



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년05월23일  
 (11) 등록번호 10-1146976  
 (24) 등록일자 2012년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09K 11/06 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2005-0001142  
 (22) 출원일자 2005년01월06일  
 심사청구일자 2009년11월24일  
 (65) 공개번호 10-2006-0080726  
 (43) 공개일자 2006년07월11일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20040192871 A1

(73) 특허권자  
**삼성모바일디스플레이주식회사**  
 경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)  
 (72) 발명자  
**손병희**  
 경기도 용인시 기흥구 예현로 15, SK아파트 106동 1501호 (서천동)  
**백운중**  
 경기도 용인시 기흥구 삼성2로 97, 기숙사 A동 206호 (농서동, 삼성종합기술원)  
**강인남**  
 경기도 수원시 영통구 태장로82번길 32, 동수원 엘지빌리지1차 109동 1006호 (망포동)  
 (74) 대리인  
**리엔목특허법인**

전체 청구항 수 : 총 7 항

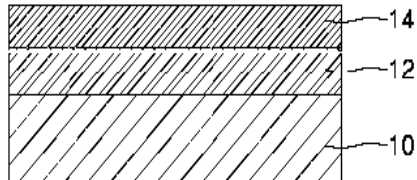
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **청색 발광 고분자 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리아릴렌 주쇄에 비스인덴노스피로플루오렌계 단위가 도입된 청색 발광 고분자 및 상기 고분자를 발광 성분으로서 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 종래의 청색 발광 고분자를 발광 성분으로서 포함하는 유기 전계 발광 소자와 비교할 때, 우수한 발광 효율 및 색 순도를 갖는다.

**대표도** - 도1a

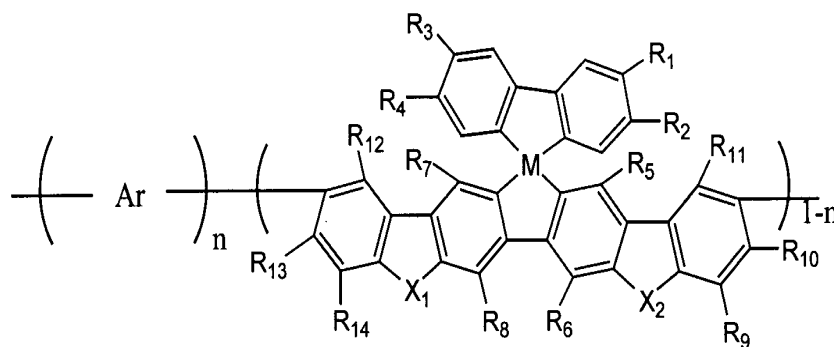


**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 고분자:

[화학식 1]



상기 식에서, Ar은 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>14</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기, 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 S, NR<sub>15</sub>, Si(R<sub>16</sub>R<sub>17</sub>), 또는 PR<sub>18</sub>이고, 여기에서, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub>은 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기, 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

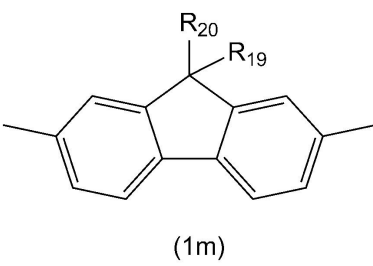
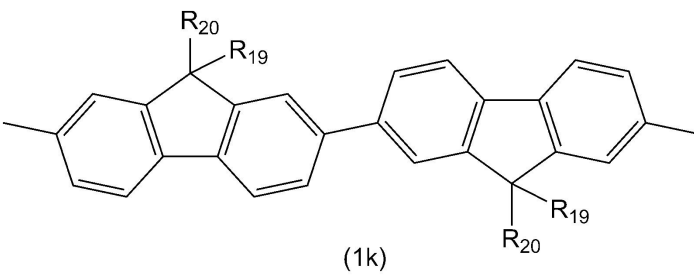
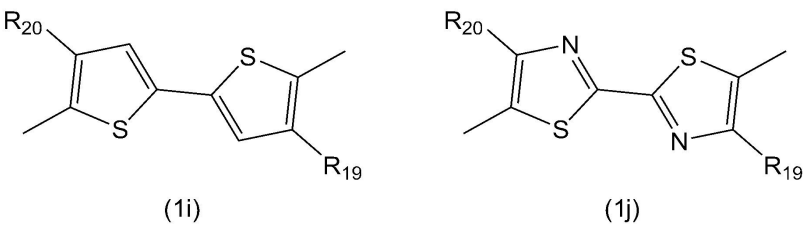
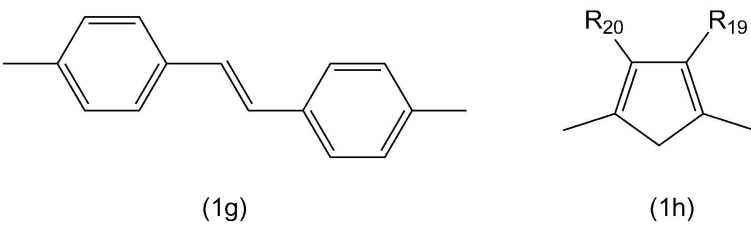
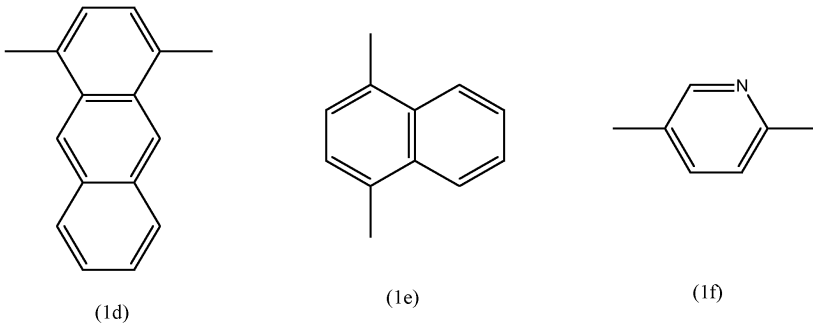
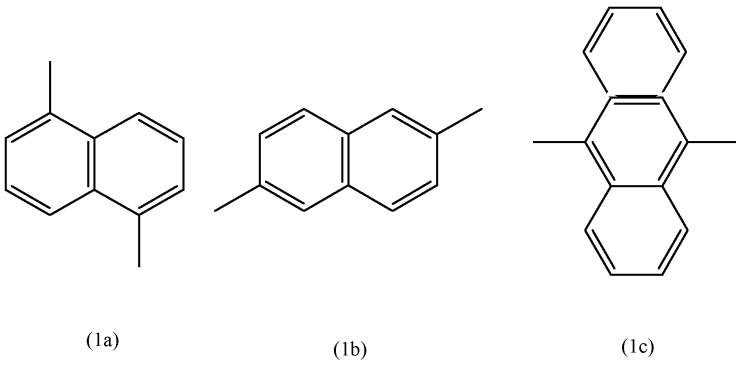
M은 C, Ge, Si, Sn 이고;

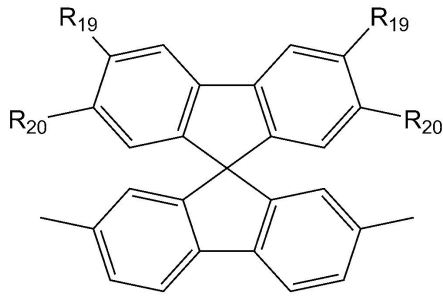
n은 0 내지 0.99의 실수이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 아릴렌 (Ar) 단위가, 하기 구조식으로 표시되는 그룹 (1a) 내지 (1n) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자:





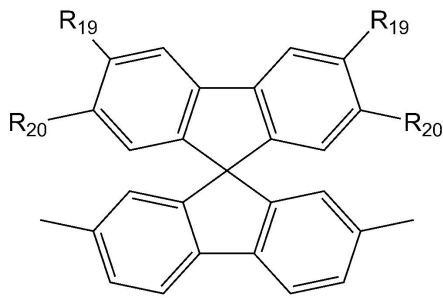
(1n)

상기 식에서 R<sub>19</sub> 및 R<sub>20</sub>은 서로에 관계 없이 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알콕시기 및 치환 또는 비치환된 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 화학식 1의 아릴렌(Ar) 단위가 하기 구조식으로 표시되는 그룹 (1n)인 것을 특징으로 하는 고분자:



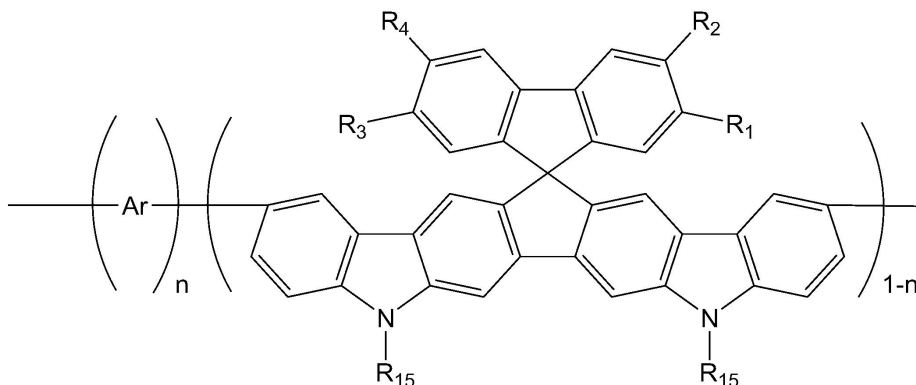
(1n)

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 고분자가 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자:

<화학식 2>



상기 식에서, Ar, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>, 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

R<sub>15</sub>는 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기, 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 고분자의 중량 평균 분자량 (Mw)이 10,000 내지 2,000,000이고, 분자량 분포 (MWD)가 1 내지 5인 것을 특징으로 하는 고분자.

**청구항 6**

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따른 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 유기막이 발광층 또는 홀 수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0014] 본 발명은 청색 발광 고분자 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리아릴렌 고분자의 주쇄에 비스인덴노스피로플루오렌계 단위를 포함하고 있는 청색 발광 고분자와, 이를 발광 성분으로서 포함함으로써 발광 효율 및 색순도 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- [0015] 유기 전계 발광 소자 (이하, 유기 EL 소자라 함)는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막 (이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 홀이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량화가 가능하고, 부품이 간소하여 제작공정이 간단하며, 고화질의 광시야각을 확보하고 있다는 장점들을 갖는다. 또한, 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비 전력과 저전압 구동이 가능하여 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.
- [0016] 유기 EL 소자는 유기막의 형성 재료에 따라 저분자 유기 EL 소자와 고분자 EL 소자로 구분할 수 있다.
- [0017] 저분자 유기 EL 소자는 진공 증착을 통하여 유기막을 형성하며, 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 및 색 순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 남아 있다.
- [0018] 한편, 고분자 유기 EL 소자는 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 유기막을 간단하게 형성할 수 있어서 그 제작 과정이 간단하고 비용이 저렴하며, 유기막의 기계적 특성이 우수하다는 장점을 갖고 있다. 그러나, 이러한 고분자 유기 EL 소자의 경우에도 색순도 저하 (bad color purity), 높은 구동전압 (high turn-on voltage), 저효율 (low efficiency) 및 짧은 수명 (short lifetime) 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.
- [0019] 상기 문제점들을 해결하기 위한 방안으로서, 폴리아릴아민계 화합물 (미국 특허 제5728801호)을 제공하거나, 플루오렌 함유 고분자의 공중합체 (W099/54385호, 미국 특허 제6,169,163호 및 Synthetic Metal, Vol. 106, pp. 115-119, 1999)를 제공하거나, 또는 블렌딩하여 (Applied Physics Letter, Vol. 76, No. 14, p. 1810, 2000) 전계발광 특성을 향상시키는 방안이 제안되었으나, 상기 방법들 역시 상술한 종래기술의 문제점들을 만족할 만한 수준으로 해결하고 있지는 못한 상태이다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

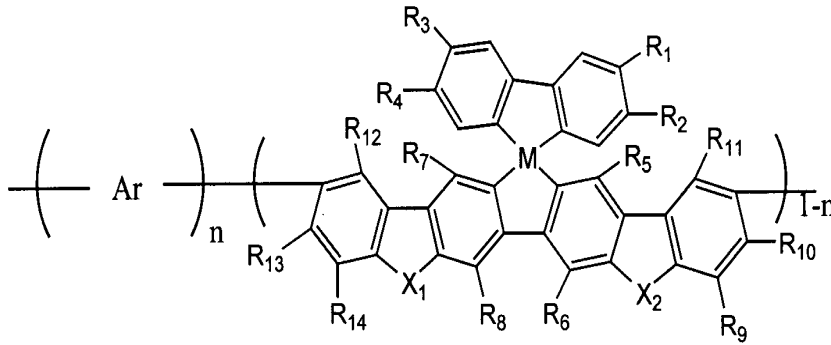
- [0020] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점들을 해결하여, 색순도가 높고, 구동전압이 낮으며, 효율이 높고, 수명이 긴 유기 EL 소자를 제공하고자 한다. 특히, 청색 영역에서의 색좌표 특성을 개선하여 요구 휘도의 증가현상을 완화시킴으로써, 수명이 짧아지는 현상을 개선할 수 있는 청색 발광 고분자 및 상기 청색 발광 고분자를

채용한 유기 EL 소자를 제공하고자 하는 데에 그 목적이 있다.

**발명의 구성 및 작용**

[0021] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 제공한다:

**화학식 1**



[0022] 상기 식에서, Ar은 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0023] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>14</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기, 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0024] X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 S, NR<sub>15</sub>, Si(R<sub>16</sub>R<sub>17</sub>), 또는 PR<sub>18</sub>이고, 여기에서, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub>은 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기, 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0025] M은 C, Ge, Si, Sn 이고;

[0026] n은 0 내지 0.99의 실수이다.

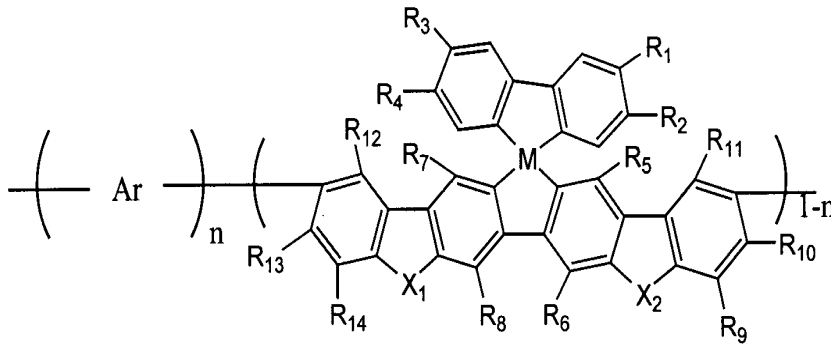
[0027] 또한, 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 비스인덴노스피로플루오렌계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.

