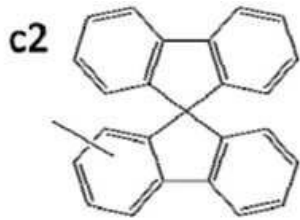
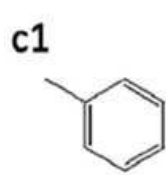


[0055]



상기 화학식 b1 내지 b13 중,

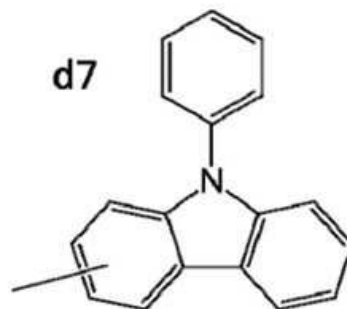
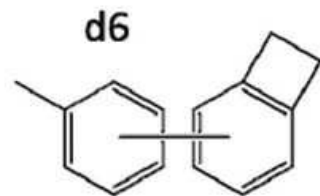
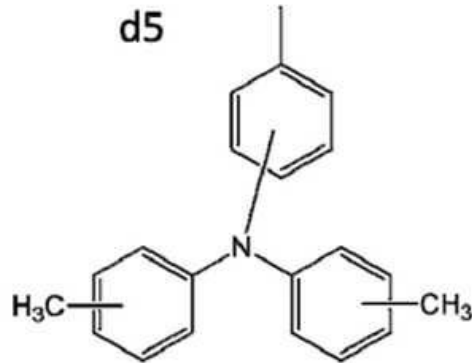
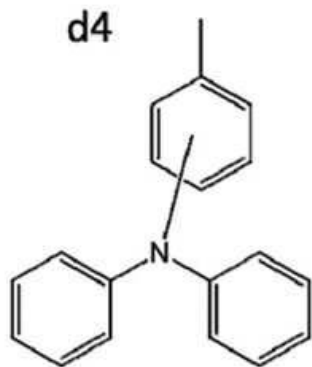
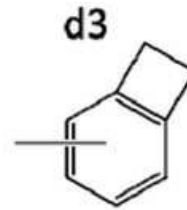
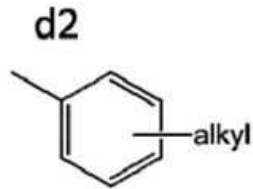
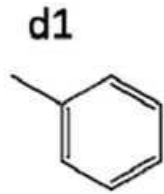
R^{311} , R^{312} , R^{313} , R^{321} , R^{322} , R^{331} , R^{341} , R^{351} , R^{352} , R^{361} , R^{362} , R^{363} , R^{371} , R^{372} , R^{381} , R^{391} , R^{3101} , R^{3111} , R^{3112} , R^{3113} , R^{3121} , R^{3122} , R^{3123} , R^{3124} , R^{3125} , R^{3131} 및 R^{3132} 는 서로 독립적으로, 수소 원자 C₁-C₆알킬기 및 하기 화학식 c1 내지 c16 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택되고;



[0062] 상기 화학식 c1 내지 c16 중,

[0063] p는 0 또는 1이고;

[0064] Z^{11} , Z^{12} , Z^{21} , Z^{31} , Z^{41} , Z^{42} , Z^{51} , Z^{52} , Z^{53} , Z^{61} , Z^{62} , Z^{71} , Z^{72} , Z^{81} , Z^{82} , Z^{91} 및 Z^{92} 는 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, 메톡시기 및 하기 화학식 d1 내지 d7 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택되고;

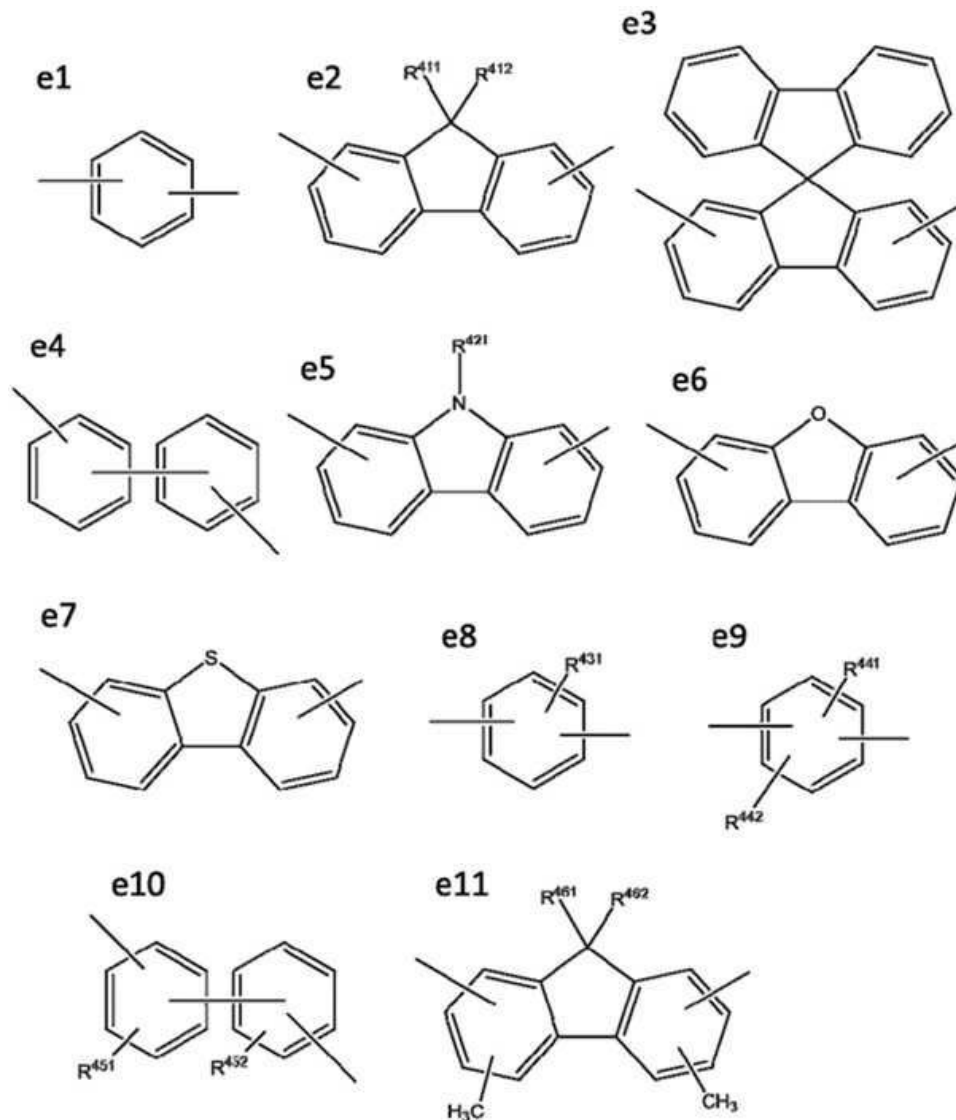


[0066]

[0067] 상기 화학식 d1 내지 d7 중,

[0068] alkyl은 C₁-C₆알킬기이고;

[0069] Y^{11} , Y^{12} , Y^{21} , Y^{31} , Y^{41} , Y^{42} , Y^{51} , Y^{52} , Y^{61} , Y^{62} 및 Y^{63} 은 서로 독립적으로 하기 화학식 e1 내지 e11 중 어느 하나로 표시되는 기이고;



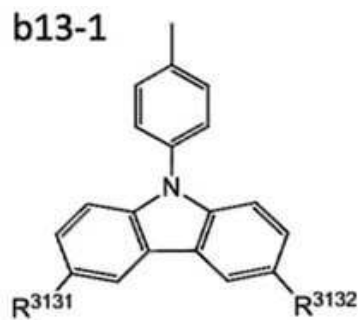
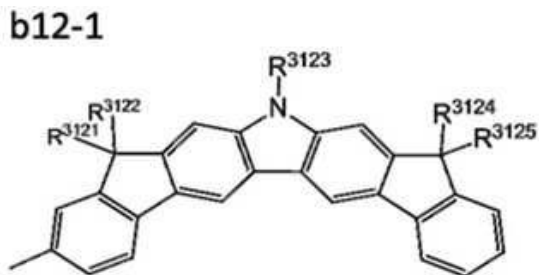
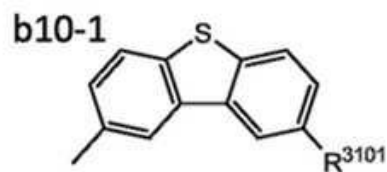
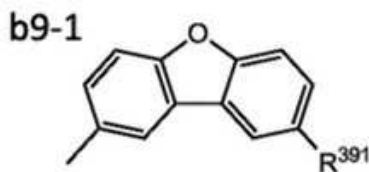
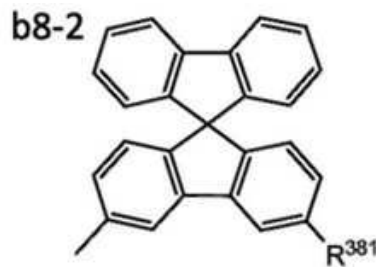
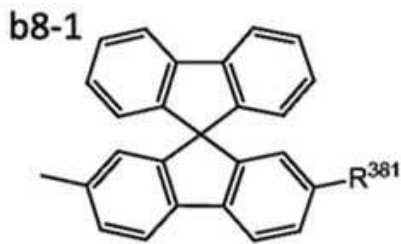
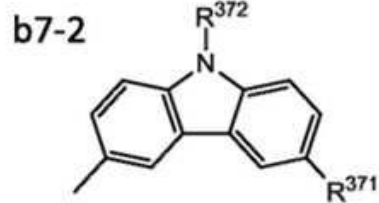
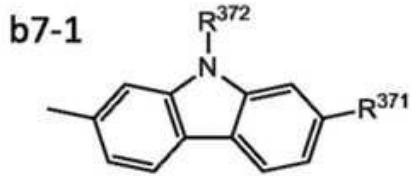
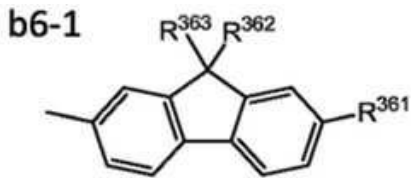
상기 화학식 e1 내지 e11 중,

R^{411} , R^{412} , R^{421} , R^{431} , R^{441} , R^{442} , R^{451} , R^{452} , R^{461} 및 R^{462} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, C₁-C₆알킬기, 페닐기 및 톨릴기 중에서 선택된다.

또 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, X^1 은 상기 화학식 b1 내지 b5, b8 및 b11 중 어느 하나로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

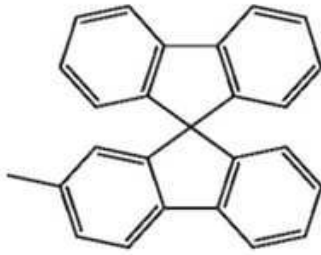
또 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, X^1 은 상기 화학식 b1 및 b11 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

예를 들어, 상기 화학식 b6는 하기 화학식 b6-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 b7은 하기 화학식 b7-1 또는 b7-2로 표시될 수 있고, 상기 화학식 b8은 하기 화학식 b8-1 또는 b8-2로 표시될 수 있고, 상기 화학식 b9은 하기 화학식 b9-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 b10은 하기 화학식 b10-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 b12은 하기 화학식 b12-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 b13은 하기 화학식 b13-1로 표시될 수 있다:

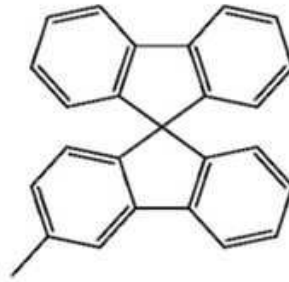


예를 들어, 상기 화학식 c2는 하기 화학식 c2-1 또는 c2-2로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c3는 하기 화학식 c3-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c4는 하기 화학식 c4-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c5는 하기 화학식 c5-1 또는 c5-2로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c6는 하기 화학식 c6-1 또는 c6-2로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c7은 하기 화학식 c7-1 또는 c7-2로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c8은 하기 화학식 c8-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c9는 하기 화학식 c9-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c11은 하기 화학식 c11-1 또는 c11-2로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c12는 하기 화학식 c12-1 또는 c12-2로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c13은 하기 화학식 c13-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c14는 하기 화학식 c14-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 c15는 하기 화학식 c15-1로 표시될 수 있다:

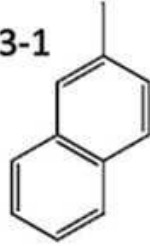
c2-1



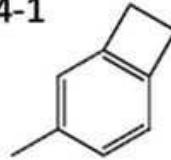
c2-2



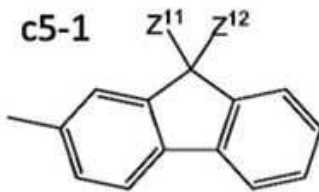
C3-1



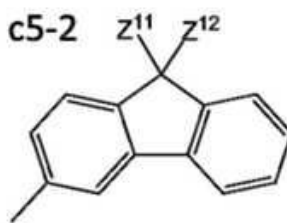
C4-1



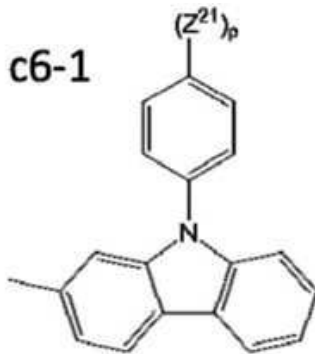
c5-1



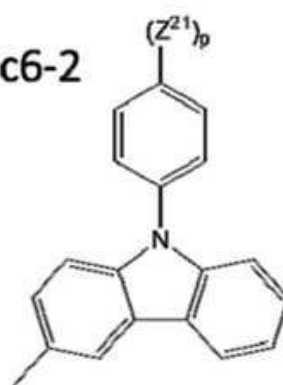
c5-2



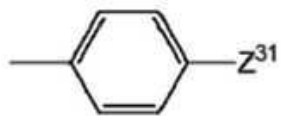
c6-1



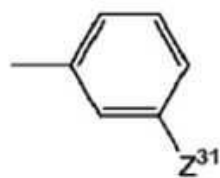
c6-2



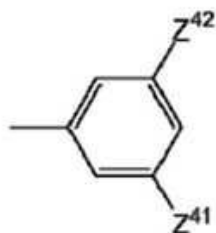
c7-1



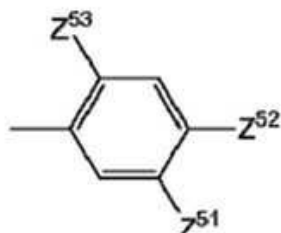
c7-2



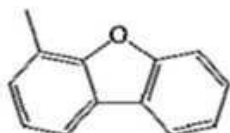
c8-1



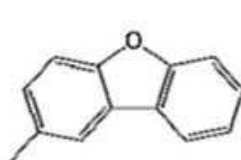
c9-1



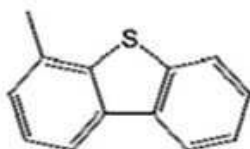
c11-1



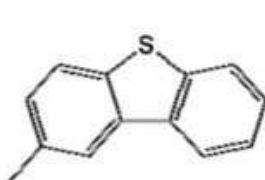
c11-2



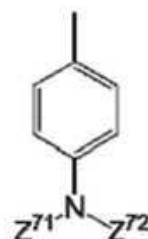
c12-1



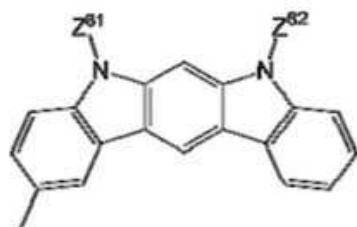
c12-2



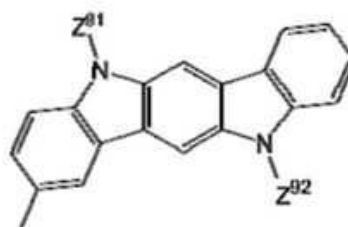
c13-1



c14-1



c15-1



[0084]

[0085]

[0086]

예를 들어, 상기 화학식 c5, c5-1 및 c5-2 중, Z^{11} 및 Z^{12} 는 서로 독립적으로, C_1 - C_6 알킬기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0087]

예를 들어, 상기 화학식 c6, c6-1 및 c6-2 중, Z^{21} 은 상기 화학식 d1 내지 d3 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0088]

예를 들어, 상기 화학식 c7 내지 c9, c7-1, c7-2, c8-1 및 c9-1 중, Z^{31} , Z^{41} , Z^{42} , Z^{51} , Z^{52} 및 Z^{53} 는 서로 독립적으로, C_1 - C_6 알킬기, 메톡시기 및 상기 d1 및 d2 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0089]

예를 들어, 상기 화학식 c13 및 c13-1 중, Z^{71} 및 Z^{72} 는 서로 독립적으로, 상기 화학식 d1 내지 d5 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0090]

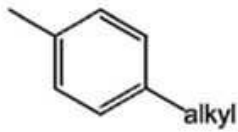
예를 들어, 상기 화학식 c14, c15, c14-1 및 c15-1 중, Z^{81} , Z^{82} , Z^{91} 및 Z^{92} 는 서로 독립적으로, 상기 화학식 d1 또는 d6로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0091]

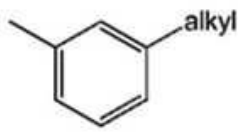
예를 들어, 상기 화학식 d2는 하기 화학식 d2-1 또는 d2-2로 표시될 수 있고, 상기 화학식 d3는 하기 화학식

d3-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 d4는 하기 화학식 d4-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 d5는 하기 화학식 d5-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 d6는 하기 화학식 d6-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 d7은 하기 화학식 d7-1로 표시될 수 있다:

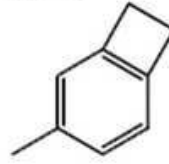
d2-1



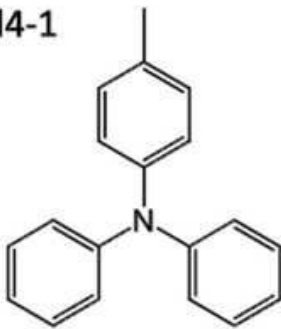
d2-2



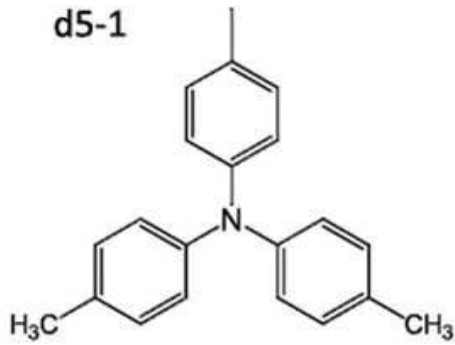
d3-1



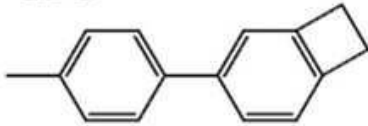
d4-1



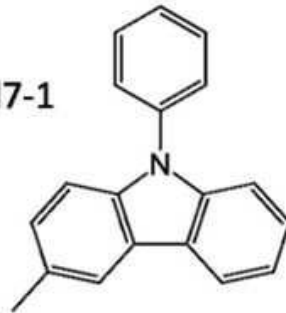
d5-1



d6-1



d7-1

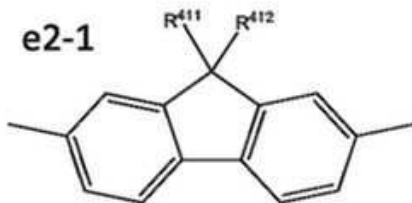


예를 들어, 상기 화학식 e1은 하기 화학식 e1-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 e2는 e2-1 또는 e2-2로 표시될 수 있고, 상기 화학식 e3는 하기 화학식 e3-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 e4는 하기 화학식 e4-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 e5는 하기 화학식 e5-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 e6는 하기 화학식 e6-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 e7은 하기 화학식 e7-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 e8은 하기 화학식 e8-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 e9은 하기 화학식 e9-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 e10은 하기 화학식 e10-1로 표시될 수 있고, 상기 화학식 e11은 하기 화학식 e11-1로 표시될 수 있다:

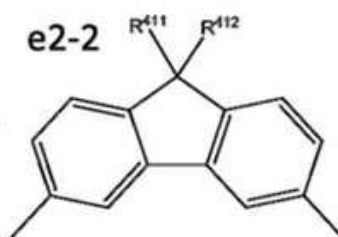
e1-1



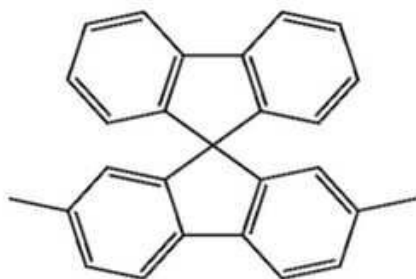
e2-1



e2-2

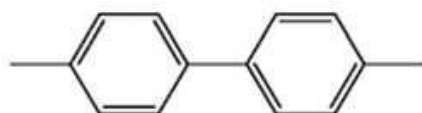


e3-1

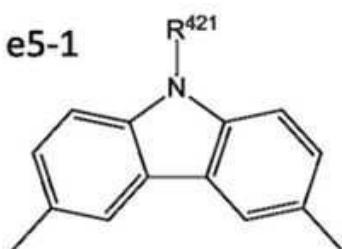


[0096]

e4-1

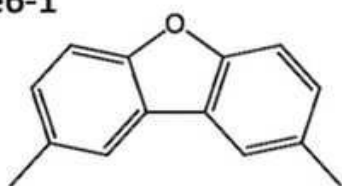


e5-1

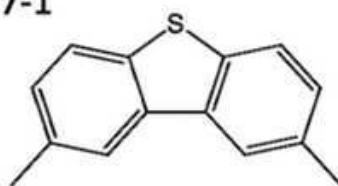


[0097]

e6-1

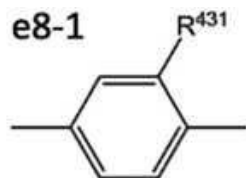


e7-1

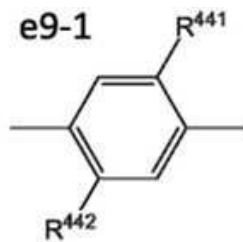


[0098]

