(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
*C09K 11/06* (2006.01)

(45) 공고일자 2006년11월29일
(11) 등록번호 10-0651183
(24) 등록일자 2006년11월22일

(21) 출원번호 10-2005-0087802
(22) 출원일자 2005년09월21일
심사청구일자 2005년09월21일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 주식회사 두산
서울 중구 을지로6가 18-12

(72) 발명자 박종욱
서울 양천구 신정동 328(8/7) 목동신시가지아파트 1332-1001

이지훈
충북 충주시 목행동 세중 참사랑아파트 105동 504호

(74) 대리인 유미특허법인

심사관 : 손창호

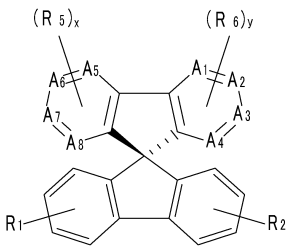
전체 청구항 수 : 총 7 항

# (54) 헤테로원자를 포함하는 스피로계 화합물 및 이를 포함하는유기 전계 발광소자

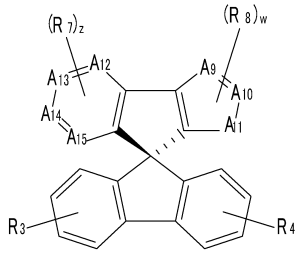
(57) 요약

본 발명은 유기 전계 발광소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 모두에 적용될 수 있는 헤테로원자를 함유하는 스피로계 화합물에 관한 것으로 상기 화합물은 하기 화학식 1 또는 2의 모노머, 이들의 올리고머 화합물 및 이들의 폴리머를 포함한다:

[화학식 1]




[화학식 2]



상기 식에서 $A_1$ 내지 $A_{15}$는 각각 독립적으로 C, N, O, S 및 Si로 이루어진 군에서 선택되고(단 이들중 적어도 하나는 C가 아님), $R_1$ 내지 $R_4$는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고:

$R_5$ 내지 $R_8$은 수소, 중수소, 할로겐, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기, CN, $NO_2$, 치환되거나 치환되지 않은 플루오로알킬, $SiR_9R_{10}R_{11}$, $NR_{12}R_{13}$, 및 $CH=CH-R_{14}$으로 이루어진 군에서 선택되고(상기 $R_9$ 내지 $R_{14}$은 각각 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택됨), x, y, z 및 w는 0 내지 4의 범위에 있다.

대표도

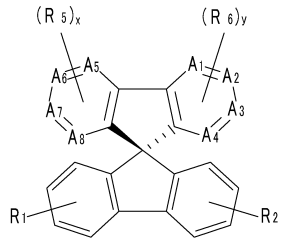
도 4

## 특허청구의 범위

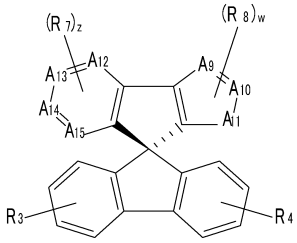
### 청구항 1.

하기 화학식 1 또는 2의 모노머, 이들의 올리고머 화합물, 및 이들의 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 전계 발광 소자용 화합물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서 $A_1$ 내지 $A_{15}$는 각각 독립적으로 C, N, O, S 및 Si로 이루어진 군에서 선택되고(단 이들중 적어도 하나는 C가 아님), $R_1$ 내지 $R_4$는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고:

$R_5$ 내지 $R_8$은 수소, 중수소, 할로겐, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기, CN, $NO_2$, 치환되거나 치환되지 않은 플루오로알킬, $SiR_9R_{10}R_{11}$, $NR_{12}R_{13}$, 및 $CH=CH-R_{14}$으로 이루어진 군에서 선택되고(상기 $R_9$ 내지 $R_{14}$은 각각 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택됨), x, y, z 및 w는 0 내지 4의 범위에 있음.

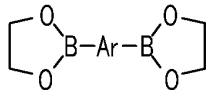
## 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 올리고머 또는 폴리머는 하기 화학식 4 또는 5의 화합물을 더 포함하는 것인 전계 발광 소자용 화합물:

[화학식 4]

$R_{15}-Ar-R_{16}$

[화학식 5]



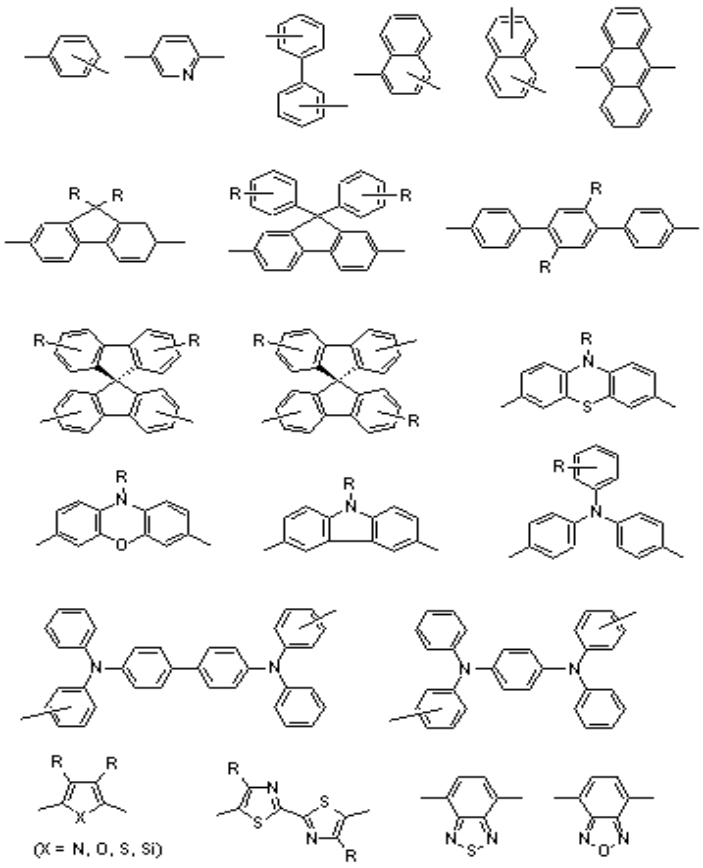
상기 식에서 Ar은 방향족기(aromatic group) 또는 이종원자가 한개 이상 방향족 링에 포함된 헤테로방향족기(heteroaromatic group)이며 $R_{15}$ 및 $R_{16}$은 반응성 관능기, 수소, 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택됨.

## 청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 올리고머 또는 폴리머는 화학식 1 또는 2의 모노머 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나와 화학식 4 또는 5의 모노머의 몰비를 1:0.01 내지 100으로 포함하는 것인 전계발광 소자용 화합물.

## 청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 화학식 4 또는 5의 화합물의 Ar은 하기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 전계 발광 소자용 화합물:




상기 식에서 R은 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 방향족기이고, X은 N, O, S 또는 Si임.

## 청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물이 정공 수송층, 정공 주입층, 발광층 및 전자 주입층, 및 전자 수송층중 적어도 하나의 층에 포함된 것인 유기 전계 발광 소자.

## 청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 발광층은 제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물 및 공액 이중 결합을 갖는 유기 화합물로서 피도핑 물질보다 에너지갭이 적어 최대 파장치가 상기 화합물보다 적고 에너지 전달이 잘되며 발색단 특성을 갖는 도핑제를 포함하는 유기 전계 발광 소자.

## 청구항 7.

제5항에 있어서, 상기 발광층은 제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물을 도핑제로 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

명세서

# 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 헤테로원자를 함유하는 스피로계 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자(Organic Electroluminescene Display)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 전계 발광 소자(EL Display)의 정공(hole) 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 모두에 적용될 수 있는 스피로계 화합물 및 이를 포함하는 고효율의 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[종래기술]

최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라 가장 중요한 분야의 하나인 디스플레이 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다. 이러한 디스플레이는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있다. 발광형에 속하는 디스플레이로는 음극선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescene Display: ELD), 전기 발광 다이오우드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널(Plazma Display Panel: PDP) 등이 있다. 그리고, 비발광형 디스플레이로는 액정디스플레이(Liquid C초음파 균질기ystal Display: LCD) 등이 있다.

상기 발광형 및 비발광형 디스플레이는 작동 전압, 소비 전력, 밝기 즉 휘도, 콘트라스트, 응답속도, 수명 그리고 표시색 등의 기본 성능을 가지고 있다. 그런데, 이 중에서 현재까지 많이 쓰이고 있는 액정 디스플레이는 상기한 기본 성능 중에서 응답속도, 콘트라스트 및 시각 의존성에 대하여 문제점을 가지고 있다. 발광 다이오우드를 이용한 디스플레이는 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없으며, 휘도가 뛰어날 뿐만 아니라 여러 가지 장점을 가지고 있어 액정 디스플레이의 문제점을 보완한 차세대 디스플레이 소자로서의 자리를 차지할 수 있을 것으로 전망되고 있다.

발광 다이오우드는 주로 결정 형태를 갖는 무기 재료가 사용되기 때문에 대면적의 전계 발광 소자에 적용하기가 어렵다. 또한, 무기 재료를 이용한 전계 발광 소자의 경우 구동 전압이 200 V 이상 필요하고, 가격 또한 고가인 단점이 있다. 그러나, 1987년 이스트만 코닥사(Eastman Kodak Co.)에서 알루미나 퀴논(alumina quinone)이라는 파이공액 구조를 갖는 재료로 제작된 소자가 발표된 이래로 유기물을 이용한 전계 발광 소자의 연구가 활발해졌다. 유기물의 경우 합성경로가 간단하여 다양한 형태의 물질 합성이 용이하여 칼라 튜닝(color tuning)이 가능한 장점을 가지고 있는 반면 기계적 강도가 낮아 열에 의한 결정화가 일어나는 단점이 있다.

전계 발광 소자에 사용되는 유기 재료로는 저분자 유기 재료와 고분자 유기 재료로 나뉘어진다. 저분자 유기 재료로는 디아민, N,N'-비스-(4-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(N,N'-bis-(4-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine; TPD) 등 디아민 유도체, 페릴렌 테트라카르복실산 유도체, 옥사디아졸 유도체, 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔(TPB) 등이 있다.

한편, 고분자를 이용한 전계발광 소자에 대한 연구는, 1990년 케임브리지 그룹에 의해 파이-공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(PPV)에 전기를 가했을 때 빛이 발광한다는 사실이 보고된 이후, 활발한 연구가 진행되고 있다. 파이-공액 고분자는 단일 결합(혹은 시그마-결합)과 이중 결합(혹은 파이-결합)이 교대로 있는 화학 구조를 가지고 있어, 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 파이-전자를 가지고 있다. 파이-공액 고분자는 이러한 반도체적인 성질로 인하여 그들을 전계발광 소자의 발광층에 적용시 HOMO-LUMO 밴드갭(band-gap)에 해당하는 전 가시광 영역의 빛을 분자 설계를 통하여 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 간단히 박막을 형성할 수 있어 소자 제조공정이 간단하고 비용이 저렴하며, 높은 유리전이온도를 가지고 있기 때문에 우수한 기계적 성질의 박막을 제공할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서, 장기적으로는 저분자 전계발광 디스플레이보다 상업적인 면에서 더 큰 경쟁력을 가질 것으로 예상된다.

