



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0067454
 (43) 공개일자 2017년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 207/452* (2006.01)
C07D 403/12 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 207/452 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0174155
 (22) 출원일자 2015년12월08일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간

미국 미시간 48109-2590 앤아버, 휴런 파크웨이
 1600, 세컨드플로어, 오피스 오브 테크놀로지 트
 랜스퍼

(72) 발명자
노창호
 경기도 수원시 영통구 봉영로 1526, 702동 1904호
 (영통동, 살구마을아파트)

권민상
 미국, 미시간주, 48105, 앤아버, 아파트 320C, 그
 린 브라이어대로 3835번지
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
리엔특특허법인

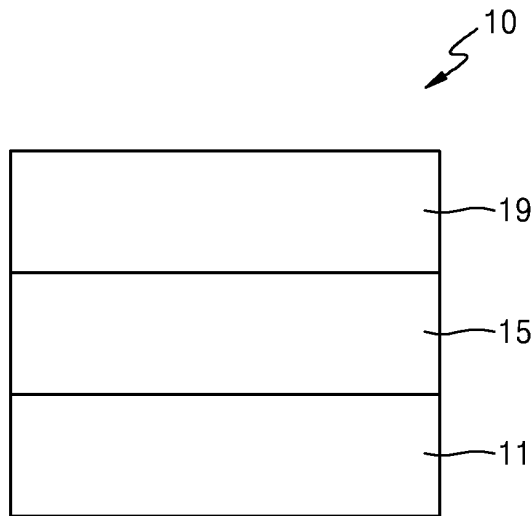
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **유기 발광 소자용 화합물, 이의 가교체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자**

(57) 요약

유기 발광 소자용 화합물, 이의 가교체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자가 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 403/12 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

C09K 2211/1003 (2013.01)

C09K 2211/1007 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

(72) 발명자

김진상

미국, 미시간주, 48105, 앤아버, 월튼우드 드라이브 3605번지

유영창

미국, 미시간주, 48105, 앤아버, 나탈리 레인 306번가 1425번지

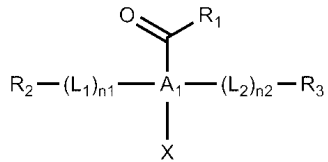
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

A₁은 방향족기(aromatic group) 및 확장된(extended) π-공액을 갖는 방향족기 중에서 선택되고;

R₁은 수소 및 C₁-C₆₀알킬기 중에서 선택되고;

L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, -O-, -S-, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기; 및

C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기; 중에서 선택되고;

n₁ 및 n₂는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로, 수소 및 제1가교기 중에서 선택되며, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 제1가교기이고;

X는 -F, -Cl, -Br 및 -I 중에서 선택된다.

청구항 2

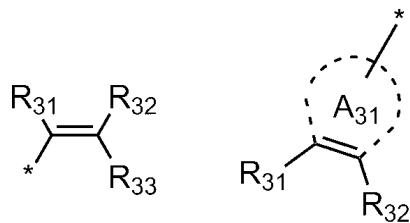
제1항에 있어서,

상기 제1가교기는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는, 유기 발광 소자용 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1가교기는 하기 화학식 3-1 및 3-2로 표시되는 부분 구조(substructure)를 포함하는, 유기 발광 소자용 화합물:



상기 화학식 3-1 및 3-2 중,

A₃₁은 C₅-C₁₀시클릭 그룹 및 C₁-C₁₀헤테로시클릭 그룹; 및

-F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된, C₅-C₁₀시클릭 그룹 및 C₁-C₁₀헤테로시클릭 그룹; 중에서 선택되고;

R₃₁ 내지 R₃₃은 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;

*는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

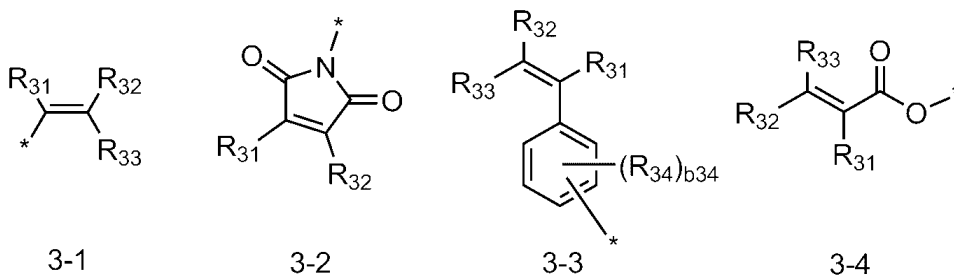
상기 제1가교기는 비닐기, 말레이미드기, 스티렌기 및 아크릴레이트기; 및