[0028] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0029] 본 발명에 따른 고분자는 우수한 색좌표를 갖는 비스인덴노스피로플루오렌계 단위가 폴리아릴렌 주쇄에 도입된 구조를 갖고 있다. 이러한 구조적인 특징으로 인하여 본 발명에 따른 고분자는 청색 발광 특성이 매우 우수하다.

[0030] 따라서, 본 발명에서는 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 일 구현예에서, 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 제공한다.

[0032] <화학식 1>



[0033]

[0034] 상기 식에서, Ar은 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

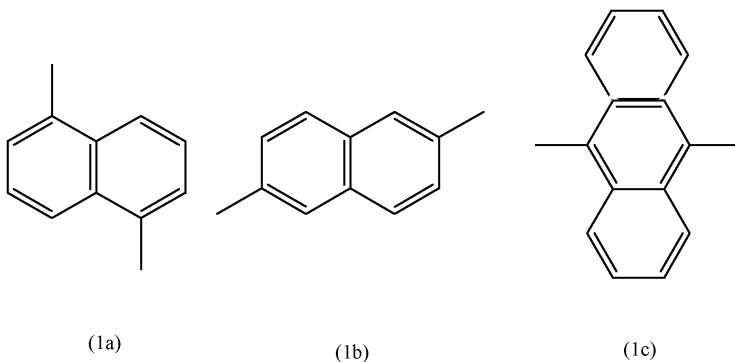
[0035] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>14</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기, 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0036] X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 S, NR<sub>15</sub>, Si(R<sub>16</sub>R<sub>17</sub>), 또는 PR<sub>18</sub>이고, 여기에서, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub>은 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기, 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

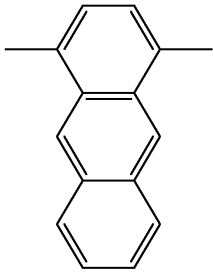
[0037] M은 C, Ge, Si, Sn 이고;

[0038] n은 0 내지 0.99의 실수이다.

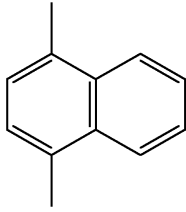
[0039] 상기 화학식 1의 아릴렌(Ar) 단위는, 하기 구조식으로 표시되는 그룹 (1a) 내지 (1n)중 하나인 것이 바람직하다.



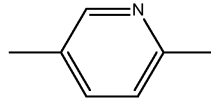
[0040]



(1d)

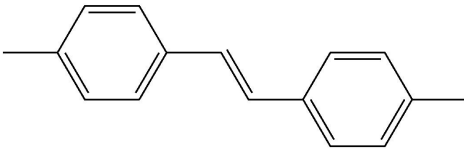


(1e)

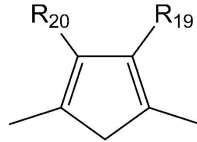


(1f)

[0041]

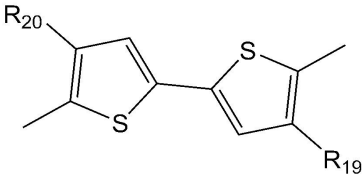


(1g)

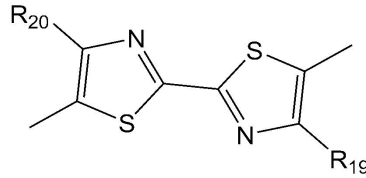


(1h)

[0042]

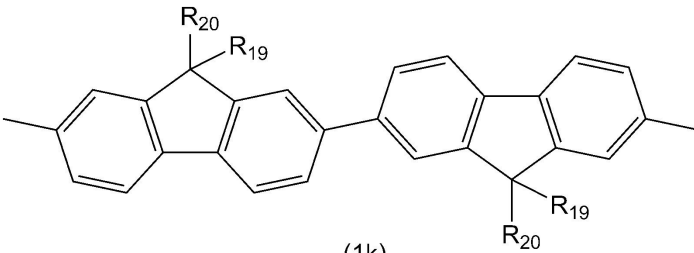


(1i)



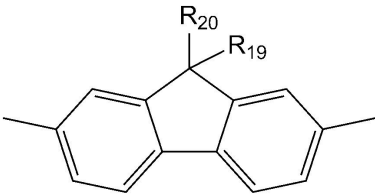
(1j)

[0043]



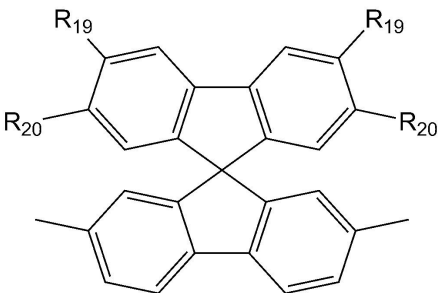
(1k)

[0044]



(1m)

[0045]



(1n)

[0046]

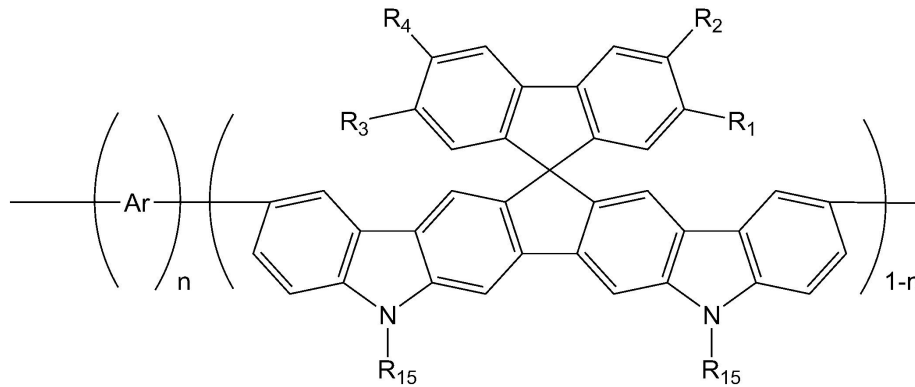
[0047]

상기 식에서 R<sub>19</sub> 및 R<sub>20</sub>은 서로에 관계없이 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알콕시기 및 치환 또는 비치환된 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0048] 본 발명의 고분자 주쇄를 구성하는 아릴렌 (Ar) 단위는 상기 구조식으로 표시되는 그룹 중에서 (1n)와 같이 스피로플루오렌 구조를 갖는 것이 보다 바람직한데, 그 이유는 열적 안정성을 높이며, 이웃한 사슬과의 엑시머 형성을 억제하여 고효율과 높은 색순도를 얻을 수 있는 잇점이 있기 때문이다.

[0049] 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 고분자일 수 있다.

**화학식 2**



[0050] 상기 식에서, Ar, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>, 및 n은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,  
 [0051] R<sub>15</sub>는 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30 트리알킬 실릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로아릴옥시기, 및 치환 또는 비치환된 C5-C30 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

[0052] 본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기 (-NH<sub>2</sub>, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 할로겐화된 알킬기, C1-C20의 알케닐기, C1-C20의 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

[0053] 본 발명의 화합물에서 사용되는 사이클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.  
 [0054] 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0055] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.  
 [0056] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 트리알킬 실릴기는 상기 정의된 바와 같은 알킬기에서 수소원자 중 일부가 저급 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미하며, 트리메틸 실릴기, 트리에틸 실릴기 등을 예로 들 수 있다. 상기 트리알킬 실릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환이 가능하다.