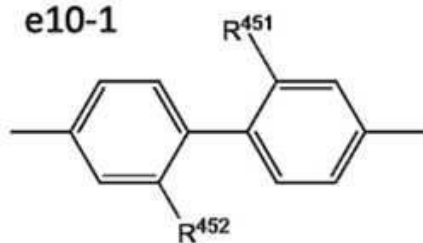
e8-1



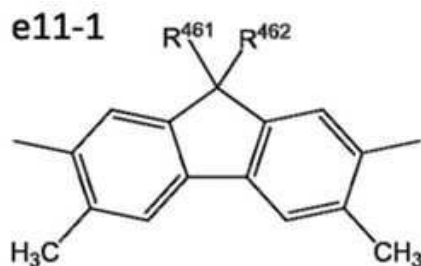
e9-1



e10-1



[0099]



[0100]

[0101]

예를 들어, 상기 e1 내지 e11, e1-1, e2-1, e2-2, e3-1, e4-1, e5-1, e6-1, e7-1, e8-1, e9-1, e10-1 및 e11-1 중, R^{411} , R^{412} , R^{421} , R^{431} , R^{441} , R^{442} , R^{451} , R^{452} , R^{461} 및 R^{462} 는 서로 독립적으로, 수소 원자, C₁-C₆알킬기, 페닐기 및 톨릴기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0102]

다른 예로서, 상기 화학식 e2, e2-1 및 e2-2 중, R^{411} 및 R^{412} 는 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0103]

다른 예로서, 상기 화학식 e5 및 e5-1 중, R^{421} 은 페닐기 및 톨릴기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0104]

다른 예로서, 상기 화학식 e8 내지 e11, e8-1, e9-1, e10-1 및 e11-1 중, R^{431} , R^{441} , R^{442} , R^{451} , R^{452} , R^{461} 및 R^{462} 는 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0105]

예를 들어, 상기 화학식 b1 내지 b13 중, R^{311} , R^{312} , R^{313} , R^{321} , R^{322} , R^{331} , R^{341} , R^{351} , R^{352} , R^{361} , R^{362} , R^{363} , R^{371} , R^{372} , R^{381} , R^{391} , R^{3101} , R^{3111} , R^{3112} , R^{3113} , R3121, R3122, R^{3123} , R^{3124} , R^{3125} , R^{3131} 및 R^{3132} 은 서로 독립적으로, 상기 화학식 c1 내지 c16 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있고, Z^{11} , Z^{12} , Z^{21} , Z^{31} , Z^{41} , Z^{42} , Z^{51} , Z^{52} , Z^{53} , Z^{61} , Z^{62} , Z^{71} , Z^{72} , Z^{81} , Z^{82} , Z^{91} 및 Z^{92} 는 서로 독립적으로, 수소 원자, C₁-C₆알킬기, 메톡시기 및 상기 화학식 d1 내지 d7 중 어느 하나로 표시되는 기 중에서 선택될 수 있고, Y^{11} , Y^{12} , Y^{21} , Y^{31} , Y^{41} , Y^{42} , Y^{51} , Y^{52} , Y^{61} , Y^{62} 및 Y^{63} 은 페닐렌기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0106]

일 실시예에 있어서, 상기 화학식 1 중, R^1 이 페닐렌기 또는 상기 화학식 a1으로 표시되는 기이고, A가 아다만틸렌기, 디아다만틸렌기, 트리아다만틸렌기 및 테트라만틸렌기로부터 선택되고, X^1 이 상기 화학식 b1 내지 b5, b8 및 b11 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

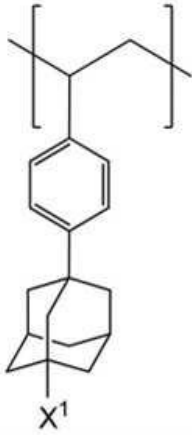
[0107]

다른 실시예에 있어서, 상기 화학식 1 중, R^1 이 페닐렌기이고, A가 아다만틸렌기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108]

또 다른 실시예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)는 하기 화학식 1a로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0109] <화학식 1a>



[0110]

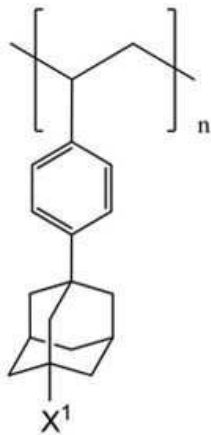
[0111] 상기 화학식 1a 중,

[0112] X^1 는 상기 화학식 1 중에 대한 설명을 참조한다.

[0113] 상기 유기 발광 소자용 재료는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 n개 포함할 수 있다.

[0114] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 n개 포함하는 유기 발광 소자용 재료는 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0115] <화학식 1-1>



[0116]

[0117] 상기 화학식 1-1 중, n은 20 내지 500의 정수일 수 있다. n이 20 미만이면, 성막성이 악화되어 바람직하지 않을 수 있다. n이 500을 초과하면, 재료가 취화(embrittlement)되므로 바람직하지 않을 수 있다.

[0118] 예를 들어, 상기 화학식 1-1 중, n은 100 내지 300의 정수일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0119] 예를 들어, 상기 유기 발광 소자용 재료 전체의 반복 단위의 수는 20 내지 500일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0120] 예를 들어, 상기 유기 발광 소자용 재료는 전체 구성 단위 중, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 10 내지 100몰% 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전체 구성 단위 중 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)이 10몰% 이상이면, 내열성이 높아질 수 있다.

[0121] 다른 예로서, 상기 유기 발광 소자용 재료는 전체 구성 단위 중, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 30 내지 100몰% 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 범위를 만족하면 유기 발광 소자용 재료의 Td 및 Tg가 향상될 수 있다.

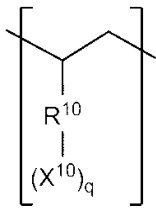
[0122] 또 다른 예로서, 상기 유기 발광 소자용 재료는 전체 구성 단위 중, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 60 내지 100몰% 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0123] 유기 발광 소자용 재료의 전체 구성 단위 중, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)이 100몰% 미만인 경우, 즉, 유기 발광 소자용 재료가 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1) 및 다른 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 반복 단위(이하에서는, 상기 "다른 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 반복 단위"를 "나머지 반복 단위"라고 한다.)를 포함하는 공중합체인 경우, 나머지 반복 단위가 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0124] 각각의 반복 단위의 비율은 유기 발광 소자용 재료를 중합할 때 사용하는 단량체의 비율을 변경함으로써, 임의로 조정할 수 있다. 전체 구성 단위 중 포함된 각각의 반복 단위의 비율은 NMR로 측정할 수 있다.

[0125] 예를 들어, 상기 나머지 반복 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 (2)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자용 재료는 상기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위 (1) 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 (2)를 포함하는 공중합체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0126] <화학식 2>



[0127]

[0128] 상기 화학식 2 중,

[0129] R^{10} 은 상기 화학식 1 중 R^1 에 대한 설명을 참조하고;

[0130] X^{10} 은 상기 화학식 1 중 X^1 에 대한 설명을 참조하고;

[0131] q 는 0 또는 1이다.

[0132] 예를 들어, 상기 화학식 2 중, q 가 0이면 $(X^{10})_q$ 는 수소 원자를 나타낼 수 있다.

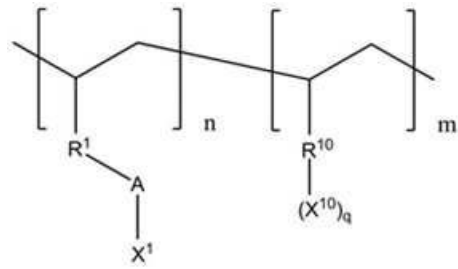
[0133] 예를 들어, 상기 다른 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, 메틸 스티렌, 메톡시 스티렌, 에틸 스티렌, 부틸 스티렌, 헥실 스티렌, 옥틸 스티렌, 클로로 스티렌, 페닐 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 벤질 메틸 에테르 등의 방향족 비닐 화합물(메타)아크릴산; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시 에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시 부틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 시클로 헥실(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 2-아미노 에틸(메타)아크릴레이트, 2-디메틸 아미노 에틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트(메타)아크릴 아마이드 등의 아크릴계 화합물 및 이의 유도체; 아세트 산 비닐, 프로피온산 비닐, 벤조 산 비닐 등의 카르복시산 비닐 에스테르 화합물; (메타)아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 화합물; 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 이소부틸 에테르, 비닐 페닐 에테르 등의 비닐 에테르계 화합물; 및 에틸렌, 프로필렌, 이소 부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등 올레핀계 화합물 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0134] 상기 다른 에틸렌성 불포화 단량체는 1종을 포함하거나, 서로 다른 2종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0135] 유기 발광 소자용 재료가 공중합체인 경우, 결합 방식은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 유기 발광 소자용 재료는 랜덤 공중합체, 교호 공중합체(alternating copolymer), 주기 공중합체(periodic copolymer) 및 블록 공중합체 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0136] 일 실시예에 있어서, 상기 유기 발광 소자용 재료는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0137] <화학식 3>



[0138]

[0139] 상기 화학식 3 중,

[0140] R^1 및 R^{10} 은 서로 독립적으로, 상기 화학식 1 중 R^1 의 정의를 참조하고;

[0141] A는 상기 화학식 1 중 A의 정의를 참조하고;

[0142] X^1 및 X^{10} 은 서로 독립적으로, 상기 화학식 1 중 X^1 의 정의를 참조하고;

[0143] q는 상기 화학식 2 중의 q의 정의를 참조하고;

[0144] n은 20 내지 500의 정수이고;

[0145] m은 1 내지 180의 정수이다.

[0146] 예를 들어, 상기 화학식 3 중, q가 0이면 $(X^{10})_q$ 는 수소 원자를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 3 중, q는 1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 화학식 3 중 q가 1이면, 발광 효율이 향상될 수 있다.

[0147] 예를 들어, 상기 화학식 3 중, n 및 m은 $0.1 \leq n/(n+m) \leq 1$ 을 만족할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 발광 소자용 재료는 전체 구성단위 중 10 내지 100 몰%의 반복 단위 (1) 및 나머지의 반복 단위 (2)로 구성될 수 있다.

[0148] 다른 예로서, 상기 화학식 3 중, $0.3 \leq n/(n+m) \leq 1$ 을 만족할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 발광 소자용 재료는 전체 구성단위 중 30 내지 100 몰%의 반복 단위 (1) 및 나머지의 반복 단위 (2)로 구성될 수 있다. 상기 범위를 만족하면, 상기 유기 발광 소자용 재료의 Td 및 Tg가 향상될 수 있다.

[0149] 또 다른 예로서, 상기 화학식 3 중, $0.6 \leq n/(n+m) \leq 1$ 을 만족할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 발광 소자용 재료는 전체 구성단위 중 60 내지 100 몰%의 반복 단위 (1) 및 나머지의 반복 단위 (2)로 구성될 수 있다.

[0150] 예를 들어, 상기 화학식 3 중, n 및 m은 $20 \leq n+m \leq 500$ 을 만족할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0151] 상기 유기 발광 소자용 재료의 말단은 특별히 제한되지는 않고, 사용되는 단량체의 종류에 따라 적절하게 선택될 수 있으나, 일반적으로는 수소 원자일 수 있다.

[0152] 상기 유기 발광 소자용 재료에 포함되는 각각의 반복 단위의 구조는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0153] 상기 유기 발광 소자용 재료의 수평균 분자량(Mn)은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 5000 내지 100만일 수 있다. 구체적으로는 6000 내지 10만일 수 있다. 수평균 분자량이 5000 이상이면 이를 사용하여 형성된 막이 취화되지 않는다는 장점이 있다. 한편, 수평균 분자량이 100만 이하이면 이를 사용하여 막을 형성할 때 유기 발광 소자용 재료가 취화되지 않는다는 장점이 있다.

[0154] 수평균 분자량 및 분산도(Mw/Mn)은 폴리스티렌을 표준 물질로 사이즈 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography)에 의해 측정된 값을 채용하였다.

[0155] 상기 유기 발광 소자용 재료는 고내열성이며, 고내열성은 실시예에 기재된 방법으로 측정된 5%중량 감소 온도(분해 온도 Td)(°C)에 의해 평가되었다. 유기 발광 소자용 재료의 Td는 410°C 이상이고, 구체적으로는 420°C 이상이고, 더욱 구체적으로는 430°C 이상일 수 있다. Td가 410°C 미만인 경우, 재료의 분해 및/또는 열화에 의해 유기 발광 소자를 장시간 구동하기 어려울 수 있다. Td의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어 550

℃일 수 있다.

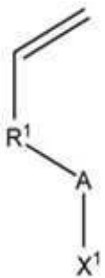
[0156] 상기 유기 발광 소자용 재료는 발광 효율이 뛰어나다. 유기 발광 소자용 재료의 유리 전이 온도(Tg)(℃)는 유기 발광 소자의 발광 효율이 향상될 수 있는 관점에서 145℃ 이상 일 수 있고, 구체적으로는 155℃ 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. Tg의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들어 230℃일 수 있다. Tg는 실시예에 기재된 방법으로 측정될 수 있다.

[0157] Tg 및 Td 모두가 상기 범위를 만족하는 것이 고내열성 및 고효율의 유기 발광 소자를 제공하는데 특히 바람직할 수 있다.

[0158] 상기 유기 발광 소자용 재료로 높은 전하 이동도가 달성될 수 있다. 전하 이동도는 임피던스 분광법을 사용하여 측정한 경우, 1×10^{-6} (cm²/Vs) 이상일 수 있고, 더욱 구체적으로는 1×10^{-4} (cm²/Vs) 이상일 수 있다.

[0159] 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료는 하기 화학식 I로 표시되는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합함으로써 제조될 수 있다:

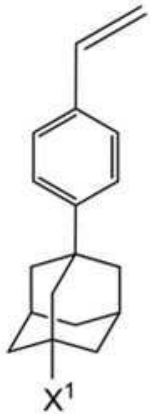
[0160] <화학식 I>



[0161]

[0162] 일 실시예에 있어서, 상기 유기 발광 소자용 재료의 제조에는 하기 화학식 Ia로 표시되는 스티렌 유도체가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

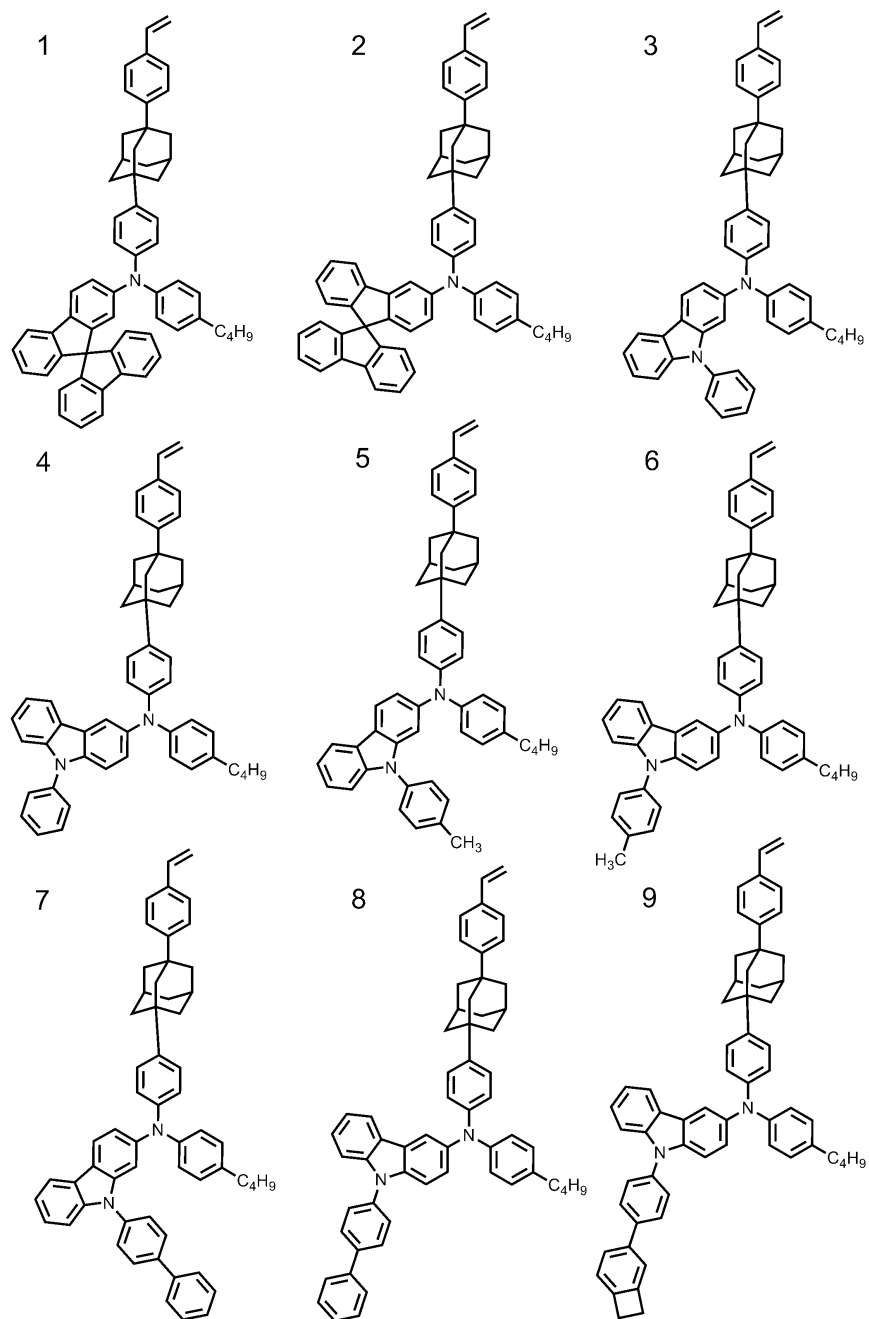
[0163] <화학식 Ia>



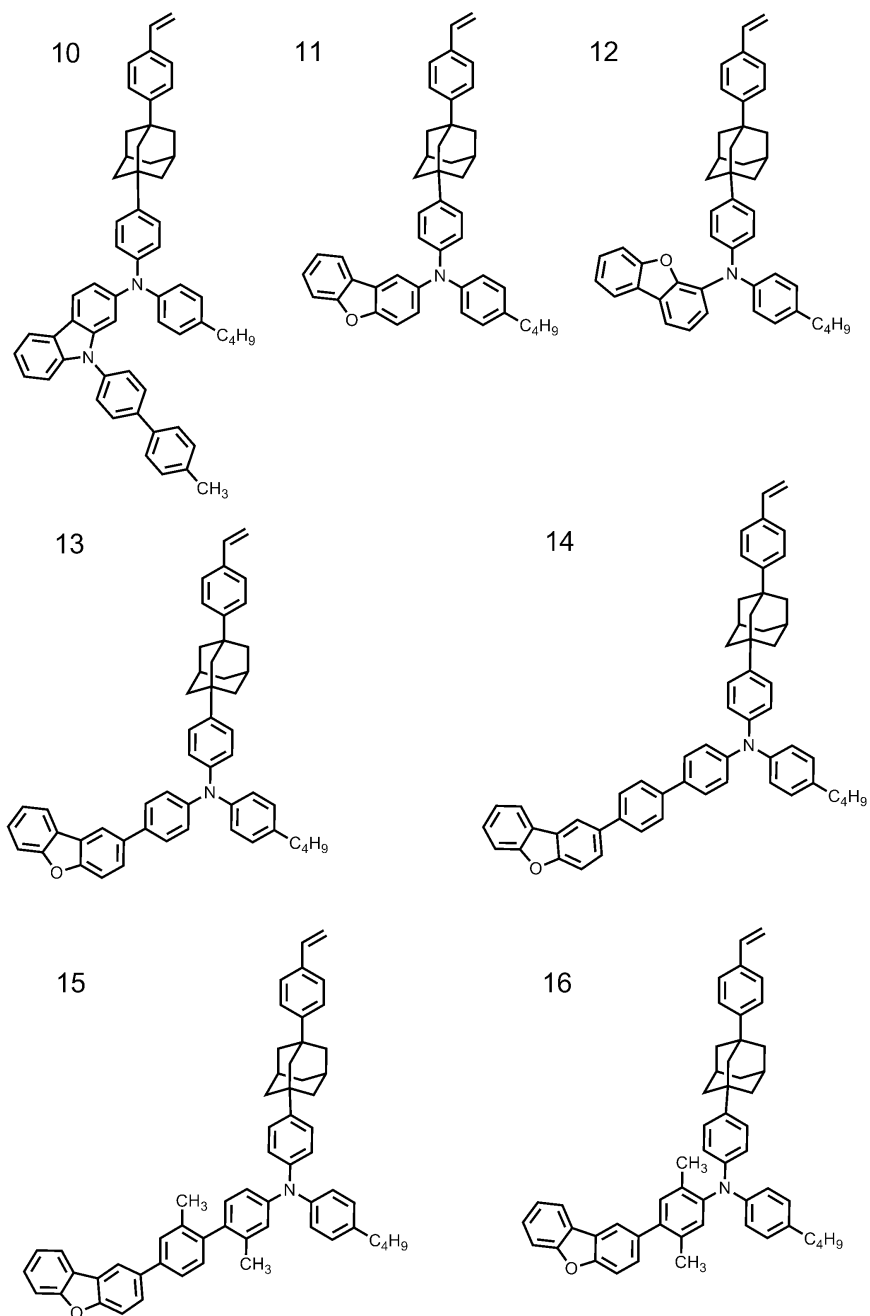
[0164]

[0165] 상기 화학식 I 및 Ia 중, R¹, A 및 X에 대한 설명은 상기 화학식 1 중의 설명을 참조한다.

