



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0067931
(43) 공개일자 2008년07월22일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0005439

(22) 출원일자 2007년01월17일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

손준모

경기 용인시 구성읍 보정리 성호 샤인일즈
112-802

변영훈

경기 용인시 기흥읍 서천리 SK아파트 104-504
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 인광 단위 및 형광 단위를 포함한 발광 고분자 및 이를포함한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 인광 단위 및 형광 단위를 포함한 발광 고분자 및 이를 포함한 유기 발광 소자에 관한 것이다. 상기 발광 고분자는 인광 메커니즘 및 형광 메커니즘에 따라 2 이상의 컬러로 발광할 수 있는 바, 이를 포함한 유기 발광 소자는 우수한 수명, 휘도 및 효율 특성을 가질 수 있으며, 백색 발광이 가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김유진

경기도 수원시 영통구 망포동 망포마을 벽산
e-village 104-1105

권오현

서울 송파구 잠실6동 장미아파트 22-703

손영목

경기 화성시 태안읍 진안리 주공그린빌 1104-902

특허청구의 범위

청구항 1

인광 단위(phosphorescence unit) 및 형광 단위(fluorescence unit)를 포함한 발광 고분자(emitting polymer).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 인광 단위에서 적색 발광 또는 녹색 발광이 이루어지거나, 적색과 녹색 발광이 동시에 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 형광 단위에서 청색 발광이 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 4

제1항에 있어서,

백색 발광하는 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 5

제1항에 있어서,

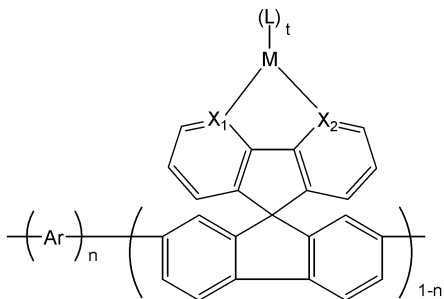
상기 인광 단위가 금속 착물-함유 방향족 단위 또는 금속-착물 함유 헤테로방향족 단위인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 6

제1항에 있어서,

하기 화학식 1을 갖는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

X1 및 X2는, 서로 독립적으로, N 또는 C이고; 적어도 하나는 N 이며

M은 2가 내지 4가의 금속 원자이고;

L은 유기 리간드를 나타내고;

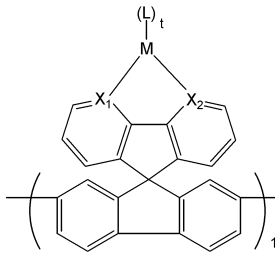
t는 1 또는 2이고;

Ar은 치환 또는 비치환된 C6-C30아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C4-C20 헤테로아릴렌기이고;

n은 0.01 내지 0.99의 실수이다.

청구항 7

제6항에 있어서,



$^{1-n}$ 로 표시된 단위가 적색 발광 또는 녹색 발광하는 인광 단위인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 8

제6항에 있어서,

-Ar-로 표시된 단위가 청색 발광하는 형광 단위인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 9

제6항에 있어서,

백색 발광하는 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 10

제6항에 있어서,

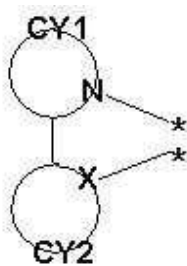
M이 Ir, Pt, Rh, Pd, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 11

제6항에 있어서,

L이 하기 화학식 2를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

X 는 C, S, O 또는 N이고;

CY1, CY2 는 각각 방향족 또는 지방족 고리이며;

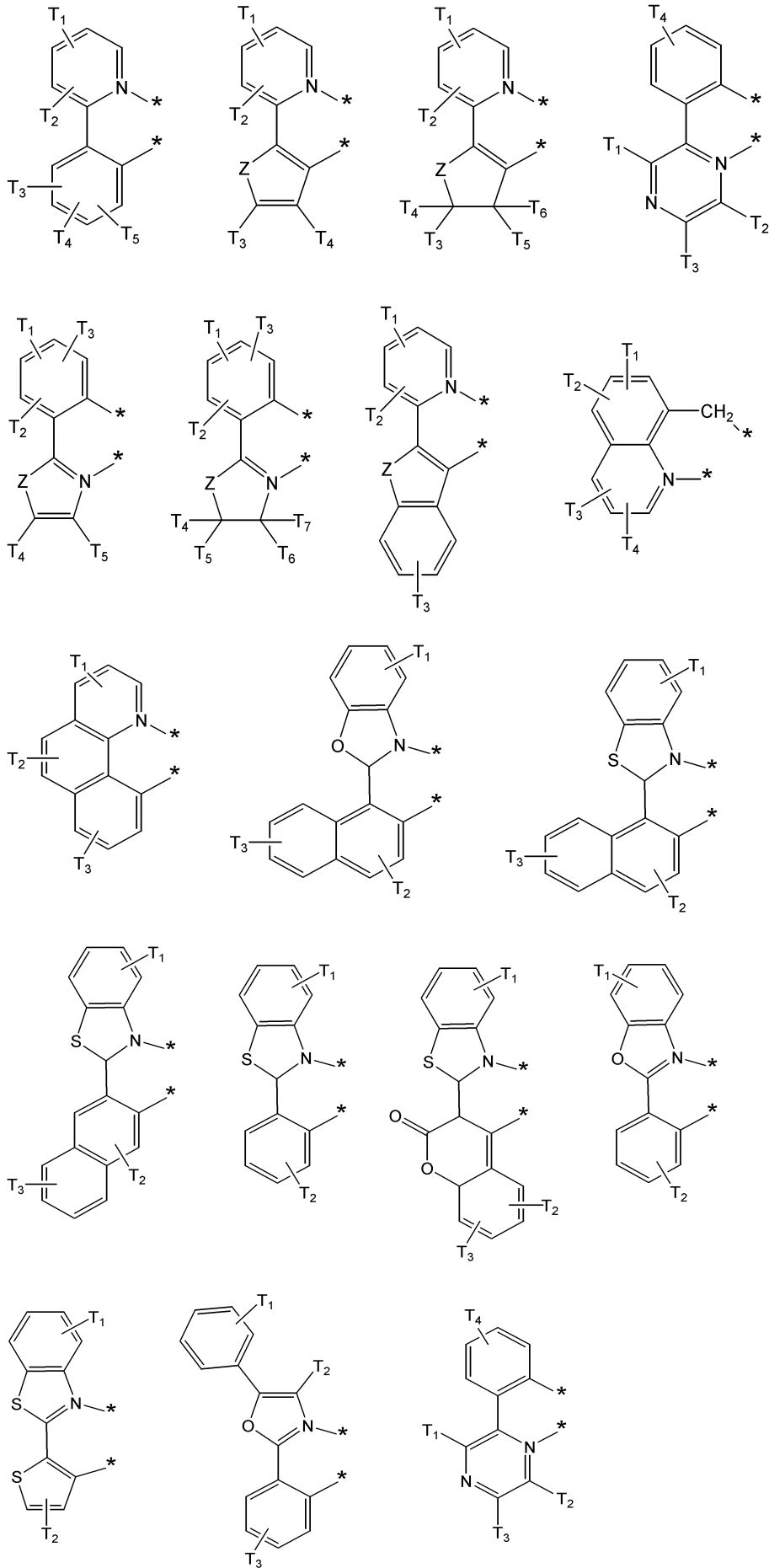
*는 M과의 결합 사이트를 가리킨다.

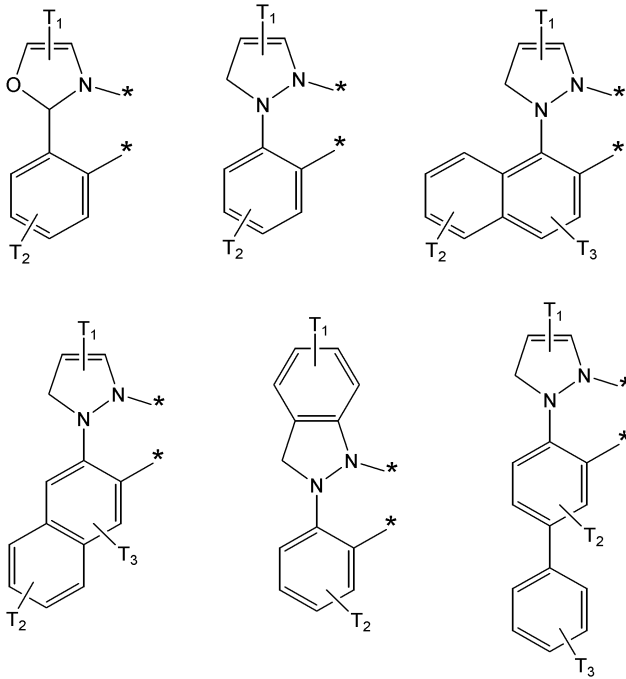
청구항 12

제6항에 있어서,

L이 하기 화학식 3으로 표시되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:

<화학식 3>





상기 화학식 3 중,

Z는 S, O 또는 NT₈이고;

T₁, T₂, T₃, T₄, T₅, T₆, T₇ 및 T₈은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, -CF₃, -CN, -Si(A₁)(A₂)(A₃), 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₁₂알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴옥시기 또는 아미노기이며, T₁, T₂, T₃, T₄, T₅, T₆, T₇ 및 T₈ 중 2 이상은 서로 융합(fused)하여, 5원 내지 7원의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

A₁, A₂ 및 A₃는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₁₂알케닐기 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알콕시기이고;

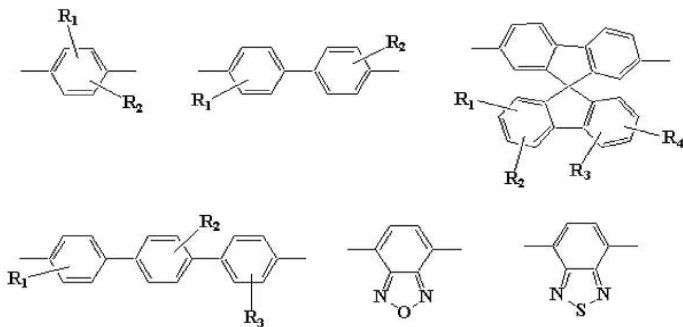
*는 M과의 결합 사이트를 가리킨다.