[0057] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 비치환된 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이

상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

- [0059] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴옥시기의 구체적인 예로는 페녹시, 나프틸옥시 등을 들 수 있고, 상기 아릴옥시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0060] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합 (fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0061] 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴알킬기는 헤테로아릴기의 수소 원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미하며, 헤테로아릴알킬기중 헤테로아릴에 대한 정의는 상술한 바와 같다. 상기 헤테로아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0062] 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴옥시기의 구체적인 예로서, 벤질옥시, 페닐에틸옥시기 등이 있고, 헤테로아릴옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0063] 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0064] 본 발명의 화합물에서 사용하는 아미노기는 -NH<sub>2</sub>, -NH(R) 또는 -N(R')(R'')을 의미하며, R, R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.
- [0065] 본 발명에 따른 고분자의 중량 평균 분자량 (Mw)은 고분자를 이용한 박막 형성 특성 및 소자의 수명에 매우 중요한 요인으로 작용한다. 이러한 맥락에서 볼 때, 본 발명에 따른 청색 발광 고분자의 중량 평균 분자량은 약 10,000 내지 2,000,000인 것이 바람직하다.
- [0066] 만약 고분자의 중량 평균 분자량이 10,000 미만이면, 소자 제작 및 구동시에 박막의 결정화가 일어나고, 중량 평균 분자량이 2,000,000을 초과하는 경우에는 통상 Pd(O) 또는 Ni(O)-매개 아릴 커플링 반응을 이용하는 통상적인 합성조건으로는 실질적으로 제조하기가 곤란할 뿐만 아니라, 유기 EL 소자의 발광 특성 측면에서 바람직하지 않기 때문이다.
- [0067] 또한, 본 발명에 따른 고분자의 분자량 분포 (MWD)는 가능한 넓지 않은 것이 전계 발광 특성 (특히, 소자의 수명) 면에서 유리한 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 발명의 고분자의 분자량 분포는 1 내지 5 범위인 것이 바람직하다.
- [0068] 이하, 상술한 화학식 1의 고분자를 채용한 유기 EL 소자와, 이의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0069] 도 1a 내지 1f는 본 발명의 바람직한 일실시예들에 따른 유기 EL 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0070] 도 1a-e는 본 발명의 바람직한 일실시예들에 따른 유기 EL 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0071] 도 1a를 참조하면, 제1전극 (10) 상부에 상기 화학식 1의 청색 발광 고분자를 포함한 발광층 (12)이 적층되고, 상기 발광층 (12) 상부에는 제2전극 (14)이 형성된다.
- [0072] 도 1b를 참조하면, 제1전극 (10) 상부에 상기 화학식 1의 청색 발광 고분자를 포함한 발광층 (12)이 적층되고, 상기 발광층 (12) 상부에 홀 억제층 (HBL) (13)이 적층되고 있고, 그 상부에는 제2전극 (14)이 형성된다.
- [0073] 도 1c의 유기 EL 소자는 제1전극 (10)과 발광층 (12) 사이에 홀 주입층 (HIL) (또는 "버퍼층"이라고 명명하기도 함) (11)이 형성된다.
- [0074] 도 1d의 유기 EL 소자는 발광층 (12) 상부에 형성된 홀 억제층 (HBL) (13) 대신 전자수송층 (ETL) (15)이 형성된 것을 제외하고는, 도 1c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.
- [0075] 도 1e의 유기 EL 소자는 화학식 1의 청색 발광 고분자를 함유하는 발광층 (12) 상부에 형성된 홀억제층 (HBL) (13) 대신에 홀 억제층 (HBL) (13)과 전자 수송층 (15)이 순차적으로 적층된 2층막을 사용하는 것을 제외하고

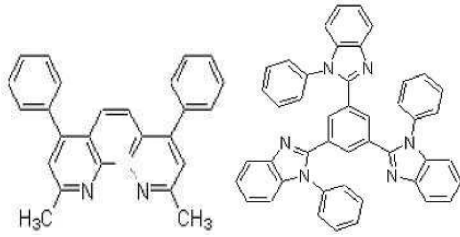
는, 도 1c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.

- [0076] 도 1f의 유기 EL 소자는 홀 주입층 (11)과 발광층 (12) 사이에 홀 수송층 (16)을 더 형성한 것을 제외하고는, 도 1e의 유기 EL 소자와 동일한 구조를 갖고 있다. 이 때 홀 수송층 (16)은 홀 주입층 (11)으로부터 발광층 (12)으로의 불순물 침투를 억제해주는 역할을 한다.
- [0077] 상술한 도 1a 내지 1f의 적층 구조를 갖는 유기 EL 소자는 통상적인 제작 방법에 의하여 형성가능하며, 그 제작 방법이 특별하게 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 이하, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 유기 EL 소자의 제작방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0079] 먼저, 기판(미도시) 상부에 패터닝된 제1전극 (10)을 형성한다. 여기에서 상기 기판은 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 상기 기판의 두께는 0.3 내지 1.1 mm인 것이 바람직하다.
- [0080] 상기 제1전극 (10)의 형성 재료는 특별하게 제한되지는 않는다. 만약 제1전극이 양극 (cathode)인 경우에는 양극은 홀 주입이 용이한 전도성 금속 또는 그 산화물로 이루어지며, 구체적인 예로서, ITO (Indium Tin Oxide), IZO (Indium Zinc Oxide), 니켈 (Ni), 백금 (Pt), 금 (Au), 이리듐 (Ir) 등을 사용한다.
- [0081] 상기 제1전극 (10)이 형성된 기판을 세정한 다음, UV/ 오존 처리를 실시한다. 이 때 세정방법으로는 이소프로판올 (IPA), 아세톤 등의 유기용매를 이용한다.
- [0082] 세정된 기판의 제1전극 (10) 상부에 홀 주입층 (11)을 선택적으로 형성한다. 이와 같이 홀 주입층 (11)을 형성하면, 제1전극 (10)과 발광층 (12)의 접촉 저항을 감소시키는 동시에, 발광층 (12)에 대한 제1전극 (10)의 홀 수송능력이 향상되어 소자의 구동전압과 수명 특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 이러한 홀 주입층 (11) 형성재료는, 통상적으로 사용되는 물질이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 PEDOT{poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)} / PSS (polystyrene parasulfonate), 스타버스트계 물질, 구리 프탈로시아닌 (copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린 (polyaniline), 폴리아세틸렌 (polyacetylene), 폴리피롤 (polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌 (polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 이러한 물질을 이용하여 제1전극 (10) 상부에 스핀코팅한 다음, 이를 건조하여 홀 주입층 (11)을 형성한다. 여기에서 홀 주입층 (11)의 두께는 300-2000Å이고, 보다 바람직하게는 500-1100Å이다. 만약 홀 주입층 (11)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 홀 주입 특성이 불량하므로 바람직하지 못하다. 상기 건조 온도는 100 내지 250℃인 것이 바람직하다.
- [0083] 상기 홀 주입층 (11) 상부에 발광층 형성용 조성물을 스핀코팅법 등을 이용하여 코팅 및 건조하여 발광층 (12)을 형성한다. 여기에서 상기 발광층 형성용 조성물은 화학식 1의 고분자 0.01 내지 10 중량% 및 용매로 이루어진다.
- [0084] 용매는 발광 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 톨루엔, 클로로벤젠 등을 사용한다.
- [0085] 경우에 따라서는, 상기 발광층 형성용 조성물에 도펀트 (dopant)를 더 부가하기도 한다. 이 때 도펀트의 함량은 발광층 형성 재료에 따라 가변적이지만, 일반적으로 발광층 형성 재료 (호스트와 도펀트의 총중량) 100 중량부를 기준으로 하여 30 내지 80 중량부인 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 상기 범위를 벗어나면 EL 소자의 발광 특성이 저하되어 바람직하지 못하다. 상기 도펀트의 구체적인 예로는 아릴아민, 페릴계 화합물, 피롤계 화합물, 히드라존계 화합물, 카바졸계 화합물, 스틸벤계 화합물, 스타버스트계 화합물, 옥사디아졸계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0086] 상기 발광층 (12)의 막 두께는 발광층 형성용 조성물의 농도와 스핀코팅시 스핀 속도를 조절함으로써 100-1000Å 범위가 되도록 조절하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 500-1000Å이다. 만약 발광층 (12)의 두께가 100Å 미만인 경우에는 발광 효율이 저하되고, 1000Å를 초과하는 경우에는 구동 전압이 상승되어 바람직하지 못하다.
- [0087] 상기 홀 주입층 (11)과 발광층 (12) 사이에는 홀 수송층 (16)을 선택적으로 형성할 수 있다. 여기에서 홀 수송층 형성 재료는 홀 수송성을 만족하는 재료라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 폴리트리페닐아민 등을 사용할 수 있다. 그리고 홀 수송층의 두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다.
- [0088] 상기 발광층 (12) 상부에는 증착 또는 스핀코팅 방법을 이용하여 홀 억제층 (13) 및/또는 전자수송층 (15)을 형성한다. 여기에서 홀 억제층 (13)은 발광물질에서 형성되는 엑시톤이 전자수송층 (15)으로 이동되는 것을