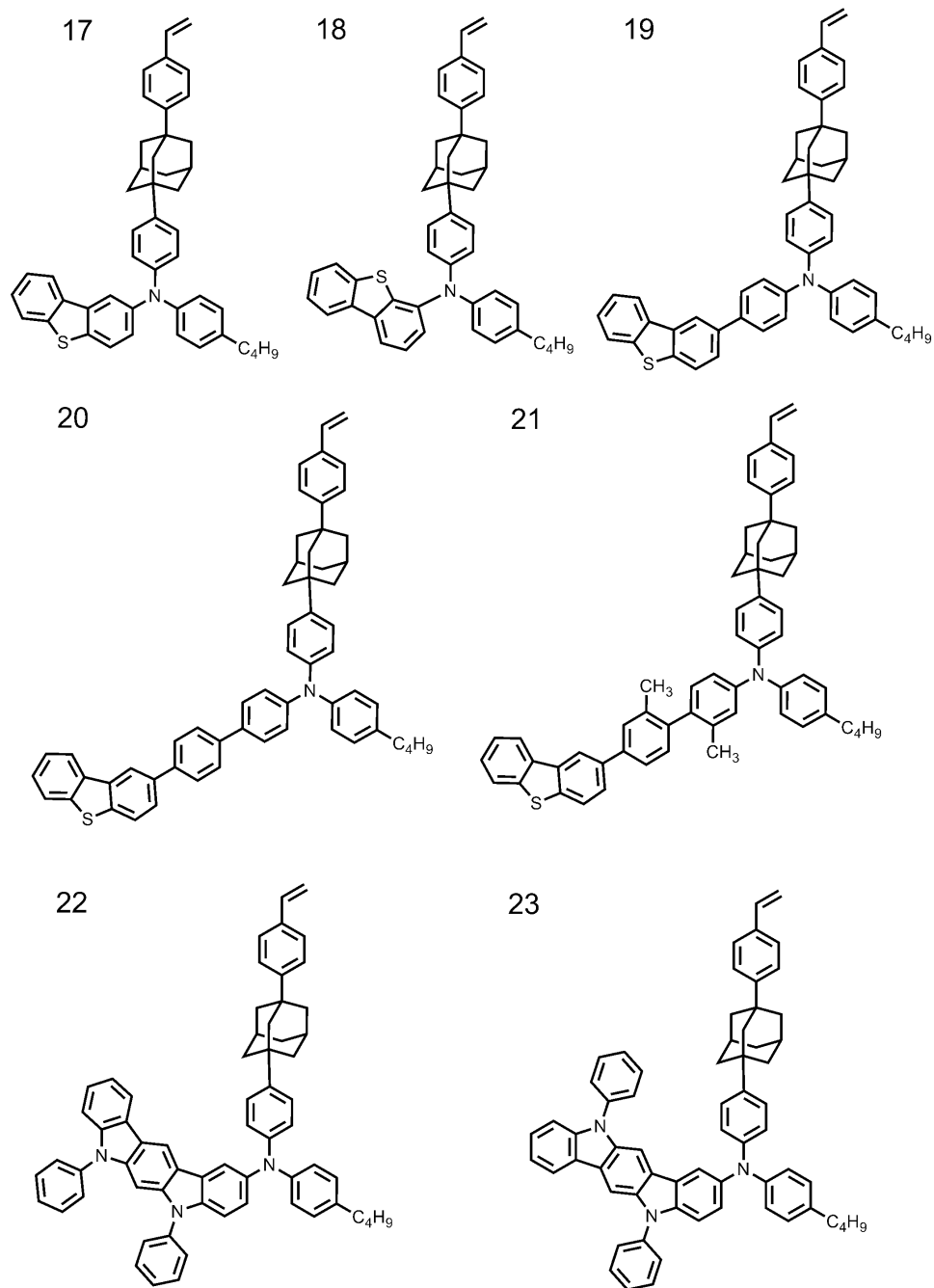
[0166] 상기 유기 발광 소자용 재료의 제조에 사용될 수 있는 스티렌 유도체는 하기 예시단량체 1 내지 170 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



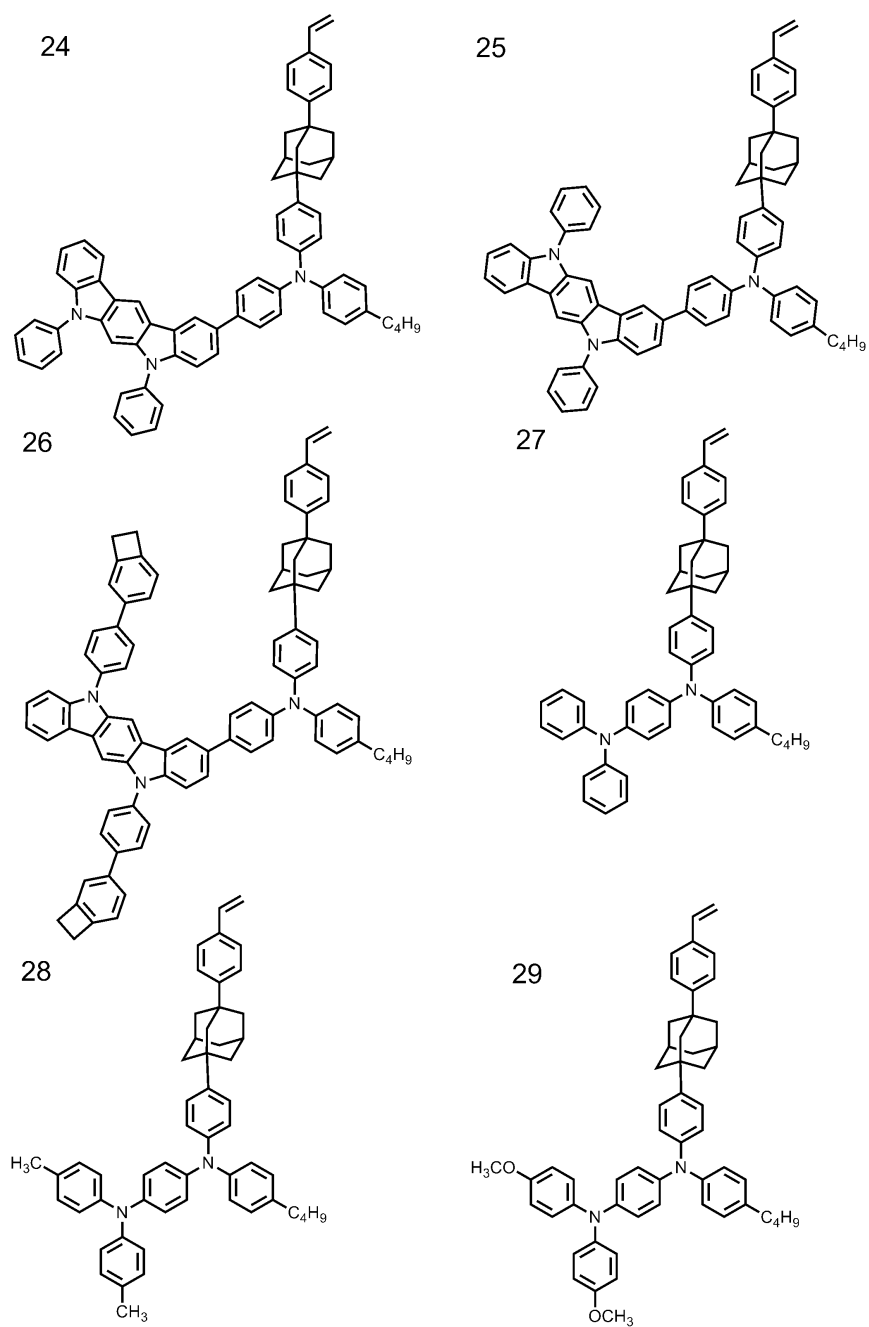
[0167]



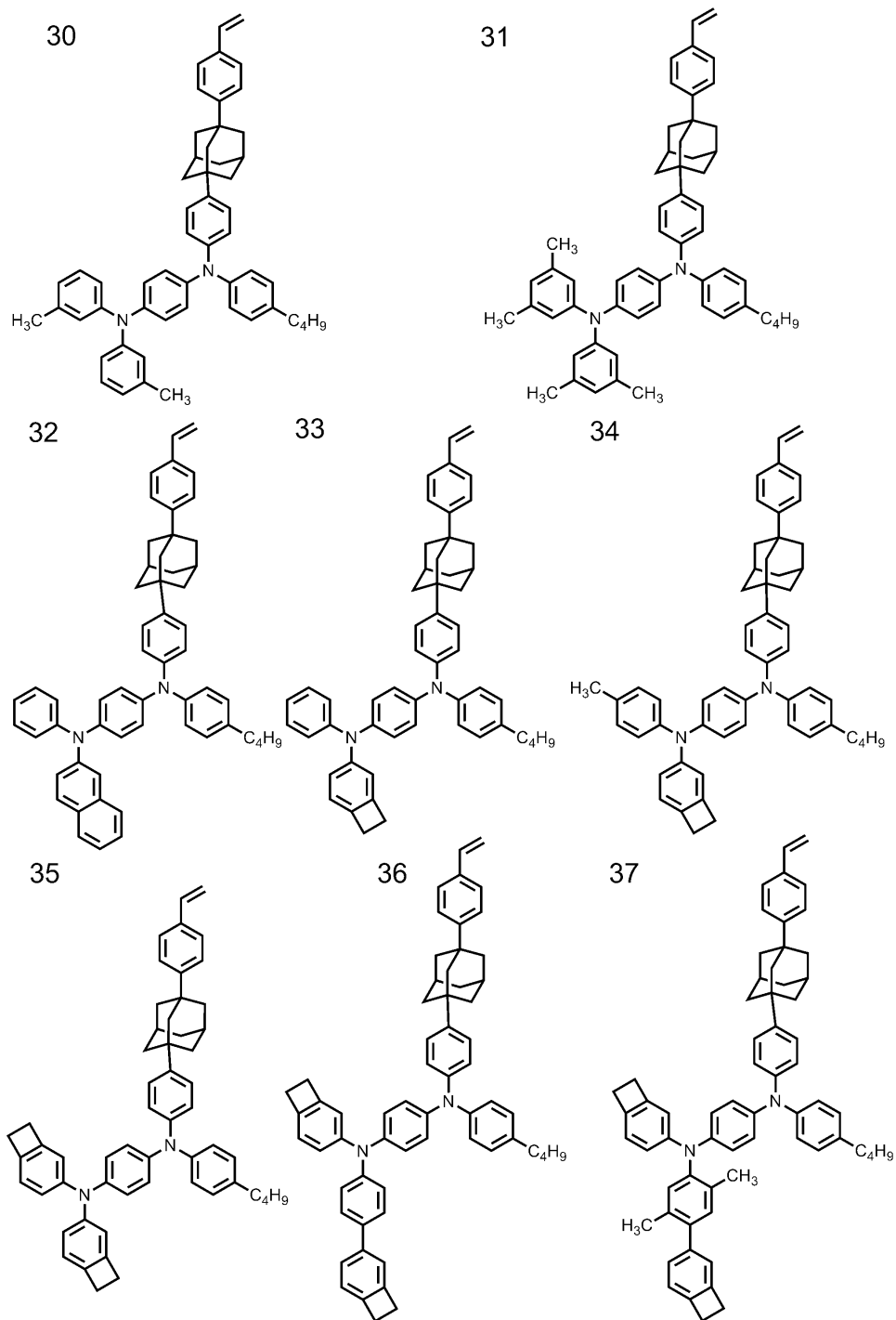
[0168]



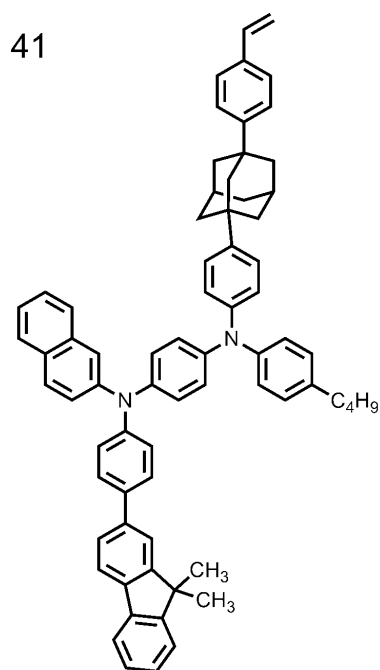
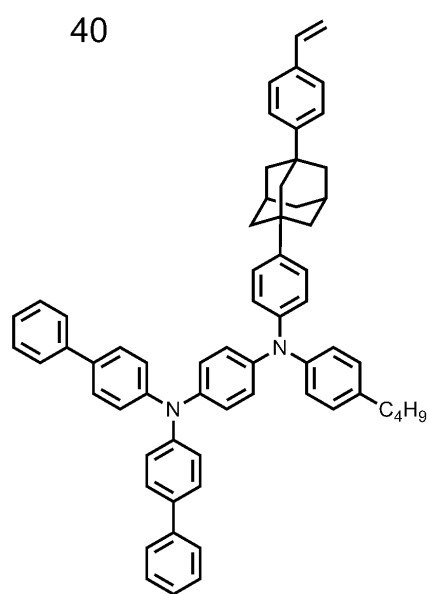
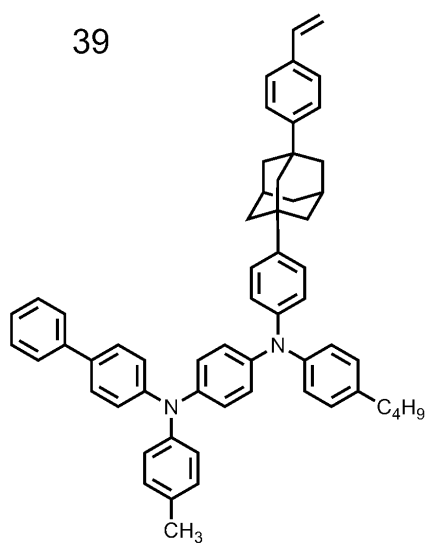
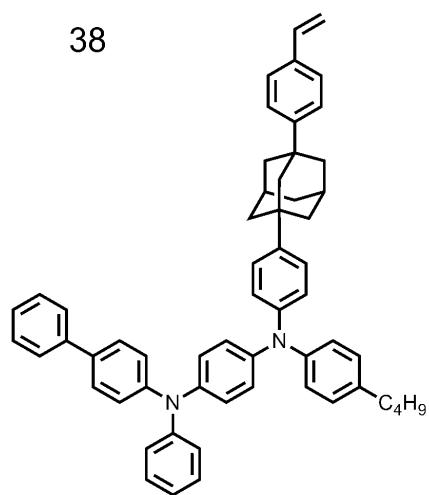
[0169]



[0170]

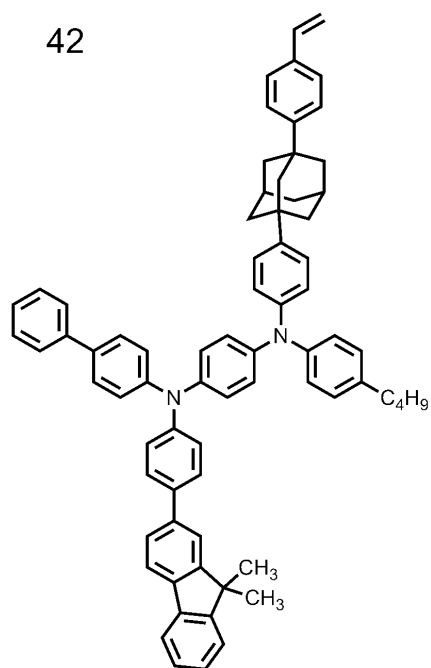


[0171]

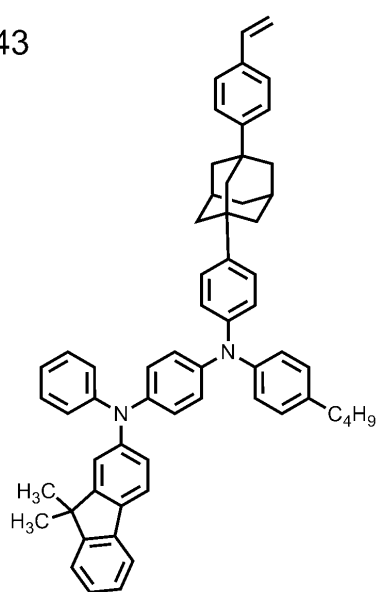


[0172]

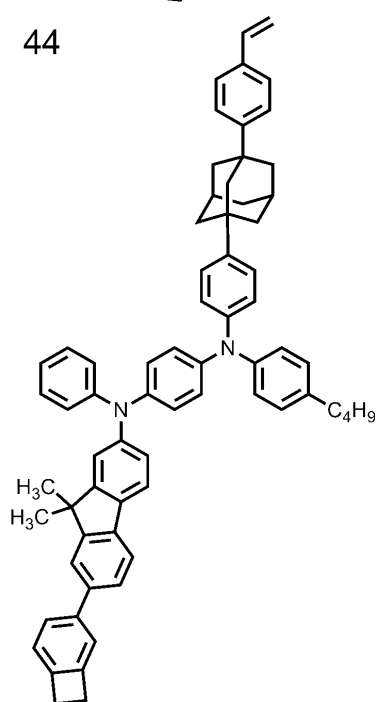
42



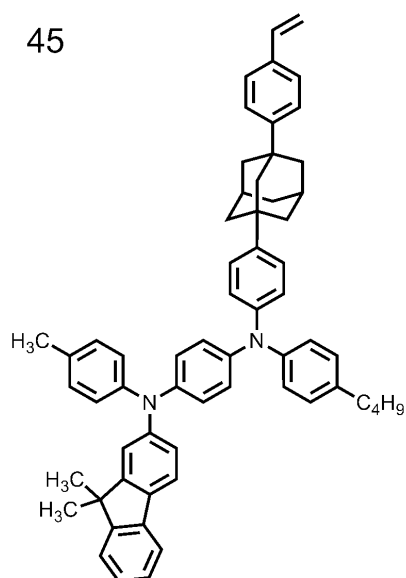
43



44

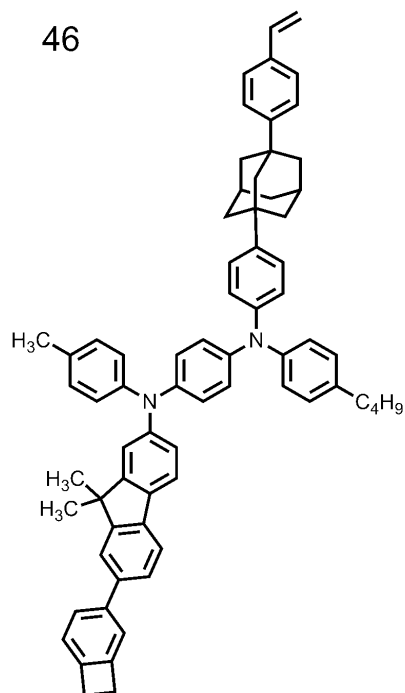


45

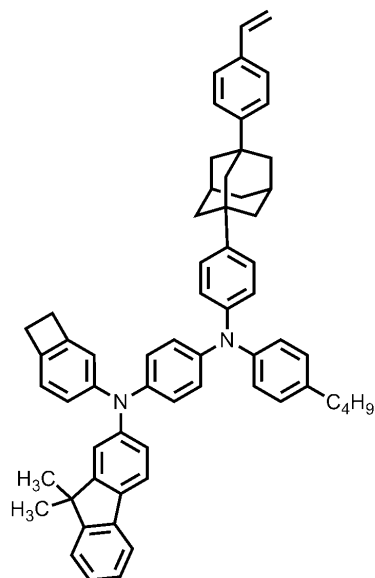


[0173]