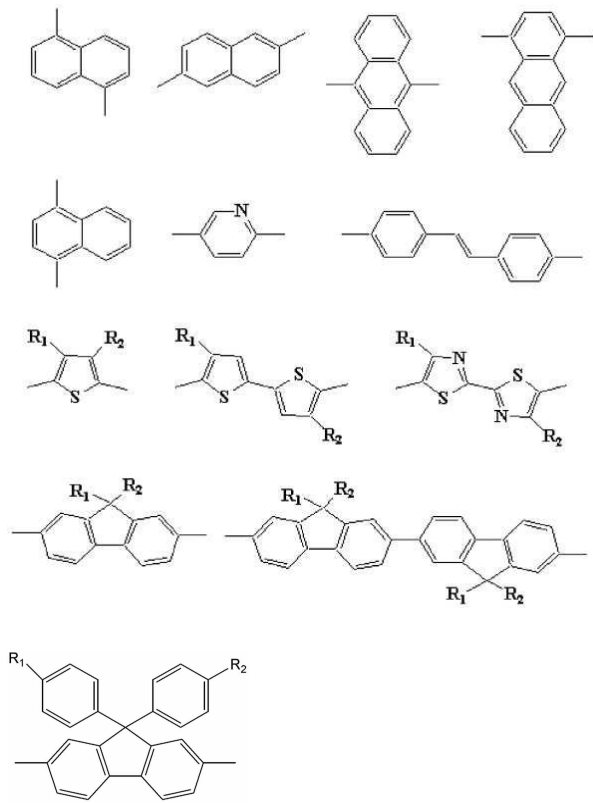
청구항 13

제6항에 있어서,

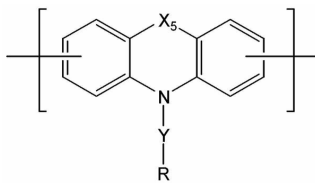
상기 화학식 1 중 -Ar-이 하기 화학식 5 및 6으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:

<화학식 5>



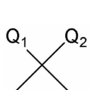
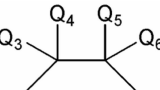
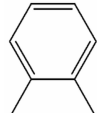
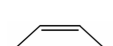


<화학식 6>



상기 화학식들 중,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴기이고;

X₅는 O, S, , ,  또는  이며, 상기 Q₁, Q₂, Q₃, Q₄, Q₅ 및 Q₆는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기 또는 C₁-C₂₀알콕시기이고;

Y는 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴렌기이고;

R은 H, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀헤테로아릴기이다.

청구항 14

제1항에 있어서,

중량평균분자량이 1만 내지 50만인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 15

제1항에 있어서,

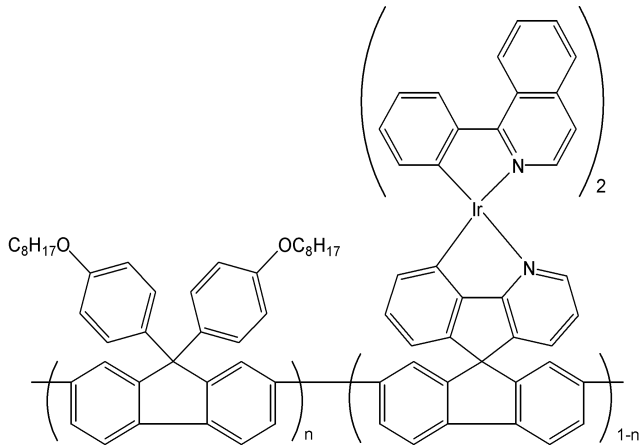
분자량 분포가 1.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 16

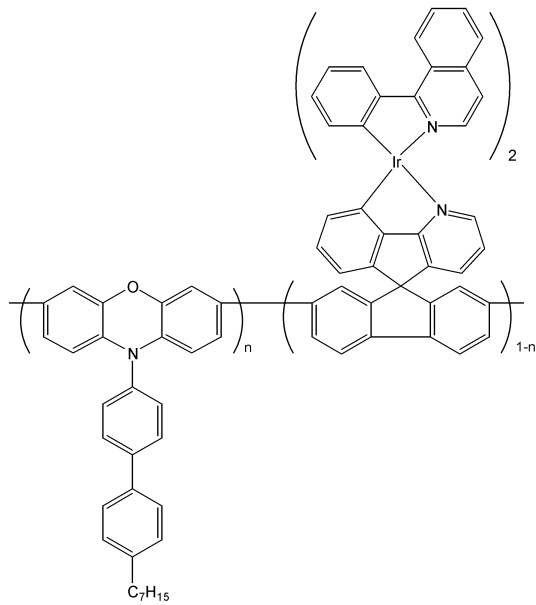
제1항에 있어서,

하기 화학식 7, 8 또는 9로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:

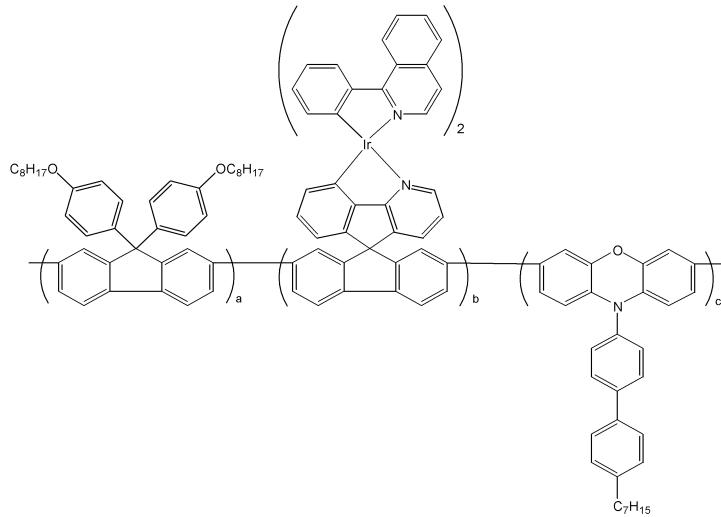
<화학식 7>



<화학식 8>



<화학식 9>



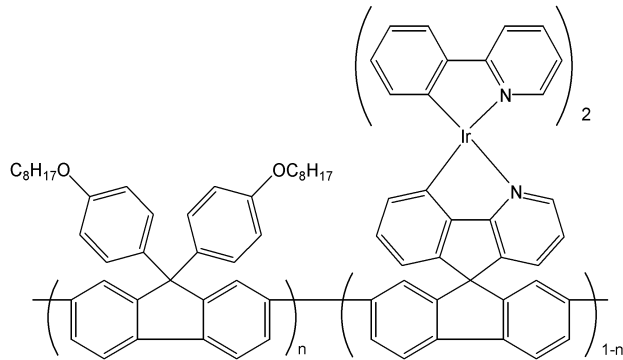
상기 화학식들 중, n, a, b 및 c는 0.01 내지 0.99의 실수이고, a+b+c=1이다.

청구항 17

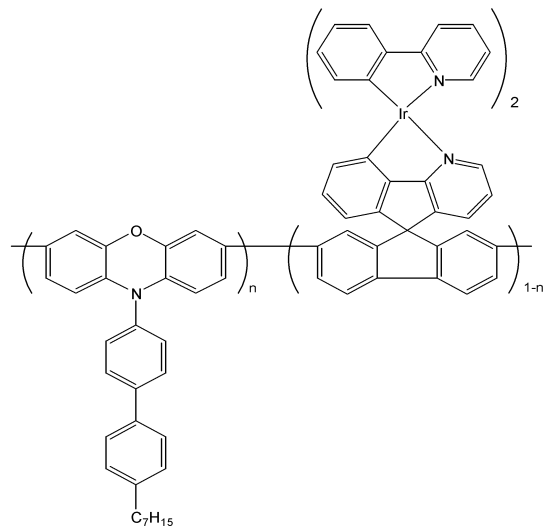
제1항에 있어서,

하기 화학식 10, 11 또는 12를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:

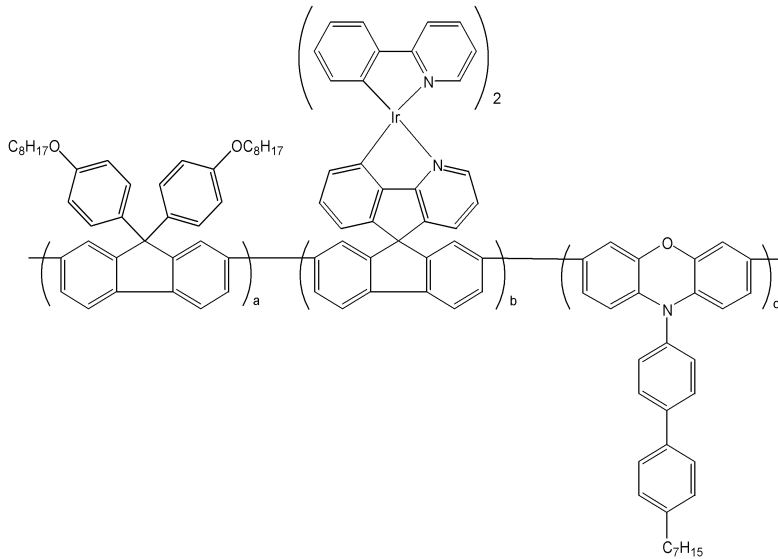
<화학식 10>



<화학식 11>



<화학식 12>



상기 화학식들 중, n, a, b 및 c는 0.01 내지 0.99의 실수이고, a+b+c=1이다.

청구항 18

한 쌍의 전극 사이에 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 발광 고분자를 포함한 유기막을 구비한 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 발광 고분자를 포함한 유기막이 호스트를 더 포함한 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 20

제18항에 있어서,

백색 발광하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 발광 고분자 및 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 인광 단위 및 형광 단위를 모두 포함한 발광 고분자 및 이를 포함한 유기 발광 소자에 관한 것이다. 상기 발광 고분자는 인광 메커니즘 및 형광 메커니즘에 따라 2 이상의 컬러로 동시에 발광할 수 있으므로, 이를 포함한 유기층을 구비한 유기 발광 소자는 우수한 수명, 휘도, 효율 특성 등을 가질 수 있으며, 백색 발광이 가능하다.
- <7> 유기 발광 소자(light emitting device)는 한 쌍의 전극 및 상기 전극 사이에 개재된 유기층을 구비하는데, 상기 전극에 전류를 흘려주면, 상기 전극을 통하여 주입된 전자와 정공이 유기층에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 소자이다. 이러한 유기 발광 소자는 경량이며, 부품이 간소하고 제작공정이 간단한 구조를 갖고 있으며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있다. 또한 고색순도 및 동영상상을 완벽하게 구현할 수 있고, 저소비 전력, 저전압 구동으로 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.
- <8> 일반적인 유기 발광 소자는 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 유기층으로서 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 등이 구비되어 있으며, 그 상부에 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고

있다.

- <9> 상기 애노드 및 캐소드에 전류를 인가하면, 애노드로부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유하여 발광층에 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자 수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 이와 같이 이동한 정공 및 전자는 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 방사감쇠(radiative decay)되면서 해당 물질의 밴드 갭(band gap)에 해당하는 파장의 빛이 방출된다.
- <10> 상기 유기 발광 소자의 발광층 형성 재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 물질과, 삼중항 상태를 이용하는 인광 물질로 구분가능하다. 이러한 형광 물질 또는 인광 물질만으로, 또는 적절한 호스트에 이들 형광 물질 또는 인광 물질을 도핑함으로써, 발광층을 형성할 수 있다. 호스트와 함께 발광층을 형성할 경우, 전자 여기 결과, 호스트에 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤이 형성된다. 이 때 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤의 통계적 생성비율은 1:3이다.
- <11> 발광층 형성 재료로서 형광 물질을 사용하는 유기 발광 소자에 있어서, 호스트에서 생성된 삼중항이 낭비된다는 불리한 점을 안고 있는 반면, 발광층 형성재료로서 인광 물질을 사용하는 경우에는 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 모두 사용할 수 있어 내부양자효율 100%에 도달할 수 있는 장점을 갖고 있다(Baldo, et al., Nature, Vol.395, 151-154, 1998). 따라서 발광층 형성 재료로 인광 물질을 사용할 경우, 형광물질보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.
- <12> 이러한 인광 물질의 예로서, 유기 분자에 Ir, Pt, Rh, Pd 등과 같은 중금속이 착화된 물질을 들 수 있는데, 이와 같이 유기 분자에 중금속을 도입하게 되면 중금속원자 효과(heavy atom effect)에 의해 발생하는 스핀-오비탈 커플링(spin-orbital coupling)을 통해서 삼중항 상태와 일중항 상태가 섞이게 된다. 이로 인해 금지되었던 천이가 가능하게 되고 상온에서도 효과적으로 인광이 일어날 수 있게 된다. 이와 같은 인광 물질은, 예를 들면 대한민국 특허 공개번호 2004-0059304호에 개시되어 있다.
- <13> 그러나, 이러한 인광을 이용한 고효율 발광 재료로서, 이리듐(Iridium), 백금(Platinum) 등의 전이 금속을 포함한 전이 금속 화합물을 이용한 여러 물질들이 발표되고 있지만, 고효율의 풀컬러 디스플레이나 저소비전력 백색 발광 응용을 실현하기 위해 요구되는 특성인 장수명과 발광 효율 등을 만족시키지 못하고 있는 실정이다. 특히, 청색 발광 물질의 경우 색순도와 수명 면에서 녹색, 적색 발광 물질에 비하여 개선이 요구된다.