-F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된, 비닐기, 말레이미드기, 스티렌기 및 아크릴레이트기; 중에서 선택되는, 유기 발광 소자용 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1가교기는 하기 화학식 3-11 내지 3-14로 표시되는 기 중에서 선택되는, 유기 발광 소자용 화합물:



상기 화학식 3-11 내지 3-14 중,

R₃₁ 내지 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;

*는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

A₁은 페닐기 및 나프틸기 중에서 선택되는, 유기 발광 소자용 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서,

R₁은 수소인, 유기 발광 소자용 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서,

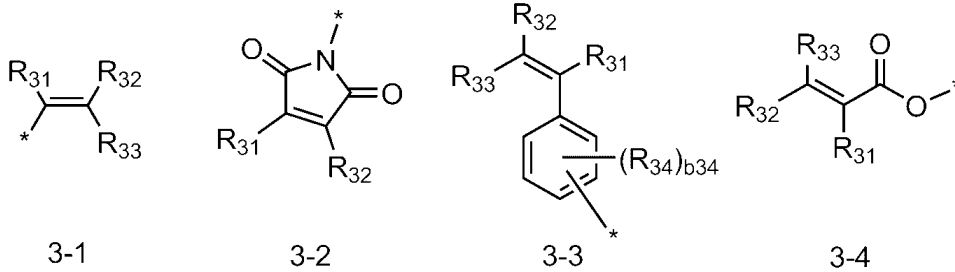
L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, -O- 및 C₁-C₂₀알킬렌기 중에서 선택되는, 유기 발광 소자용 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서,

R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로, 수소 및 하기 화학식 3-11 내지 3-14로 표시되는 기 중에서 선택되되;

R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 하기 화학식 3-11 내지 3-14로 표시되는 기 중에서 선택되는, 유기 발광 소자용 화합물:



상기 화학식 3-1 내지 3-4 중,

R₃₁ 내지 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;

b₃₄는 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되고;

*는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 10

제1항에 있어서,

R₂ 및 R₃은 제1가교기인, 유기 발광 소자용 화합물.

청구항 11

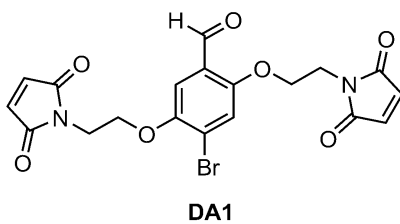
제1항에 있어서,

X는 -Br인, 유기 발광 소자용 화합물.

청구항 12

제1항에 있어서,

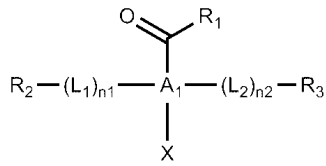
상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물은 화합물 DA1인, 유기 발광 소자용 화합물:



청구항 13

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물 및 폴리머의 가교체:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

A₁은 방향족기(aromatic group) 및 확장된(extended) π-공액을 갖는 방향족기 중에서 선택되고;

R₁은 수소 및 C₁-C₆₀알킬기 중에서 선택되고;

L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, -O-, -S-, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기 중에서 선택되고;

n₁ 및 n₂는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로, 수소 및 제1가교기 중에서 선택되며, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 제1가교기이고;

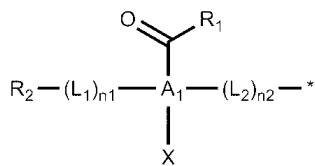
X는 -F, -Cl, -Br 및 -I 중에서 선택된다.