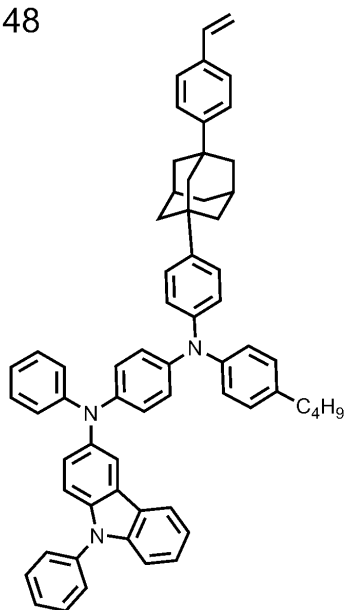
46



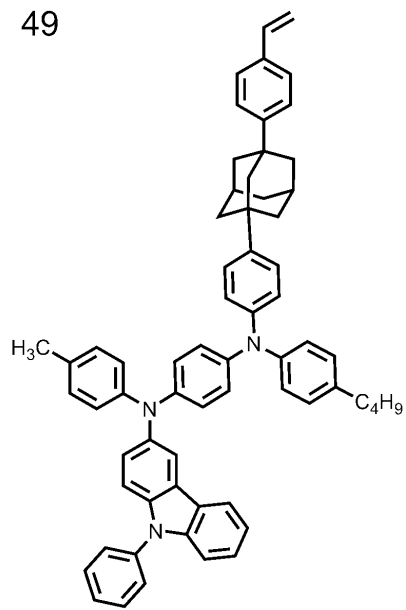
47



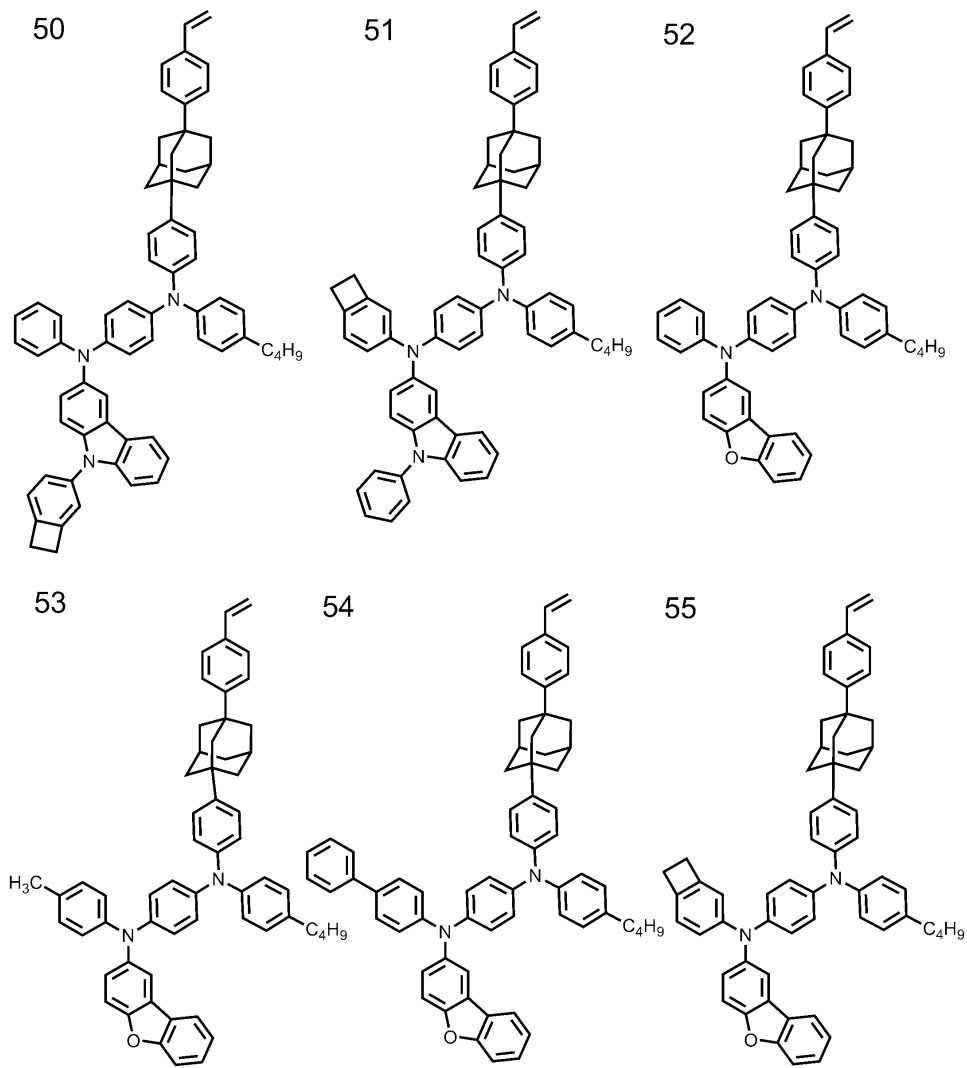
48



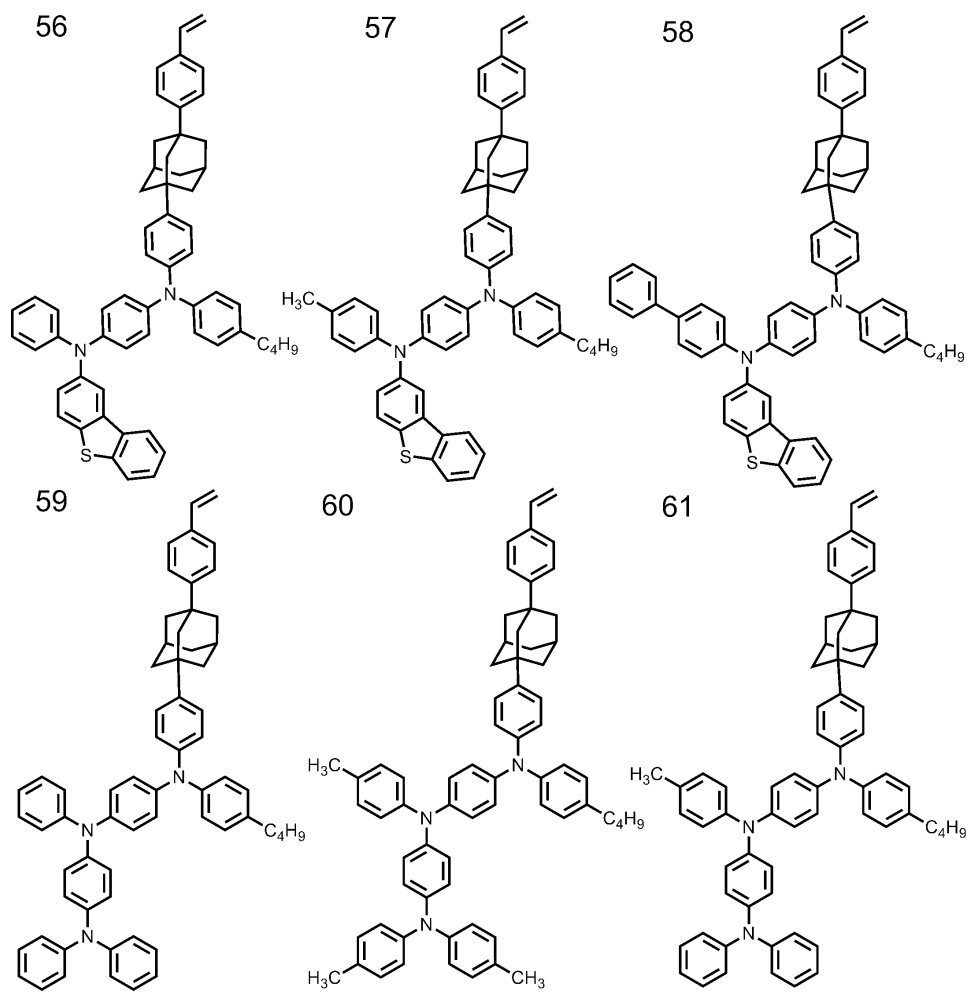
49



[0174]

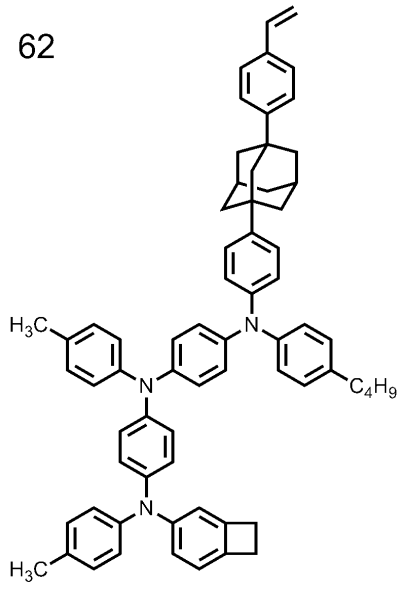


[0175]

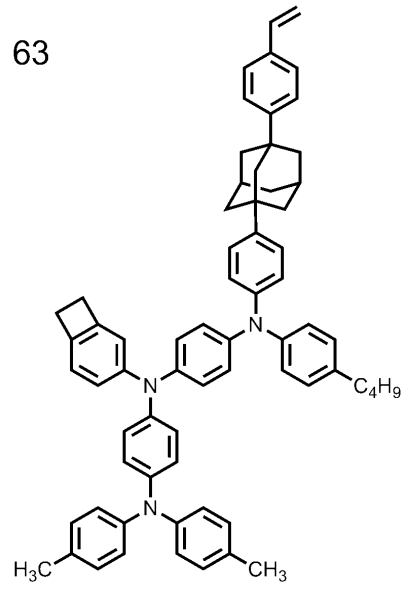


[0176]

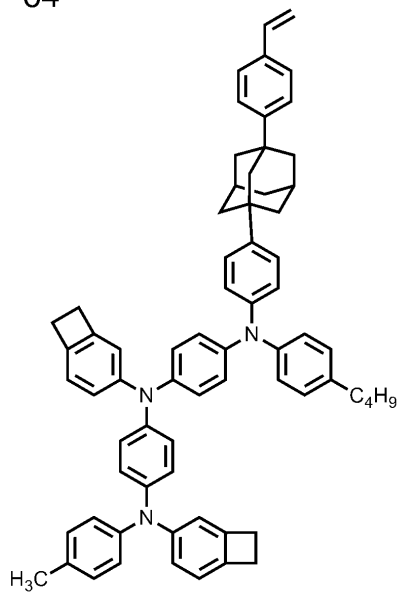
62



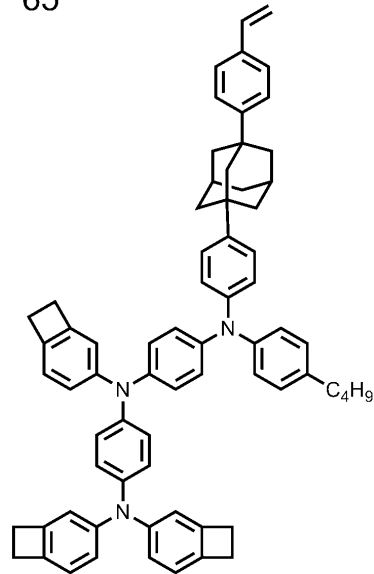
63



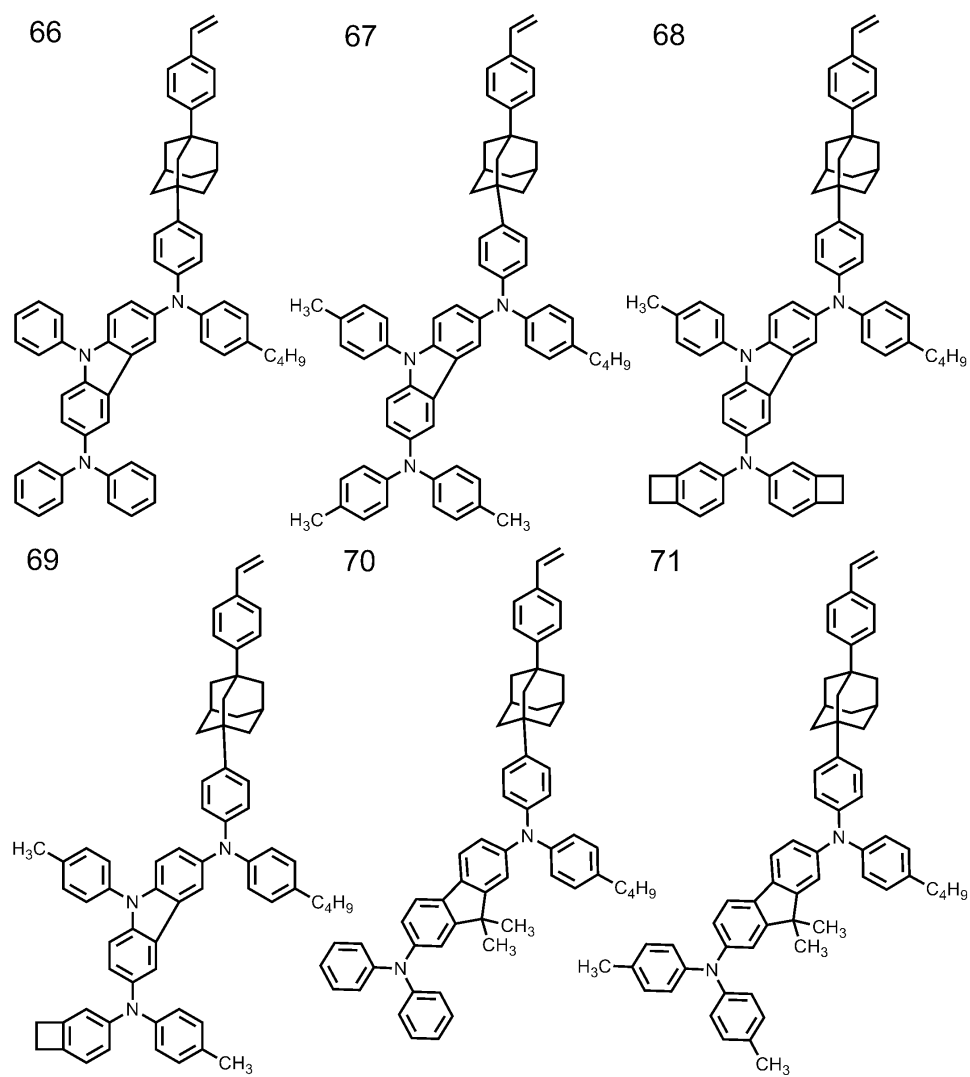
64



65

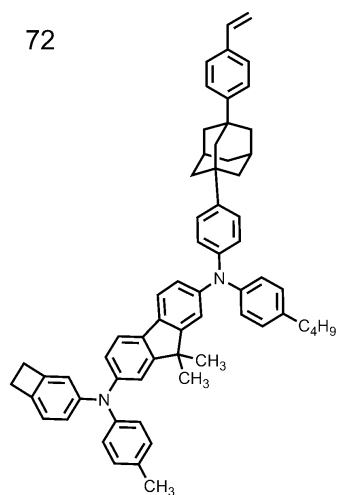


[0177]

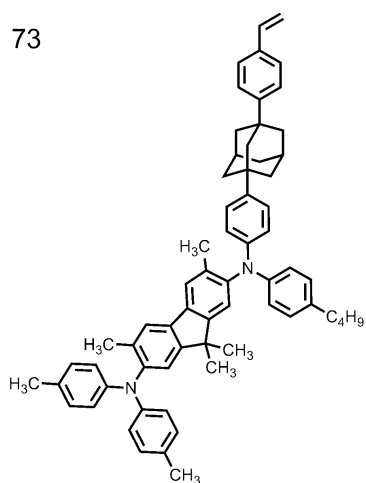


[0178]

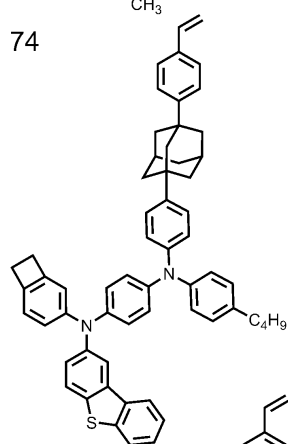
72



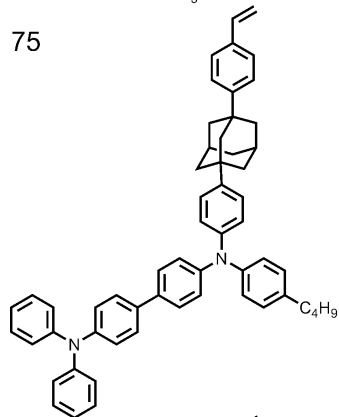
73



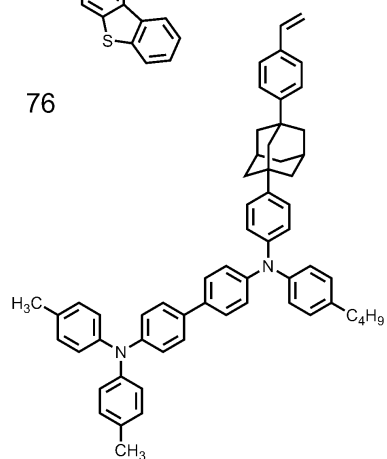
74



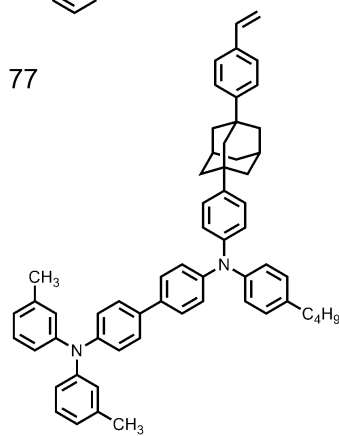
75



76

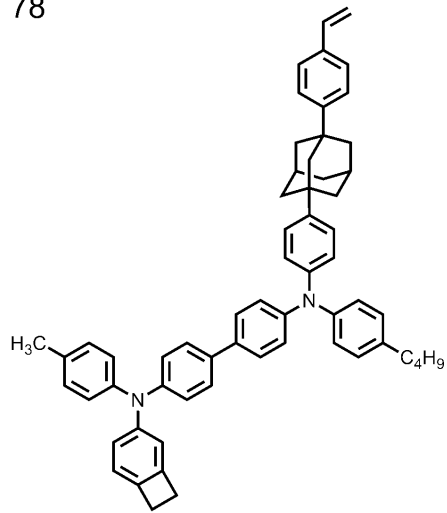


77

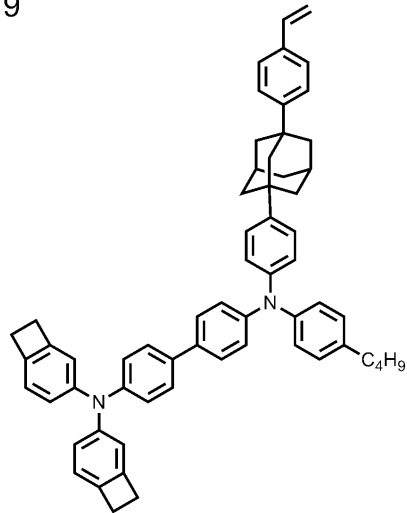


[0179]

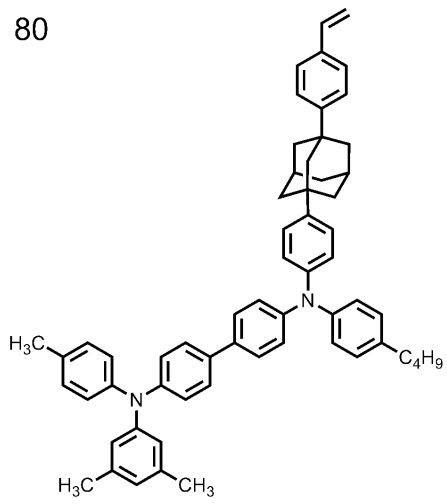
78



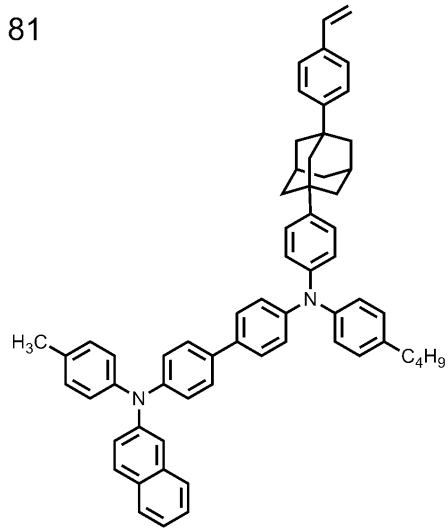
79



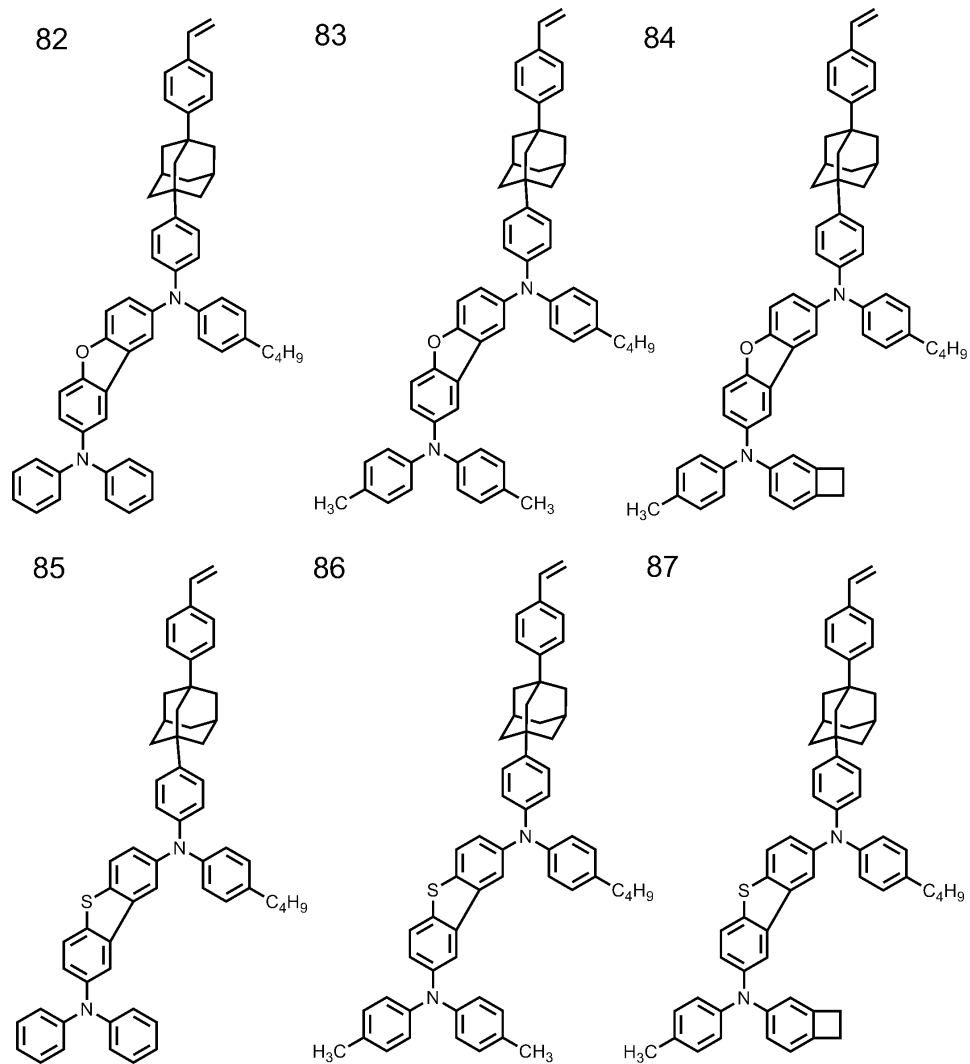
80



81

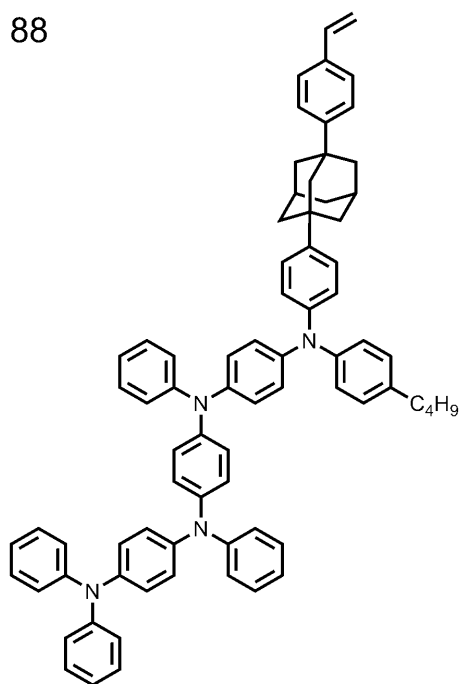


[0180]

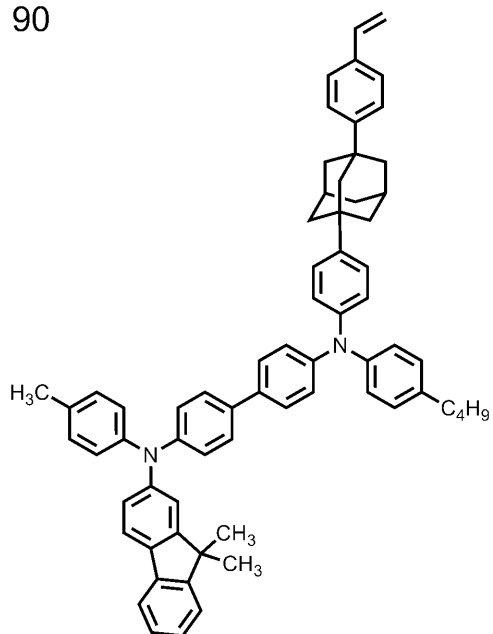


[0181]