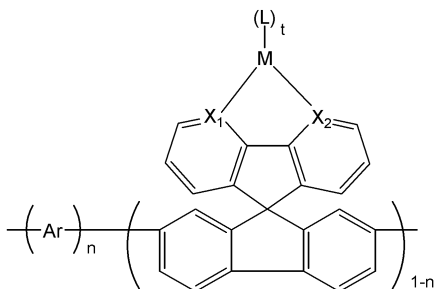
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <14> 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 우수한 색순도, 휘도, 효율 등을 제공할 수 있는 발광 고분자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 상기 발광 고분자를 포함한 유기 발광 소자도 제공한다.

발명의 구성 및 작용

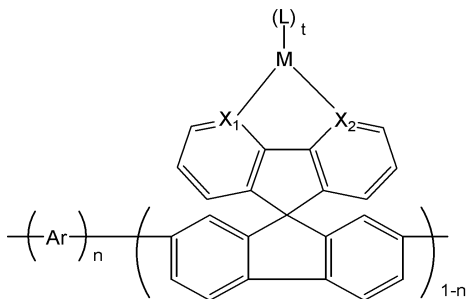
- <15> 상기 본 발명의 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 인광 단위(phosphorescence unit) 및 형광 단위(fluorescence unit)를 포함한 발광 고분자(emitting polymer)를 제공한다.
- <16> 상기 본 발명의 다른 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 전술한 바와 같은 발광 고분자를 포함한 유기 발광 소자를 제공한다.
- <17> 본 발명에 따르면, 상기 발광 고분자는 하기 화학식 1을 가질 수 있다:

<18> <화학식 1>

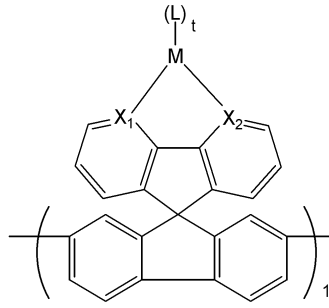


- <19>
- <20> 상기 화학식 1 중,

- <21> X_1 및 X_2 는, 서로 독립적으로, N 또는 C이고; X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 N 이며;
- <22> M은 2가 내지 4가의 금속 원자이고;
- <23> L은 유기 리간드를 나타내고;
- <24> t는 1 또는 2이고;
- <25> Ar은 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C_4-C_{20} 헤테로아릴렌기이고;
- <26> n은 0.01 내지 0.99의 실수이다.
- <27> 상기 발광 고분자는 인광 메커니즘 및 형광 메커니즘에 따라 2 이상의 컬러로 발광할 수 있는 바, 이러한 발광 고분자를 포함한 유기층을 구비한 유기 발광 소자는 우수한 수명, 효율, 휘도 특성 등을 가질 수 있으며, 백색 발광이 가능하다.
- <28> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- <29> 본 발명을 따르는 발광 고분자는 인광 단위(phosphorescence unit) 및 형광 단위(fluorescence unit)를 모두 포함한다.
- <30> 상기 인광 단위는 인광 메커니즘에 따라 발광할 수 있는 모이어티를 가리킨다. 즉, 상기 인광 단위에서는 삼중항 상태의 엑시톤 형성되어, 이를 이용한 발광이 가능하다. 형광 단위는 형광 발광 메커니즘에 따라 발광할 수 있는 모이어티를 가리킨다. 이와 같이 본 발명을 따르는 발광 고분자는 한 고분자 내에서, 인광 및 형광이 동시에 이루어질 수 있어, 높은 내부양자효율을 달성할 수 있으므로, 우수한 휘도, 효율, 수명 특성 등을 구현할 수 있다.
- <31> 또한, 본 발명을 따르는 발광 고분자는 2 이상의 컬러를 동시에 구현할 수 있다. 이는 인광 단위 및 형광 단위를 동시에 포함하기 때문에 가능한 것으로서, 예를 들면 인광 단위에서는 적색 발광 또는 녹색 발광이 이루어질 수 있다. 또는, 적색 발광과 녹색 발광이 동시에 이루어질 수도 있다. 또한, 형광 단위에서는 청색 발광이 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <32> 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 발광 고분자는 2 이상의 컬러를 동시에 구현할 수 있는데, 상기 2 이상의 컬러의 조합에 따라 백색 발광이 가능하다.
- <33> 상기 인광 단위는 금속 착물을 함유한 방향족 단위 또는 헤테로방향족 단위일 수 있다. 상기 금속은, Ir, Pt, Rh, Pd, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb, Tm 등과 같이 중금속원자 효과(heavy atom effect)에 의해 발생하는 스핀-오비탈 커플링(spin-orbital coupling)을 통해서 삼중항 상태와 일중항 상태를 동시에 만들 수 있는 것이 바람직하다.
- <34> 본 발명을 따르는 일 구현예에서, 본 발명을 따르는 발광 고분자는 다음과 같은 화학식 1을 가질 수 있다:
- <35> <화학식 1>

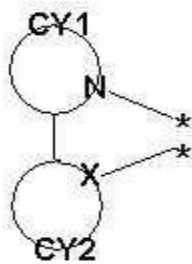


<36>



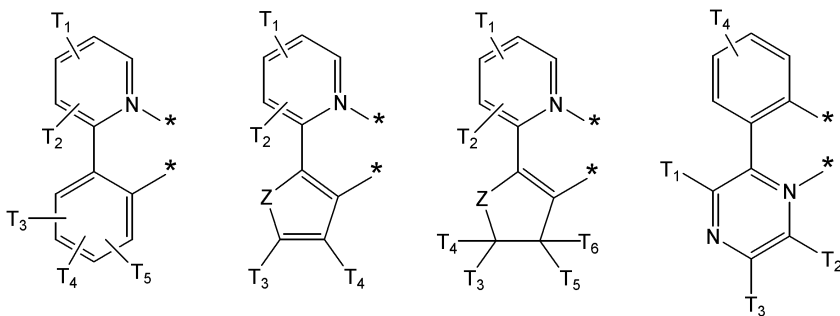
- <37> 상기 화학식 1 중, $1-n$ 로 표시된 단위는 적색 발광 또는 녹색 발광하는 인광 단위일 수 있다.
- <38> 또한, 상기 화학식 1 중, -Ar-로 표시된 단위는 청색 발광하는 형광 단위일 수 있다.
- <39> 따라서, 상기 화학식 1을 갖는 발광 고분자는 적색 발광과 청색 발광을 동시에 하거나, 녹색 발광과 청색 발광을 동시에 할 수 있다. 이로써, 상기 발광 고분자는 백색 발광이 가능하다.
- <40> 상기 화학식 1 중, X_1 및 X_2 는, 서로 독립적으로, N 또는 C일 수 있다. 상기 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 반드시 N이다.
- <41> 상기 화학식 1 중, M은 2가 내지 4가의 금속 원자일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 M은 Ir, Pt, Rh, Pd, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <42> 상기 화학식 1 중, L은 유기 리간드를 나타낸다. L은 전술한 바와 같은 M과 배위 결합할 수 있는 리간드로서, 예를 들면, 하기 화학식 2를 가질 수 있다;

<43> <화학식 2>

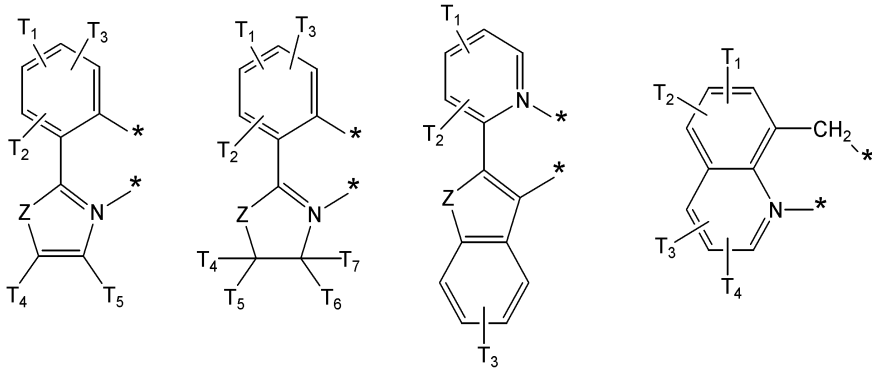


- <44>
- <45> 상기 화학식 2 중,
- <46> X 는 C, S, O 또는 N이고;
- <47> CY1, CY2 는 각각 방향족 또는 지방족 고리이며;
- <48> *는 M과의 결합 사이트를 가리킨다.
- <49> 보다 구체적으로, 상기 L은 하기 화학식 3으로 표시되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 구조를 가질 수 있다:

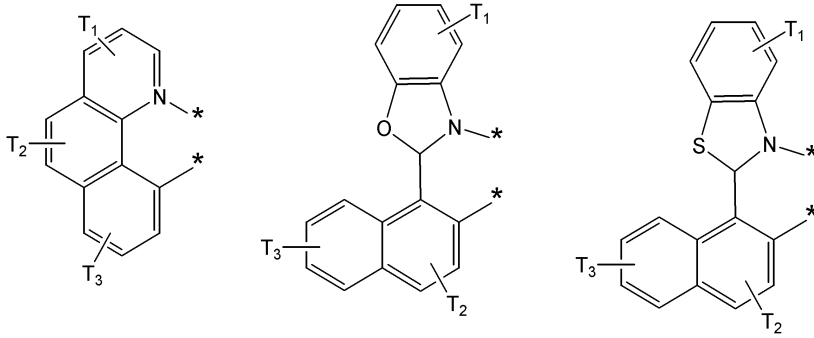
<50> <화학식 3>



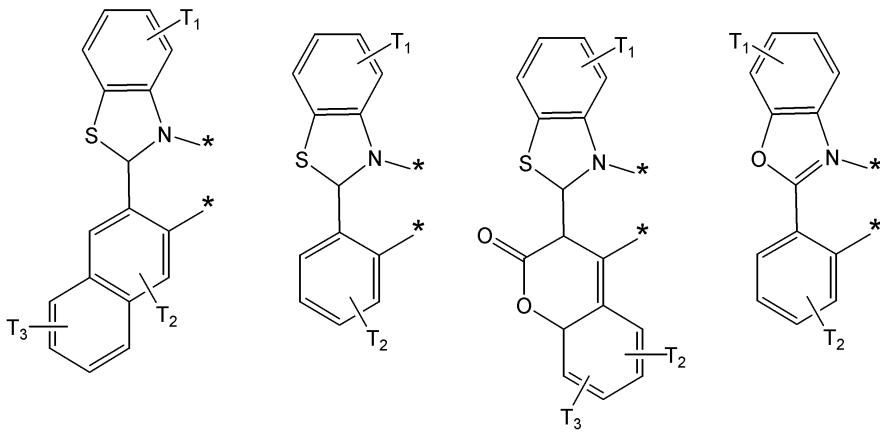
<51>



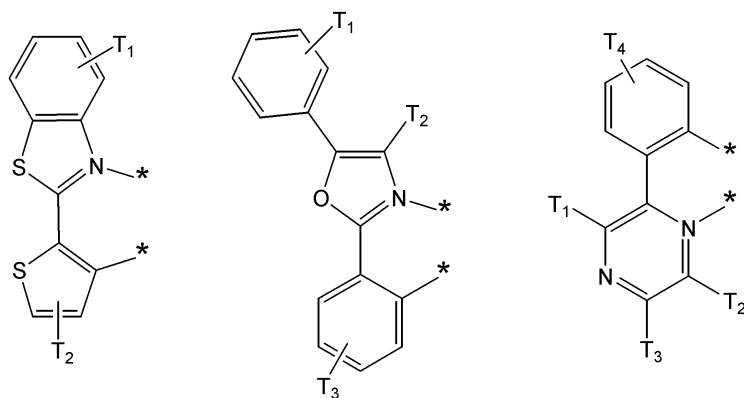
<52>



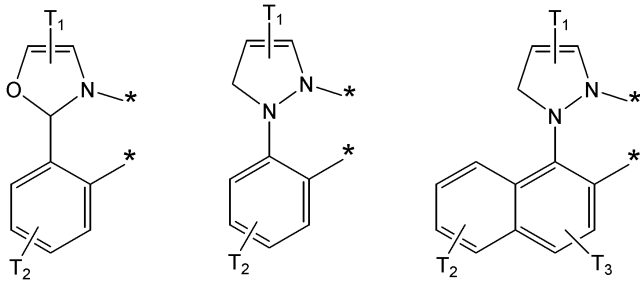
<53>



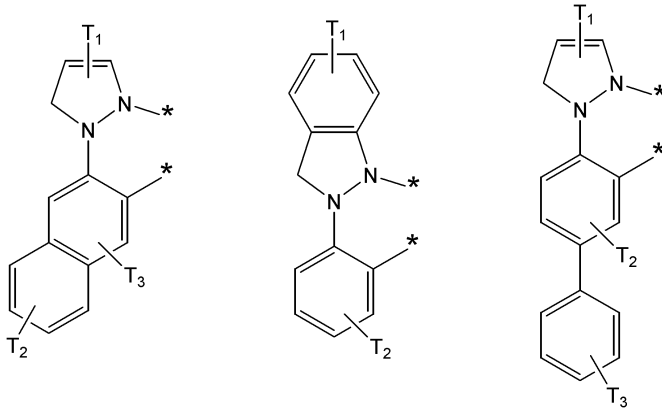
<54>



<55>



<56>



<57>

<58> 상기 화학식 3 중,

<59> Z는 S, O 또는 NT₈이고;

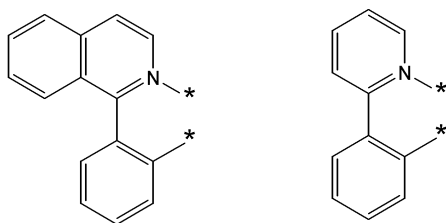
<60> T₁, T₂, T₃, T₄, T₅, T₆, T₇ 및 T₈은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, -CF₃, -CN, -Si(A₁)(A₂)(A₃), 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₁₂알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴옥시기 또는 아미노기이며, T₁, T₂, T₃, T₄, T₅, T₆, T₇ 및 T₈ 중 2 이상은 서로 융합(fused)하여, 5원 내지 7원의 지방족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

<61> A₁, A₂ 및 A₃는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₁₂알케닐기 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알콕시기이고;

<62> *는 M과의 결합 사이트를 가리킨다.

<63> 본 발명의 일 구현예에 따르면, L은 하기 화학식 4로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다;

<64> <화학식 4>



<65>

<66> 상기 화학식 4 중, *는 M과의 결합 사이트를 가리킨다.

<67> 상기 화학식 1 중, t는 1 또는 2이다.

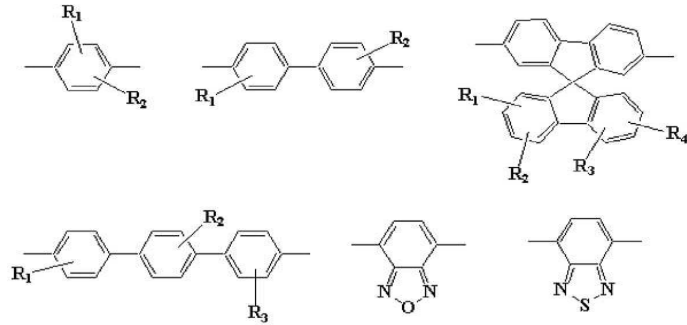
<68> 상기 화학식 1 중, Ar은 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 헤테로아릴렌기일 수 있다.

<69> 상기 Ar일 수 있는 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기 중 하나 이상의 수소는 비치환되거나; 시아노기, 하이드록시

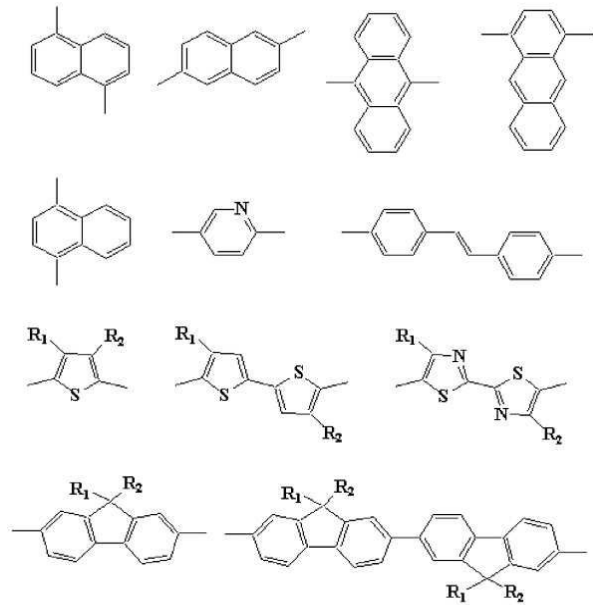
기, 티올기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₃₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀의 헤테로사이클로알킬기, 또는 -N(Z₁)(Z₂)(이 중, Z₁과 Z₂는 서로 독립적으로, 수소 또는 C₁-C₁₂알킬기임)로 치환될 수 있다.

<70> 보다 구체적으로, 상기 화학식 1 중 -Ar-은 하기 화학식 5 및 6으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구조를 가질 수 있다:

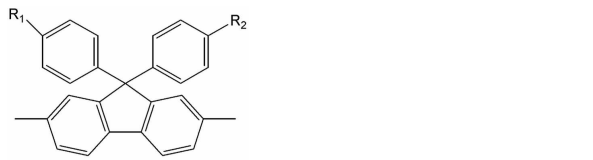
<71> <화학식 5>



<72>

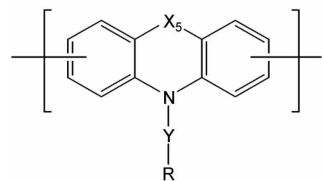


<73>



<74>


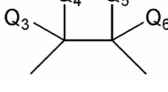
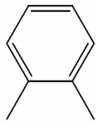

<75> <화학식 6>



<76>

<77> 상기 화학식 5 및 6 중, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂알킬기, 치환 또

는 비치환된 C₁-C₁₂알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴기일 수 있다. 이 중, C₆-C₂₀아릴기의 하나 이상의 수소는 비치환되거나, C₁-C₁₂알킬기, C₁-C₁₂알콕시기 또는 -N(Z₁)(Z₂)(이 중, Z₁ 및 Z₂는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₂알킬기임)로 치환될 수 있다.

<78> 한편, X₅는 O, S, , ,  또는  이며, 상기 Q₁, Q₂, Q₃, Q₄, Q₅ 및 Q₆는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기(바람직하게는 C₁-C₁₂알킬기) 또는 C₁-C₂₀알콕시기(바람직하게는, C₁-C₁₂알콕시기)일 수 있다.

<79> 상기 화학식 5 및 6 중, Y는 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴렌기일 수 있다. 예를 들면, 상기 Y는 페닐렌기, 나프탈렌기 또는 안트라센기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<80> 상기 화학식 5 및 6 중, R은 H, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기(바람직하게는, C₁-C₁₂알킬기), 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알콕시기(바람직하게는 C₁-C₁₂알콕시기), 치환 또는 비치환된 C₃-C₃₀사이클로알킬기(바람직하게는, C₃-C₁₂사이클로알킬기), 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기(바람직하게는, C₆-C₁₄아릴기) 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀헤테로아릴기(바람직하게는, C₆-C₁₄헤테로아릴기)일 수 있다. 이 때, 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소는 비치환되거나, C₁-C₁₂알킬기, C₁-C₁₂알콕시기 또는 -N(Z₁)(Z₂)(이 중, Z₁ 및 Z₂는 서로 독립적으로, 수소 또는 C₁-C₁₂알킬기임)로 치환될 수 있다.

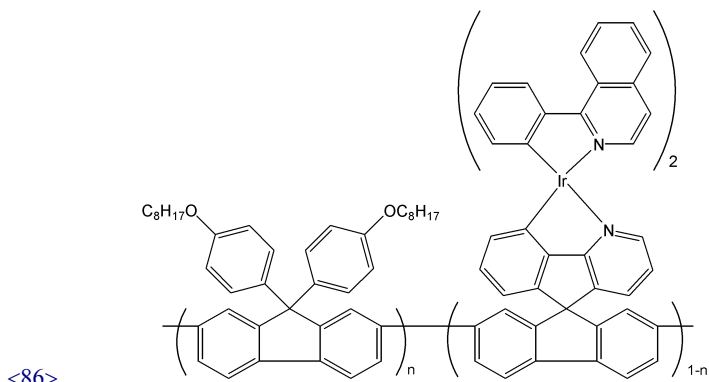
<81> 상기 화학식 1 중, n은 0.01 내지 0.99의 실수, 바람직하게는, 0.5 내지 0.95의 실수일 수 있다.

<82> 전술한 바와 같은 발광 고분자의 중량평균분자량은 1만 내지 50만, 바람직하게는 20만 내지 40만일 수 있다. 전술한 바와 같은 중량평균분자량 범위를 만족할 경우, 유기 발광 소자의 유기층에 사용되어 우수한 수명, 휘도 특성 등을 제공할 수 있다.

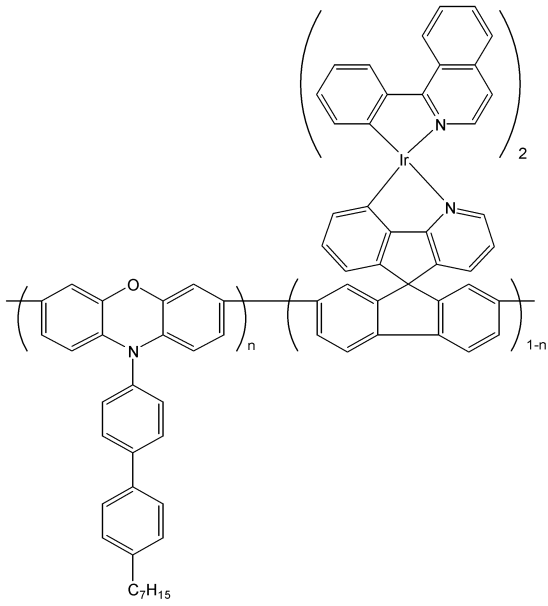
<83> 전술한 바와 같은 발광 고분자의 분자량 분포는 1.5 내지 5, 바람직하게는 2 내지 3일 수 있다. 전술한 바와 같은 분자량 분포를 만족시킬 경우, 유기 발광 소자의 유기층에 사용되어 우수한 수명, 휘도 특성 등을 제공할 수 있다.