청구항 14

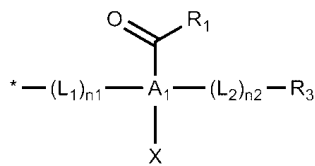
제13항에 있어서,

하기 화학식 2-1 내지 2-3 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위를 포함하는 가교체:

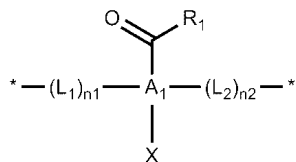
<화학식 2-1>



<화학식 2-2>



<화학식 2-3>



상기 화학식 2-1 내지 2-3 중,

A₁은 방향족기(aromatic group) 및 확장된(extended) π-공액을 갖는 방향족기 중에서 선택되고;

R₁은 수소 및 C₁-C₆₀알킬기 중에서 선택되고;

L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, -O-, -S-, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기 중에서 선택되고;

n1 및 n2는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로, 수소 및 제1가교기 중에서 선택되며, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 제1가교기이고;

X는 -F, -Cl, -Br 및 -I 중에서 선택되고;

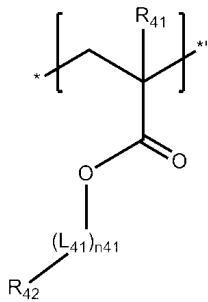
*는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 폴리머는 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는, 가교체:

<화학식 4>



상기 화학식 4 중,

L₄₁은 -O-, -S-, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기; 및

C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기; 중에서 선택되고;

n₄₁은 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

R₄₁은 수소, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;

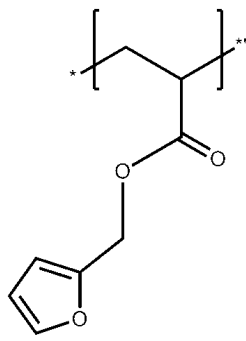
R₄₂는 제2가교기이고;

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

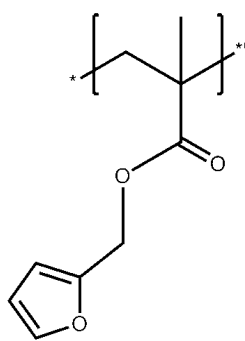
청구항 16

제13항에 있어서,

상기 폴리머는 하기 화학식 4-11 및 4-12로 표시되는 반복 단위 중에서 선택되는 반복 단위 (1)을 포함하는, 가교체:



4-11



4-12

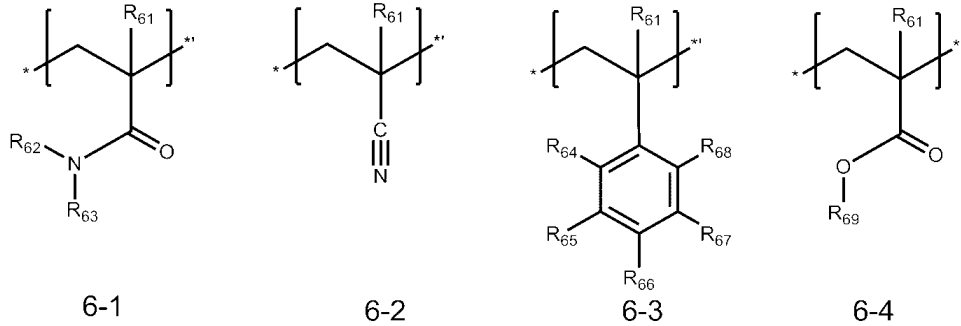
상기 화학식 4-11 및 4-12 중,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 폴리머는 하기 화학식 6-1 내지 6-4 중 어느 하나로 표시되는 반복 단위 (2)를 더 포함하는, 가교체:



상기 화학식 6-1 내지 6-4 중,

R₆₁은 수소, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;

R₆₂ 내지 R₆₉는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기; 및

-F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기 및 니트로기 중에서 선택되는 적어도 하나의 치환기로 치환된, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기; 중에서 선택되고;