그러나, 고분자를 이용한 청색 전계발광 소자의 경우 색순도 저하, 높은 구동전압, 저효율 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 일례로, 플루오렌 함유 고분자를 공중합하거나(참조: 미

국 특허 제 6,169,163호; 및 Synthetic Metal, Vol. 106, pp. 115-119, 1999) 블렌딩하여(참조: Applied Physics Letter, Vol. 76, No. 14, p. 1810, 2000) 전계발광 특성을 향상시키는 방안이 제안되었으나, 아직은 그 향상 정도가 미흡한 상태이다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

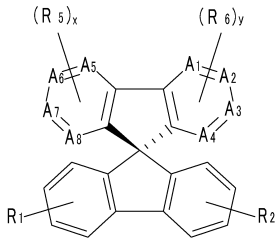
본 발명의 목적은 전계 발광 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 모두에 적용될 수 있는 헤테로원자를 함유하는 스피로계 화합물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 낮은 전압에서 구동되며, 다양한 색상 구현이 가능하고, 응답속도가 빠른 유기 전계 발광 소자를 제공하기 위한 것이다.

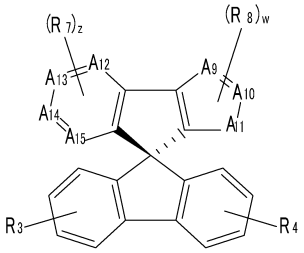
## 발명의 구성

본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여 하기 화학식 1 또는 2의 모노머, 이들의 올리고머 화합물 및 이들의 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 함유하는 스피로계 화합물을 제공한다:

[화학식 1]




[화학식 2]




상기 식에서 $A_1$ 내지 $A_{15}$는 각각 독립적으로 C, N, O, S 및 Si로 이루어진 군에서 선택되고(단 이들중 적어도 하나는 C가 아님), $R_1$ 내지 $R_4$는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고:

$R_5$ 내지 $R_8$은 수소, 중수소, 할로겐, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기, CN, $NO_2$, 치환되거나 치환되지 않은 플루오로알킬, $SiR_9R_{10}R_{11}$, $NR_{12}R_{13}$, 및 $CH=CH-R_{14}$으로 이루어진 군에서 선택되고(상기 $R_9$ 내지 $R_{14}$는 각각 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택됨), x, y, z 및 w는 0 내지 4의 범위에 있다.

본 발명은 또한 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 어느 하나 또는 이들 모두에 상기 화합물을 적용한 전계 발광 소자를 제공한다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명의 화합물은 전계 발광(EL) 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층에 모두 적용될 수 있는 상기 화학식 1 또는 2의 모노머, 이들의 올리고머 화합물, 및 이들의 폴리머인 유기 화합물이다. 상기 화합물은 발광특성이 우수하여 발광층에 사용될 수 있다. 즉 발광층에 호스트 또는 도펀트로 사용될 수 있다.

본 발명의 전계 발광 소자용 화합물은 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 올리고머 또는 호모폴리머, 또는 코폴리머이다.

상기 화학식 1 및 2에서, $R_1$ 내지 $R_4$는 수소, 중수소, 할로겐, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

상기 화학식 1 또는 2에서 $A_1$ 내지 $A_{15}$은 C, N, O, S 및 Si로 이루어진 군에서 선택되고, 이들중 적어도 하나는 C가 아니다. 보다 더 바람직하게는 화학식 1에서 $A_1$ 내지 $A_4$중 적어도 하나는 N, O, S 및 Si 로 이루어진 군에서 선택되고 $A_5$ 내지 $A_8$중 적어도 하나는 N, O, S 및 Si 로 이루어진 군에서 선택된다. 또한 화학식 2에서 $A_9$ 내지 $A_{11}$중 적어도 하나는 N, O, S 및 Si 로 이루어진 군에서 선택되고 $A_{12}$ 내지 $A_{15}$중 적어도 하나는 N, O, S 및 Si 로 이루어진 군에서 선택된다. $A_1$ 내지 $A_{15}$중 헤테로 원소는 적어도 1 이상인 것이 바람직하고, 1 내지 4인 것이 더 바람직하다.

상기 화학식 1 또는 2에서 $R_5$ 내지 $R_8$은 수소, 중수소, F, Cl, Br, 또는 I와 같은 할로겐, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기, CN, $NO_2$, 치환되거나 치환되지 않은 할로알킬, 바람직하게는 플루오로알킬, $SiR_9R_{10}R_{11}$, $NR_{12}R_{13}$, 및 $CH=CH-R_{14}$로 이루어진 군에서 선택된다(상기 $R_9$ 내지 $R_{14}$은 각각 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알키닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 및 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택됨).

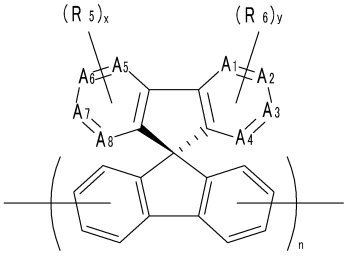
본 발명에서 상기 "치환되거나"의 의미는 알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬기, $-CH=CH-R_{15}$(여기에서 $R_{15}$는 수소, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기임)등과 같은 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, F, Cl, Br, 또는 I와 같은 할로겐, 지방족 아민, 방향족 아민 및 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 치환기로 치환될 수 있다는 의미이다.

본 발명에서 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 또는 알콕시기로는 탄소수 1 내지 12의 알킬 또는 알콕시가 바람직하며, 탄소수 1 내지 8의 저급 알킬 또는 알콕시가 더 바람직하다. 상기 사이클로알킬기로는 탄소수 3 내지 12가 바람직하며, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬기가 더 바람직하다. 알케닐기로는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기이 바람직하며, 탄소수 2 내지 4의 알케닐기이 더 바람직하다. 알키닐기로는 탄소수 2 내지 8의 알키닐기이 바람직하며, 탄소수 2 내지 4의 알키닐기가 더 바람직하다. 아릴기로는 탄소수 4 내지 30개의 아릴기인 것이 바람직하며, 탄소수 4 내지 20의 아릴기가 더 바람직하고, 탄소수 4 내지 12의 아릴기가 더욱 더 바람직하다. 헤테로아릴기로는 방향족환에 N, S, P, Si 또는 O의 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함하는 탄소수 4 내지 30인 헤테로아릴기인 것이 바람직하고, 탄소수 4 내지 20인 헤테로아릴기가 더 바람직하고 탄소수 4 내지 12인 헤테로아릴기가 더욱 더 바람직하다. 치환된 알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 및 헤테로아릴기는 이들중 적어도 하나의 수소가 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, F, Cl, Br 또는 I와 같은 할로겐, 지방족 아민, 방향족 아민 또는 아릴옥시기로 치환된 것을 의미한다.

본 발명에서 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴은 치환되거나 치환되지 않은 카바졸(carbazole), 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진(phenothiazine), 치환되거나 치환되지 않은 페녹사진(phenoxazine), 치환되거나 치환되지 않은 페녹사틴(phenoxathiin), 치환되거나 치환되지 않은 아크리딘(acridine), 치환되거나 치환되지 않은 페나자실린(phenazasiline), 치환되거나 치환되지 않은 9-아자-10-게르마-안트라센(9-aza-10-germa-anthracene)인 것이 바람직하다.

본 발명에서는 상기 화학식 1 또는 2로 나타내어지는 화합물을 모노머로 하여 제조된 올리고머, 호모폴리머, 또는 코폴리머도 바람직하게 사용가능하다. 이중 화학식 1의 모노머의 올리고머 또는 폴리머는 하기 화학식 3으로 나타내어진다:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서 $A_1$ 내지 $A_8$, $R_5$ 및 $R_6$는 상기 화학식 1과 동일하며, n은 1 내지 10000의 범위에 있는 것이 바람직하고 1 내지 2000의 범위에 있는 것이 더 바람직하다. 올리고머의 경우에는 n이 1 내지 10의 범위에 있는 것이 바람직하고 폴리머의 경우에는 n이 10 내지 2000의 범위에 있는 것이 바람직하다.

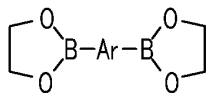
상기 올리고머 또는 코폴리머는 화학식 1 또는 2의 화합물을 모노머로 사용하고 Ni(0) 또는 Pd(O) 등의 금속촉매를 사용하여 용액 중합하여 제조할 수 있다. 상기 촉매로는 $Ni(COD)_2$ [Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)], $Pd(Ph_3)_4$ [Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)], $PdCl_2$ [Palladium(II) chloride], $FeCl_3$ [Iron(III) chloride] 등을 사용할 수 있다.

상기 화학식 1 또는 2의 화합물의 중합시 하기 화학식 4 및 5의 화합물을 함께 중합하여 제조할 수 있다. 일반적으로 이들 중합은 Yamamoto 또는 Suzuki중합법 등을 이용하여 이루어질 수 있다.

[화학식 4]

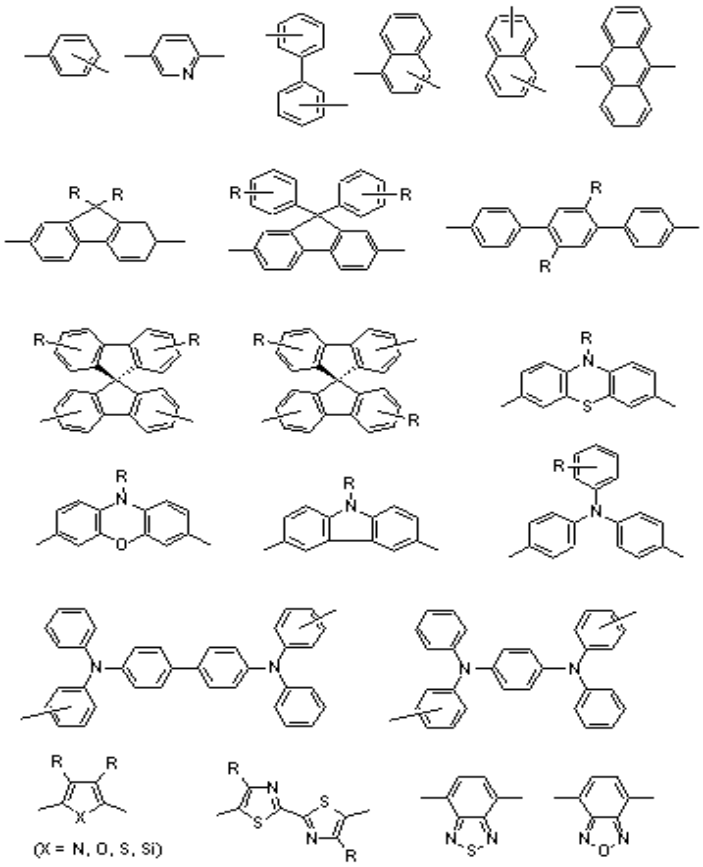
$R_{15}$-Ar-$R_{16}$

[화학식 5]



상기 식에서 Ar은 치환되거나 치환되지 않은 방향족기(aromatic group) 또는 이종원자가 한개 이상 방향족 링에 포함된 헤테로방향족기(heteroaromatic group)이고 $R_{15}$ 및 $R_{16}$은 반응성 관능기로서 바람직하게는 각각 독립적으로 할로겐, 보레이트, 보론산(Boronic acid; $-B(OH)_2$), 및 OTf이다. 또한 $R_{15}$ 및 $R_{16}$는 수소, 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수도 있다. 이들의 탄소수는 위에서 설명된 바와 같이 정의될 수 있다. $R_{15}$ 및 $R_{16}$가 반응성 관능기가 아닌 경우에는 산화제 또는 환원제를 첨가하여 중합반응을 진행할 수 있다.