<84> 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 발광 고분자는 하기 화학식 7, 8 또는 9로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다;

<85> <화학식 7>

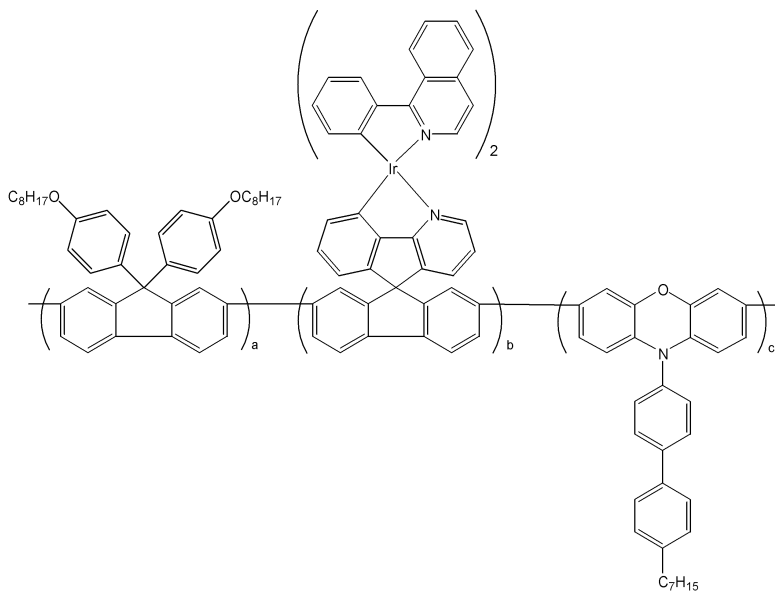


<87> <화학식 8>



<88>

<89> <화학식 9>

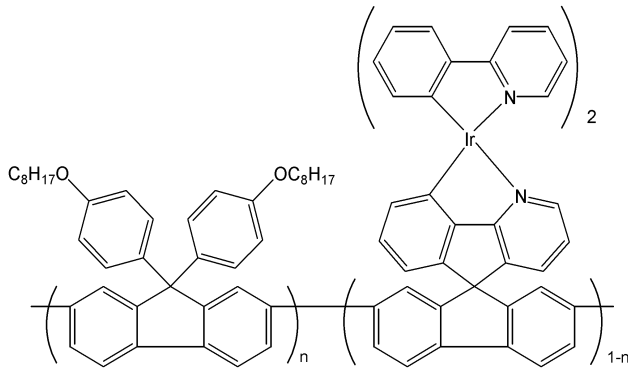


<90>

<91> 상기 화학식들 중, n, a, b 및 c는 0.01 내지 0.99의 실수이고, a+b+c=1이다.

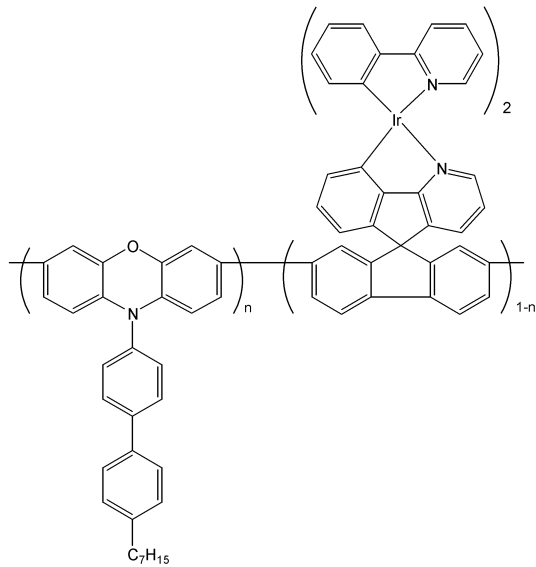
<92> 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 발광 고분자는 하기 화학식 10, 11 또는 12로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

<93> <화학식 10>



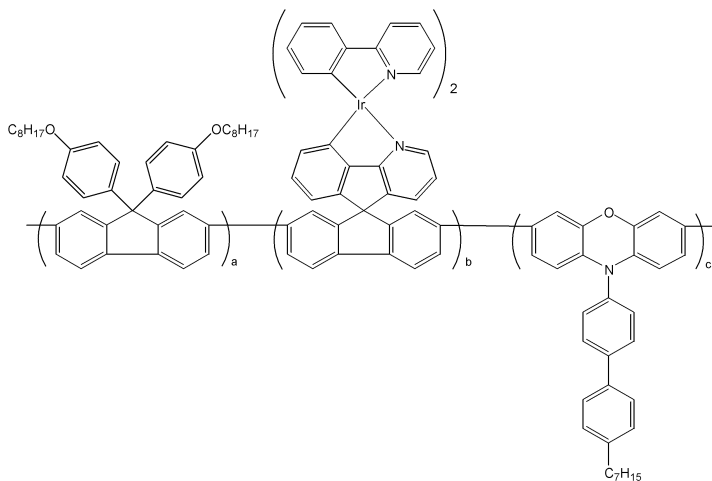
<94>

<95> <화학식 11>



<96>

<97> <화학식 12>



<98>

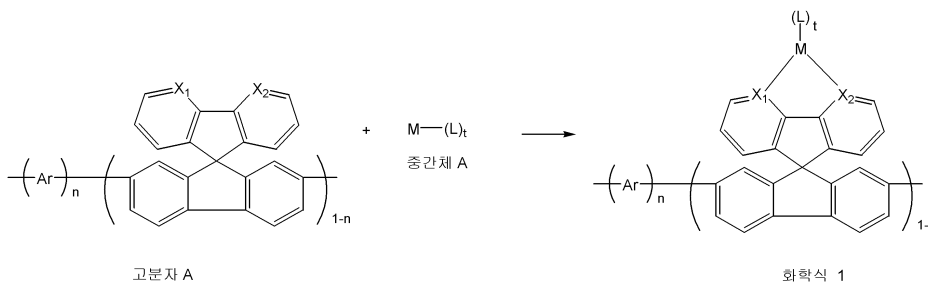
<99> 상기 화학식들 중, n, a, b 및 c는 0.01 내지 0.99의 실수이고, a+b+c=1이다.

<100> 상기 화학식들 중, 비치환된 C₁-C₂₀알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, C₁-C₃₀의 알킬기, C₁-C₃₀의 알콕시기, 저급 알킬아미노기, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등의 치환기로 치환될 수 있다.

- <101> 상기 화학식들 중, 비치환된 C₂-C₁₂알케닐기의 구체적인 예로는 에테닐기 등이 있으며, 상기 알케닐기 중, 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C₁-C₂₀ 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- <102> 상기 화학식들 중, 비치환된 C₁-C₂₀알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C₁-C₂₀ 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- <103> 상기 화학식들 중, C₆-C₃₀아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸과 같은 방향족 시스템을 포함한다. 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C₁-C₂₀알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- <104> 상기 화학식들 중, C₂-C₃₀ 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 2 내지 30의 1가 모노사이클릭 고리 화합물 또는 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)된 것일 수 있다. 상기 헤테로아릴기의 예로는 피리딜, 티에닐, 퓨릴 등이 있다. 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C₁-C₂₀알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- <105> 상기 화학식들 중, C₅-C₃₀사이클로알킬기는 고리형 알킬기로서, 예를 들면, 사이클로헥실기 등을 들 수 있다. 상기 사이클로알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C₁-C₂₀알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- <106> 상기 화학식들 중, C₅-C₃₀헤테로사이클로알킬기는 상기 사이클로알킬기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자로 치환된 것으로서, 예를 들면, 피롤리딘기, 이미다졸리딘기 등이 있다. 상기 헤테로사이클로알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C₁-C₂₀알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.

<107> 상기 화학식 1을 갖는 발광 고분자는 하기 반응식 1과 같은 경로로 합성될 수 있다:

<108> <반응식 1>



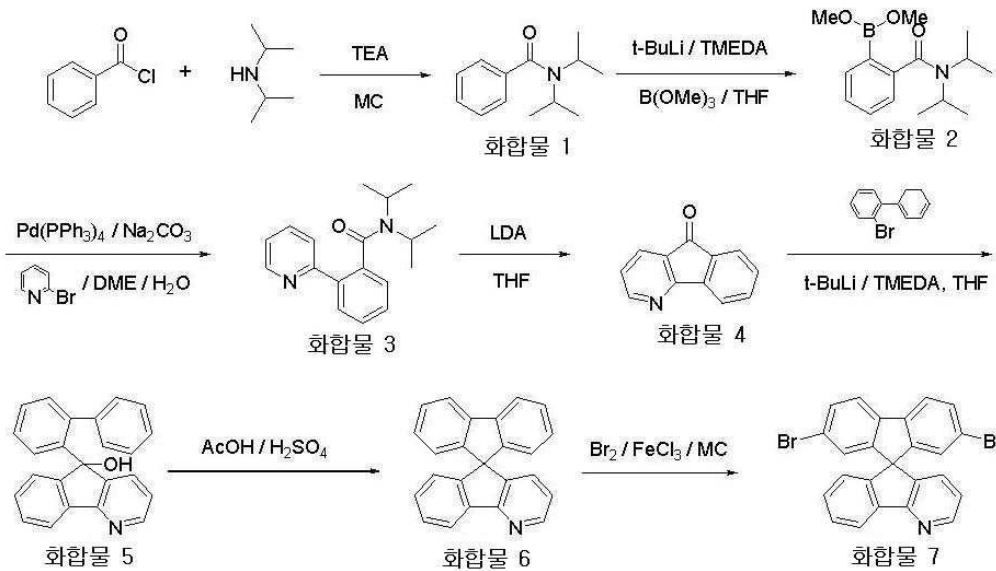
- <109>
- <110> 상기 반응식 1 중, Ar, X1, X2, M, L, t 및 n에 관한 상세한 설명은 전술한 바를 참조한다.
- <111> 상기 반응식 1에 따르면, 먼저 형광 단위를 포함한 고분자 A를 합성한 다음, 상기 고분자 A를 금속 M 및 리간드 L을 함유한 중간체 A와 반응시켜, 인광 단위 및 형광 단위가 포함된 화학식 1을 합성할 수 있다. 그 밖에 상세한 합성 과정은 일반적인 유기 합성 과정을 따르므로, 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- <112> 전술한 바와 같은 발광 고분자는 유기 발광 소자의 유기층에 포함될 수 있다. 따라서, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자는, 한 쌍의 전극과 상기 전극 사이에 개재된 유기층을 포함하되, 상기 유기층은 전술한 바와 같은 발광 고분자를 포함할 수 있다. 상기 발광 고분자를 포함한 유기층은 발광층일 수 있다.
- <113> 상기 발광 고분자는 단독으로 사용되거나, 공지의 호스트와 혼합하여 사용될 수 있다. 상기 호스트의 예로는, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <114> 상기 발광 고분자를 호스트와 함께 사용할 경우, 호스트의 농도는 특별히 제한되지 않으나, 통상적으로 발광 고

분자 100 중량부를 기준으로 하여 약 10 내지 30 중량부 일 수 있다.