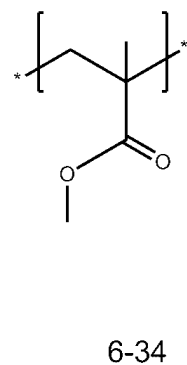
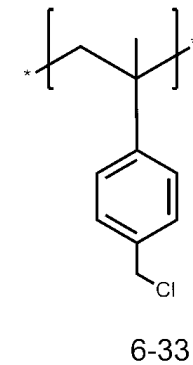
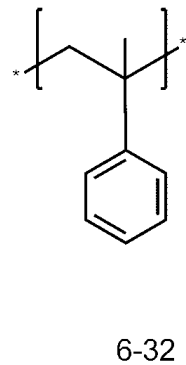
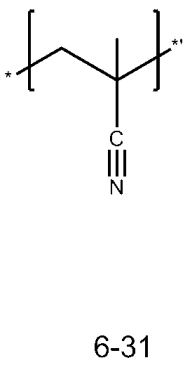
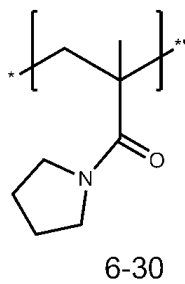
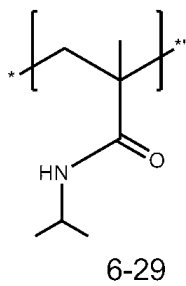
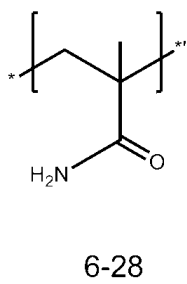
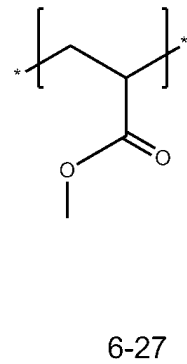
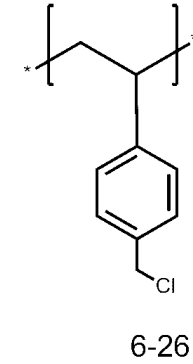
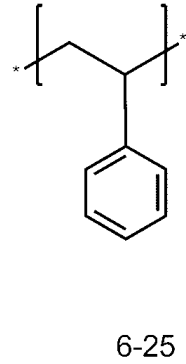
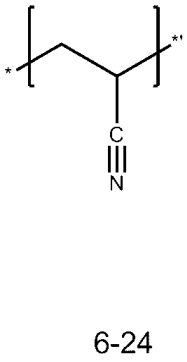
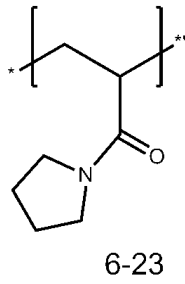
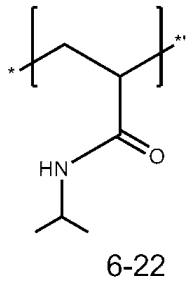
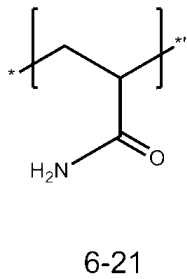
R₆₂ 및 R₆₃은 선택적으로(optionally) 서로 결합하여 고리를 형성하고;

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 폴리머는 하기 화학식 6-21 내지 6-34로 표시되는 반복 단위 중에서 선택되는 반복 단위 (2)를 더 포함하는, 가교체:



상기 화학식 6-21 및 6-34 중,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 19

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 발광층을 포함하고, 상기 유기층은 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 가교체를 1종 이상 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 가교체는 상기 발광층에 포함되는, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 유기 발광 소자용 화합물, 이의 가교체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자가 제시된다.

배경 기술

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

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

발명의 내용

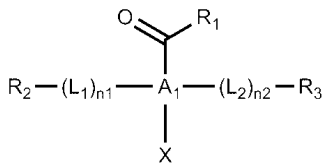
해결하려는 과제

[0004] 유기 발광 소자용 화합물, 이의 가교체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물이 제공된다:

[0006] <화학식 1>



[0007]

[0008] 상기 화학식 1 중,

[0009] A₁은 방향족기(aromatic group) 및 확장된(extended) π-공액을 갖는 방향족기 중에서 선택되고;

[0010] R₁은 수소 및 C₁-C₆₀알킬기 중에서 선택되고;

[0011] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, -O-, -S-, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기; 및

[0012] C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기; 중에서 선택되고;

[0013] n₁ 및 n₂는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;

[0014] R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로, 수소 및 제1가교기 중에서 선택되며, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 제1가교기이고;

[0015] X는 -F, -Cl, -Br 및 -I 중에서 선택된다.

[0016] 다른 측면에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물 및 폴리머의 가교체가 제공된다.