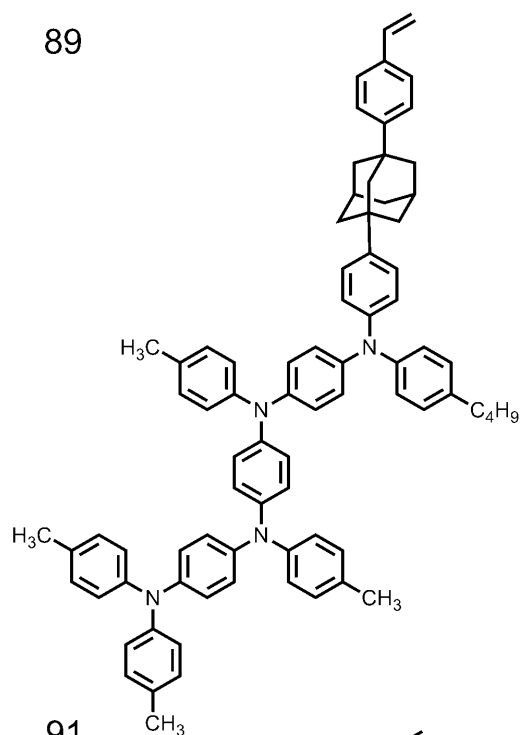
88



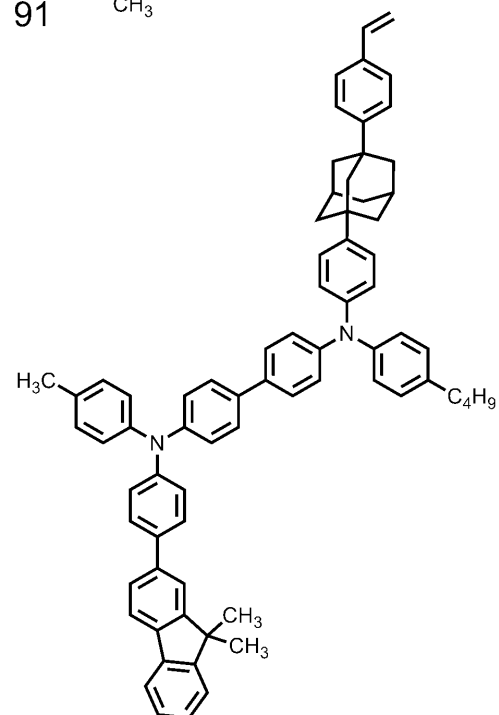
90



89

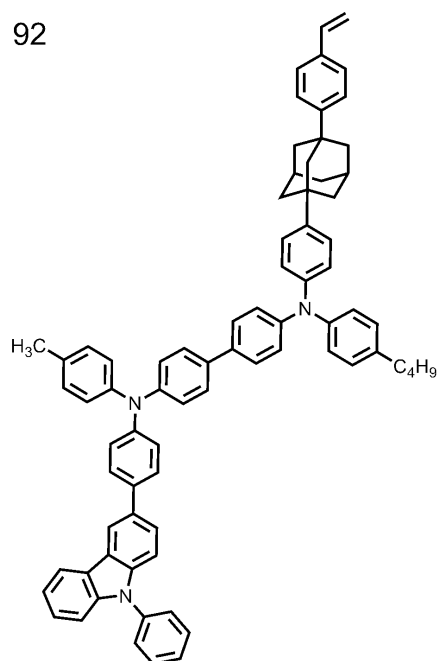


91

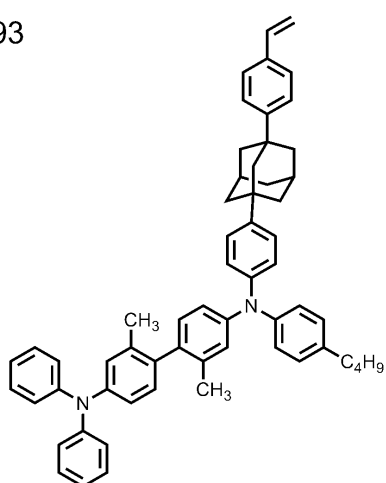


[0182]

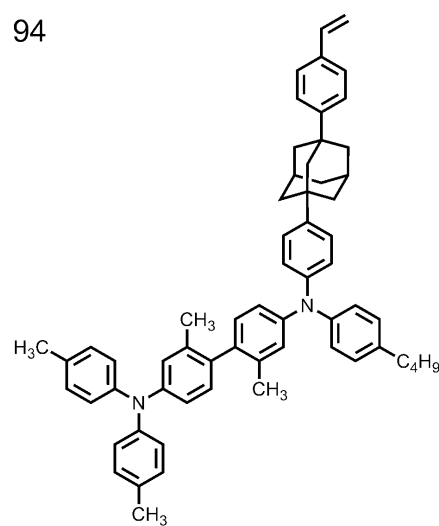
92



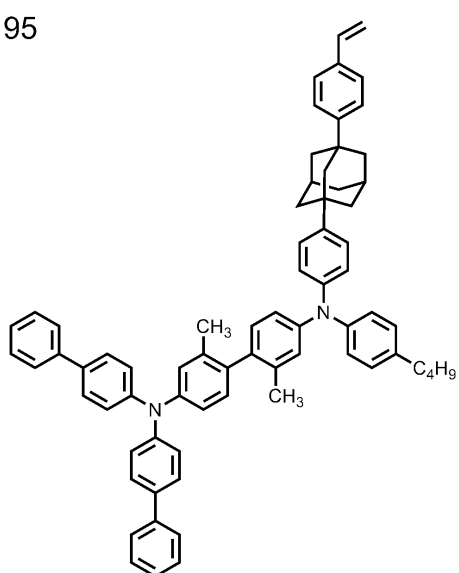
93



94

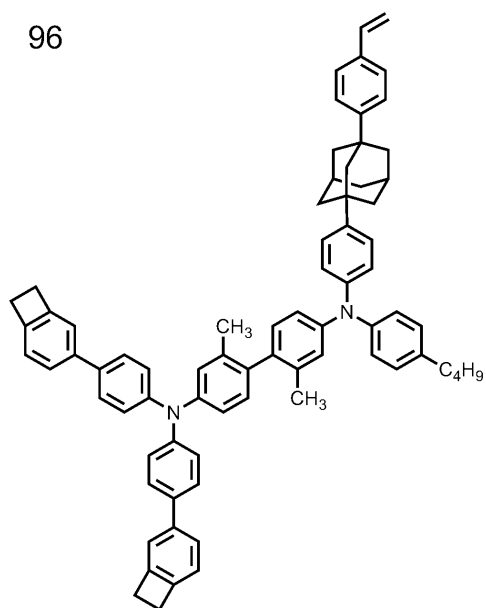


95

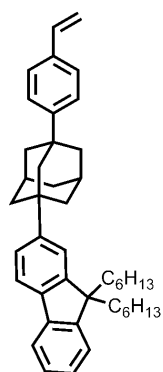


[0183]

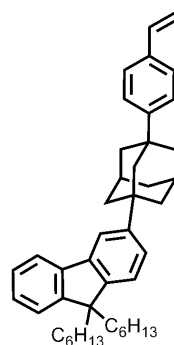
96



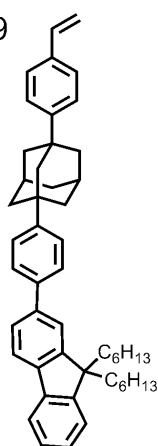
97



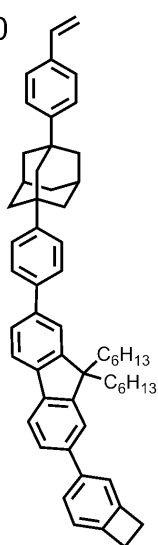
98



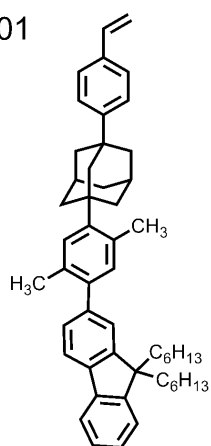
99



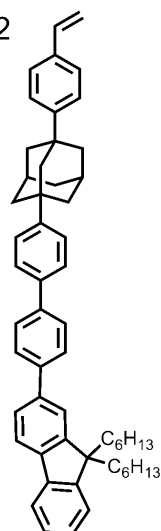
100



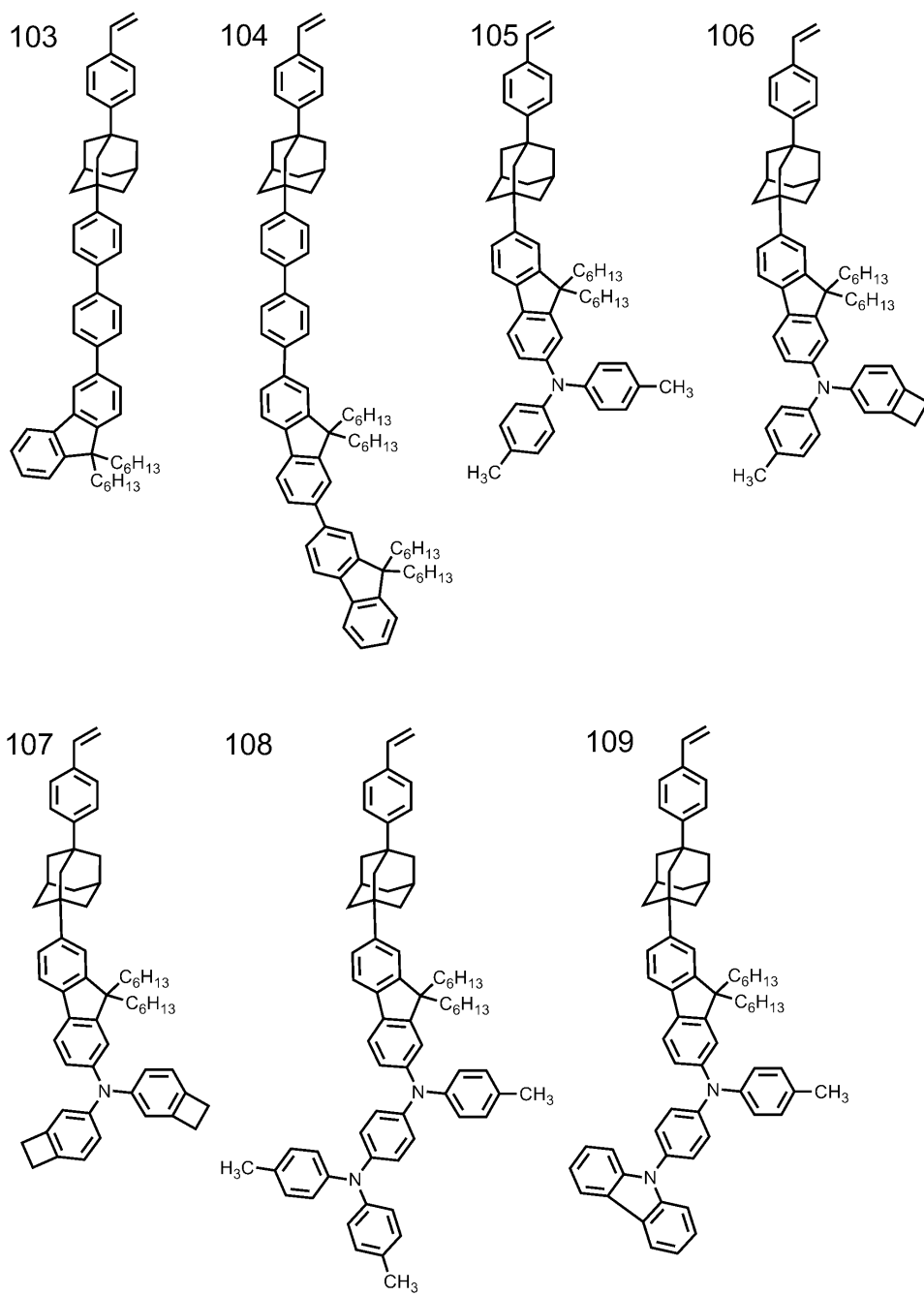
101



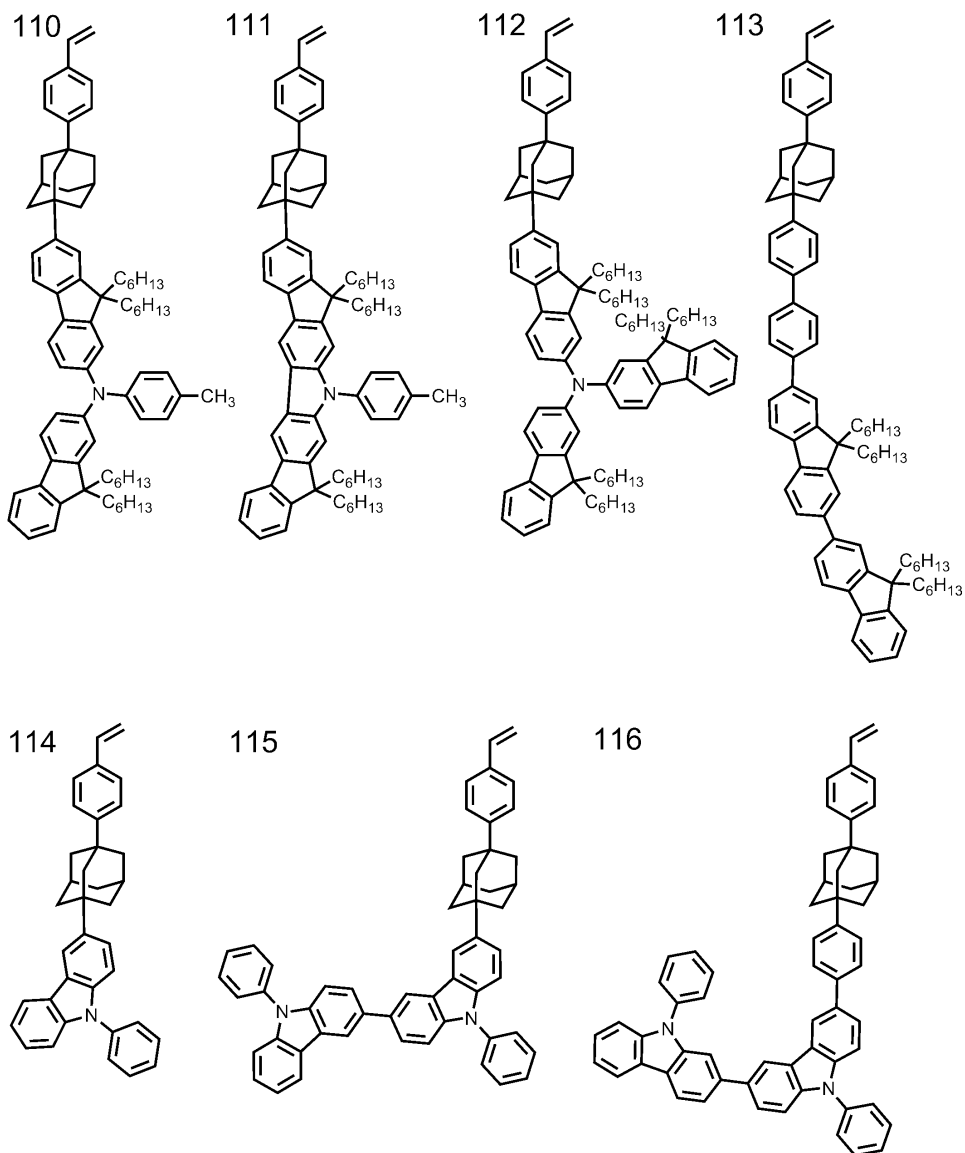
102



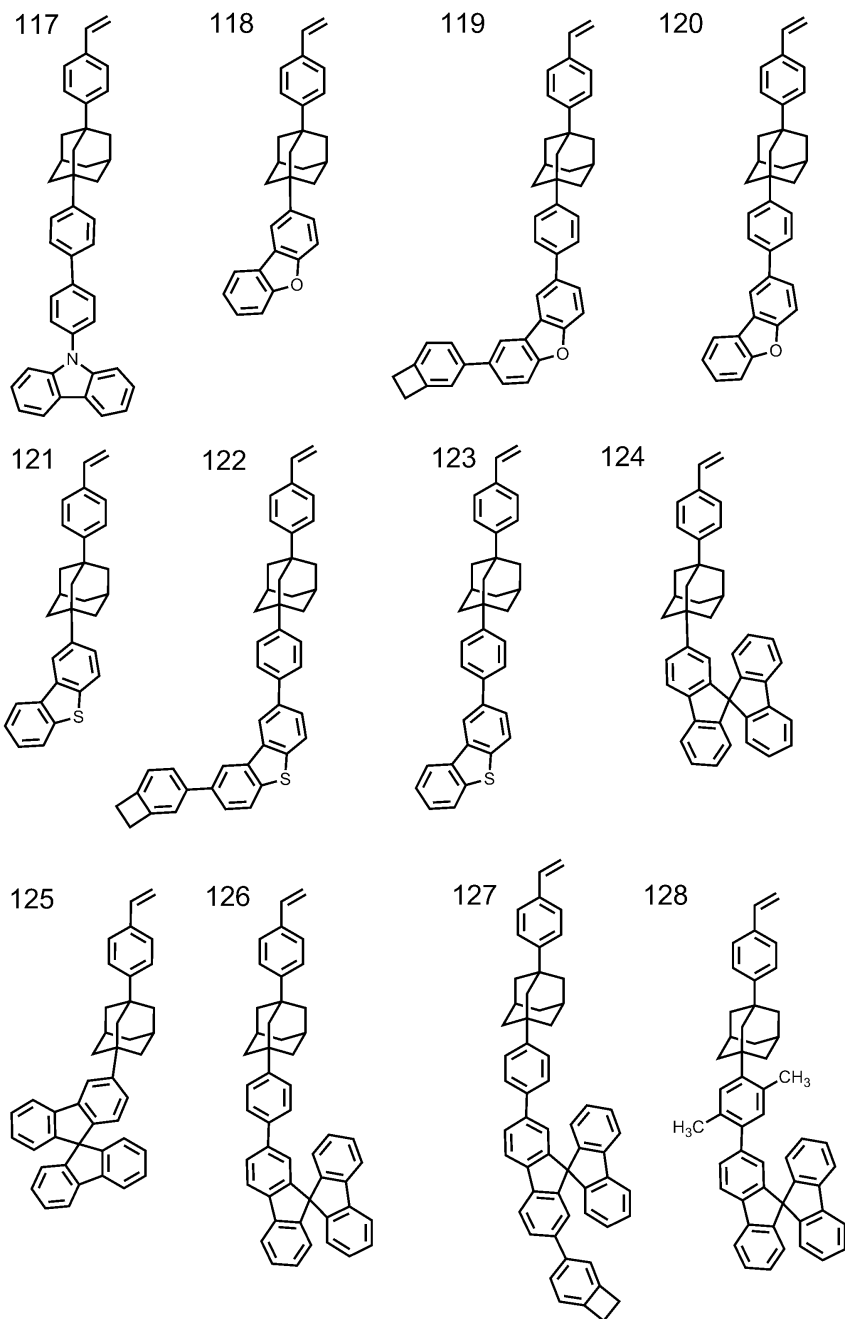
[0184]



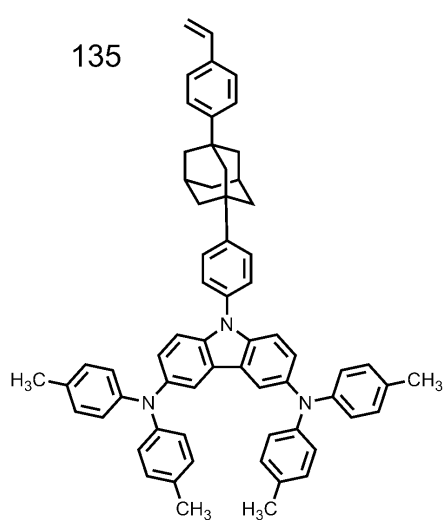
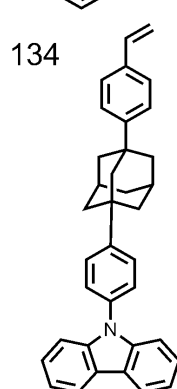
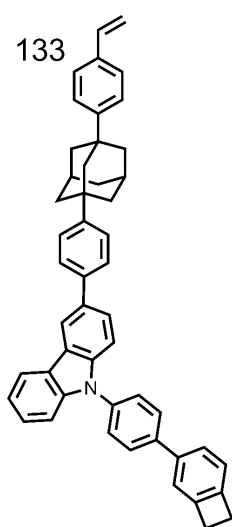
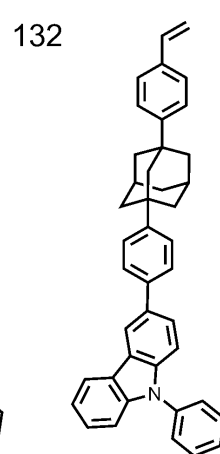
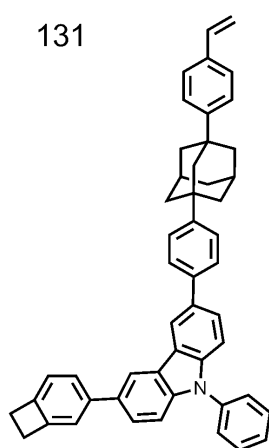
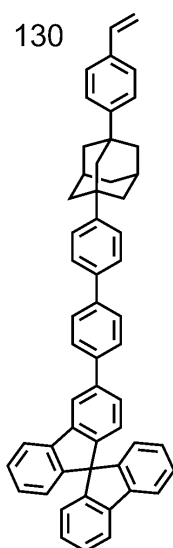
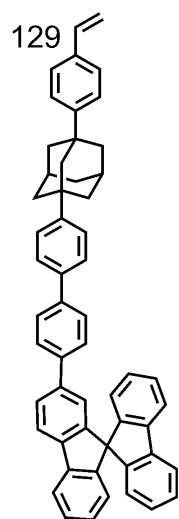
[0185]