막아주거나 홀이 전자수송층 (15)으로 이동되는 것을 막아주는 역할을 한다.

[0089] 상기 홀억제층 (13)의 형성재료로는 LiF 또는 MgF<sub>2</sub>, 페난트롤린계 (phenanthrolines) 화합물 (예: UDC사, BCP), 이미다졸계 화합물, 트리아졸계 (triazoles) 화합물, 옥사디아졸계 (oxadiazoles) 화합물 (예: PBD), 알루미늄 착물 (aluminum complex) (UDC사) 하기 구조식의 BAlq 등을 사용한다.

[0090]

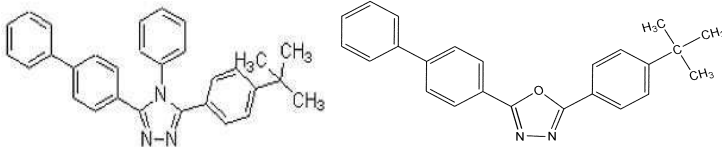


[0091]

페난트롤린 함유 유기 화합물

이미다졸 함유 유기 화합물

[0092]

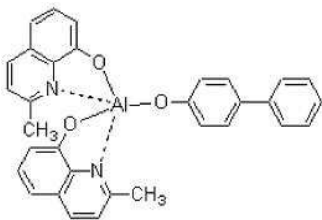


[0093]

트리아졸 함유 유기 화합물

옥사디아졸 함유 화합물

[0094]

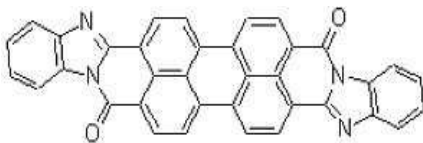


[0095]

BAlq

[0096] 상기 전자수송층 (15)의 형성 재료로는 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸 (isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디아졸 (thiadiazole)계 화합물, 페릴렌계 (perylene) 화합물, 알루미늄 착물 (예: Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BAlq, SALq, Almq3, 갈륨 착물 (예: Gaq'2OPiv, Gaq'2OAc, 2(Gaq'2))을 사용한다.

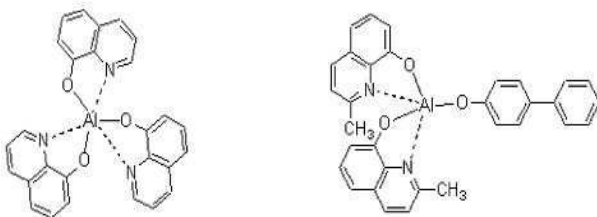
[0097]



[0098]

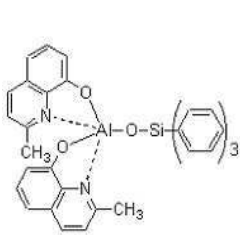
페릴렌계 화합물

[0099]

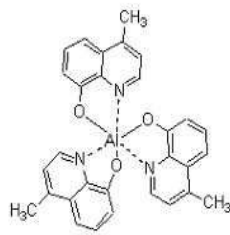


[0100]

Alq3



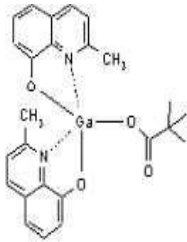
BAlq



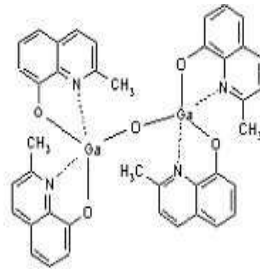
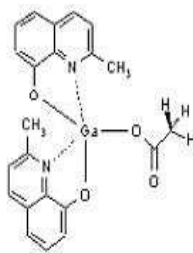
[0101]

[0102]

SA1q



Almq3



[0103]

[0104]

Gaq'2OPiv

Gaq'2OAc,

2(Gaq'2)

[0105]

상기 홀 억제층의 두께는 100 내지 1000Å이고, 상기 전자 수송층의 두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다. 만약 상기 홀 억제층의 두께와 전자 수송층의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전자수송 능력이나 홀 억제 능력 면에서 바람직하지 못하다.

[0106]

이어서, 상기 결과물에 제2전극 (14)을 형성하고, 상기 결과물을 봉지하여 유기 EL 소자를 완성한다.

[0107]

상기 제2전극 (14)의 형성재료는 특별하게 제한되지는 않고, 일 함수가 작은 금속 즉, Li, Ca, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Mg 합금을 이용하여 이를 증착하여 형성한다. 상기 제2전극(14)의 두께는 50 내지 3000 Å인 것이 바람직하다.

[0108]

본 발명에 따른 화학식 1의 고분자는 상기 유기 EL 소자 제작시 발광층 형성 재료로 사용되고 있지만, 그 화학적 특성상 홀 수송층 형성재료로도 이용가능하다. 그리고 바이오 분야의 중간체로서 사용가능하다.