[0017] 또 다른 측면에 따르면, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 발광층을 포함하고, 상기 유기층은 전술한 가교체를 1종 이상 포함하는, 유기 발광 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0018] 상기 유기 발광 소자용 화합물은 적어도 하나의 가교기를 포함하므로, 이의 가교체를 채용한 유기 발광 소자는 고효율 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 일 실시예를 따르는 유기 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 2(a)는 Br6A, DA1, M1 및 Br6A/M1의 메탄올 용액의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 2(b)는 Br6A, DA1 및 Br6A/M1의 메탄올 용액의 PL 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 2(c)는 77K에서의 Br6A 및 DA1의 메탄올 용액의 PL 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 3a(a)는 화합물 DA1이 도핑된 PFMA 필름의 어닐링 전 후의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 3a(b)는 화합물 Br6A가 도핑된 PFMA 필름, 화합물 DA1이 도핑된 PFMA 필름 및 PFMA 필름의 DSC 곡선을 나타낸 도면이다. 도 3a(c)는 실온에서의 Br6A가 도핑된 PFMA 필름 및 화합물 DA1이 도핑된 PFMA 필름의 PL 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 3b(d)는 상이한 x_{MMA} 에서의 화합물 Br6A가 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름 및 화합물 DA1이 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 인광 양자 수율을 나타낸 도면이다. 도 3b(e)는 상이한 x_{MMA} 에서의 Br6A가 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름 및 화합물 DA1이 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 인광 수명을 나타낸 도면이다. 도 3b(f)는 상이한 x_{MMA} 에서의 Br6A가 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름 및 화합물 DA1이 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 유리 전이 온도를 나타낸 도면이다.

도 4a(a)는 x_{MMA} 가 0.88일 때, 화합물 Br6A가 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름 및 화합물 DA1이 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 온도에 따른 인광 양자 수율을 나타낸 도면이다. 도 4a(b)는 x_{MMA} 가 0.88일 때, 화합물 Br6A가 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름 및 화합물 DA1이 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 온도에 따른 인광 수명을 나타낸 도면이다. 도 4a(c)는 x_{MMA} 가 0.88일 때, 화합물 Br6A가 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름 및 화합물 DA1이 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 온도에 따른 형광 양자 수율을 나타낸 도면이다. 도 4b(d)는 x_{MMA} 가 0.88일 때, 화합물 Br6A가 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름 및 화합물 DA1이 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 온도에 따른 $(1-\Phi_F)/\Phi_F$ 를 나타낸 도면이다. 도 4b(e)는 x_{MMA} 가 0.88일 때, 화합물 Br6A가 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름 및 화합물 DA1이 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 온도에 따른 ISC 양자 수율을 나타낸 도면이다. 도 4b(f)는 x_{MMA} 가 0.88일 때, 화합물 Br6A가 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름 및 화합물 DA1이 도핑된 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 1000/T 대 비복사 전이 속도를 나타낸 도면이다.

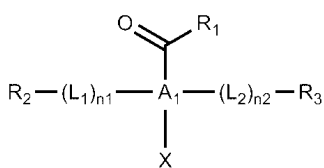
도 5(a)는 1000/T 대 도 4b(f)로부터 추출된 k_d 를 나타낸 도면이다. 도 5(b)는 1000/T 대 도 4b(f)로부터 추출된 k_{TS}^T 및 k_{TS}^0 를 나타낸 도면이다.

도 6은 각각 화합물 DA1 및 Br6A가 도핑된 코폴리머의 인광 양자 수율을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 상기 유기 발광 소자용 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며, 적어도 하나의 제1가교기를 포함한다:

[0021] <화학식 1>



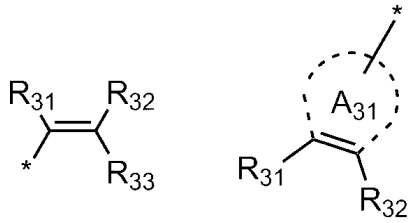
[0022]

[0023] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물이 2개 이상의 제1가교기를 포함하는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0024] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, 상기 제1가교기는 상기 제1가교기는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유

할 수 있다.

[0025] 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, 상기 제1가교기는 하기 화학식 3-1 및 3-2로 표시되는 부분 구조(substructure)를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



3-1

3-2

[0026]

상기 화학식 3-1 및 3-2 중,

[0027]

[0028] A₃₁은 C₅-C₁₀시클릭 그룹 및 C₁-C₁₀헤테로시클릭 그룹; 및

[0028]

[0029] -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된, C₅-C₁₀시클릭 그룹 및 C₁-C₁₀헤테로시클릭 그룹; 중에서 선택되고;

[0029]

[0030] R₃₁ 내지 R₃₃은 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;

[0030]

[0031] *는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0031]

[0032] 또 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, 상기 제1가교기는 비닐기, 말레이미드기, 스티렌기 및 아크릴레이트기; 및