[0186]

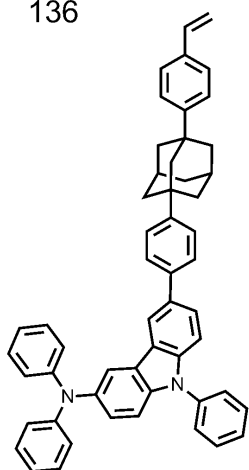


[0187]

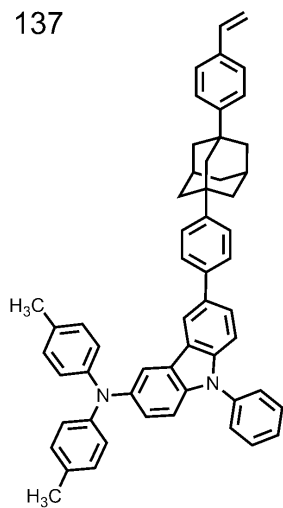


[0188]

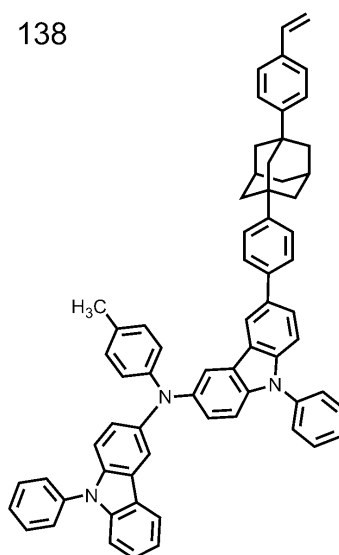
136



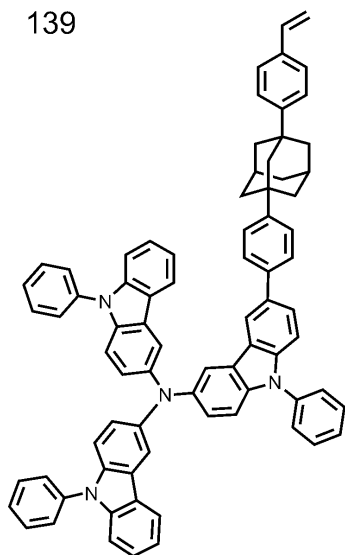
137



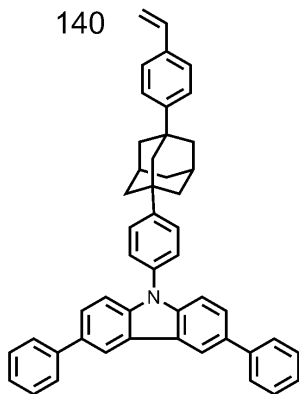
138



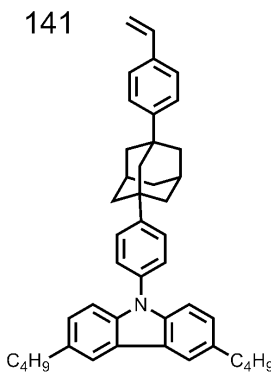
139



140

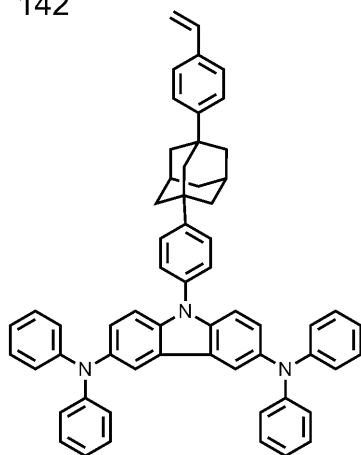


141

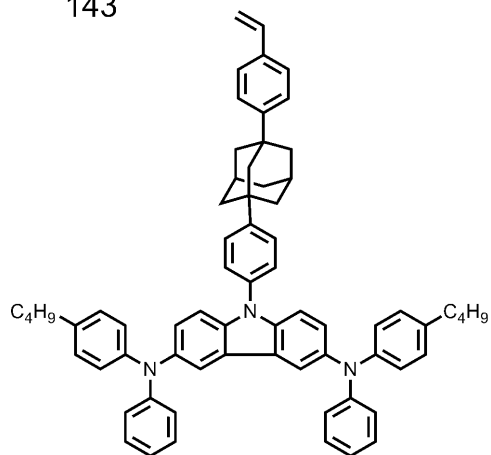


[0189]

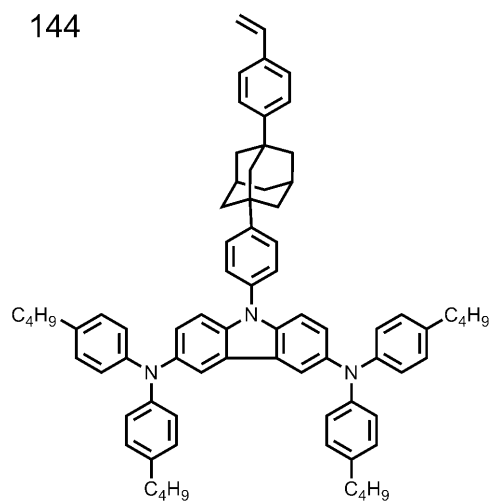
142



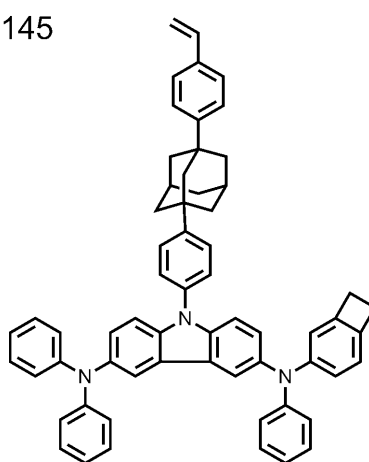
143



144

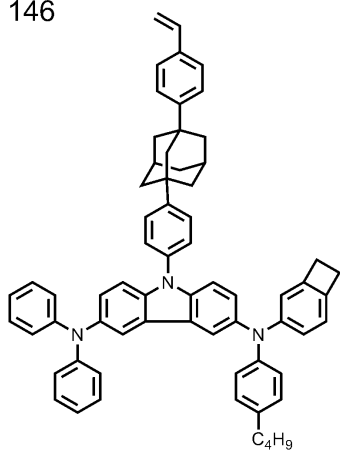


145

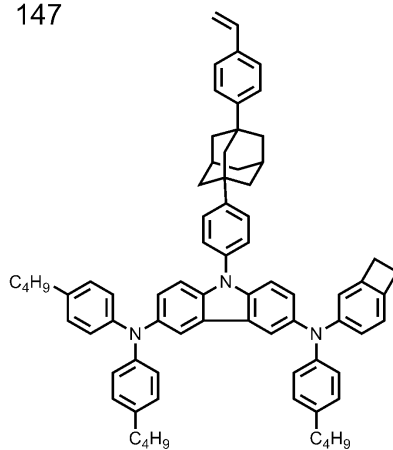


[0190]

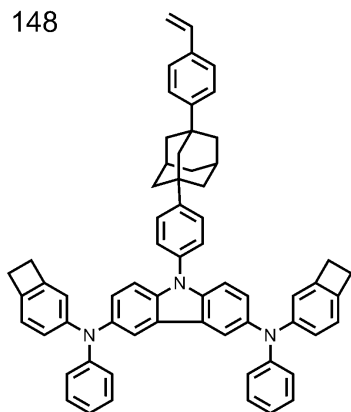
146



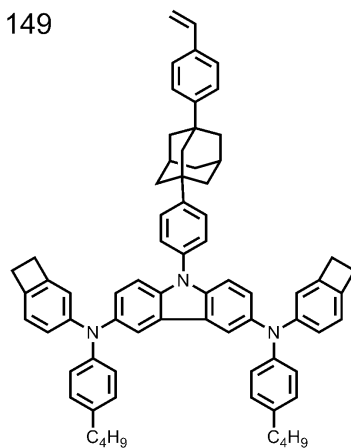
147



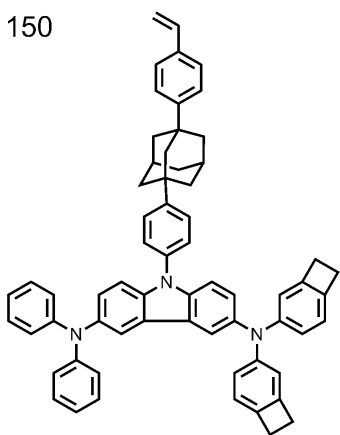
148



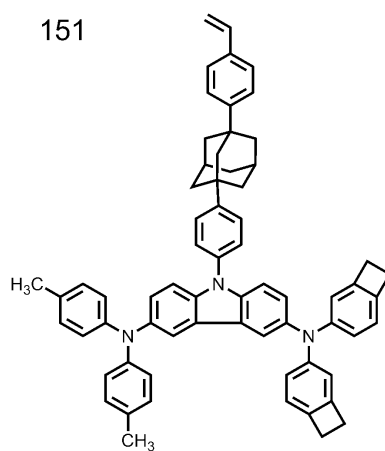
149



150

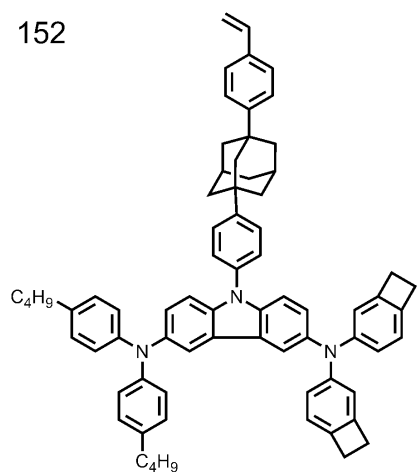


151

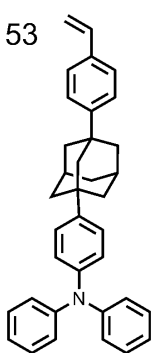


[0191]

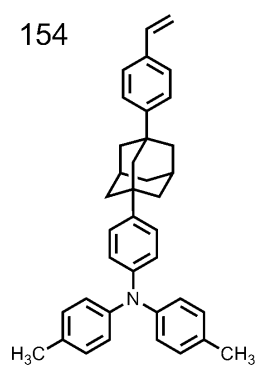
152



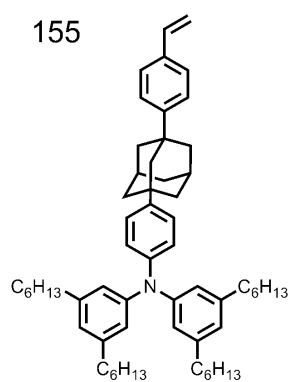
153



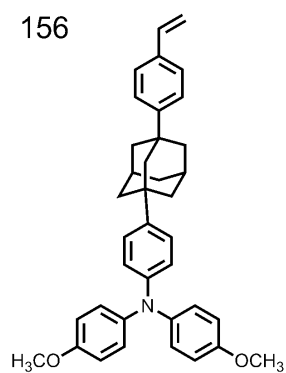
154



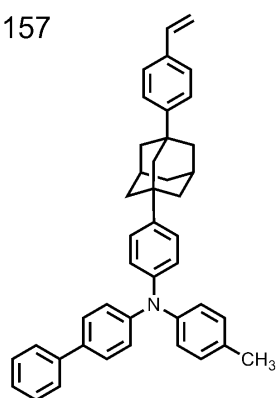
155



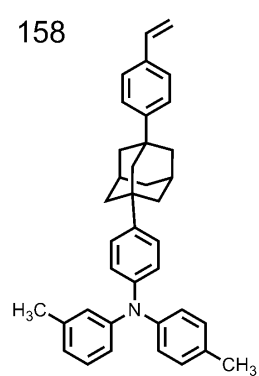
156



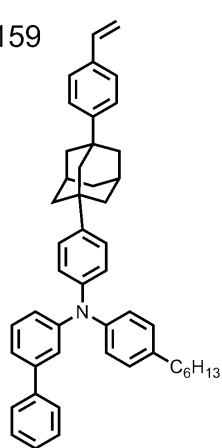
157



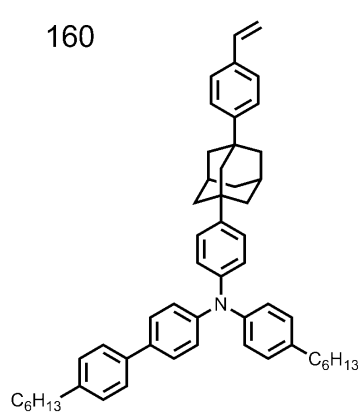
158



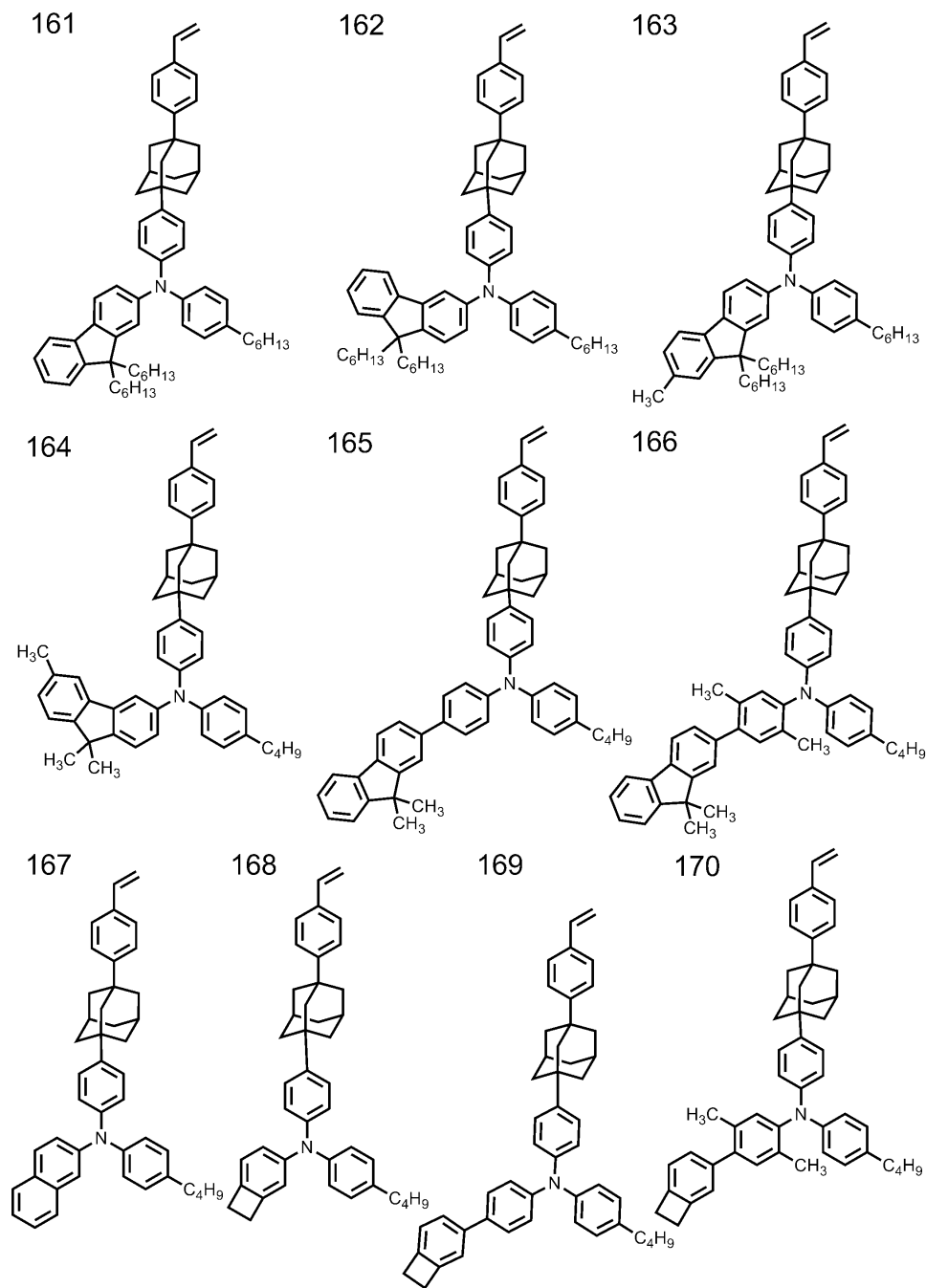
159



160



[0192]



[0193]

[0194]

유기 발광 소자용 재료가 공중합체일 경우, 상기 예시단량체 1 내지 170 중 어느 하나 이상에, 잔부의 반복 단위를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합함으로써 형성될 수 있다. 또는 상기 예시단량체 1 내지 170 중 선택되는 1종, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0195]

유기 발광 소자용 재료에 사용된 단량체는 공지의 합성 방법을 사용하여 합성할 수 있으며, 상기 단량체의 구조도 NMR 및 LC-MS 등을 사용하여 확인할 수 있다.

[0196]

유기 발광 소자용 재료의 중합 방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 라디칼성 중합 반응, 음이온 중합, 양이온성 중합 반응 등의 공지의 중합 방법을 사용할 수 있다.

[0197]

유기 발광 소자용 재료의 중합에 사용되는 용매는, 예를 들어, 톨루엔, 크실렌, 디에틸 에테르, 클로로포름, 아세트산 에틸 염화 메틸렌, 테트라히드로퓨란, 아세톤, 아세토니트릴, N, N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드 등 중에서 선택될 수 있다. 다른 예로서, 상기 용매는 톨루엔일 수 있다. 용매는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 함께 사용할 수도 있다.

[0198]

용매 중의 단량체 농도(복수의 단량체를 사용하는 경우에는 전체 단량체)는 반응 용액 전체에 대하여, 10 내지 90 중량%일 수 있다. 구체적으로, 용매 중의 단량체 농도는 15 내지 80 중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은

아니다.

- [0199] 중합 온도는 분자량 제어 관점에서 40 내지 100℃일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0200] 중합 반응은 30분 내지 24시간 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0201] 단량체를 첨가한 용매는 중합 개시제의 첨가 전에 탈기 처리될 수 있다. 예를 들어, 상기 탈기 처리는 동결 탈기(freeze deaeration), 질소 가스 등의 불활성 가스를 사용한 탈기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0202] 중합 개시제는 공지의 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어 벤조 페논, 과산화 벤조일, 과산화 아세틸, 과산화라우로일 및 아조비스이소부티로니트릴 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 중합 개시제의 첨가량은 유기 발광 소자용 재료의 제조에 사용되는 전체 단량체 1몰을 기준으로, 예를 들어 0.0001 내지 1몰이 되는 양일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0203] 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위(1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료의 합성 방법은, 후술하는 합성예를 참조하여, 당업자가 용이하게 인식할 수 있다.
- [0204] 상기 유기 발광 소자용 재료는 유기 발광 소자에 사용될 수 있다. 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하고; 상기 유기막은 상기 유기 발광 소자용 재료를 포함 유기 발광 소자가 제공될 수 있다. 유기 발광 소자의 장수명화 및 고효율화의 관점에서, 상기 유기 발광 소자용 재료는 정공 주입층 및/또는 정공 수송층에 포함될 수 있다.
- [0205] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자(100)의 단면을 나타낸 도면이다.
- [0206] 도 1은 유기 발광 소자(100)가 제1전극(120)/정공 주입층(130)/정공 수송층(140)/발광층(150)/전자 수송층(160)/전자 주입층(170)/제2전극(180)을 포함하는 것으로 표시되어 있으나, 이러한 구조에 한정되는 것은 아니다. 유기 발광 소자는 제1전극/정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 가진 단일 막/발광층/전자 수송층/ 제2전극 또는 제1전극/정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 가진 단일 막/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제2전극 같은 구조일 수도 있다.
- [0207] 유기 발광 소자는 전면 발광형 또는 후면 발광형일 수 있다.
- [0208] 이하에서 도 1을 참조하여, 본 발명의 일 실시예에 관한 유기 발광 소자에 대해 설명한다.
- [0209] 유기 발광 소자(100)는 기판(110), 기판(110) 상에 배치된 제1전극(120), 제1전극(120) 상에 배치된 정공 주입층(130), 정공 주입층(130) 상에 배치된 정공 수송층(140), 정공 수송층(140) 상에 배치된 발광층(150), 발광층(150) 상에 배치된 전자 수송층(160), 전자 수송층(160) 상에 배치된 전자 주입층(170) 및 전자 주입층(170) 상에 배치된 제2전극(180)을 포함한다.
- [0210] 기판(110)은 통상적인 유기 발광 소자로 사용되는 기판을 사용할 수 있다. 예를 들어, 기판(110)은 유리(glass)기판, 반도체 기판 또는 투명한 플라스틱(plastic) 기판일 수 있다.
- [0211] 제1전극(120)은 예를 들면, 애노드이고, 증착법 또는 스퍼터링(sputtering) 법 등을 사용하여 기판(110) 상에 형성될 수 있다. 구체적으로는, 제1전극(120)은 일 함수가 큰 금속, 합금, 도전성 화합물 등에 의해서 투과형 전극으로서 형성될 수 있다. 제1전극(120)은 예를 들면, 투명하고, 도전성 이 뛰어난 산화 인듐스즈(ITO), 산화 인듐 아연(IZO), 산화 주석(SnO₂), 산화 아연(ZnO) 등에서 형성될 수 있다. 또한, 제1전극(120)은 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al) 등을 사용하여 반사형 전극으로서 형성될 수 있다.
- [0212] 정공 주입층(130)은 제1전극(120)으로부터의 정공의 주입을 용이하게 하는 기능을 갖춘 층이며, 진공 증착법, 스핀 코팅(spin coating) 법, 잉크젯(ink jet) 법 등을 사용하여 제1전극(120) 상에 형성될 수 있다. 또한 정공 주입층(130)은 구체적으로는 약 10 nm 내지 약 1,000 nm, 더욱 구체적으로는, 약 10 nm 내지 약 100 nm 의 두께에서 형성될 수 있다.
- [0213] 정공 주입층(130)은, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료 외에, 공지의 재료를 사용하여 형성할 수 있는데, 예를 들어, N,N'-디페닐-N,N'-비스-[4-(페닐-m-톨일-아미노)-페닐]-비페닐르4,4'-디아민(DNTPD), 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 4,4',4"-트리스(3-메틸 페닐 페닐 아미노) 트리페닐 아민(m-MTDATA), N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPB), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐 아미노)트리페닐 아민(TDATA), 4,4',4"-트리스(N,N-2-나프틸페닐아미노) 트리페닐 아민(2-TNATA), PANI/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-

ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), PANI/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르술포산), PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등을 사용하여 형성할 수 있다.