[0109]

본 발명의 유기 EL 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 고분자를 이용한 유기 전계발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

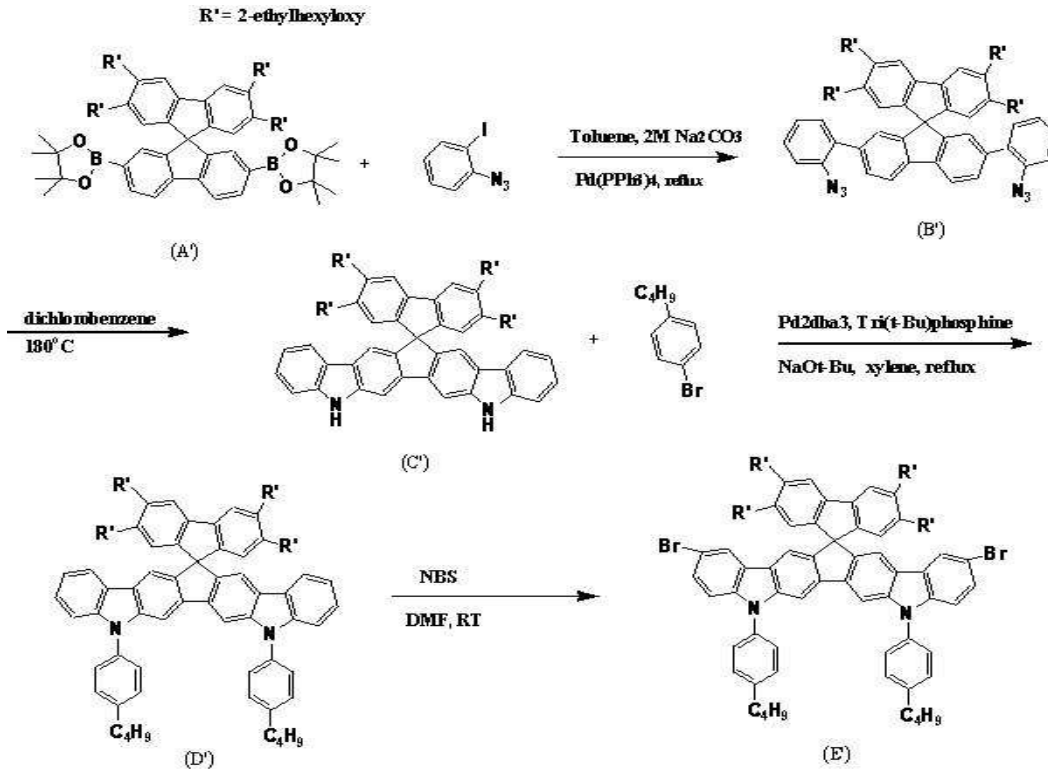
[0110]

이하, 본 발명을 하기 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

[0111]

합성예 1. 단량체의 제조

[0112] 하기 반응식에 따라서, 화학식 (E')로 표시되는 단량체를 제조하였다.



[0113]

[0114] 가) 화합물 (B')의 합성

[0115] 화합물 (A') 40.31g (37.3mmol)과 1-아지도화-2-요오드화-벤젠 18.27g (74.56mmol) 및 5mol% 8.62g (7.46mmol) 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 { Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}을 톨루엔 200ml에 녹인 후, 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 100ml를 다시 부가하고 이를 12시간 동안 환류시켰다.

[0116] 반응이 완결된 후, 반응 결과물로부터 유기층을 분리하여 농축하였고, 헥산으로 칼럼크로마토그래피법으로 분리하였다. 그 결과, 최종 36.46g(34.3mmol)수율 92%의 화합물 (B')를 얻었다

[0117] 나) 화합물 (C')의 합성

[0118] 화합물 (B') 19.9g (18.7mmol)을 오르토-디클로로벤젠 100ml에 녹인 후, 180°C에서 12시간 동안 환류시켰다.

[0119] 반응이 완결된 후, 반응 용액을 감압농축하고, 칼럼크로마토그래피법 (용리액:톨루엔)으로 정제하여 [12,12-디옥틸-6,12-디히드로-6-아자-인테노1,2-b]플루오렌 (C') 7.34g (수율 39%)을 얻었다.

[0120] 다) 화합물 (D')의 합성

[0121] 화합물 (C') 9.22g (9.16mmol)과 1-브롬화-4-부틸벤젠 2.29g, 트리스(디-벤질리텐아세톤)디-팔라듐(0) {Pd2dba3} 0.18g, t-부톡시나트륨{t-BuONa} 1.28g, 및 트리스(t-부틸)포스핀 0.003g을 크실렌 50ml에 녹인 후, 120°C에서 24시간 동안 환류시켰다.

[0122] 반응이 완결된 후, 반응 혼합물로부터 용매를 제거하였고, 톨루엔/헥산(부피비 1/3)의 전개액을 사용하여 칼럼크로마토그래피법으로 분리정제하였고, 8.73g (수율 79%)의 화합물 (D')를 얻었다.

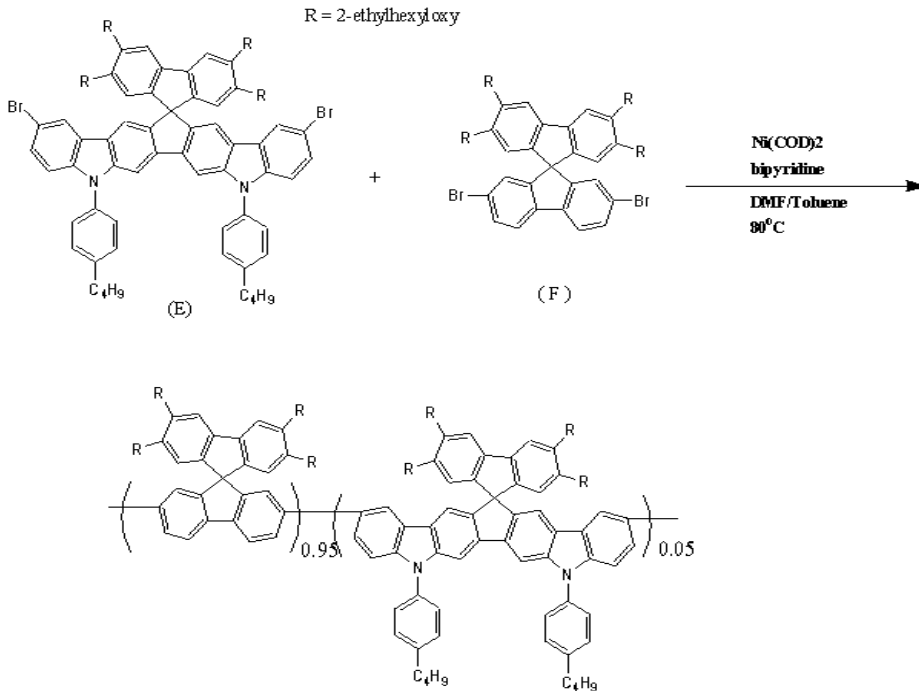
[0123] 라) 화합물 (E')의 합성

[0124] 화합물(D') 7.11g (5.89mmol)을 150ml의 디메틸포름아미드에 녹인 후, 여기에 N-브로모숙신이미드 (NBS) 2.12g (11.93mmol)을 디메틸포름아미드 30ml에 녹인 후, 이를 화합물(D')에 서서히 적가한 후, 상온에서 6시간 동안 반응시켰다.

[0125] 반응이 완결된 후, 2M의 탄산칼륨 수용액으로 중화시키고, 물과 클로로포름으로 추출하여 클로로포름층만을 분리해냈다. 클로로포름층에서 용매를 제거한 후, 전개액으로 톨루엔/헥산(부피비 1/3)의 혼합용매를 사용하여 칼럼크로마토그래피법으로 분리 정제하여 3.21g (수율 40%)의 최종적으로 화합물 (E')을 얻었다.

[0126] 합성예 2. 화학식 2의 고분자 합성

[0127] 하기 반응식에 따라서, 화학식 2의 고분자를 합성하였다.



[0128]

[0129] 슈렌크 플라스크 (Schlenk flask) 내부를 수 회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈 {Ni(COD)<sub>2</sub>} 558mg (2.03mmol)과 비피리딘 (bipyridine) 317mg (2.03mmol)을 글로브 박스 안에서 투입한 다음, 다시 수 회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류 하에서 무수 디메틸포름아미드 (DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔 (COD) 219mg (2.03mmol) 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 이를 80°C에서 30분 동안 교반시킨 후, 여기에 화합물 (E') 36.4mg (0.0267mmol)과 화합물(F') 500mg (0.507mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어 있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80°C에서 4일 동안 교반시켰다.