상기 방향족기는 탄소수 4 내지 30의 방향족기가 바람직하고, 탄소수 4 내지 20의 방향족기인 것이 더 바람직하고 상기 헤테로방향족기는 탄소수 4 내지 14의 헤테로방향족기인 것이 바람직하며, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환될 수 있다. 상기 Ar의 바람직한 예는 다음과 같다.




상기 식에서 R은 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 탄소수 4 내지 14의 방향족기이며, 상기 방향족기는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가질 수 있으며, X는 N, O, S, 및 Si으로 이루어진 군에서 선택된다.

화학식 1 또는 2의 모노머중 적어도 어느 하나와 화학식 4 또는 5의 모노머의 몰비를 1 : 0.01 내지 100으로 조절하는 것이 바람직하고, 1:0.03 내지 10으로 조절하는 것이 더 바람직하다.

본 발명에 따른 상기 화합물은 일함수가 큰 ITO(산화인듐주석)로 되어 있는 정공을 주입하는 양극과 알루미늄, 리튬플루오라이드/알루미늄, 리튬플루오라이드/칼슘, 바륨플루오라이드/칼슘, 구리, 은, 칼슘, 금, 마그네슘 등과 같은 다양한 일함수의 금속 및 마그네슘과 은의 합금, 알루미늄과 리튬의 합금으로 되어 있는 전자를 주입하는 음극 사이에 적용된다. 본 발명의 화합물은 전계 발광 소자의 정공주입층, 정공 수송층, 전자수송층, 전자 주입층, 전자 수송층 중 어느 하나 또는 이들 모두에 적용될 수 있다.

도 1은 전계 발광 소자의 구조를 나타내는 것으로 기판(1) 위에 양극 물질을 코팅하여 양극(2)을 형성한다. 상기 기판(1)으로는 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리, 플라스틱, 석영, 세라믹 또는 실리콘 등과 같은 물질이 사용될 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 양극 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석($SnO_2$), 산화아연(ZnO) 등을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 양극(2) 위에 양극의 표면을 보상해주며 정공의 주입과 흐름을 도와주기 위한 버퍼(buffer) 층을 형성시킬 수 있다. 버퍼(buffer)로 사용되는 물질은 고분자 물질로는 도핑된 폴리아닐린(PANI)과 도핑된 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)을 사용하고 저분자 물질은 alpha-CuPc를 사용할 수 있다. PANI와 PEDOT는 스핀 코팅(spin coating) 방법으로 두께가 20 nm 내지 150 nm 범위의 박막을 만들고 alpha-CuPc는 진공 증착으로 두께 20 nm 내지 100 nm 범위의 박막을 만든다.

상기 양극 또는 버퍼층이 형성된 양극의 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공 주입층 (HIL; 3)을 형성한다. 상기 정공 주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 특히 저분자 전계발광 소자의 경우는 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB를 정공 주입층(3)으로 사용할 수 있다.

상기 정공 주입층(3) 위에 진공열 증착 또는 스핀 코팅하여 정공 수송층(HTL; 4)을 형성시킨다. 상기 정공 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 특히 저분자 전계발광 소자의 경우는 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘, N,N'-bis (naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine: 알파-NPB)등이 사용된다. 한편 고분자 전계발광소자의 경우는 보통 도핑된 PEDOT를 상기 정공주입층과 정공전달층에 동시에 사용하고 있는 것이 일반적 추세다.

상기 정공 수송층(4) 위에 발광재료를 진공열 증착이나 스핀코팅하여 발광층(EML; 5)을 형성시킨다. 상기 발광층 위에 진공증착 또는 스핀 코팅으로 전자 수송층(ETL; 6)을 형성시킨다. 저분자 전계발광 소자의 경우 전자 수송층 재료로는 $Alq_3$ 또는 *t*-Bu-PBD를 사용할 수 있다.

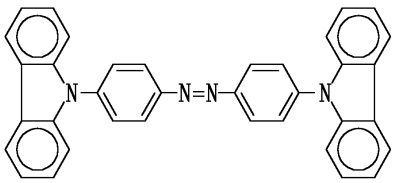
또한 전자 수송층(6) 위에 전자 주입층(EIL; 7)이 선택적으로 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다. 상기 전자 주입층 형성물질로는 LiF, $BaF_2$, NaCl, CsF, $Li_2O$, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 그리고 나서, 전자 주입층 상부에 음극 형성용 금속을 진공열 증착하여 음극을 형성함으로써 유기 EL소자가 완성된다. 여기에서 음극 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리듐(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 이용된다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 음극을 사용할 수 있다.

본 발명의 화합물은 유기 EL 소자의 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 수송층(6) 및 전자 주입층(7)의 어느 층에도 적용될 수 있다. 특히 발광층 (5)에 바람직하게 적용될 수 있다.

본 발명의 화합물이 발광층에 호스트 또는 도핑제로 사용될 수 있다. 상기 화합물이 호스트로 사용되는 경우 공액 이중결합을 가지는 유기 화합물과 같은 도핑제와 함께 혼합되어 사용될 수도 있다. 상기 도핑제는 공액 이중결합을 갖는 유기 화합물로서 피도핑 물질보다 에너지갭이 적어 최대 파장치가 피도핑 물질보다 적고 에너지 전이가 잘되며 발색단 특성을 갖는 물질이다. 고분자 전계발광시스템의 경우 적게는 단독 내지 2 종 많게는 4~5 종의 고분자들을 물리적으로 혼합하여 발광특성 (발광색과 효율 그리고 작동전압을 낮추는 등)을 최적화할 수 있다. 그러나 근본적으로 이들 블렌딩 시스템의 경우 상분리 등의 고분자 박막의 내구성 저하로 인해 화학결합인 공중합을 통한 성능의 최적화를 도모하는 것이 바람직하다. 저분자전계발광시스템에서의 상기 도핑제의 예로는 디카바졸릴아조벤젠(DCAB), 플루오레닐디아세틸렌(FDA), 페릴렌(perylene), 카바졸, 카바졸유도체, 쿠마린계화합물 및 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulodinyl-9-enyl)-4H-pyran; DCJT) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물이 사용될 수 있으며, 고분자 전계발광시스템의 도펀트로도 사용될 수 있다.

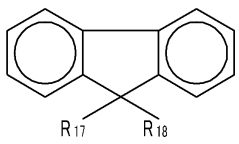
상기 디카바졸릴 아조벤젠(DCAB)은 하기 화학식 6를 가진다:

[화학식 6]




상기 플루오레닐디아세틸렌(FDA)은 하기 화학식 7을 가진다:

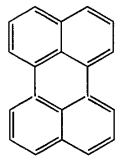
[화학식 7]



상기 식에서 $R_{17}$ 및 $R_{18}$는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴기, 사이클로알킬기, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

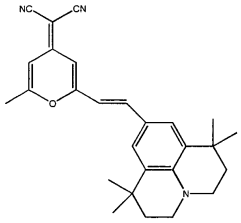
상기 페릴렌은 하기 화학식 8를 가진다:

[화학식 8]



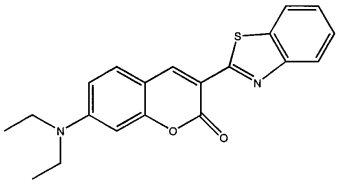
상기 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란은 하기 화화식 9를 가진다:

[화학식 9]




상기 쿠마린계 화합물로는 하기 화학식 10을 가지는 쿠마린 6(Exciton사 제품)가 바람직하게 사용될 수 있다.

[화학식 10]




상기 도핑제는 결정화도, 열적 안정성, 용해성 등 필요한 물성을 얻기 위하여 하나 이상의 치환기를 가지도록 할 수 있다.

디카바졸릴 아조벤젠(DCAB), 플루오레닐디아세틸렌(FDA), 페릴렌(perylene), 카바졸 및 카바졸 유도체는 블루 도핑제(blue dopant)로, 쿠마린계 화합물은 그린 도핑제(green dopant)로, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란은 레드 도핑제(red dopant)로 사용된다. 상기 도핑제중 하나 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 화합물이 도핑제로 사용하는 경우에는 기존의 발색재료가 모두 사용될 수 있다.

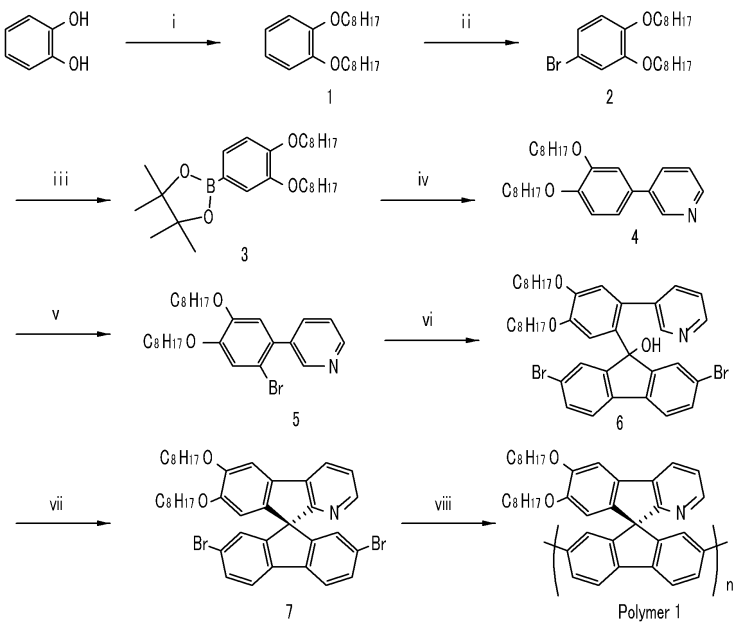
상기 도핑제의 사용량은 발색 화합물과 도핑제의 총량에 대하여 0.1 내지 30 중량%를 사용하는 것이 바람직하며, 1 내지 30 중량%로 사용하는 것이 더 바람직하고, 1 내지 10 중량%로 사용되는 것이 가장 바람직하다. 상기 범위에서 발광특성이 우수하게 조절될 수 있다.

[실시예]

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

**실시예 1 : 폴리머 1의 합성**

[반응식 1]




**(i) 1,2-비스옥틸옥시벤젠의 제조**

카테콜(catechol) 19 g을 아세토니트릴 200 ml에 녹인 후, 1-브로모옥탄(2.5 eq), $K_2CO_3$(2.5 eq), KI(0.1 eq) 를 넣고 24시간 동안 가열 환류하였다. 반응이 완결되면 여과한 후에 유기층을 감압 농축하였다. 감압 농축하여 얻은 잔사를 에틸에테르 200 ml에 녹인 후에 물 100 ml, 포화소금물로 유기층을 세척하여 유기층을 분리한 후에 $MgSO_4$ 20 g으로 탈수한 후에 여액을 감압 농축하여 흰색의 고체로 목적화합물을 57.17 g(수율 = 99 %)을 얻었다. 생성화합물의 구조는 $^1$H-NMR을 통하여 확인하였다.

**(ii) 4-브로모-1,2-비스-옥틸옥시벤젠(반응식 1에서 화합물 2)의 제조**

상기 화합물 **1**(57.17g)을 메틸렌 클로라이드 400ml에 녹인 후 0 °C에서 NBS(1.1 eq)를 DMF(100 ml)에 녹여 적가한 뒤 실온으로 온도를 올린 후에 2시간 반응시켰다. 반응이 완결되면 반응액을 물 200ml로 두번 씻어준 뒤 $Na_2S_2O_3 \circ 5H_2O$ 용액, $NaHCO_3$ 포화용액, Brine 순으로 유기층을 세척한 후에 $MgSO_4$로 처리하여 여과한 후 용매는 감압 농축하여 목적화합물을 69.01 g(수율 = 98 %) 얻었다. 생성화합물의 구조는 $^1$H-NMR을 통하여 확인하였다.