- [0214] 상기 유기 발광 소자용 재료가 정공 주입층에 사용되는 경우, 층 전체에 대한 함유량은 50 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있고, 구체적으로는 90 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있다.
- [0215] 정공 수송층(140)은 정공을 수송하는 기능을 가지는 정공 수송 재료를 포함하는 층이고, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 잉크젯법 등을 사용하여 정공 주입층(130) 상에 형성될 수 있다. 또한, 정공 수송층(140)은 구체적으로는, 약 5 nm 내지 약 500 nm, 더욱 구체적으로는 약 100 nm 내지 약 250 nm 의 두께에서 형성될 수 있다. 정공 수송층(140)은, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료 외에, 공지의 재료를 사용하여 형성할 수 있는데, 예를 들어, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민), TCTA(4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine, 4,4',4''-트리스(N-카바졸일)트리페닐아민), NPB(N,N'-bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘) 등을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0216] 상기 유기 발광 소자용 재료가 정공 주입층에 사용되는 경우, 층 전체에 대한 함유량은 50 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있고, 구체적으로는 90 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있다.
- [0217] 발광층(150)은 인광, 형광 등의 빛을 발광하는 층이고, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 잉크젯법 등을 사용하여 정공 수송층(140) 상에 형성될 수 있다. 또한, 발광층(150)은 호스트 재료 및 도펀트(dopant) 재료를 포함하거나, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료를 포함할 수도 있다. 발광층(150)은 구체적으로는 약 10 nm 내지 약 100 nm, 더욱 구체적으로는, 약 20 nm 내지 약 60 nm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0218] 또한, 발광층(150)은 다른 호스트 재료를 포함할 수 있는데, 예를 들면, Alq₃(트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄), CBP(4,4'-N,N'-dicabazole-biphenyl, 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), PVK(poly(n-vinylcabazole), 폴리(n-비닐카바졸)), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene, 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센), TCTA, TPBI(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene, 1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl) anthracene, 3-tert-부틸-9,10-디(나프-2-일) 안트라센), DSA(distyrylarylene, 디스티릴아릴렌), dmCBP(4,4'-bis(9-carbazol)-2,2'-dimethylbiphenyl, 4,4'-비스(9-카바졸)-2,2'-디메틸비페닐), 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진 등을 사용할 수 있다.
- [0219] 발광층(150)은 특정한 색상의 빛을 발하는 발광층으로서 형성될 수 있다. 예를 들어, 발광층(150)은 적색 발광층, 녹색 발광층, 및 청색 발광층으로서 형성될 수 있다.
- [0220] 발광층(150)이 청색 발광층인 경우, 청색 도펀트로서는 공지의 재료가 사용 가능한데, 예를 들면, 페릴렌(perilene) 및 그 유도체, 비스[2-(4,6-디플루오로 페닐) 피리디네이트]피콜리네이트이리듐(III)(FIrpic)등의 이리듐(Ir) 착체 등을 사용할 수 있다.
- [0221] 또한, 발광층(150)이 적색 발광층인 경우, 적색 도펀트로서는 공지의 재료가 사용 가능한데, 예를 들면, 루브렌(rubrene) 및 그 유도체, DCM(4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-[p-(dimethylamino)styryl]-4H-pyran, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-[p-(디메틸아미노)스티릴]-4H-피란) 및 그 유도체, Ir(piq)₂(acac)(Bis(1-phenylisoquinoline)(acetylacetonate)iridium(III)) 등의 이리듐 착체, 오스뮴(Os) 착체, 백금 착체 등을 사용할 수 있다.
- [0222] 발광층(150)이 녹색 발광층인 경우, 녹색 도펀트로서는 공지의 재료가 사용 가능한데, 예를 들면, 쿠마린(coumarin) 및 그 유도체, 트리스(2-페닐 피리딘) 이리듐(III)(Ir(ppy)₃) 등의 이리듐 착체 등을 사용할 수 있다.
- [0223] 상기 유기 발광 소자용 재료가 발광층에 사용되는 경우, 층 전체에 대한 함유량은 50 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있고, 구체적으로는 90 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있다.
- [0224] 전자 수송층(160)은 전자를 수송하는 기능을 가지는 전자 수송 재료를 포함하는 층이고, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 잉크젯법 등을 사용하여 발광층(150) 상에 형성될 수 있다. 또한, 전자 수송층(160)은 구체적으로는 약

10 nm 내지 약 100 nm, 더욱 구체적으로는, 약 15 nm 내지 약 50 nm의 두께에서 형성될 수 있다. 전자 수송층(160)은 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료 외에, 공지의 전자 수송 재료를 사용하여 형성할 수 있는데, 예를 들면, 리튬퀴놀레이트(LiQ) 등의 Li 착체, 트리스(8-퀴놀리나토) 알루미늄(AlQ_3) 등의 퀴놀린(quinoline) 유도체, 1,2,4-트리아졸 유도체(TAZ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)-(p-페닐페놀라트)-알루미늄(BAIq), 베릴륨 비스(벤조퀴놀린 10-오라트)(BeBq_2) 등을 사용하여 형성할 수 있다.

[0225] 상기 유기 발광 소자용 재료가 전자 수송층에 사용되는 경우, 층 전체에 대한 함유량은 50 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있고, 구체적으로는 90 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있다.

[0226] 전자 주입층(170)은 제2전극(180)으로부터의 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 갖춘 층이며, 진공 증착법 등을 사용하여 전자 수송층(160) 상에 형성될 수 있다. 또한, 전자 주입층(170)은 구체적으로는 약 0.1 nm 내지 약 10 nm, 더욱 구체적으로는, 약 0.3 nm 내지 약 9 nm의 두께에서 형성될 수 있다. 전자 주입층(170)은 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 유기 발광 소자용 재료 외에, 공지의 전자 수송 재료를 사용하여 형성할 수 있는데, 예를 들면, 불화 리튬(LiF), 염화 나트륨(NaCl), 불화 세슘(CsF), 산화 리튬(Li_2O), 산화 바륨(BaO) 등을 사용하여 형성할 수 있다.

[0227] 상기 유기 발광 소자용 재료가 전자 주입층에 사용되는 경우, 층 전체에 대한 함유량은 50 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있고, 구체적으로는 90 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있다.

[0228] 제2전극(180)은 예를 들면, 캐소드이며, 증착법 또는 스퍼터링법 등을 사용하여 전자 주입층(170) 상에 형성될 수 있다. 구체적으로는, 제2전극(180)은 일 함수가 작은 금속, 합금, 도전성 화합물 등으로 반사형 전극으로서 형성될 수 있다. 제2전극(180)은 예를 들면, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등에서 형성될 수 있다. 또한, 제2전극(180)은 산화 인듐 주석(ITO), 산화 인듐 아연(IZO) 등을 사용하여 투과형 전극으로서 형성될 수 있다.

[0229] 이상에서, 본 발명의 일 실시 형태와 관련되는 유기 발광소자(100)의 구조의 일 예를 설명하였으나, 본 발명의 일 실시 형태와 관련된 유기 발광소자(100)의 구조는 상기 예시로 한정되지 않는다. 본 발명의 일 실시 형태와 관련되는 유기 발광소자(100)은 공지의 다른 여러가지 유기 발광소자의 구조를 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들면, 유기 발광소자(100)은 정공 주입층(130), 정공 수송층(140), 전자 수송층(160), 및 전자 주입층(170) 중 1층 이상을 갖지 않을 수 있다. 또한, 유기 발광소자(100)의 각층은 단층으로 형성될 수도 있고, 복수층으로 형성될 수도 있다.

[0230] 유기 발광 소자(100)는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층(160)에 확산하는 현상을 방지하기 위하여 정공 수송층(140)과 발광층(150)의 사이에 정공 저지층을 포함할 수 있다. 정공 저지층은 예를 들면, 옥사디아졸(oxadiazole) 유도체, 트리아졸(triazole) 유도체, 또는 페난트롤린(phenanthroline) 유도체 등에 의하여 형성할 수 있다.

[0231] 본 명세서 중 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬기는 탄소수 1 내지 6의 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 탄화수소 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, 네오펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기 및 시클로 헥실기 등이 포함된다.

[0232] 이하, 합성에 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 실시예를 따르는 유기 발광 소자용 재료 및 유기 발광 소자에 대하여 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0234] 하기 합성예에서 후술하는 방법에 따른 각종 분석을 하였다.

(1) 수평균 분자량 및 중량평균 분자량 측정

[0236] 폴리스티렌 환산 수평균 분자량(Mn) 및 분산도

[0237] 분산도(Mw/Mn)는 GPC(시마즈 제작소 제품, 상품명: LC-20AD)를 사용하였다. 이 때, 측정하려는 중합체를 약 0.05중량%의 농도가 되도록 테트라히드로퓨란(THF)에 녹인 용액 20 μ L를 GPC에 주입하였다. GPC의 이동상으로 THF를 사용하였고, 1.0mL/분의 유속으로 흘러주었다. 칼럼은 PLgel MIXED-B(폴리머 랩스사제)를 사용하였다. 검출기에는 UV-VIS 검출기(시마즈 제작소 제품, 상품명: SPD-10AV)를 사용하였다.

[0238] (2) NMR 측정

[0239] NMR 측정은 다르게 기재하지 않는 한, 측정 시료 5 내지 20mg을 약 0.5mL의 중수소 클로로포름에 녹여서, NMR(BRUKER, Inc. 제품, 상품명: AVANCE III 300)을 사용하여 측정하였다.

[0240] (3) LC-MS의 측정

[0241] 분자량 측정은 LC-MS(Agilent Technology사 제품, 상품명: Agilent6130B)를 사용하였다. 이동상은 MeOH:H:물:THF:=70:5:25(부피비)의 비율로 사용하였다. 드라이 가스 온도는 280℃였고, 드라이 가스 유량은 6.0L/min였다. APCI 법에 이온화하여 측정하였다.

[0242] (4) 유리 전이 온도 측정

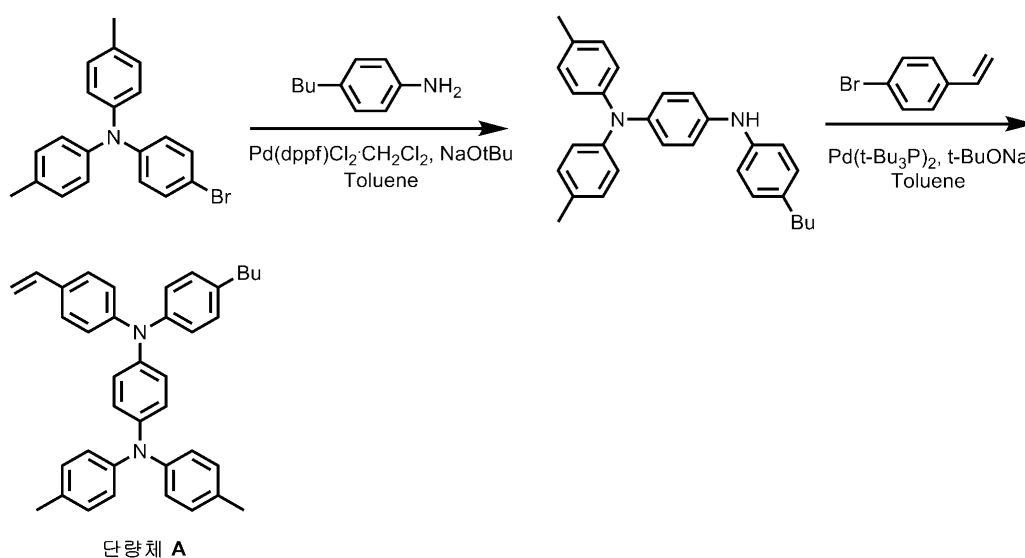
[0243] 유리 전이 온도(℃)의 측정은 DSC(세이코 인스트루먼츠사 제품, 상품명: DSC6000)를 사용하였다. 각각 중합체를 아르곤 분위기 하에서 분당 10℃의 승온 속도로, 30℃에서 250℃까지 가열한 뒤 50℃까지 급냉하였다. 그 다음, 분당 10℃의 승온 속도로 250℃까지 측정하였다.

[0244] (5) 5% 중량 감소 온도 측정

[0245] 5% 중량 감소 온도(Td)의 측정은 TG/DTA(세이코 인스트루먼츠사 제품, 상품명: TG/DTA6000)를 사용하였다. 각각의 중합체를 아르곤 분위기 하에서 30℃에서 분당 10℃의 승온 속도로 500℃까지 측정하였다.

[0246] 합성예 1: 단량체 A의 합성

[0247] 하기 반응식은 단량체 A(다른 에틸렌성 불포화 단량체 1)의 합성 방법을 도시한 것이다:



[0248]

[0249] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 4-브로모-4',4"-디메틸트리페닐 아민(10.0g), 4-부틸아닐린(4.66g), [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로 팔라듐(1.16g), 나트륨 tert-부톡사이드(3.00g) 및 톨루엔(330mL)을 첨가하고, 110℃에서 2시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸

러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-(4-부틸 페닐)-N', N'-디아-(p-톨릴) 벤젠-1,4-디아민 (7.56g)을 얻었다.

[0250] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(4-부틸 페닐)-N', N'-디아-(p-톨릴) 벤젠-1,4-디아민 (2.00g), 4-브로모스티렌(0.900g), 비스(트리-tert-부틸포스핀)팔라듐(0.121g), 나트륨 tert-부톡사이드 (0.914g) 및 톨루엔 (100mL)을 첨가하고 110℃에서 6시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 1.76g의 단량체 A를 얻었다.

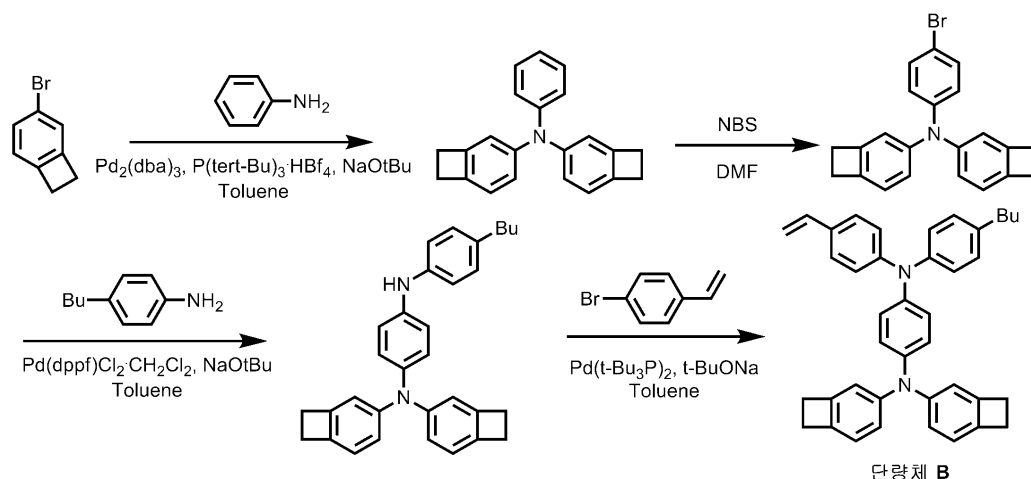
[0251] 이하에 단량체 A의 구조 분석 결과를 나타내었다:

[0252] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3 , δ (ppm): 7.29~6.95(m, 24H), 6.66(dd, 1H)5.62(d, 1H)5.14(d, 1H)2.58(t, 2H)2.32(s, 6H), 1.64~1.59(m, 2H), 1.42~1.35(m, 2H)0.98(t, 3H)

[0253] LC-MS(APCI-Positive, m/z):[M+H] $^{+}$ 523,524,525.

[0254] 합성예 2: 단량체 B의 합성

[0255] 하기 반응식은 단량체 B(다른 에틸렌성 불포화 단량체 2)의 합성 방법을 도시한 것이다:



[0256]

[0257] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 아닐린(2.79g), 4-브로모벤조시클로 부텐(11.5g), 트리스(디벤질리덴 아세톤) 디팔라듐(0.549g), 트리-tert-부틸 포스포늄 브로마이드 테트라플루오로보레이트 (0.696g), 나트륨 tert-부톡사이드 (8.55g) 및 톨루엔(150mL)을 첨가하고, 110℃에서 2시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-페닐-비시 클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-아민 (9.16g)을 얻었다.

[0258] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-페닐-비시 클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-아민 (6.12g) 및 DMF(41.2mL)을 첨가한 다음, 얼음 물로 냉각하였다. DMF(20.6mL)에 용해된 N-브로모숙신이미드(3.67g)를 적하하고 2시간 교반하였다. 톨루엔(150mL)을 첨가하고, 물로 세척하고 황산 마그네슘으로 건조하였다. 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-(비시 클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-(4-브로모페닐)비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-아민(7.08g)을 얻었다.

[0259] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(비시 클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-(4-브로모페닐)비시클로 [4.2.0]옥타- 1(6),2,4-트리엔-3-아민(4.88g), 4-부틸아닐린(2.12g), [1,1'-비스(디페닐포스포노)페로센]디클 로로 팔라듐(0.424g), 나트륨 tert-부톡사이드 (2.50g) 및 톨루엔(70mL)을 첨가하고 120℃에서 6시간 가열하였 다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하 고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 비시클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-일)N1-비시클로 [4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N4-(4-부틸페닐)벤젠-1,4-디아민 (2.98g)을 얻었다.

[0260] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 비시클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-일)N1-비시클로[4.2.0]옥타-

1,3,5-트리엔-3-일)-N4-(4-부틸페닐)벤젠-1,4-디아민 (2.00g), 4-브로모스티렌(0.640mL), 비스(트리-tert-부틸 포스핀)팔라듐(0.0476g), 나트륨 tert-부톡사이드(0.850g) 및 톨루엔(23mL)을 첨가하고 110℃에서 6시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 2.14g의 단량체 B를 얻었다.

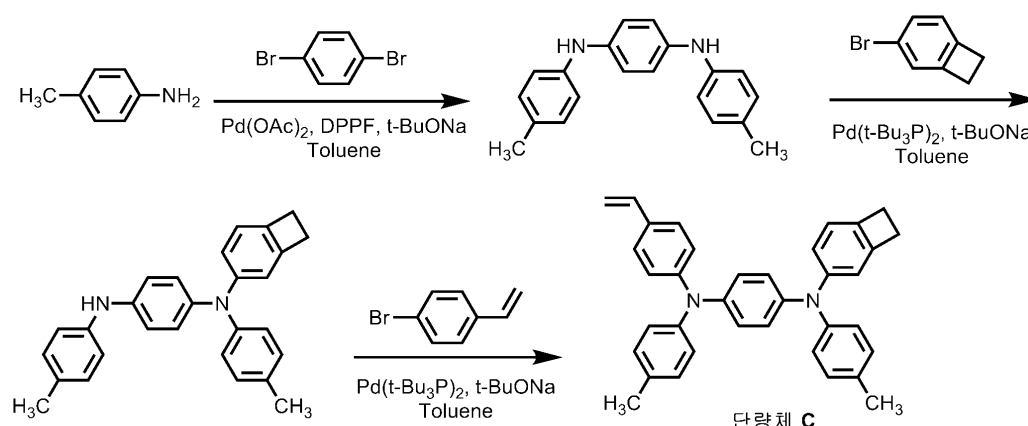
[0261] 이하에 단량체 B의 구조 분석 결과를 나타내었다:

[0262] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3 , δ (ppm):7.6~6.7(br, 24H), 6.67(dd, 1H)5.61(d, 1H)5.10(d, 1H)3.09(s, 8H)2.8~2.2(br, 2H), 1.61~1.56(m, 2H), 1.36(q, 2H)0.93(t, 3H)

[0263] LC-MS(APCI-Positive, m/z):[M]⁺546,547,548,549.

[0264] 합성예 3: 단량체 C의 합성

[0265] 하기 반응식은 단량체 C(다른 에틸렌성 불포화 단량체 3)의 합성 방법을 도시한 것이다:



[0266]

[0267] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 4-디브로모벤젠(66.1g), 4-메틸 아닐린(90.3g), 비스디페닐포스피닐페로센 (15.7g), 팔라듐 아세테이트 (3.20g), 나트륨 tert-부톡사이드(80.7g) 및 톨루엔(680mL)을 첨가하고 110℃에서 15시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 포화 염화 암모늄 수용액(1000mL)을 첨가하고 아세트산에틸로 추출하고, 포화 식염수로 세척하고 황산 마그네슘으로 건조하였다. 용매를 감압증류하여 얻은 고체를 헥산으로 세척하고 컬럼크로마토그래피로 정제한 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하고 N,N'-비스(4-메틸페닐)-1,4-페닐렌디아민(50.6g)을 얻었다.

[0268] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N,N'-비스(4-메틸페닐)-1,4-페닐렌디아민 (2.50g), 4-브로모벤조시클로부텐(1.59g), 비스(트리-tert-부틸포스핀)팔라듐(0.0890g), 나트륨 tert-부톡사이드(1.67g) 및 톨루엔(43mL)을 첨가하고 110℃에서 6시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 N1-(비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-일)-N1,N4-디아-4-트릴벤젠-1,4-디아민(1.35g), 4-브로모스티렌(0.44mL), 비스(트리-tert-부틸포스핀)팔라듐(0.0349g), 나트륨 tert-부톡사이드(0.649g) 및 톨루엔(17mL)을 첨가하고 110℃에서 5시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 C(0.500g)를 얻었다.

[0269] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N1-(비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-일)-N1,N4-디아-4-트릴벤젠-1,4-디아민(1.35g), 4-브로모스티렌(0.44mL), 비스(트리-tert-부틸포스핀)팔라듐(0.0349g), 나트륨 tert-부톡사이드(0.649g) 및 톨루엔(17mL)을 첨가하고 110℃에서 5시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 C(0.500g)를 얻었다.