[0130] 상기 반응이 완결된 후, 상기 반응 혼합물의 온도를 상온으로 낮춘 다음, 염산, 아세톤 및 메탄올의 혼합 용액 (HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 부피비)에 부어 침전물을 형성시켰다. 이렇게 형성된 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛 (soxhlet) 추출을 실시하여 화학식 2의 고분자 450mg을 수득하였다. 상기 고분자를 겔 투과 크로마토그래피 (Gel Permeation Chromatography: GPC)로 분석한 결과, 질량 평균 분자량 (Mw)은 245,000이고, 분자량 분포 (MWD)는 2.02였다.

[0131] 도 2 내지 도 4에는 상기 합성예 2에 따라서 제조한 고분자의 자외선-가시광선 흡광 스펙트럼 (도 2), 용액 상태의 발광 스펙트럼 (도 3), 및 필름 상태의 발광 스펙트럼 (도 4)을 나타낸 그래프를 도시하였다.

[0132] 도 2 내지 도 4를 참조하면, 합성예 2에 따라서 제조한 고분자는 청색의 전기 발광 특성을 나타내는 발광 재료임을 알 수 있다.

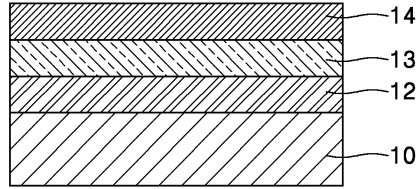
[0133] 실시예 1. 유기 EL 소자의 제작

[0134] 상기 합성예 2에 따라 제조된 고분자를 이용하여 다음과 같이 전계 발광 소자를 제작하였다.

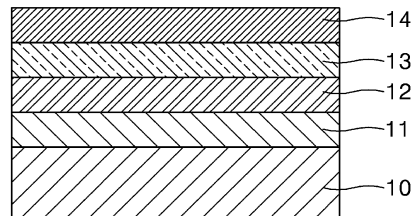
[0135] 먼저 ITO (indium-tin oxide)를 유리 기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지와 에천트를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 전도성 버퍼층으로 Bayer사의 Batron P 4083을 약 800Å의 범위의 두께로 맞추어 코팅한 후, 110°C에서 약 1시간 동안 베이킹 (baking)하였다. 층간막(interlayer)으로 폴리{[(9,9-디옥틸플루오렌)]-co- [N,N'-비스-(4-부틸-페닐)-N,N'-디페닐-벤젠-1,4-디아민]}을 m-자일렌 99.2 중량%에 0.8 중량%를 용해시켜 200Å의 범위의 두께로 맞추어 코팅한 후, 230°C에서 약 15분 동안 베이킹(baking)하였다. 다음으로, m-자일렌 99.2 중량%에 합성예 2에 따라서 제조한 고분자 0.8 중량%를 용해시켜 제조된 발광층 형성용 조성물을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 이 때, 상기 고분자 용액은 스핀 코팅에 적용하기 이전에 0.45 μm 필터로 여과되었으며, 고분자 박막 두께는 상기 고분자 용액의 농