**(iii) 1-(3,4-비스옥틸옥시페닐)-3,3,4,4-테트라메틸-보롤란(borolane(반응식 1에서 화합물 3)**

2L 플라스크에 화합물 **2**(69.03 g)을 넣고 무수 THF(500 ml)에 녹인 후 78°C에서 n-BuLi(1.2 eq)을 서서히 적가한 후 10분간 교반한 뒤 2-이소프록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(dioxaborolane)(1.1 eq)을 서서히 같은 온도에서 적가하였다. 1시간정도 교반한 후 반응이 끝나면 반응액에 에틸 아세테이트 300 ml와 물 300 ml를 가한 후에 유기층을 분리하였다. 유기층을 포화 $NaHCO_3$(150 ml) 용액과 소금물(150 ml)로 씻어준 뒤 $MgSO_4$로 처리하여 여과한 후 여액을 감압 농축하여 목적화합물을 46.26 g(수율 = 60 %) 얻었다.

**(iv) 3-(3,4-비스옥틸옥시페닐)-피리딘(반응식 1에서 화합물 4)**

상기 화합물 **3**(57.55 g)와 3-브로모피리딘(19.75 g)를 DME : $H_2O$=1.5 : 1(300 ml)에 녹인 후 $Pd(OAc)_2$(0.1 eq), 트리스-o-톨일 포스핀(Tris-o-tolyl phosphine)(0.1 eq)를 넣고 $K_2CO_3$(2.5 eq)를 DME : $H_2O$ =1.5 : 1(150 ml)에 녹인 후 적가한 후에 1시간 동안 가열 환류하여 반응시켰다. 반응이 완결되면 반응액에 에틸 아세테이트(300 ml)와 물(200 ml)을 가하여 유기층을 분리하여 $MgSO_4$(30 g)로 탈수한 후에 여과하고 여액은 감압 농축하였다. n-헥산 : 에틸아세테이트 =10 :1을 전개용매로 하여 실리카겔 컬럼을 실시하여 35.90 g(수율 = 70 %)을 얻었다.

**(v) 3-(2-브로모-4,5-비스옥틸옥시페닐)피리딘(반응식 1에서 화합물 5)**

상기 화합물 **4**(40.19g)를 메틸렌 클로라이드(350 ml)에 녹인 후, 0 내지 5 °C로 냉각하고 NBS(1.1 eq)를 소분하여 반응액에 첨가한 후에 방치하여 실온에서 2시간 반응시킨다. 반응이 완결되면 물(200 ml)을 반응액에 가하고 교반한 후에 유기층을 분리하여 포화 $NaHCO_3$(100 ml) 용액과 소금물(100 ml)로 세척하여 준 후에 $MgSO_4$(30 g)으로 탈수시켜 여과하고 여액은 감압 농축하였다. 반응종료후 목적화합물은 n-헥산 : 에틸아세테이트 = 10 : 1을 전개용매로 하여 실리카겔 컬럼을 실시하여 35.62 g(수율 = 83 %)을 얻었다.

**(vi) 9-(4,5-비스옥틸옥시-2-피리딘-3-일-페닐)-2,7-디브로모-9H-플루오렌-9-올(반응식 1에서 화합물 6)**

상기 화합물 **5**(35.62 g)를 무수 THF(500 ml)에 녹인 후에 -78 °C 로 냉각한다. *t*-BuLi(35ml, 1.7 M)을 반응액에 천천히 적가한 후에 1시간동안 교반하여 주고, 2,7-dibromo-9-fluorene(10.00g, 0.0296 mol)을 무수 THF(300 ml)에 녹인 용액을 반응액에 30분간 적가하였다. 반응이 종결되면 반응액을 감압 농축하고, 잔사는 에틸 아세테이트(200 ml), 포화소금물(200 ml)을 가하여 유기층을 분리하였다. 유기층은 $MgSO_4$(30 g)으로 탈수시켜 여과하고 여액은 감압 농축하였다. 농축하여 얻은 잔사는 n-헥산 : 에틸아세테이트 = 3 : 1을 전개용매로 하여 실리카겔 컬럼을 실시하여 25.04 g(수율 = 46 %)을 얻었다.

**(vii) 6,7-bis(n-octyloxy)-9H-indeno[2,1-b]pyridine-9-spiro-9'-2,7-dibromo-9H-fluorene(반응식 1에서 화합물 7)**

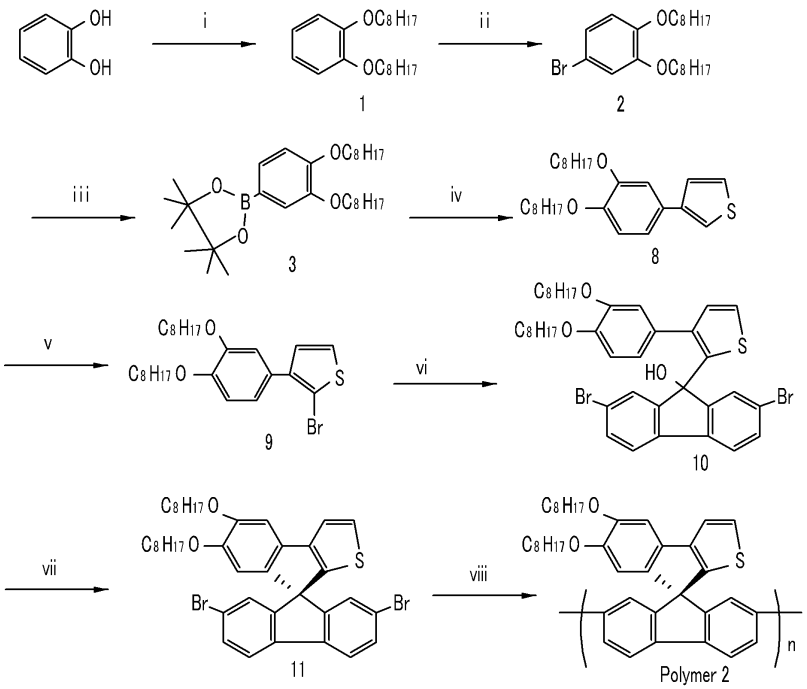
화합물 **6**(25.04g)을 polyphosphoric acid(250 g)에 녹인 후에 100 내지 110 °C 로 가열하였다. 같은 온도에서 2시간 반응시키고 반응 혼합물을 상온으로 냉각하였다. 반응이 종결되면 반응 혼합물을 얼음물(300 ml)에 적가하여 결정화하고 생성된 고체를 여과하였다. 여과하여 얻은 고체는 $CHCl_3$(300 ml), 물(300 ml)에 녹이고 40 % NaOH 용액으로 pH를 10~11로 조절하였다. 유기층을 분리하고 포화소금물로 세척한 후에 $MgSO_4$(20 g), 활성탄(10 g)을 가하여 탈수 및 탈색을 하여 여과하였다. 여액을 감압 농축하여 얻은 잔사는 아세톤(500 ml)을 사용하여 재결정화하여 목적화합물을 14.5 g(수율 = 58 %)을 얻었다. 생성화합물의 구조는 $^1$H-NMR을 통하여 확인하고 그 결과를 도 2에 도시하였다.

**(viii) 폴리머 1의 제조**

플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 상기 플라스크에 $Ni(COD)_2$ 880 mg(3.2 mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500 mg(3.2 mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 DMF 10ml와 COD 34 6mg(3.2 mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80°C에서 30분간 교반시킨후, 화합물 **7**(1.60 mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80°C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모 펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 온도를 60°C로 낮춘 다음 상기 반응혼합물을 HCl : 아세톤 : 메탄올 = 1 : 1 : 2 용액에 부어 침전물을 생성시키고 12시간 이상 교반하였다. 상기 침전물을 중력 필터를 실시하여 회수한 후, 소량의 클로로포름에 용해시켰다. 상기 용액을 메탄올에서 재침전시킨 후, 그 침전물을 중력필터를 통하여 다시 회수한 다음, 메탄올과 클로로포름을 사용하여 차례로 속슬렛(soxhlet)을 실시하였다. 이로부터 수득한 클로로포름 용액을 적당히 농축한 후, 메탄올에서 재침전을 실시하여 최종 생성물인 폴리머 1을 수득하였다(수율: 85 %). 생성화합물의 구조는 $^1$H-NMR 을 통하여 확인하여 그 결과를 도 3에 도시하였다. 제조된 폴리머의 수평균 분자량과 중량 평균분자량은 각각 79,000과 156,000 이었다.

실시예 2: 폴리머 2의 제조

[반응식 2]




(i) 3-(3,4-비스옥틸옥시페닐)티오펜(반응식 2에서 화합물 8)

상기 실시예 1의 화합물 3(39.13 g)과 3-브로모피리딘(13.86 g)를 DME : $H_2O$=1.5 : 1(300 ml)에 녹인 후 $Pd(OAc)_2$ (0.1 eq), 트리스-o-톨일 포스핀(Tris-o-tolyl phosphine)(0.1 eq)를 넣고 $K_2CO_3$(2.5 eq)를 DME : $H_2O$ =1.5 : 1(150 ml)에 녹인 후 적가한 후에 1시간 동안 가열 환류하여 반응시켰다. 반응이 완결되면 반응액에 에틸 아세테이트(300 ml)와 물(200 ml)을 가하여 유기층을 분리하여 $MgSO_4$(30 g)로 탈수한 후에 여과하고 여액은 감압 농축하였다. n-헥산 : 에틸아세테이트 =10 :1을 전개용매로 하여 실리카겔 컬럼을 실시하여 28.10 g(수율 = 79 %)을 얻었다.

(ii) 3-(3,4-Bis-octyloxy-phenyl)-2-bromo-thiophene(반응식 2에서 화합물 9)

화합물 8(28.01g)를 아세트산 (200 ml)와 $CHCl_3$(200 ml)에 녹인 후에 -78 °C 로 냉각하였다. *t*-BuLi(35ml, 1.7 M)을 반응액에 천천히 적가한 후에 1시간동안 교반하여 주고, 2,7-dibromo-9-fluorene(10.00g, 0.0296 mol)을 무수 THF(300 ml)에 녹인 용액을 반응액에 30분간 적가하였다. 반응이 종결되면 반응액을 감압 농축하고, 잔사는 에틸 아세테이트(200 ml), 포화소금물(200 ml)을 가하여 유기층을 분리하였다. 유기층은 $MgSO_4$(30 g)으로 탈수시켜 여과하고 여액은 감압 농축하였다. 농축하여 얻은 잔사는 n-헥산 : 에틸아세테이트 = 3 : 1을 전개용매로 하여 실리카겔 컬럼을 실시하여 29.50g (수율 = 88 %)을 얻었다.

(iii)

9-[3-(3,4-Bis-octyloxy-phenyl)-thiophen-2-yl]-2,7-dibromo-9H-fluoren-9-ol(반응식 2에서 화합물 10)

화합물 9(12.39 g)을 polyphosphoric acid(250 g)에 녹인 후에 100 ~ 110 °C 로 가열하였다. 같은 온도에서 2시간 반응시키고 반응 혼합물을 상온으로 냉각하였다. 반응이 종결되면 반응 혼합물을 얼음물(300 ml)에 적가하여 결정화하고 생성된 고체를 여과하였다. 여과하여 얻은 고체는 $CHCl_3$(300 ml), 물(300 ml)에 녹이고 40 % NaOH 용액으로 pH를 10 내지

11로 조절하였다. 유기층을 분리하고 포화소금물로 세척한 후에 $MgSO_4$(20 g), 활성탄(10 g)을 가하여 탈수 및 탈색을 하여 여과하였다. 여액을 감압 농축하여 얻은 잔사는 n-헥산 : 에틸 아세테이트 = 15 : 1을 전개용매로 하여 실리카겔 컬럼을 실시하여 12.45 g(수율 = 66 %)을 얻었다.