- <115> 전술한 바와 같은 발광 고분자를 포함한 유기층을 구비한 유기 발광 소자는, 우수한 수명, 휘도, 효율 특성 등을 가질 수 있다. 또한, 2 이상의 컬러로 발광할 수 있으므로, 상기 컬러의 적절한 조합을 통하여 백색 발광이 가능하다.
- <116> 도 1은 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 일 구현예를 개략적으로 도시한 것으로서, 상기 유기 발광 소자는 기관, 제1전극, 유기층으로서 본 발명을 따르는 발광 고분자를 포함한 발광층 및 제2전극을 포함한다. 이를 참조하여, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자 및 이의 제조 방법을 살펴보면 다음과 같다.
- <117> 먼저 기관 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기관으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기관을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- <118> 다음으로, 도 1에는 도시되어 있지 않으나, 필요에 따라, 제1전극 상부에, 정공주입층(HIL) 및 정공수송층(HTL) 중 하나 이상의 층을 먼저 형성할 수 있다.
- <119> 정공주입층(HIL)은 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- <120> 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <121> 스펀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <122> 상기 정공주입층 물질로는 공지된 정공 주입 재료를 사용할 수 있는데, 예를 들면, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산) 또는 PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)),Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonicacid:폴리아닐린/캄페술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린)/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- <123> 상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- <124> 정공주입층 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- <125> 상기 정공수송층 물질은 공지된 정공 수송 재료를 이용하여 형성할 수 있는데, 예를 들어, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, 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(α-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다.
- <126> 상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다.상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

- <127> 다음으로, 발광층(EML)은 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 형성될 수 있다. 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 성막 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- <128> 상기 발광층은 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 발광 고분자를 포함하며, 호스트를 더 포함할 수도 있다.
- <129> 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- <130> 도 1에는 도시되어 있지 않으나, 필요에 따라, 발광층과 제2전극 사이에는 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중 하나 이상의 층이 더 구비될 수 있다.
- <131> 정공저지층(HBL)은 발광층의 삼중항 여기자 또는 정공이 제2전극 등으로 확산되는 현상을 방지하는 역할을 할 수 있다. 상기 정공저지층은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP 등을 들 수 있다.
- <132> 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- <133> 다음으로 전자수송층(ETL)은 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, Balq3 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.
- <134> 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- <135> 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.
- <136> 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- <137> 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- <138> 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.
- <139> 이하에서, 본 발명의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- <140> [실시예]
- <141> 합성예 1 : 4-아자-2',7'-디브로모-9,9'-스피로바이플루오렌 모노머(4-aza-2'7'-dibromo-9,9'-spirobifluorene monomer) (화합물 7)의 합성
- <142> 하기 반응식 1에 따라 4-아자-2'7'-디브로모-9,9'-스피로바이플루오렌 모노머(화합물 7)를 합성하였다:

<143> <반응식 2>



<144>

<145> 화합물 1의 합성

<146> 1,000ml 플라스크(flask)에 N,N-디이소프로필 아민(N,N-Diisopropyl amine) 81ml(0.58mole), TEA(트리에틸아민) 108ml(0.78mole)를 MC(메틸렌 클로라이드) 500ml에 녹인 후 0℃에서 냉각한 다음, 0℃에서 벤조일 클로라이드(Benzoyl chloride) 55g(0.39mole)을 적가(dropping)한 후 상온에서 2.5시간 동안 교반하였다. 이로부터 얻은 반응물을 2N HCl 용액, NaHCO₃ 용액, 식염수(Brine)으로 세척한 후, MgSO₄으로 건조한 다음, 여과하였다. 이로부터 얻은 여과액의 용매를 진공 감압 하에서 건조시켜, 81.56g(99%의 수율)의 화합물 1을 얻었다. 화합물 1의 구조를 NMR로 확인한 결과는 다음과 같다:

<147> ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ 7.35~7.56(m, 5H), 3.6(d, 2H), 1.1~1.5(m, 12H)

<148> 화합물 2의 합성

<149> 3,000ml의 3구(3 neck) 플라스크(flask)에서 상기 화합물 1 70g(0.341mole), TMEDA(테트라메틸에틸렌디아민 : Tetramethylethylenediamine) 56.7ml(0.375mole)를 THF(테트라하이드로푸란) 1,300ml에 용해시킨 후, -78℃로 냉각하였다. 이로부터 얻은 반응물에 1.7M t-BuLi(t-부틸리튬) 441ml(0.7497mole)를 적가하고 1시간 동안 교반한 다음, 트리메틸 보레이트(Trimethyl borate) 116.2ml(1.023mole)를 적가한 후, 상온에서 밤새 정치시켰다. 이로부터 얻은 반응물에 포화(Saturated) NH₄Cl 용액 210ml 및 물 420ml을 첨가하여 교반한 다음, EA(에틸 아세테이트)로 추출하고, MgSO₄로 건조한 후, 여과(filter), 용매 제거(evaporation), 진공 건조(vacuum dry)를 진행하여, 96.44g(100%의 수율)의 화합물 2를 얻었다.

<150> 화합물 3의 합성

<151> 2L 1구(1neck) 플라스크에 화합물 2 96.44g(94.5g 0.341mole), 2-브로모피리딘(2-bromopyridine) 29.7ml(0.310mole), Na₂CO₃ 131.6g(1.242mole), Pd(PPh₃)₄ 7.2g(2mole%), DME(디메틸 에테르) 1,000ml, H₂O 300ml 를 첨가하고 18시간 동안 환류시킨 후, 냉각한 다음, 셀라이트(Celite) 여과하였다. 이로부터 얻은 여과액을 제거(evaporation)한 후 MC(메틸렌 클로라이드)로 추출하였다. 이로부터 얻은 결과물을 H₂O 및 식염수(brine)로 세척한 다음, MgSO₄ 건조 후 여과, 감압농축하였다. 이로부터 얻은 결과물을 헥산(Hexane) 1L에 슬러리화(slurry)한 후 여과 건조한 다음, EA(에틸 아세테이트)1: Hex(헥산) 3을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 72.38g (82.64%의 수율)의 화합물 3을 얻었다. 화합물 3의 구조를 NMR로 확인한 결과는 다음과 같다:

<152> ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ 8.7(d, 1H), 7.8(m, 3H), 7.45(m, 2H), 7.30(m, 2H), 3.5(t, 1H), 3.3(t, 1H), 1.52(d, 3H), 1.33(d, 3H), 0.93(d, 3H), 0.52(d, 3H)

<153> 화합물 4의 합성

<154> 3L 3구(3neck) 플라스크에서 디이소프로필아민(diisopropylamine) 106.5ml(0.7597mole)를 THF 700ml에 용해시킨 후 -78℃로 냉각시킨 다음, 2.5M n-BuLi 294.1ml(0.7352mole)를 적가하고 1시간 동안 교반한 후, 화합물 3 69.2g(0.2451mole)을 THF 600ml에 녹여서 상기 용액에 적가하였다. 배쓰(Bath) 제거 후 상온에 이를 때까지 교반하였다. 상온에서 냉각하면서 H₂O 1L 첨가하였다. 이로부터 얻은 반응물을 EA(에틸 아세테이트)로 추출(extraction), H₂O, 식염수(brine) 세척, MgSO₄ 건조 후 여과, 감압농축하였다. EA 1 : Hex 3을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 25.74g(63.7%의 수율)의 화합물 4를 얻었다. 화합물 D의 구조를 NMR로 확인한 결과는 다음과 같다:

<155> ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) : δ 8.6(d, 1H), 7.895(t, 2H), 7.74(d, 1H), 7.60(t, 1H), 7.45(t, 1H), 7.23(m, 1H)

<156> 화합물 5의 합성

<157> 2L 3구(3neck) 플라스크에서 2-브로모비페닐(2-bromobiphenyl) 21g(0.1739mole)을 TMEDA 29.82ml (0.1970 mole) 및 THF 210ml에 용해시킨 후 -78℃로 냉각시키고, 1.7M t-BuLi 205ml (0.3477mole)를 적가한 다음, 2시간 동안 교반하였다. 화합물 4 21g(0.1159mole)를 THF 210ml에 용해시켜 상기 용액에 적가하였다. 배쓰 제거 후 상온까지 교반하고, 하루 동안 환류 한 다음, 상온에서 냉각하면서 H₂O 400ml를 첨가하였다. 이로부터 얻은 반응물을 EA 여과(extraction), H₂O, 식염수(brine) 세척, MgSO₄건조 후 여과, 감압 농축한후, 헥산(Hexane) 300ml로 가열하여 슬러리화(slurry)한 후 냉동보관 하였다. 이를 여과 및 건조하여 30.9g (79.5%의 수율)의 화합물 5를 얻었다. 화합물 5의 구조를 NMR로 확인한 데이터는 다음과 같다:

<158> ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) : δ 8.48(d, 1H), 8.00(d, 1H), 7.53(t, 1H), 7.38(t, 1H), 7.2(m, 5H), 6.84(m, 3H), 6.57(t, 2H), 5.89(d, 2H), 3.5(s, 1H)

<159> 화합물 6의 합성

<160> 3L 3구(3neck) 플라스크에 화합물 5 30.9g(92.1288mmole), 아세트산(acetic acid) 2,000ml 첨가한 다음, H₂SO₄ 31ml 첨가하고, 하루 동안 환류 및 열처리하였다. 이로부터 얻은 반응물을 실온까지 냉각시킨 후 H₂O 13L에 첨가하고 교반하였다. 이로부터 얻은 결과물을 여과 후 MC에 용해시킨 다음, MgSO₄건조 후 여과, 감압농축하여, 26.37g(90.2%의 수율)의 화합물 6을 얻었다. 화합물 6의 구조를 NMR로 확인한 데이터는 다음과 같다:

<161> ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) : δ 8.55(d, 1H), 8.16(d, 1H), 7.80(t, 2H), 7.45~7.28(m, 3H), 7.22~6.92(m, 5H), 6.7(m, 3H),