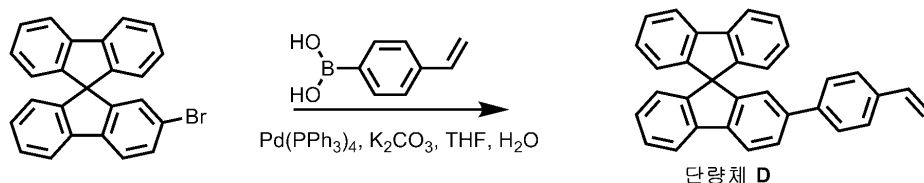
[0270] 이하에 단량체 C의 구조 분석 결과를 나타내었다:

[0271] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3 , δ (ppm):7.6~6.7(br, 19H), 6.64(dd, 1H)5.60(d, 1H)5.11(d, 1H)3.10(s, 4H)2.31(s, 6H)

[0272] LC-MS(APCI-Positive, m/z):[M]⁺493,494,495.

[0273] **합성예 4: 단량체 D의 합성**

[0274] 하기 반응식은 단량체 D(다른 에틸렌성 불포화 단량체 4)의 합성 방법을 도시한 것이다:



[0275]

[0276] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 2-브로모-9,9'-스피로비[플루오렌](5.00g), 4-비닐페닐붕소산(2.24g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.731g), 탄산 칼륨(3.50g), THF(50mL) 및 (13mL)을 가해 65℃에서 8시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압 증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 단량체 D(4.45g)을 얻었다.

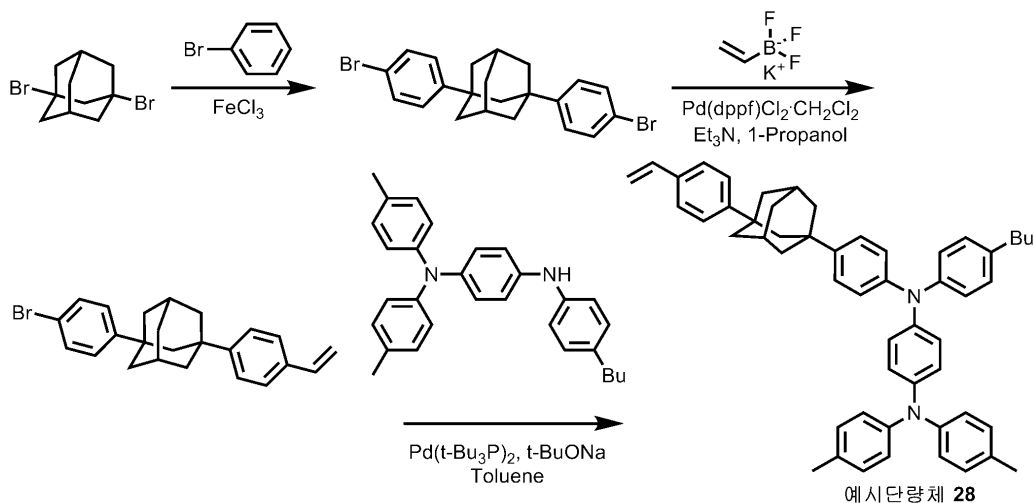
[0277] 이하에 단량체 D의 구조 분석 결과를 나타내었다:

[0278] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3 , δ (ppm):7.94~7.81(m, 4H), 7.67~7.63(m, 1H), 7.43~7.37(m, 6H), 7.17~7.11(m, 3H), 6.97~6.74(m, 2H)5.73(dd, 1H)5.34(d, 1H)5.22(d, 1H)

[0279] LC-MS(APCI-Positive, m/z):[M]+418,419,420,421.

[0280] **합성예 5: 예시단량체 28의 합성**

[0281] 하기 반응식은 예시단량체 28의 합성 방법을 도시한 것이다:



[0282]

[0283] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 염화 철(III)(450mg) 및 브로모벤젠(108g)을 첨가하고 60℃에서 10분간 가열하였다. 여기에, 브로모벤젠(215g)에 1,3-디브로모아다만탄(40.2g)을 용해시킨 용액을 적하하고 60℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 물(300mL)을 첨가하고, 톨루엔으로 추출하고, 유기층을 포화 식염수로 세척하였다. 황산나트륨으로 건조하고 용매를 감압증류하여 조생성물(crude product)을 얻었다. 조생성물을 재결정하여 1,3-비스(4'-브로모페닐)아다만탄(32.3g)을 얻었다.

[0284] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 1,3-비스(4'-브로모페닐)아다만탄 (3g), 포타슘 트리플루오로비닐보레이트 (0.901g), 비스(트리-tert-부틸포스핀)팔라듐(0.220g), 트리에틸아민(0.680g), 1-프로판올(20mL) 및 톨루엔 (80mL)을 첨가하고 110℃에서 6시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 1-(4'-브로모페닐)-3-(4'-비닐 페닐)-아다만탄(1.25g)을 얻었다.

[0285] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(4-부틸페닐)-N',N'-디아-p-톨릴벤젠1,4-디아민(1.50g), 1-(4'-브로모페닐)-3-(4'-비닐 페닐)-아다만탄(1.25g), 비스(트리-tert-부틸포스핀)팔라듐(0.0680g), 나트륨 tert-부톡사이드

트(0.512g) 및 톨루엔(55mL)을 첨가하고 110℃에서 6시간 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 0.6g의 예시단량체 28을 얻었다.

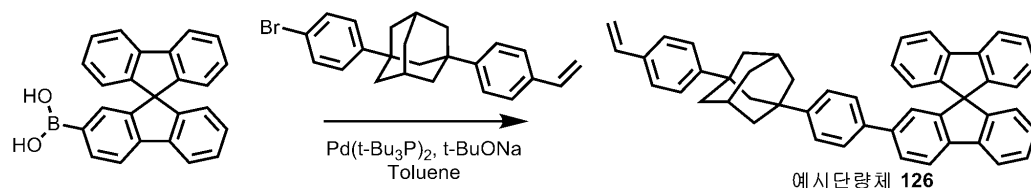
[0286] 이하에 예시단량체 28의 구조 분석 결과를 나타내었다:

[0287] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3 , δ (ppm):7.36~6.91(m, 24H), 6.53(dd, 1H)5.71(d, 1H)5.19(d, 1H)2.57~2.52(m, 2H)2.29(s, 6H), 1.77(br, 10H), 1.58~1.56(m, 2H), 1.37~1.34(m, 2H), 1.21(d, 2H)0.93(t, 3H)

[0288] LC-MS(APCI-Positive, m/z):[M+H]⁺733, 734, 735.

[0289] 합성예 6: 예시단량체 126의 합성

[0290] 이하의 화학 반응식은 예시단량체 126의 합성 과정을 도시한 것이다:



[0291]

[0292] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 9,9'-스피로(플루오렌-2-일)보론산(1.10g), 1-(4'-브로모페닐)-3-(4'-비닐페닐)-아다만탄(1.00g), 테트라키스(트리페닐 포스핀)팔라듐(0.0294g), 2M의 탄산나트륨 수용액(10mL) 및 크실렌(30mL)을 첨가하고 110℃에서 3시간 가열하고 실온까지 냉각시켰다. 톨루엔으로 추출하고 황산나트륨으로 건조하고 용매를 감압증류하여 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물을 THF에서 재결정하여 예시단량체 126(0.500g)을 얻었다.

[0293] 이하에 예시단량체 126의 구조 분석 결과를 나타내었다:

[0294] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3 , δ (ppm):7.89~6.62(m, 24H)5.70(d, 1H)5.19(d, 1H)2.33~2.24(br, 2H)2.01~1.96(br, 2H), 1.96~1.85(br, 8H), 1.80~1.74(br, 2H)

[0295] LC-MS(APCI-Positive, m/z):[M]⁺628, 629, 630, 631.

[0296] 실시예 1: 중합체 1의 합성

[0297] 슈렌크 튜브(Schlenk tube)에 예시단량체 28(0.450g), 아조 비스이소부티로니트릴(1.09 μg) 및 톨루엔(0.575 g)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 3차례 수행하였다. 그 다음, 70℃에서 6시간 동안 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매(good solvent)로 THF, 빈용매(bad solvent)로 과량의 아세톤/메탄올(1/1, v/v)을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 중합체 1(0.200g)을 얻었다. 중합체 1의 수평균 분자량 및 분산도는 각각 $M_n=68,600$, $M_w/M_n=2.79$ 이었다. 중합체 1의 유리 전이 온도 및 5% 중량 감소 온도는 각각 $T_g=173^\circ\text{C}$, $T_d=436^\circ\text{C}$ 이었다.

[0298] 실시예 2: 중합체 2의 합성

[0299] 슈렌크 튜브에 예시단량체 28 (0.650g), 단량체 C(0.0526g), 아조 비스이소부티로니트릴(1.70 μg) 및 톨루엔(0.937g)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 3차례 수행하였다. 이 때, 예시단량체 28: 단량체 C = 90:10(몰비율)이었다. 그 다음, 70℃에서 6시간 동안 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매로 THF, 빈용매로 과량의 아세톤/메탄올(1/1, v/v)을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 중합체 2(0.340g)를 얻었다(전체 구성 단위 중 상기 반복 단위(1)을 90몰% 함유). 중합체 2의 수평균 분자량 및 분산도는 각각 $M_n=43,500$, $M_w/M_n=3.21$ 이었다. 중합체 2의 유리 전이 온도 및 5% 중량 감소 온도는 각각 $T_g=152^\circ\text{C}$, $T_d=433^\circ\text{C}$ 이었다.

[0300] **실시예 3: 중합체 3의 합성**

[0301] 슈링크 튜브에 예시단량체 28(1.40g), 단량체 A(0.448g), 단량체 D(0.293g), 단량체 B(0.785g), 아조 비스이소부티로니트릴(0.0351g) 및 톨루엔(7.78g)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 3차례 수행하였다. 그 다음, 70℃에서 6시간 동안 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매로 THF, 빈용매로 과량의 아세톤/메탄올(1/1, v/v)을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 중합체 3(2.10g)을 얻었다(전체 구성 단위 중 상기 반복 단위(1)을 50몰% 함유). 중합체 3의 수평균 분자량 및 분산도는 각각 $M_n=17,800$, $M_w/M_n=2.15$ 였다. 중합체 3의 유리 전이 온도 및 5% 중량 감소 온도는 각각 $T_g=150^{\circ}\text{C}$, $T_d=411^{\circ}\text{C}$ 이었다.

[0302] **실시예 4: 중합체 4의 합성**

[0303] 슈링크 튜브에 예시 단량체 126(0.600g), 아조 비스이소부티로니트릴 ($6.52\mu\text{g}$) 및 톨루엔(1.09g)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 3차례 수행하였다. 그다음, 70℃에서 6시간 동안 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매로 THF, 빈용매로 과량의 아세톤/메탄올(1/1, v/v)을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 중합체 4(0.288g)를 얻었다. 중합체 4의 수평균 분자량 및 분산도는 각각 $M_n=6,300$, $M_w/M_n=2.48$ 이었다. 중합체 4의 유리 전이 온도 및 5%중량 감소 온도는 각각 $T_g=164^{\circ}\text{C}$, $T_d=423^{\circ}\text{C}$ 이었다.

[0304] **실시예 5: 중합체 9의 합성**

[0305] 단량체 D 대신 단량체 126(0.435g)을 사용하였다는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법을 사용하여, 중합체 9를 얻었다. 중합체 9의 수평균 분자량 및 분산도는 각각 $M_n=20,800$, $M_w/M_n=2.25$ 이었다. 중합체 9의 유리 전이 온도 및 5% 중량 감소 온도는 각각 $T_g=159^{\circ}\text{C}$, $T_d=421^{\circ}\text{C}$ 이었다.

[0306] **비교예 1: 중합체 5의 합성**

[0307] 슈링크 튜브에 단량체 A(0.700g), 아조비스이소부티로니트릴($2.19\mu\text{g}$) 및 톨루엔(1.29g)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 3차례 수행하였다. 그다음, 70℃에서 6시간 동안 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매로 THF, 빈용매로 과량의 아세톤/메탄올(1/1, v/v)을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 중합체 5(0.510g)를 얻었다. 중합체 5의 수평균 분자량 및 분산도는 각각 $M_n=4,100$, $M_w/M_n=2.46$ 이었다. 중합체 5의 유리 전이 온도 및 5%중량 감소 온도는 각각 $T_g=152^{\circ}\text{C}$, $T_d=402^{\circ}\text{C}$ 이었다.

[0308] **비교예 2: 중합체 6의 합성**

[0309] 슈링크 튜브에 단량체 A(0.65g), 단량체 C(0.0613g), 아조비스이소부티로니트릴 ($2.94\mu\text{g}$) 및 톨루엔(1.33g)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 3차례 수행하였다. 이 때, 단량체 A: 단량체 C=91:9(몰비율)이었다. 그 다음, 70℃에서 6시간 동안 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매로 THF, 빈용매로 과량의 아세톤/메탄올(1/1, v/v)을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 중합체 6(0.501g)을 얻었다. 중합체 6의 수평균 분자량 및 분산도는 각각 $M_n=39,200$, $M_w/M_n=2.27$ 이었다. 중합체 6의 유리 전이 온도 및 5%중량 감소 온도는 각각 $T_g=131^{\circ}\text{C}$, $T_d=409^{\circ}\text{C}$ 이었다.

[0310] **비교예 3: 중합체 7의 합성**

[0311] 슈링크 튜브에 단량체 A(0.650g), 단량체 D(8.93mg), 단량체 B(0.0467g), 아조비스이소부티로니트릴(8.76mg) 및 톨루엔(1.42g)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 3차례 수행하였다. 이 때, 단량체 A: 단량체 D:단량체 B=90:2:8(몰비율)이었다. 그 다음, 70℃에서 6시간 동안 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매(good solvent)로 THF, 빈용매로 과량의 아세톤/메탄올(1/1, v/v)을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 중합체 7(0.58g)을 얻었다. 중합체 7의 수평균 분자량 및 분산도는 각각 $M_n=55,000$, $M_w/M_n=3.04$ 였다. 중합체 7의 유리 전이 온도 및 5%중량 감소 온도는 각각 $T_g=129^{\circ}\text{C}$, $T_d=399^{\circ}\text{C}$ 이었다.

[0312] **비교예 4: 중합체 8의 합성**

[0313] 슈렌크 튜브에 단량체 D(0.700g), 아조비스이소부티로니트릴 (13.7 μg) 및 THF(5.99g)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 3차례 수행하였다. 그다음, 70℃에서 6시간 동안 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매(good solvent)로 THF, 빈용매로 과량의 아세톤/메탄올(1/1, v/v)을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 중합체 8(0.420g)을 얻었다. 중합체 8의 수평균 분자량 및 분산도는 각각 Mn=5,800, Mw/Mn=2.24 이었다. 중합체 8의 유리 전이 온도 및 5% 중량 감소 온도는 각각 Tg=139℃, Td=402℃이었다.

표 1

[0314]

	중합체	반복 단위 (1)의 수 (n)	수평균 분자량 (Mn)	분산도 (Mw/Mn)	유리 전이 온도 (℃)	5% 중량 감소 온도 (℃)
실시예 1	중합체 1	261	68,600	2.79	173	436
비교예 1	중합체 5	19	4,100	2.46	152	402
실시예 2	중합체 2	177	43,500	3.21	152	433
비교예 2	중합체 6	154	39,200	2.27	131	409
실시예 3	중합체 3	31	17,800	2.15	150	411
비교예 3	중합체 7	293	55,000	3.04	129	399
실시예 4	중합체 4	24	6,300	2.48	164	423
비교예 4	중합체 8	31	5,800	2.24	139	402
실시예 5	중합체 9	31	20,800	2.25	159	421

[0315] 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 중합체 1, 중합체 2, 중합체 3, 중합체 4 및 중합체 9는 종래의 중합체 5, 중합체 6, 중합체 7 및 중합체 8보다 높은 분해 온도를 가지고 있어 유기 발광 소자용 재료로서, 특히 정공 수송 재료로서 유망하다. 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 중합체 1, 중합체 2, 중합체 3, 중합체 4 및 중합체 9는 높은 분해 온도 및 높은 유리 전이 온도를 동시에 가지고 있다.

[0316] **실시예 6**

[0317] 하기에 설명하는 방법에 따라 도 1로 표시되는 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0318] 스트라이프형 ITO(두께 150nm)가 배치된 ITO 유리 기판 상에 PEDOT/PSS(Sigma-Aldrich 제품)으로 정공 주입층을 형성하였다. 구체적으로는 PEDOT/PSS의 서스펜션을 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과하여 얻어진 용액을 사용하였고, 건조 후의 두께가 30nm가 되도록 상기 용액을 스핀 코팅하여 박막을 형성한 다음, 200℃의 핫 플레이트 상에서, 10분 건조하여 30nm 두께의 정공 주입층을 형성하였다.

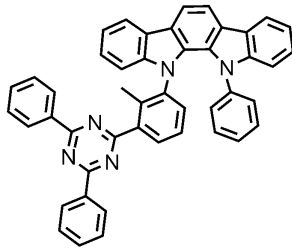
[0319] 그 다음, 중합체 2(3중량%의 크실렌 용액)를 상기 정공 주입층 상에 질소 분위기 하에서 스핀 코팅한 다음, 230℃의 핫 플레이트 상에서, 1시간 동안 열처리 하여 110nm 두께의 정공 수송층을 형성하였다.

[0320] 그 다음, 하기 화합물 PH-1 및 PH-2(3:7의 중량비로 혼합)를 호스트로서 함유하고, 하기 화합물 PD-1(상기 호스트에 대하여 10중량%)을 도펀트로서 함유하는 크실렌 용액(고형분: 3중량%)을 상기 정공 주입층 상에 스핀 코팅한 다음, 100℃의 핫 플레이트 상에서, 30분 동안 열처리 하여 30nm 두께의 발광층을 형성하였다.

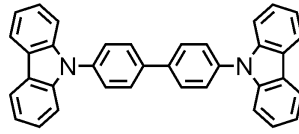
[0321] 이어서, 발광층까지 형성된 기판을 진공 증착기에 도입하고, Alq₃를 36nm의 두께로 증착하여 전자 수송층을 형성하고, LiF를 0.8nm의 두께로 증착하여 전자 주입층을 형성하였다.

[0322] 이어서, 상기 전자 주입층 상에 알루미늄을 증착하여 100nm 두께의 음극(캐소드)를 형성함으로써 유기 발광 소자를 제작하였다.

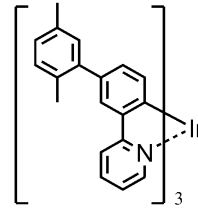
[0323] 얻어진 상기 유기 발광 소자에 전압을 인가함으로써, 이리듐 착체에 기인하는 녹색 발광이 관측되었다.



PH-1



PH-2



PD-1

[0324]

[0325] 실시예 7

[0326] 중합체 2 대신 중합체 9를 사용한 점을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법을 사용하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0327] 비교예 5

[0328] 중합체 2 대신 중합체 6을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법을 사용하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0329] 평가예 1: 유기 발광 소자의 평가

[0330] 실시예 6, 7 및 비교예 5에서 제작된 유기 발광 소자의 특성 및 초기 휘도를 1000cd/m^2 로 직류 구동 시험을 수행하여 하기 표 2에 기재하였다. 초기 휘도가 5%로 감소할 때까지의 시간(구동 수명)을 표 2에 기재하였고, 휘도는 휘도 측정 장치(예를 들어, SR-3: 탐콘사 제품)로 측정하였다. 전류 효율(cd/A)은 소자의 면적에서 단위 면적당의 전류 값(전류 밀도)을 계산하여, 휘도(cd/m^2)를 전류 값(전류 밀도)으로 나누어 계산하였다. 전력 효율은 외부 양자 효율 측정 장치 "C9920-12"(하마마츠 포토닉스 주식 회사 제품)를 사용하여 측정하였다.

표 2

[0331]

	중합체	비교예 5를 1로 하여 산출한 상대값 (1000cd/m^2)		
		전류 효율	전력 효율	구동 수명
실시예 6	중합체 2	1.2	1.2	1.8
실시예 7	중합체 9	1.3	1.3	2.1
비교예 5	중합체 6	1	1	1

부호의 설명

[0332]

100: 유기 발광 소자,

110: 기판

120: 제1전극

130: 정공 주입층

140: 정공 수송층

150: 발광층

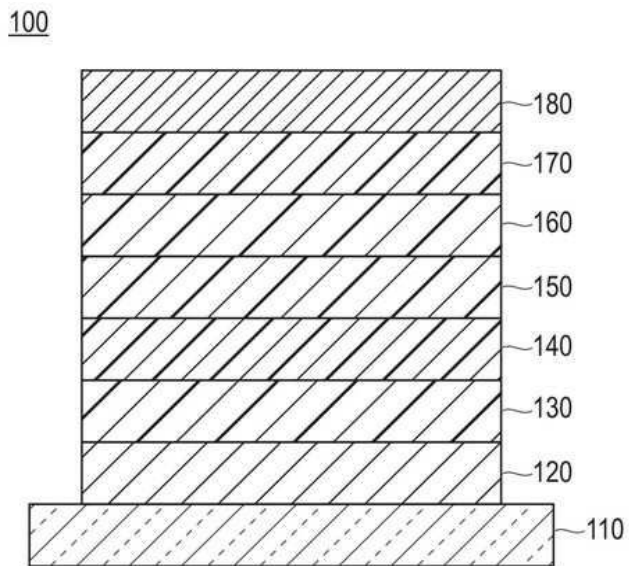
160: 전자 수송층

170: 전자 주입층

180: 제2전극

도면

도면1



专利名称(译)	标题：有机发光器件材料和包含其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020160074382A	公开(公告)日	2016-06-28
申请号	KR1020150139993	申请日	2015-10-05
[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	TSUJI MASASHI 츠지 마사시 HASEGAWA KOJI 하세가와코지 TAGUCHI MAKOTO 타구치마코토		
发明人	츠지 마사시 하세가와코지 타구치마코토		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 H01L51/00 C07C13/72		
CPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 C07C13/72 C07D209/82 H01L51/0059 H01L51/0065 H01L51/0067 H01L51/0068 C09K2211/1014 C09K2211/1018 C09K2211/1029		
优先权	2014256674 2014-12-18 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了用于有机发光装置的材料和包括该材料的有机发光装置。

100