(iv)

**5,6-bis(n-octyloxy)-8H-indeno[2,1-b]thiophene-9-spiro-9'-2,7-dibromo-9H-fluorene(반응식 2에서 화합물 11의 제조)**

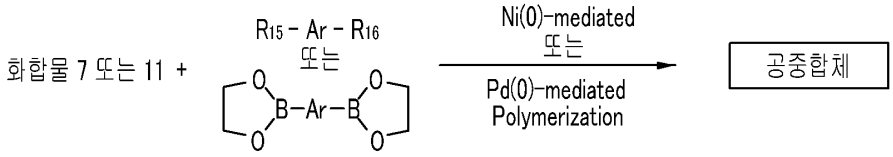
실시예 1의 화합물 7의 제조 방법과 동일한 방법으로 화합물 10(12.45 g)을 사용하고 기타의 시약은 동일한 당량수를 사용하여 반응시켰다. 반응종료 후 반응액에 MeOH(200 ml)을 가하여 생성된 결정을 여과하여 얻고 아세톤(400 ml)을사용하여 재결정화하여 목적화합물을 10.57 g(수율 = 87 %)을 얻었다. 생성화합물의 구조는 $^1$H-NMR을 통하여 확인한 결과도 4에 도시하였다.

**(v) 폴리머 2의 제조**

실시예 1의 Polymer 1의 제조법과 동일하게 합성하였다. 생성된 폴리머 2의 구조는 $^1$H-NMR을 통하여 확인하여 그 결과를 도 5에 도시하였다. 제조된 폴리머의 수평균 분자량과 중량 평균분자량은 각각 67,000과 134,000 이었다.

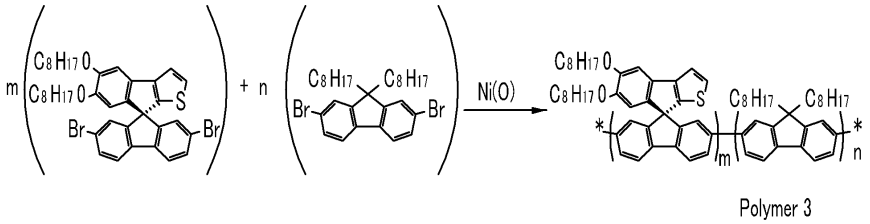
**실시예 3: 폴리머 3의 제조**

[반응식 3]




실시예 1과 2에서 제조된 화합물 7 또는 11은 다양한 dihaloaromatices와 aromatic diborate등과 같은 코모노머들과의 반응을 통해 공중합체를 얻을 수 있다(반응식 3 참조). 아래 반응식 4는 대표적인 공중합의 예로 폴리머 3의 제조공정을 기재한 것이다.

[반응식 4]




플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 상기 플라스크에 Ni(COD)2 880 mg(3.2 mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500 mg(3.2 mmol)을 글로브 박스(glove box)안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 DMF 10 ml와 COD 346 mg(3.2 mmol), 및 무수 톨루엔 10 ml를 첨가하였다. 80°C에서 30분간 교반시킨후, 화합물 11(1.52 mmol)과 2,6-디브로모-9,9'- 디옥틸플루오렌 834 mg(1.52mmol)을 톨루엔 10 ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10 ml를 첨가한 후, 80°C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모 펜타플루오로벤젠 1 ml를 첨가하고 80 °C에서 하루 정도 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 온도를 60°C로 낮춘 다음 상기 반응혼합물을 HCl : 아세톤 : 메탄올 = 1 : 1 : 2 용액에 부어 침전물을 생성시키고 12시간 이상 교반시켰다. 상기 침전물을 중력필터를 실시하여 회수한 후, 소량의 클로로포

름에 용해시켰다. 상기 용액을 메탄올에서 재침전시킨 후, 그 침전물을 중력필터를 통하여 다시 회수한 다음, 메탄올과 클로로포름을 사용하여 차례로 속슬렛(soxhlet)을 실시하였다. 이로부터 수득한 클로로포름 용액을 적당히 농축한 후, 메탄올에서 재침전을 실시하여 최종생성물인 폴리머 3을 수득하였다. 생성화합물의 구조는 $^1$H-NMR을 통하여 확인하였다. 제조된 폴리머의 수평균 분자량과 중량 평균분자량은 각각 89,000과 204,000 이었다.

**제조된 폴리머의 열적특성 평가**

상기 실시예 1 내지 2에서 합성된 폴리머 1과 폴리머 2를 TGA와 DSC를 통하여 그 열적특성을 분석하였다. 폴리머 1에 대한 TGA에 대한 분석결과를 도 6에 도시하고 폴리머 2에 대한 TGA 분석결과를 도 7에 도시하였다. 도 6과 도 7에서 보는 바와 같이 폴리머 1, 2 모두 400 °C 근처까지 안정함을 보였다. DSC에서는 300 °C 까지 두 폴리머 모두 특별한 열적 전이현상이 보이지 않았다.

**제조된 폴리머의 광학적 특성 평가**

상기 실시예 1 내지 3에서 합성된 폴리머 1 내지 3을 각각 개별적으로 톨루엔에 용해시키고, 그 용액을 석영 기판 위에 스핀 코팅 방법으로 도포하여 폴리머 박막을 형성한 후, UV-가시광선 흡수 스펙트럼(UV-vis spectrum)과 PL (photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. 폴리머 1에 대한 측정 결과를 도 8에 도시하였다. 도 8에 도시된 바와 같이 폴리머 1의 최대 UV 흡수 피크의 위치는 396 nm 이며, 최대 흡수 파장대를 여기 파장으로 하여 측정한 각각의 최대 PL 피크는 대략 429 nm의 파장대에서 관측되었다. 또한 폴리머 2의 최대 UV 흡수 피크의 위치는 380 nm 이었으며, 최대 흡수 파장대를 여기 파장으로 하여 측정한 최대 PL 피크는 대략 484 nm의 파장대에서 관측되었다.

**전계발광 소자의 제작 및 특성평가**

상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 폴리머 1 내지 폴리머 3을 이용하여 다음과 같이 전계발광 소자를 제작하였다. 먼저 ITO(indium-tin oxide)를 유리기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 에천트(etchant)를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 전도성 버퍼층으로 Bayer사의 Batron P 4083을 약 500 내지 1100 옹스트롱의 두께로 코팅한 후, 140°C에서 약 1시간 동안 베이킹(baking) 하였다.

다음으로 클로로벤젠이나 톨루엔에 용해시켜 제조된 유기 전계발광 고분자 용액을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅(spin coating)하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 폴리머 박막을 형성시켰다. 이때, 상기 고분자 용액은 0.2 mm 필터로 여과한 후 스핀 코팅에 사용되었으며, 폴리머 박막 두께는 상기 폴리머 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 조절되었다. 상기에서 형성된 발광 고분자 박막의 두께는 약 50 내지 100 nm 정도이었다.

이어서, 상기 발광 고분자 박막위에 Ca-Al 금속전극을 진공증착기를 이용하여 진공도를 4ㅅ$10^{-6}$ torr 이하로 유지하면서 증착하여 형성시켰다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였고, 발광면적은 6 mm$^2$이었으며, 구동전압은 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였다.

제작된 전계발광 소자는 도 9에 도시된 바와 같이 ITO/PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxy thiophene))/폴리머/Ca/Al 구조의 단층형 전계발광 소자이다. 폴리머 1의 발광 특성을 평가하여 도 10 내지 도 13에 도시하였다. 상기 전계발광 소자들은 모두 전형적인 정류 다이오드(rectifying diode) 특성을 시현하였다. 각 소자의 구동전압(turn-on voltage)은 약 5.5 내지 7.5 V에서 시작되었고(도 10), 발광색은 청색이고(도 11), 최대 휘도는 300 내지 1000 cd/㎡ 정도이었으며(도 12), 최대 양자효율은 0.1 내지 0.34 cd/A(도 13)이었다. 또한, 상기 전계 발광 소자들은 모두 수차례 반복 구동 후에도 초기의 전압-전류밀도 특성을 그대로 유지하는 안정성을 보였다. CIE 1931 색좌표의 경우 폴리머 1의 경우(0.21, 0.22)를 나타내었고 폴리머 3의 경우(0.16, 0.07) deep blue의 우수한 색좌표를 나타내었다. 폴리머 1의 EL 스펙트럼은 도 14에 도시하고 폴리머 3의 EL 스펙트럼은 도 15에 도시하였다. 도 14 및 도 15에서 보는 바와 같이 폴리머 1과 폴리머 3의 최대 발광파장은 각각 431과 432 nm에서 관측되었다. 또한 도 15의 결과에서 전압 범위를 변화시켜도 발광파장의 위치가 변하지 않음을 알 수 있다.

**발명의 효과**

본 발명의 전계 발광 소자용 유기 화합물은 정공 수송층, 정공 주입층, 발광층 및 전자 주입층, 전자 수송층중 어느 하나 또는 이들 모두에 적용될 수 있다. 본 발명의 유기화합물은 발광층에 바람직하게 사용될 수 있다. 그리고 상기 화합물을 전계 발광 소자에 적용할 경우 낮은 전압에서 청색 발광이 구동될 수 있다. 그리고 전하수송능력이 있는 적절한 코모노머와의 공중합을 통해 발광특성을 향상시킬 수 있으며 또한 저분자 전계발광 시스템이나 고분자 전계발광 시스템에 공액 이중 결합을 갖는 유기 화합물로서 적절한 호스트 또는 도펀트 화합물과의 에너지 전이시스템(도핑구조) 소자 구조를 형성하여, 낮은 에너지로의 다양한 색상 구현이 가능하고, 휘도와 발광 효율을 우수하게 증가시킬 수 있다.

본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 유기 전계 발광소자 구성도를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 화합물 7의 $^1$H-NMR 결과를 보인 도면이다.

도 3은 실시예 1에 따라 제조된 폴리머 1의 $^1$H-NMR 결과를 보인 도면이다.

도 4는 실시예 2에 따라 제조된 화합물 11의 $^1$H-NMR 결과를 보인 도면이다.

도 5는 실시예 2에 따라 제조된 폴리머 2의 $^1$H-NMR 결과를 보인 도면이다.

도 6은 실시예 1에 따라 제조된 폴리머 1에 대한 TGA 분석결과를 보인 도면이다

도 7은 실시예 2 따라 제조된 폴리머 2에 대한 TGA 분석결과를 보인 도면이다.

도 8은 실시예 1에서 합성한 폴리머 1의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼(UV-vis spectrum)과 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 보인 도면이다.

도 9는 소자 특성을 평가하기 위해 제작한 전계 발광 소자의 구성도이다.

도 10 내지 도 12는 실시예 1에 따라 제조된 폴리머 1의 전계발광특성(전류-전압, 전압-휘도, 전류-휘도)을 보인 도면이다.

도 13은 실시예 1에 따라 제조된 폴리머 1의 전류증가에 따른 휘도효율 특성을 보인 도면이다.

도 14는 실시예 1에 따라 제조된 폴리머 1의 EL 스펙트럼을 보인 도면이다.