<162> 화합물 7의 합성

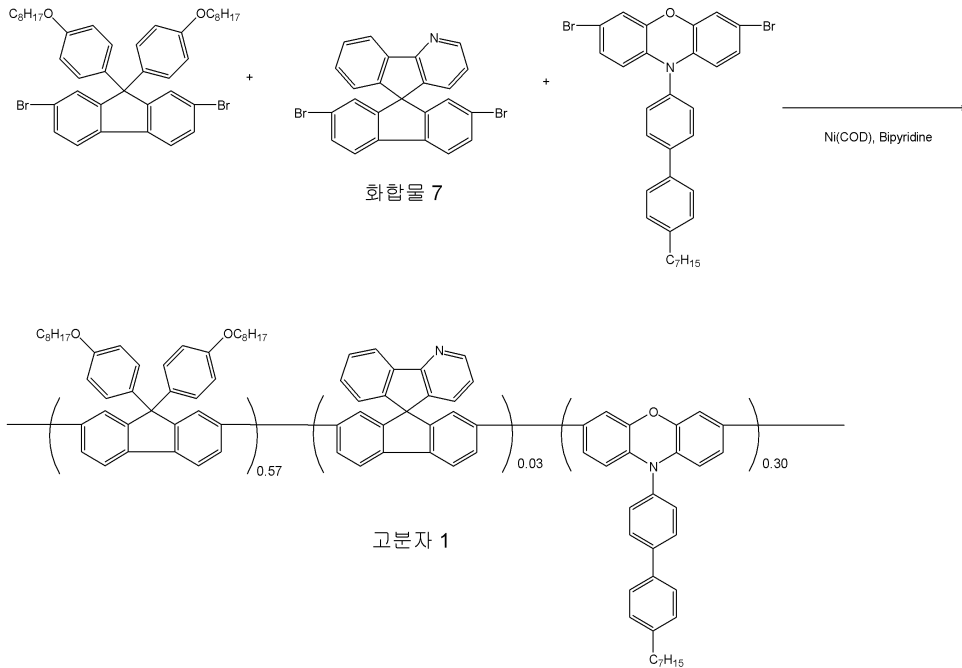
<163> 500ml 2구(2neck) 플라스크에 화합물 6 26g(81.92mmole), FeCl₃ 27.9(172.03mmole), MC 200ml를 첨가한 후 교반하며 0℃로 냉각하였다. Br₂ 8.73ml(170.4mmole)를 MC 50~100ml에 용해 후 적가한 다음, 하루동안 교반 후 10% Na₂S₂O₃용액으로 킨칭(quenching)하였다. H₂O, brine 세척, MgSO₄건조 후 여과, 감압농축하고, EA 1 : Hex 9 및 EA 1 : Hex 6 를 차례로 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 27.35g(pure) 및 12g(crude)의 수율로 화합물 7을 얻었다. 화합물 7의 구조를 NMR로 확인한 결과는 다음과 같다:

<164> ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) : δ 8.63(d, 1H), 8.50(d, 1H), 8.14(d, 1H), 7.69(t, 1H), 7.53(m, 2H), 7.28(m, 2H), 7.06(d, 2H), 6.79(t, 3H)

<165> 합성예 2 : 고분자 1의 합성

<166> 하기 반응식 2에 따라 고분자 1을 합성하였다:

<167> <반응식 3>



<168>

<169>

슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, Ni(COD)₂ 549 mg (1.9mmol)와 바이피리달(bipyridal) 312 mg(1.9mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류 하에서 상기 반응 혼합물에 무수 DMF 5ml와 COD 0.13 ml(1.2mmol) 및 무수 톨루엔 5ml를 첨가하였다. 이로부터 얻은 반응 혼합물을 80℃ 에서 30분간 교반시킨 후, 상기 합성에 1로부터 수득한 화합물 7, 24 mg(0.05 mmol), 9,9-디(4-옥틸옥시페닐)-2,7-디브로모플루오렌(9,9-di(4-octyloxyphenyl)-2,7-dibromofluorene) 476mg(0.65 mmol)과 N-(4-헵틸비페닐)-2,6-디브로모페녹사진(N-(4-heptylbiphenyl)-2,6-dibromophenoxazine) 177mg (0.30mmol)을 톨루엔 10ml 에 희석하여 첨가한 다음 교반하였다. 20분 후, 브로모펜타플루오로벤젠 0.1ml를 첨가하고 80℃에서 하루 정도 교반시켰다.

<170>

상기 반응이 완결된 후, 상기 반응 혼합물의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2(부피비) 용액에 부어 침전물을 형성시켰다. 이로부터 생성된 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 이를 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛 추출기(soxhlet extractor)를 이용한 처리를 실시하여 고분자 1을 0.42 mg (수율: 60 %) 수득하였다. 상기 고분자 1을 GPC로 분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 156000이고, 분자량분포(MWD)는 2.3 이었다.

<171>

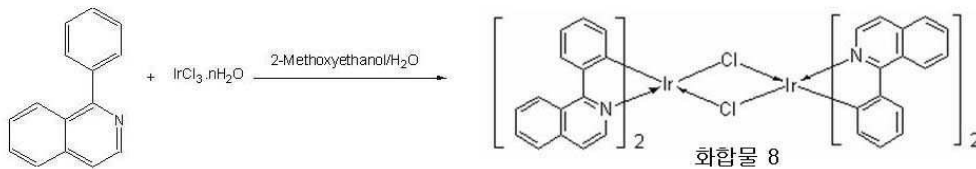
합성예 3 : 고분자 2의 합성

<172>

하기 반응식 3에 따라, 2-페닐이소퀴놀린 리간드(화합물 8)를 합성하였다:

<173>

<반응식 4>



<174>

<175>

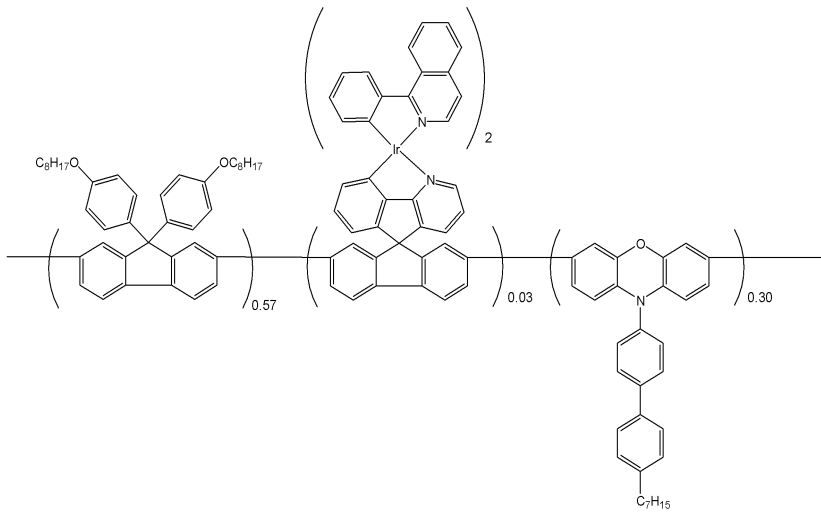
2-페닐이소퀴놀린과 IrCl₃·nH₂O를 이용하여 적색 분말인 Piq 다이머 ([Ir(Piq)₂Cl₂]₂)(화합물 8)를 합성하였다. 이 때 합성법은 J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653을 참고하였다.

<176>

그리고 나서, 온도계와 기계적 교반기 및 환류 컨텐서가 부착된 250ml들이 2구 플라스크에 질소 분위기 하에서 상기 합성예 2에서 합성된 고분자 1 200mg을 30 mL의 톨루엔에 녹이고 30mg의 K₂CO₃ 메탄올 슬러리 10mL를 첨가하였다. 이로부터 얻은 반응물에, 전술한 바와 같이 합성한 ([Ir(Piq)₂Cl₂]₂)(화합물 8) 50mg을 포함한 30mL의

2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol) 슬러리를 첨가한 후, 교반하면서 110℃ 에서 18시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 상온까지 냉각시킨 후, 감압증류로 반응 용매를 제거한 다음, 생성물을 톨루엔에 용해시켜 메탄올에서 침전을 생성시키는 과정을 2회 반복하여, 하기 고분자 2를 160mg 얻었다:

<177> <고분자 2>

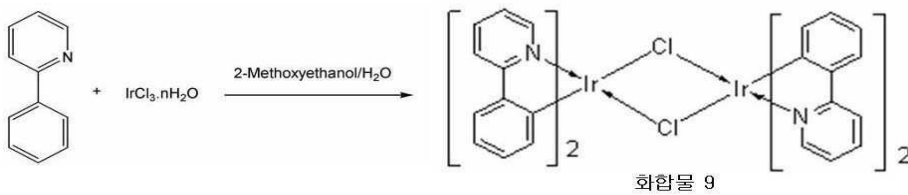


<178>

<179> 합성예 4 : 고분자 3의 합성

<180> 하기 반응식 4에 따라, 페닐피리딘 리간드(화합물 9)를 합성하였다:

<181> <반응식 5>

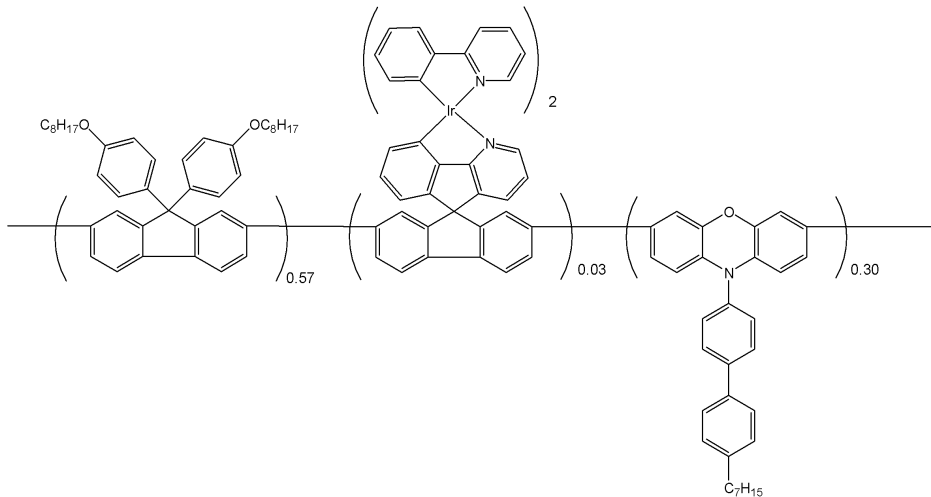


<182>

<183> 페닐피리딘과 IrCl₃ · nH₂O를 이용하여 황색 분말인 ppy 다이머 ([Ir(ppy)₂Cl]₂)(화합물 9)를 합성하였다. 이 때 합성법은 J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653을 참고하였다.

<184> 그리고 나서, 온도계와 기계적 교반기 및 환류 컨덴서가 부착된 250ml들이 2구 플라스크에 질소 분위기 하에서 합성예 2에서 합성된 고분자 1 100mg을 30 mL의 톨루엔에 용해시킨 다음, 30mg의 K₂CO₃ 메탄올 슬러리 10mL를 첨가하였다. 이로부터 얻은 반응물에, 전술한 바와 같이 합성한 [Ir(ppy)₂Cl]₂ (화합물 9) 30mg을 포함한 30mL의 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol) 슬러리를 첨가한 후, 교반하면서 110℃ 에서 18시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 상온까지 냉각시킨 후 감압증류로 반응 용매를 제거한 후, 이로부터 얻은 생성물을 톨루엔에 용해시켜 메탄올에서 침전을 생성하는 과정을 2회 반복하여, 하기 고분자 3을 96mg 얻었다.

<185> <고분자 3>



<186>

<187> 평가예 1

<188> 고분자 1 및 고분자 2의 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가하였다. 먼저, 고분자 1을 톨루엔에 1.2 mol% 농도로 희석시켜, 박막을 형성한 후에 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터(Spectrofluorometer)를 이용하여, PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. __이와 같은 과정을 고분자 2에 대하여도 반복하여, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 따르면, 고분자 2는 청색-형광 및 적색-인광을 동시에 나타냄을 확인할 수 있다.

<189> 한편, 도 3은 시간경과에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 나타낸 것으로, 도 3에 따르면, 고분자 2는 시간이 경과 따른 (0분, 20분, 115분 경과) PL 스펙트럼의 변화가 거의 없는 바, 컬러의 변화도 거의 없는 색 안정성을 가짐을 알 수 있다. 실시에 1

<190> 먼저 ITO(indium-tin oxide)를 유리기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지와 에천트를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 상기 ITO 상부에 PEDOT(Bayer社의 Batron P 4083)을 약 800Å의 범위의 두께로 맞추어 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하여, 정공 주입층을 형성하였다. 상기 정공 주입층 상부에, 톨루엔(99중량부)에 상기 고분자 2(1중량부)을 용해시켜 제조한 발광층 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, 베이킹 처리 후 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거하여 발광층을 형성하였다. 이 때, 상기 발광층 형성용 조성물을 스핀 코팅 전 0.2mm 필터로 여과하였다. 상기 발광층의 두께는 상기 발광층 형성용 조성물의 농도와 스핀 코팅 속도를 조절함으로써, 약 80 nm가 되도록 하였다.