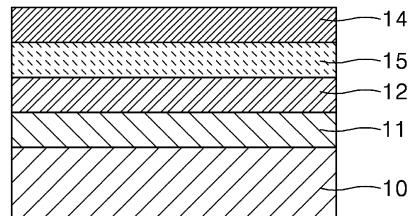
도면1b



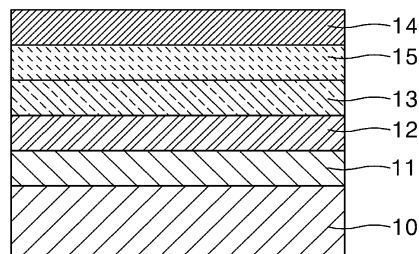
도면1c



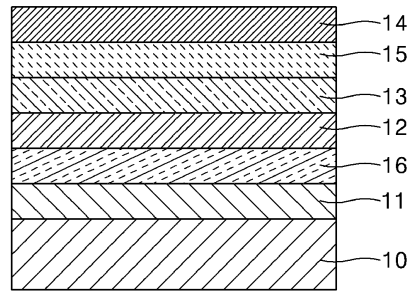
도면1d



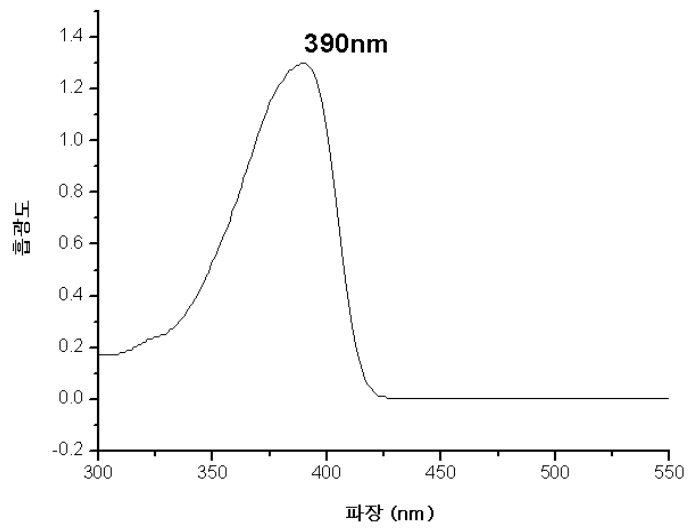
도면1e



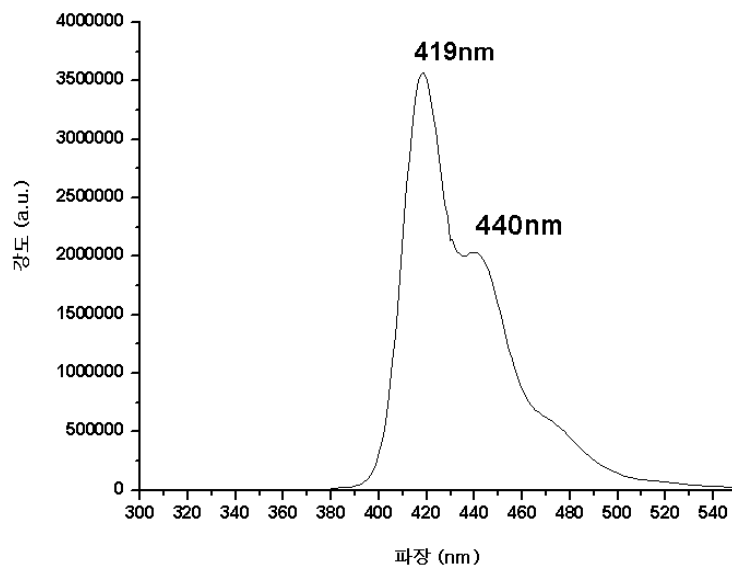
도면1f



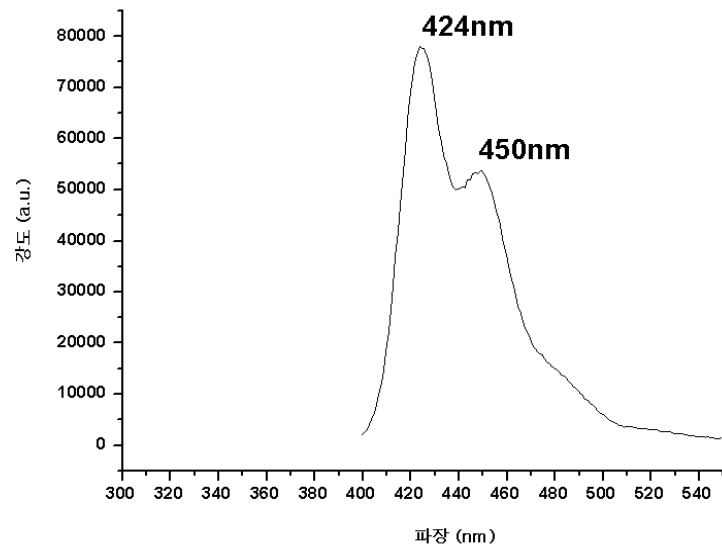
도면2



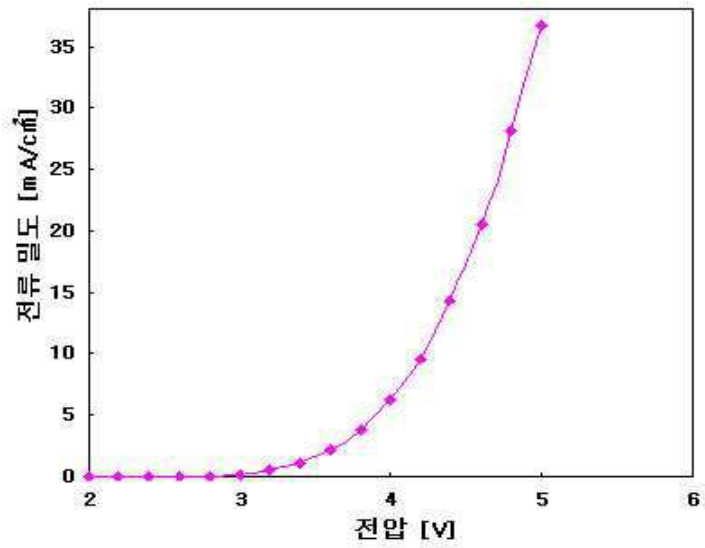
도면3



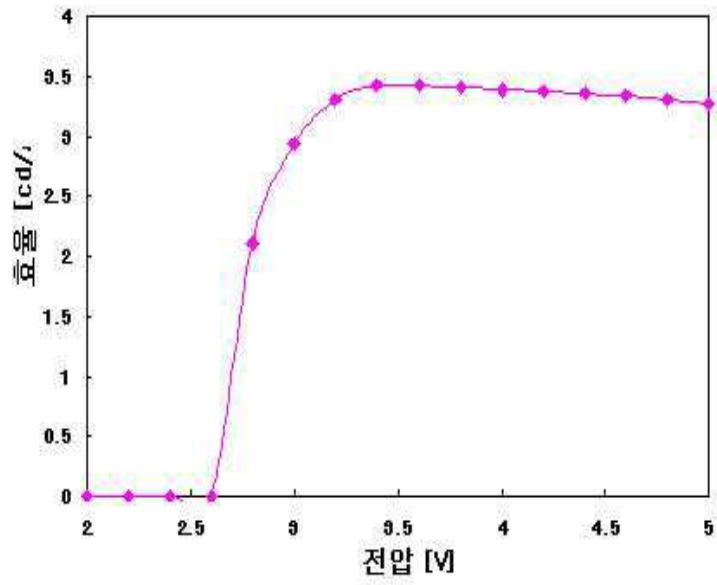
도면4



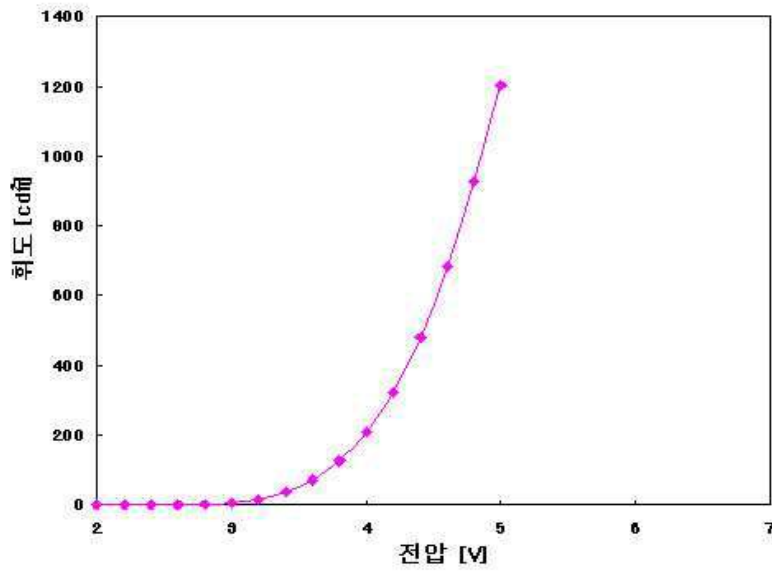
도면5



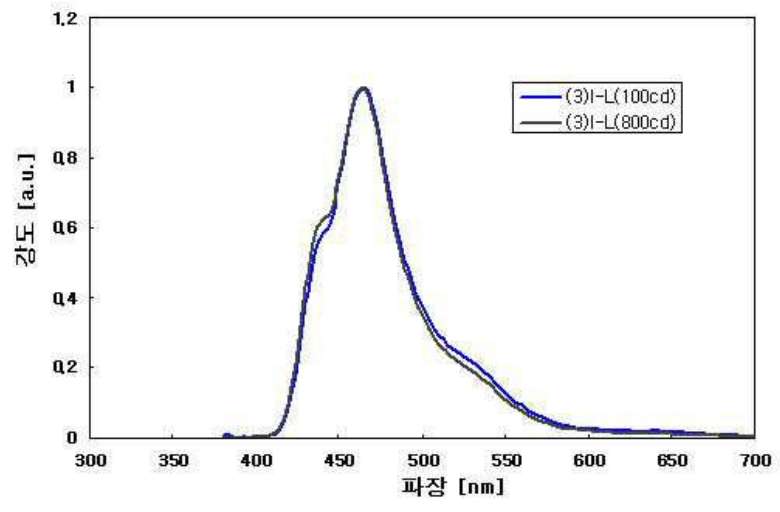
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	标题：蓝色发光聚合物和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR101146976B1</a>	公开(公告)日	2012-05-23
申请号	KR1020050001142	申请日	2005-01-06
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
[标]发明人	SOHN BYUNGHEE 손병희 PAEK WOONJUNG 백운중 KANG INNAM 강인남		
发明人	손병희 백운중 강인남		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C08G61/123 H01L51/5012 C08G61/10 C09K2211/1029 H01L51/5048 H01L51/0039 C09K2211/1416 C08G61/02 H05B33/14 C08G61/124 C09K11/06 C09K2211/188 C08G61/126 C09K2211/186 C09K2211/1483 H01L51/0043 C09K2211/1466 C09K2211/1059 C09B69/109 C09K2211/1055 H01L51/0035 C09K2211/1044 C08G61/122		
其他公开文献	KR1020060080726A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及将双茛并螺芴单元引入聚亚芳基主链和膜状聚合物的蓝色发光聚合物作为亮度组分的有机电致发光器件。与包括常规蓝色发光聚合物作为亮度组分的有机电致发光器件相比，根据本发明的有机电致发光器件具有优异的发光效率和色纯度。蓝色发光聚合物，有机电致发光器件，聚亚芳基，双茛并螺芴基团。