도 15는 실시예 3에 따라 제조된 폴리머 3의 EL 스펙트럼을 보인 도면이다.

〈도면의 주요부분에 대한 부호의 설명〉

1: 기판 2: 양극

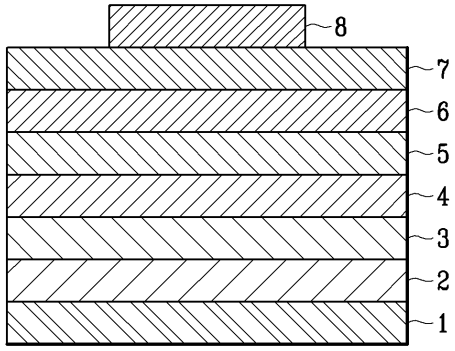
3: 정공 주입층 4: 정공 수송층

5: 발광층 6: 전자 수송층

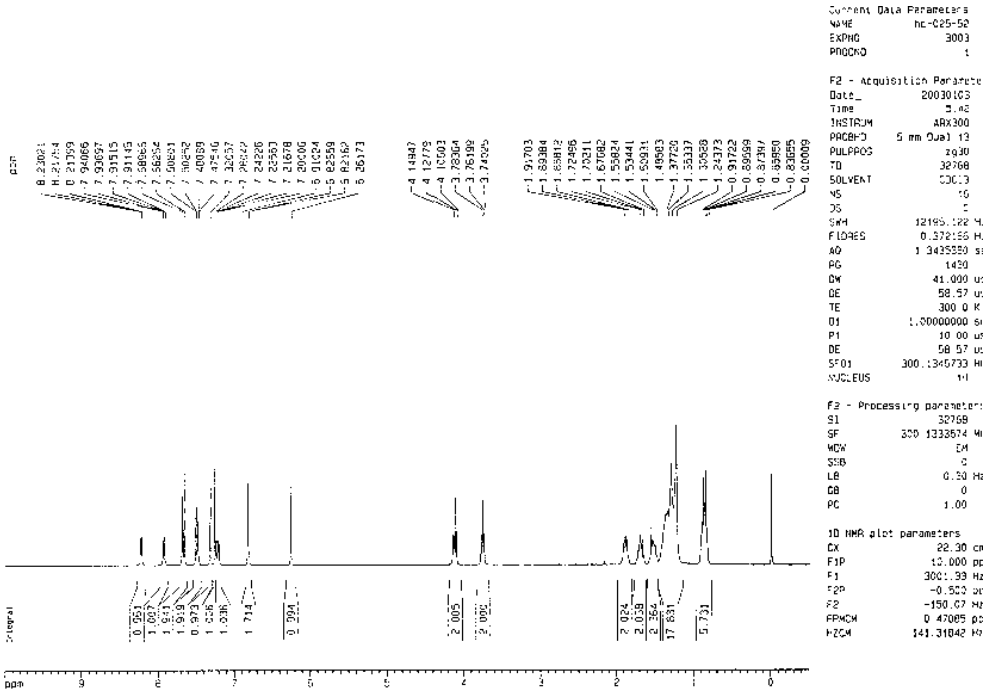
7: 전자 주입층 8: 음극

도면

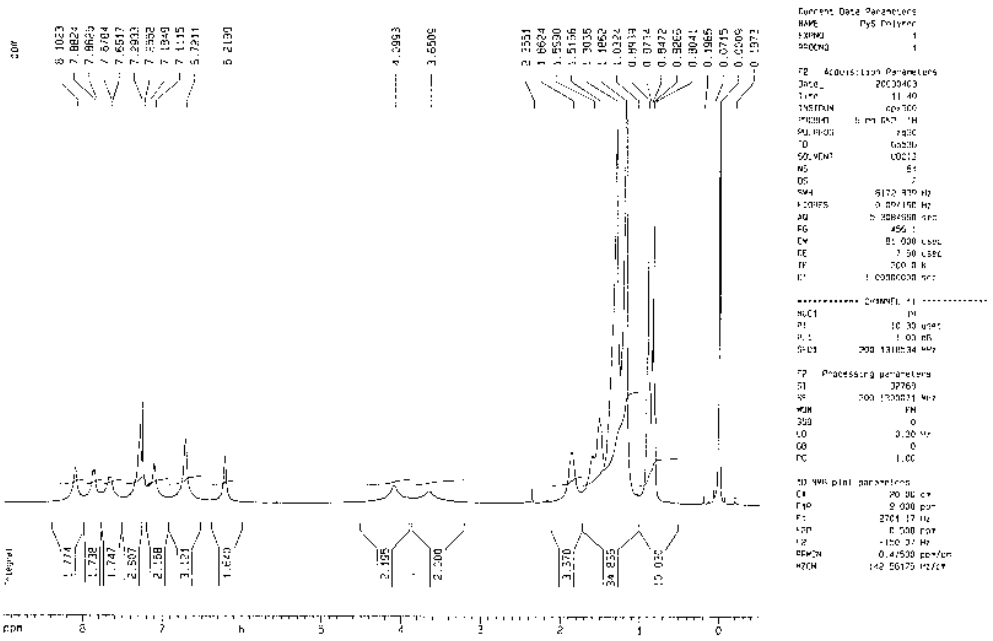
도면1



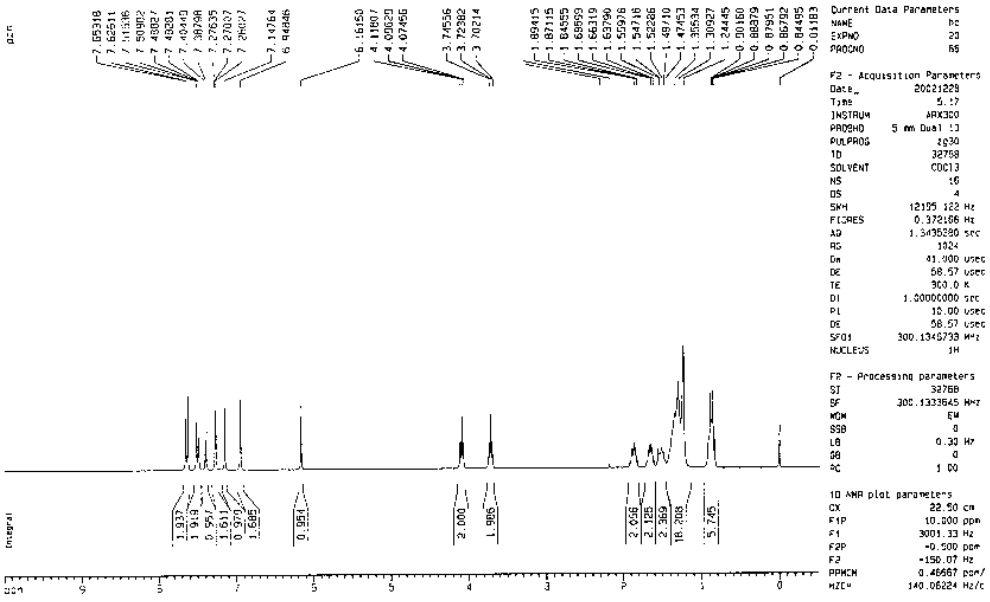

도면2



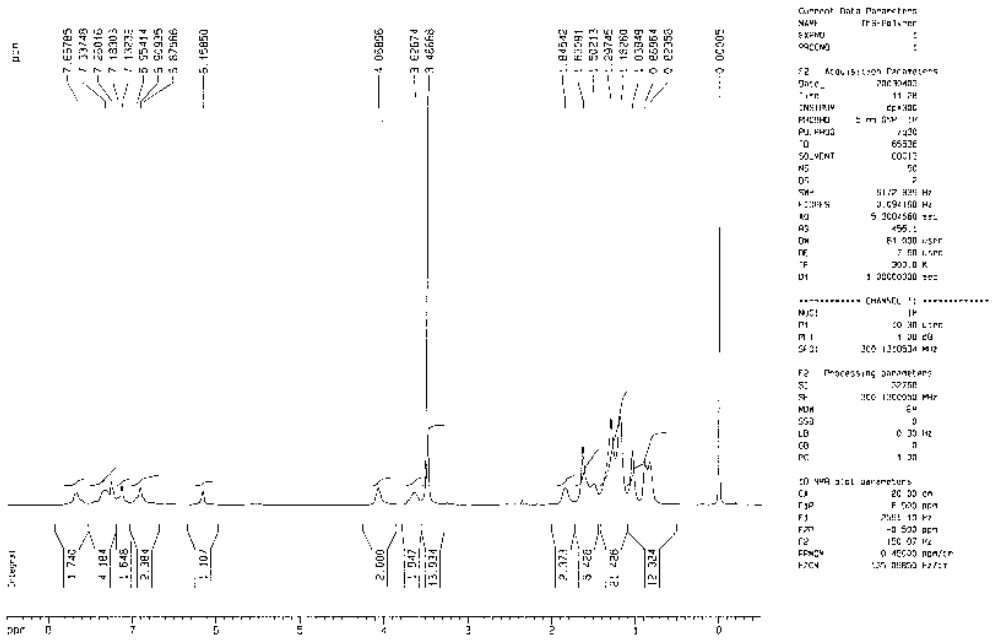
도면3



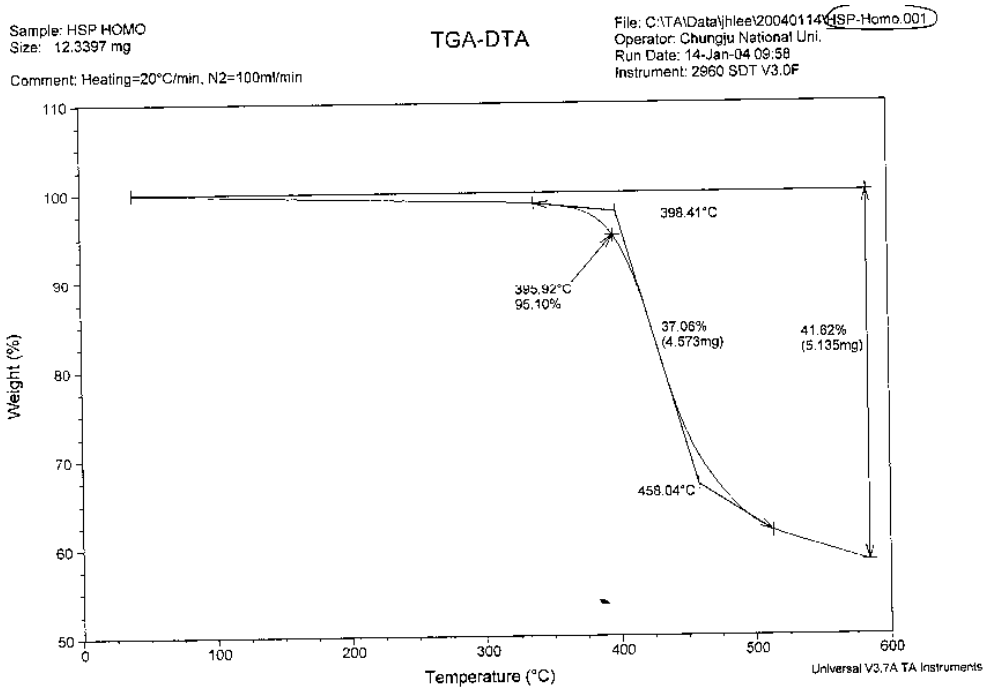
도면4



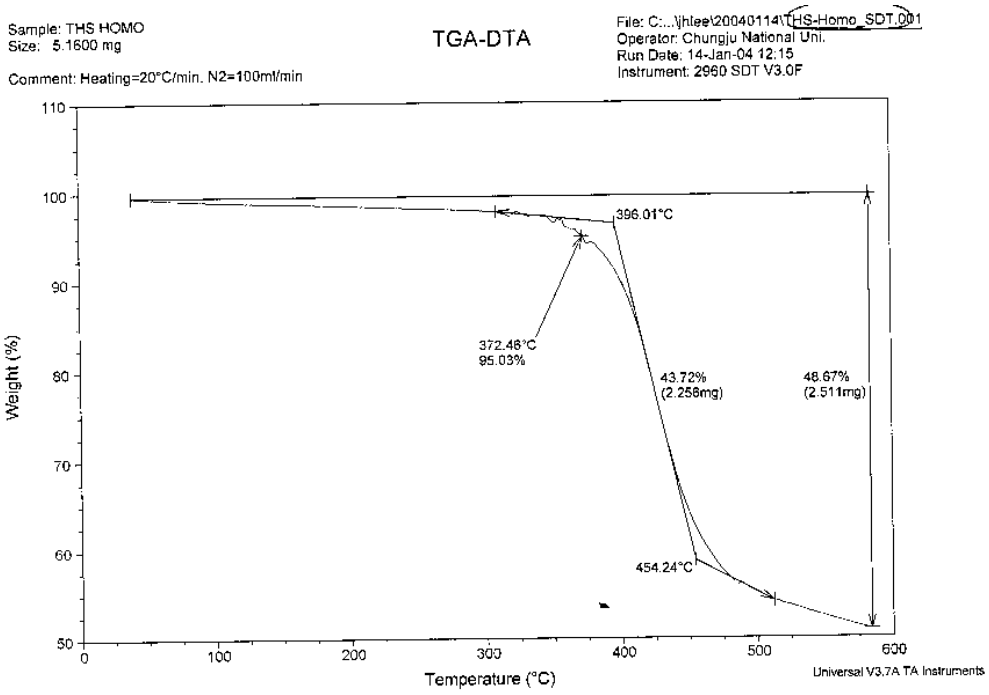
도면5



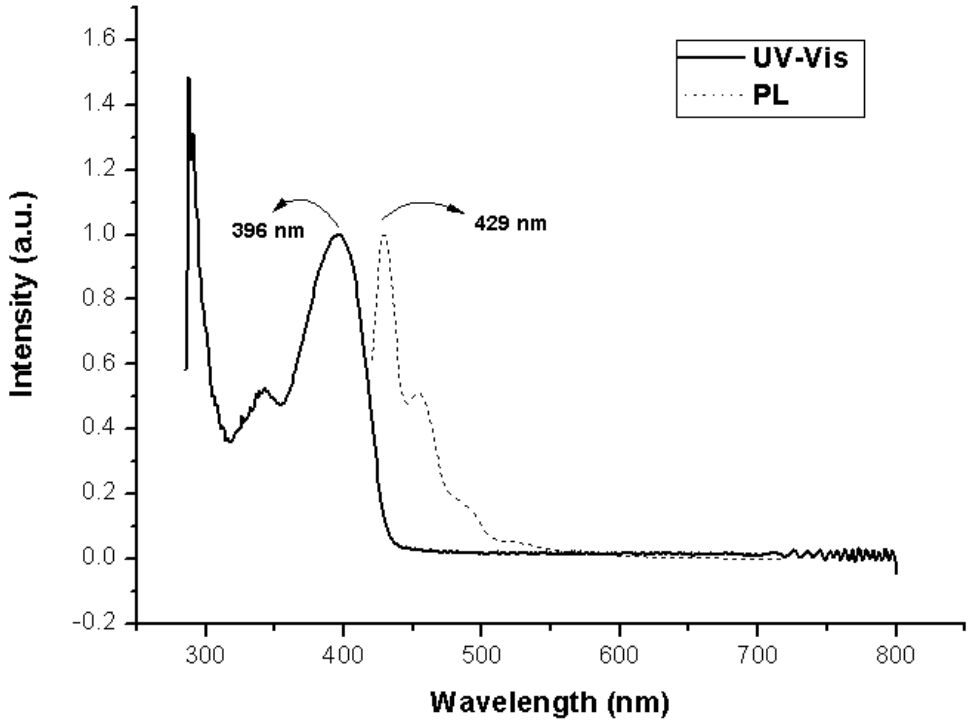
도면6


Sample: HSP HOMO
Size: 12.3397 mg
Comment: Heating=20°C/min, N2=100ml/min
TGA-DTA
File: C:\TA\Data\jhlee\20040114\HSP-Homo.001
Operator: Chungju National Uni.
Run Date: 14-Jan-04 09:58
Instrument: 2960 SDT V3.0F
398.41°C
385.92°C
95.10%
37.06%
(4.573mg)
41.82%
(5.135mg)
458.04°C