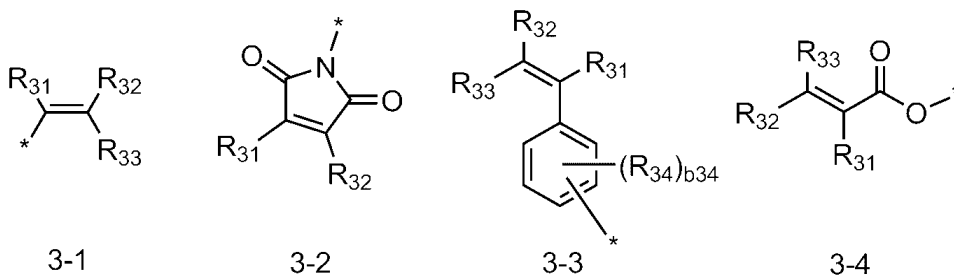
[0032]

[0033] -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된, 비닐기, 말레이미드기, 스티렌기 및 아크릴레이트기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033]

[0034] 또 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, 상기 제1가교기는 하기 화학식 3-11 내지 3-14로 표시되는 기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0034]



3-1

3-2

3-3

3-4

[0035]

상기 화학식 3-11 내지 3-14 중,

[0036]

[0037] R₃₁ 내지 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;

[0037]

[0038] *는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0038]

[0039] 예를 들어, 상기 화학식 3-11 내지 3-14 중, R₃₁ 내지 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기 및 iso-프로폭시기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

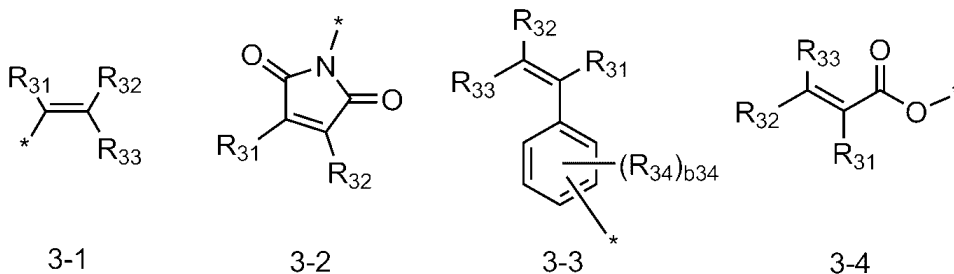
[0039]

[0040] 또 다른 예로서, 상기 화학식 3-11 내지 3-14 중, R₃₁ 내지 R₃₄는 수소일 수 있으나, 이에 한정되는 것은

[0040]

아니다.

- [0041] 상기 화학식 1 중, A₁은 방향족기(aromatic group) 및 확장된(extended) π-공액을 갖는 방향족기 중에서 선택될 수 있다.
- [0042] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, A₁은 페닐기 및 나프틸기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 화학식 1 중, R₁은 수소 및 C₁-C₆₀알킬기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, R₁은 수소일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 화학식 1 중, L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, -O-, -S-, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기; 및
- [0046] C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기; 중에서 선택될 수 있다.
- [0047] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, -O- 및 C₁-C₂₀알킬렌기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, -O-, 메틸렌기, 에틸렌기 및 프로필렌기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 화학식 1 중, n₁은 L₁의 개수를 나타내며, n₁은 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택될 수 있다. n₁이 0인 경우 (L₁)_{n₁}은 단일 결합을 나타내며, n₁이 2 이상이면, 복수개의 L₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1 중, n₁은 0, 1 및 2 중에서 선택될 수 있다.
- [0050] 상기 화학식 1 중, n₂는 L₂의 개수를 나타내며, n₂는 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택될 수 있다. n₂가 0인 경우 (L₂)_{n₂}는 단일 결합을 나타내며, n₂가 2 이상이면, 복수개의 L₂는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1 중, n₂는 0, 1 및 2 중에서 선택될 수 있다.
- [0051] 상기 화학식 1 중, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로, 수소 및 제1가교기 중에서 선택되며, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 제1가교기일 수 있다.
- [0052] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로, 수소 및 하기 화학식 3-11 내지 3-14로 표시되는 기 중에서 선택되며;
- [0053] R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 하기 화학식 3-11 내지 3-14로 표시되는 기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



- [0054]
- [0055] 상기 화학식 3-1 내지 3-4 중,
- [0056] R₃₁ 내지 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;
- [0057] b₃₄는 1, 2, 3 및 4 중에서 선택되고;

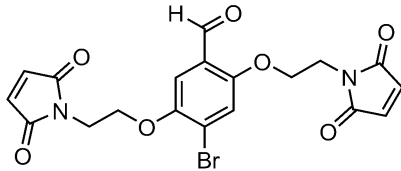
[0058] *는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0059] 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, R₂ 및 R₃은 제1가교기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0060] 상기 화학식 1 중, X는 -F, -Cl, -Br 및 -I 중에서 선택될 수 있다.