<191> 이어서, 상기 발광층 상부에 진공 증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서, 전자 수송층으로서 BALq3, 정공 주입층으로서 LiF 과 제2전극으로서 Al을 순차적으로 증착하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다.

<192> 평가예 2

<193> 상기 실시예 1의 유기 발광 소자에 대하여 PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit.를 이용하여 전류 밀도, 색순도, 휘도, 효율을 각각 평가하였다. 그 결과, 실시예 1의 유기 발광 소자의 CIE 색좌표(x,y)는 (0.32, 0.42)로서, 백색 발광함을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1의 유기 발광 소자의 효율은 2.9cd/A였으며, 최대 휘도는 6000cd/m^2 임을 확인하였다. 보다 상세하게, 실시예 1의 유기 발광 소자의 전압-전류 밀도 그래프, 전압-휘도 그래프, 색순도 다이어그램은 도 4를 참조한다. 이로써, 실시예 1로부터 제작된 유기 발광 소자는 백색으로 발광하며, 우수한 효율 및 휘도를 가짐을 알 수 있다.

<194> 한편, 실시예 1로부터 제작된 유기 발광 소자에 대하여, 4mA 및 700cd/2의 조건 하에서 시간 경과(0분, 25분, 55분, 85분, 115분)에 따른 EL 스펙트럼을 평가하여, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 따르면, 실시예 1로부터 제작된 유기 발광 소자는 시간이 경과하여도 EL 스펙트럼이 거의 변화하지 않는 바, 안정적으로 백색 발광함을 확인할 수 있다.

발명의 효과

- <195> 본 발명을 따르는 화학식 1로 표시되는 발광 고분자는 인광 단위 및 형광 단위를 포함하는 바, 우수한 휘도, 효율, 수명 특성을 가지며, 2 이상의 컬러로 발광할 수 있어 백색 발광이 가능한 바, 이를 이용하면 신뢰성이 향상된 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.
- <196> 이상에서 본 발명은 기재된 구체 예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술적 사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면의 간단한 설명

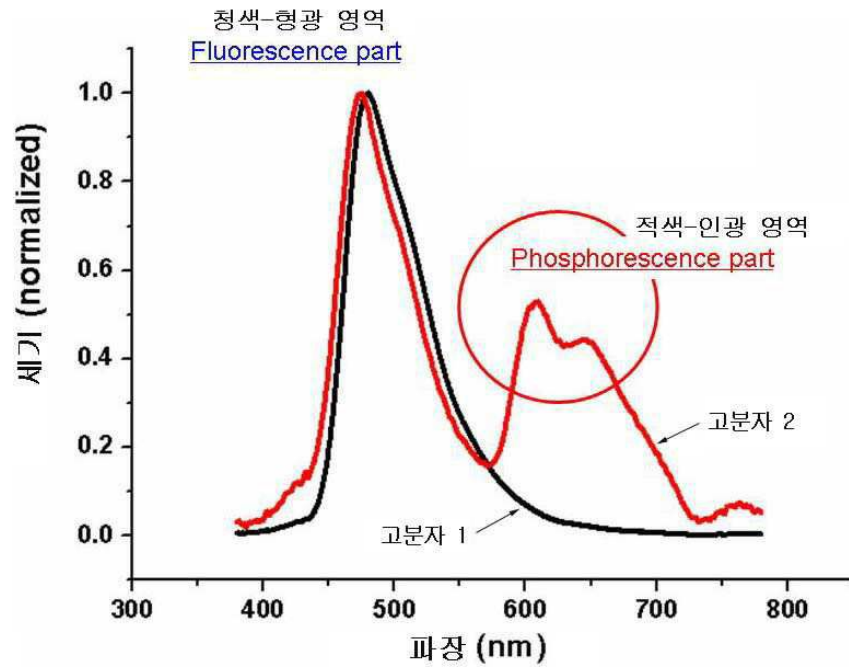
- <1> 도 1은 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 일 구현예를 개략적으로 나타낸 도면이고,
- <2> 도 2는 합성에 3으로부터 얻은 고분자 2 의 PL 스펙트럼이고,
- <3> 도 3은 합성에 3으로부터 얻은 고분자 2의 시간 경과에 따른 PL 스펙트럼들을 나타낸 것이고,
- <4> 도 4는 실시예 1로부터 얻은 유기 발광 소자의 전압-전류 밀도 그래프 및 색순도 다이어그램을 나타낸 것이고,
- <5> 도 5는 실시예 1로부터 얻은 유기 발광 소자의 시간 경과에 따른 EL 스펙트럼들을 나타낸다.

도면

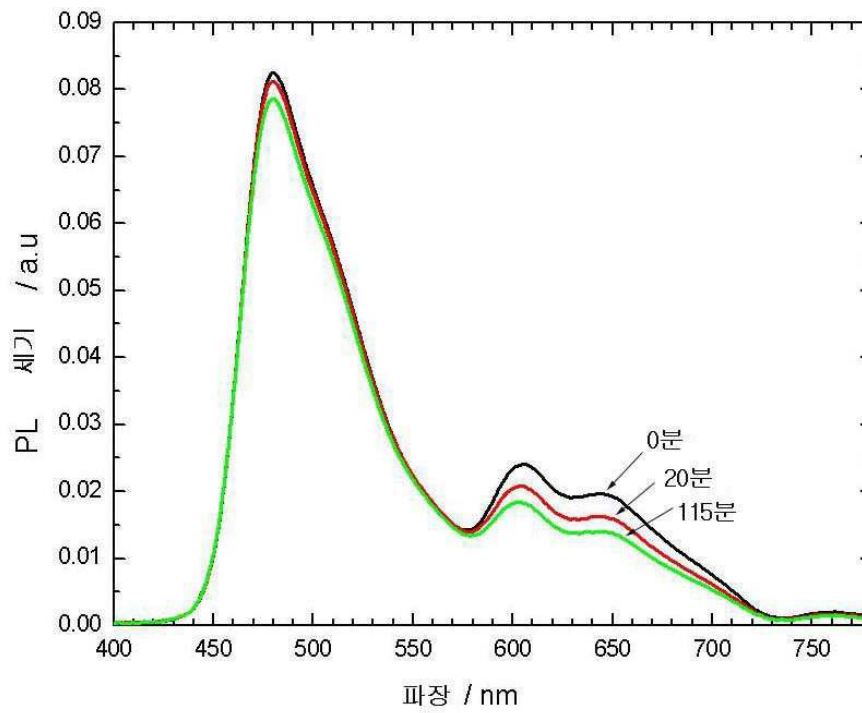
도면1



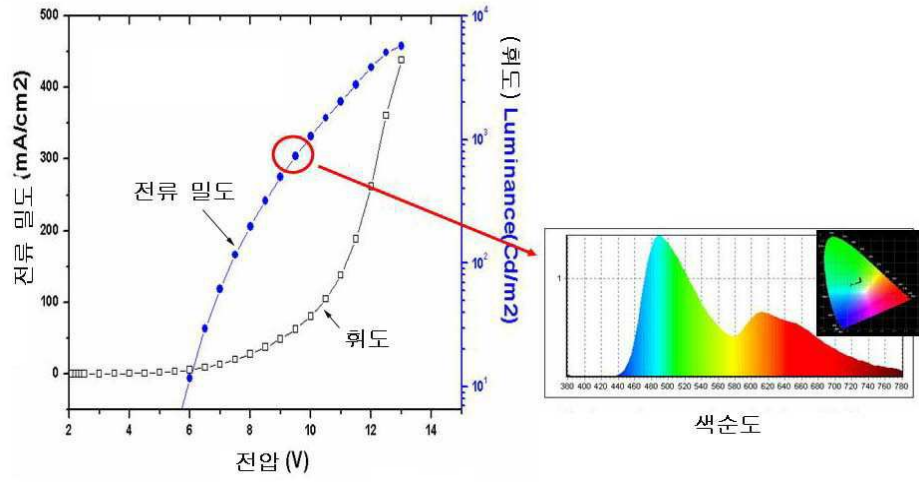
도면2



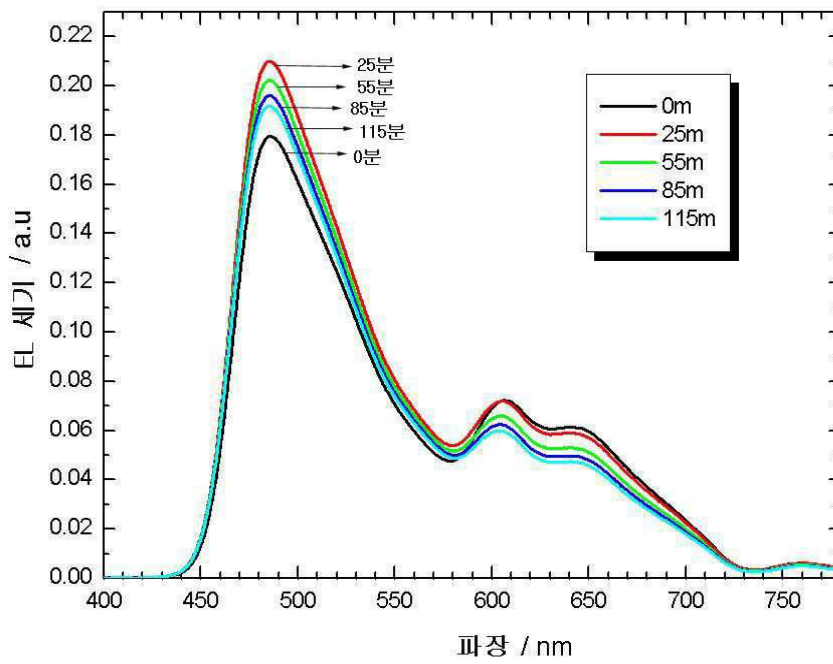
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	包含磷光单元和荧光单元的发光聚合物和包含磷光单元的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020080067931A	公开(公告)日	2008-07-22
申请号	KR1020070005439	申请日	2007-01-17
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	SON JHUN MO 손준모 BYUN YOUNG HUN 변영훈 KIM YU JIN 김유진 KWON O HYUN 권오현 SON YOUNG MOK 손영목		
发明人	손준모 변영훈 김유진 권오현 손영목		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5036 H01L51/0071 C08G2261/149 C08G2261/3142 C08G2261/148 H01L51/0039 C08G2261/52 C08G61/02 H01L51/0085 H01L51/0037 C08L99/00 H01L51/0043 C08G2261/3245 C08G2261/412 C08G2261/1526 H01L51/0081 C08G61/122 H01L51/5016 B22D41/00 C21C5/46 C21C7/00 Y02P10/212		
其他公开文献	KR101407575B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含磷光单元和荧光单元的发光聚合物，以及包含该发光聚合物的有机发光装置。发光聚合物可以根据磷光机理和荧光机制发射两种或更多种颜色的光，并且包括其的有机发光装置可以具有优异的寿命，亮度和效率特性，并且可以发射白光。