Weight (%)
Temperature (°C)
Universal V3.7A TA Instruments

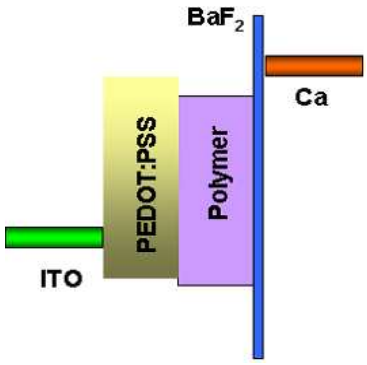
도면7


Sample: THS HOMO
Size: 5.1600 mg
Comment: Heating=20°C/min. N2=100ml/min
TGA-DTA
File: C:...\jhlee\20040114\THS-Homo_SDT.001
Operator: Chungju National Uni.
Run Date: 14-Jan-04 12:15
Instrument: 2960 SDT V3.0F
396.01°C
372.48°C
95.03%
43.72%
(2.256mg)
48.67%
(2.511mg)
454.24°C
Weight (%)
Temperature (°C)
Universal V3.7A TA Instruments

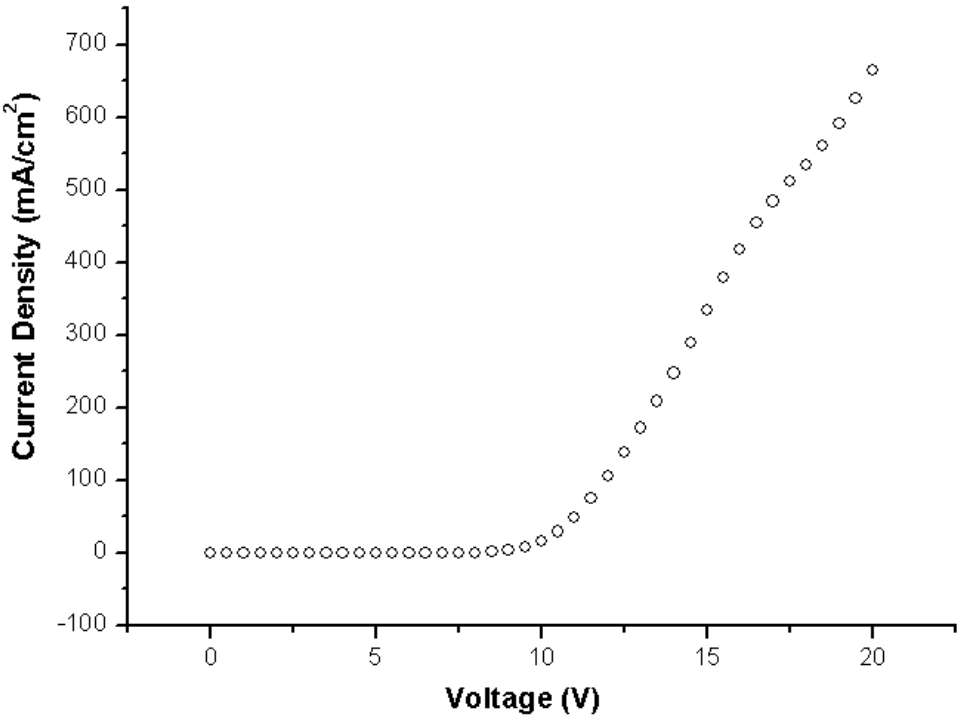
도면8


UV-Vis
PL
396 nm
429 nm
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)

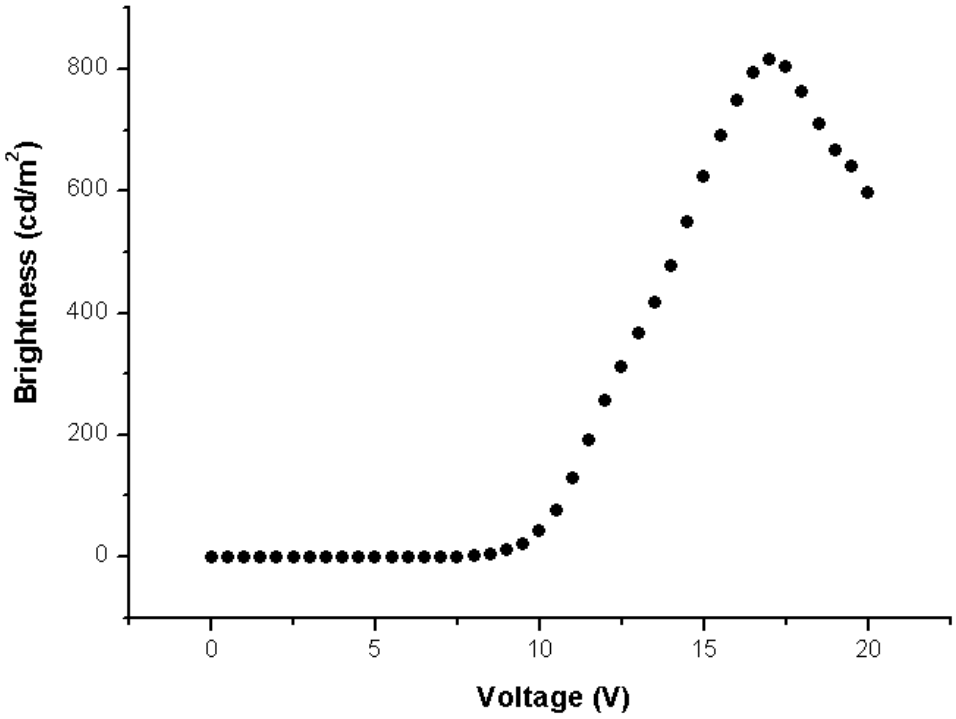
도면9


BaF2
Ca
PEDOT:PSS
Polymer
ITO

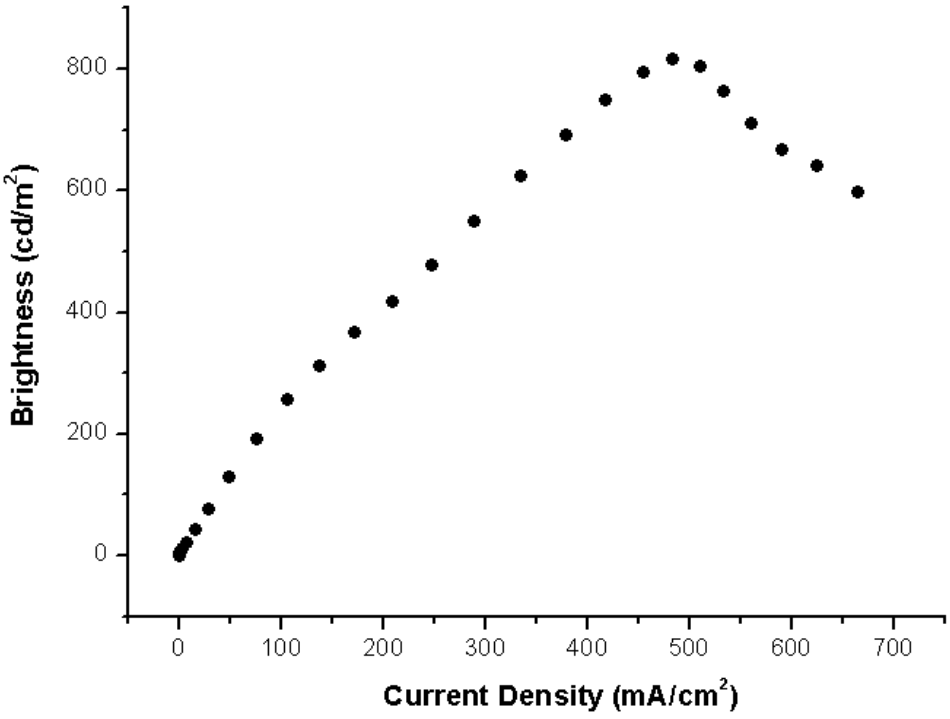
도면10


Current Density (mA/cm2)
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
0
5
10
15
20
Voltage (V)

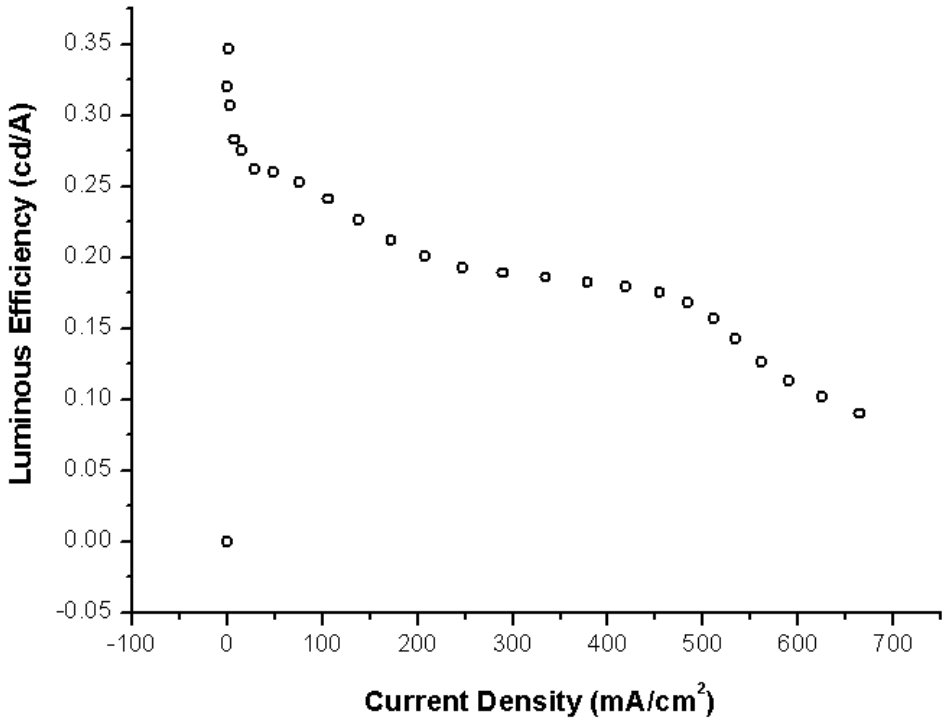
도면11


Brightness (cd/m$^2$)
800
600
400
200
0
0
5
10
15
20
Voltage (V)

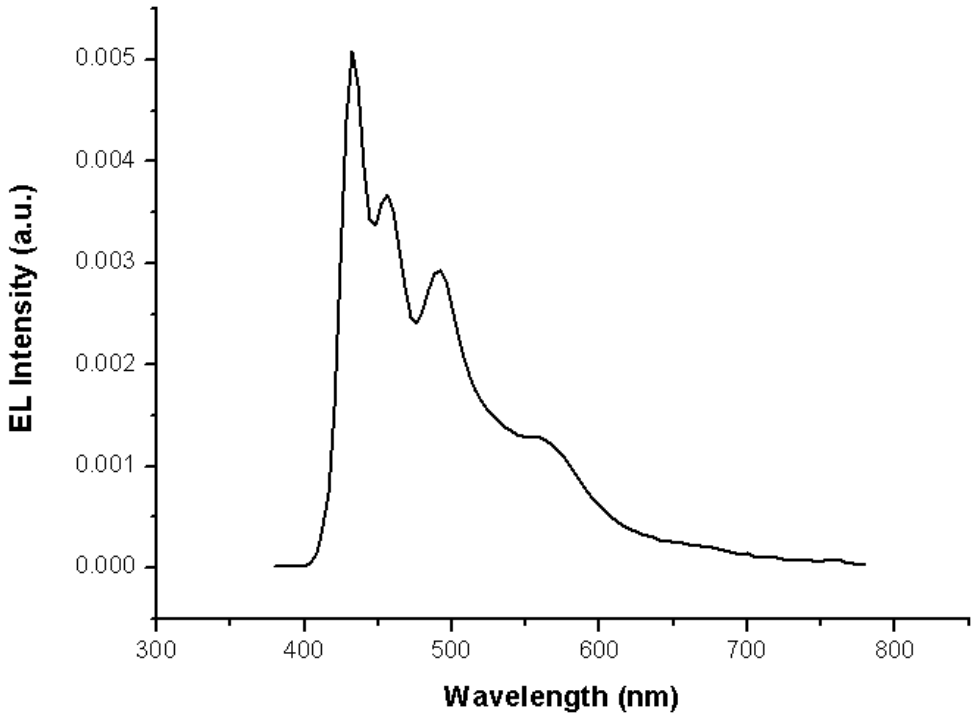
도면12


Brightness (cd/m$^2$)
800
600
400
200
0
0
100
200
300
400
500
600
700
Current Density (mA/cm$^2$)

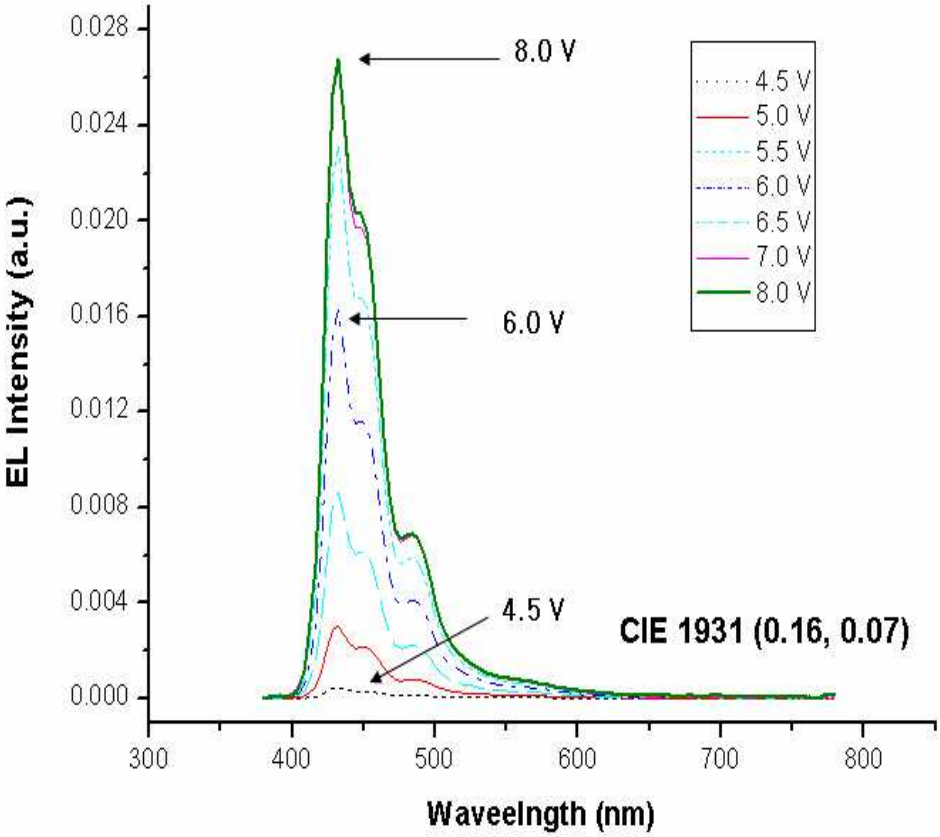
도면13


Luminous Efficiency (cd/A)
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
-100
0
100
200
300
400
500
600
700
Current Density (mA/cm2)

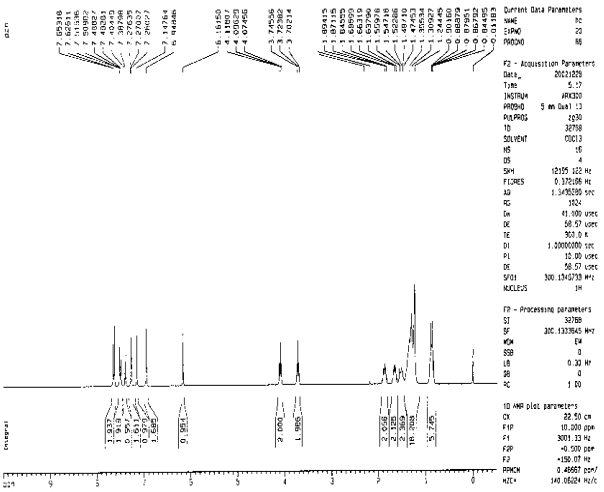
도면14


EL Intensity (a.u.)
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0.000
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

도면15


EL Intensity (a.u.)
0.028
0.024
0.020
0.016
0.012
0.008
0.004
0.000
300
400
500
600
700
800
Waveelngth (nm)
8.0 V
6.0 V
4.5 V
4.5 V
5.0 V
5.5 V
6.0 V
6.5 V
7.0 V
8.0 V
CIE 1931 (0.16, 0.07)

| | | | |
|---|---|---|---|
| 专利名称(译) | 含有杂原子的螺环化合物和含有它们的有机电致发光器件 | | |
| 公开(公告)号 | KR100651183B1 | 公开(公告)日 | 2006-11-29 |
| 申请号 | KR1020050087802 | 申请日 | 2005-09-21 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 株式会社斗山 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 斗山公司 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 斗山公司 | | |
| [标]发明人 | PARK JONG WOOK<br>박종욱<br>LEE JI HOON<br>이지훈 | | |
| 发明人 | 박종욱<br>이지훈 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 | | |
| 代理人(译) | 您是我的专利和法律公司 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |


摘要(译)

本发明提供一种含有杂原子的螺环化合物，其应用于有机电致发光器件的任何层，包括空穴注入层，空穴传输层，发光层，电子传输层和电子注入层。用于有机电致发光器件的螺环化合物包括至少一种选自由下式1和式2表示的单体的化合物，及其低聚物和聚合物。在上式1和2中，A1-A15各自独立地选自C，N，O，S和Si，条件是它们中的至少一个不是C;R1-R4各自为H，D，卤素，或取代或未取代的烷基，环烷基，链烯基，炔基，烷氧基，芳基或杂芳基;R5-R8各自为H，D，卤素，或取代或未取代的烷基，环烷基，链烯基，炔基，烷氧基，芳基，杂芳基，CN，NO2，氟代烷基，SiR9R10R11，NR12R13或CH = CH-R14;并且x，y，z和w中的每一个是0-4的数字。