[0061] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, X는 -Br일 수 있다.

[0062] 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물은 화합물 DA1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



DA1

[0063]

[0064] 일반적으로 금속 미함유 인광 재료는 스핀-궤도 결합(SOC: spin-orbit coupling)이 덜 효율적이고, 상기 스핀-궤도 결합은 비복사 전이(radiationless transition)와 경쟁한다. 인광 과정 (Phosphorescence process)은 비복사 전이에 비해 상당히 느리다. 따라서, 유기 인광체가 높은 인광 양자 효율을 나타내기 위해서는, 비복사 전이가 반드시 억제 되어야 한다.

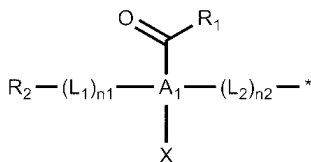
[0065] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물은 브롬 및 벤즈알데히드를 포함하므로, nπ* 유형 삼중항(T_n) 상태의 생성에 의한 SOC를 통한 항간 교차(ISC: intersystem crossing)가 촉진된다. 이는, 브롬 및 벤즈알데히드에 의한 분자 내(intramolecular) 및 분자 간(intermolecular) 중원자 효과(heavy atom effect) 및 El-Sayed 규칙에 의한 항간 교차 증진 효과 때문이다.

[0066] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물의 합성 방법은, 후술하는 합성예를 참조하여, 당업자가 용이하게 인식할 수 있다.

[0067] 다른 측면에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물 및 폴리머의 가교체가 제공된다.

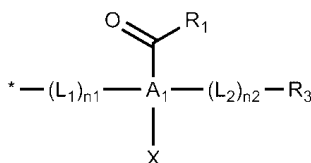
[0068] 예를 들어, 상기 가교체는, 하기 화학식 2-1 내지 2-3 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위를 포함할 수 있다:

[0069] <화학식 2-1>



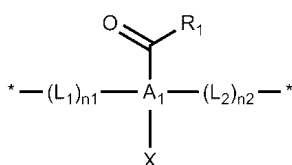
[0070]

[0071] <화학식 2-2>



[0072]

[0073] <화학식 2-3>

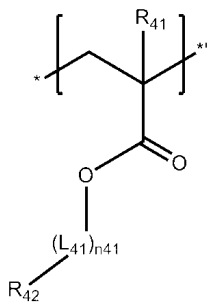


[0074]

[0075] 상기 화학식 2-1 내지 2-3 중,

- [0076] A₁은 방향족기(aromatic group) 및 확장된(extended) π-공액을 갖는 방향족기 중에서 선택되고;
- [0077] R₁은 수소 및 C₁-C₆₀알킬기 중에서 선택되고;
- [0078] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, -O-, -S-, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기 중에서 선택되고;
- [0079] n₁ 및 n₂는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;
- [0080] R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로, 수소 및 제1가교기 중에서 선택되되, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 제1가교기이고;
- [0081] X는 -F, -Cl, -Br 및 -I 중에서 선택되고;
- [0082] *는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.
- [0083] 상기 폴리머는 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 상기 폴리머가 코폴리머인 경우, 결합 방식은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 유기 발광 소자용 재료는 랜덤 공중합체, 교호 공중합체(alternating copolymer), 주기 공중합체(periodic copolymer) 및 블록 공중합체 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 예를 들어, 상기 폴리머는 비닐계 폴리머일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 다른 예로서, 상기 폴리머는 비닐계 폴리머이고, 작은 펜던트를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] 또 다른 예로서, 상기 폴리머는 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하고, 상기 반복 단위 (1)은 적어도 하나의 제2가교기를 포함할 수 있다:

[0087] <화학식 4>

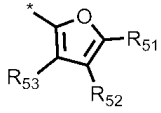


- [0088]
- [0089] 상기 화학식 4 중,
- [0090] L₄₁은 -O-, -S-, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기; 및
- [0091] C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된, C₁-C₂₀알킬렌기, C₁-C₂₀옥시알킬렌기, C₁-C₂₀티오알킬렌기; 중에서 선택되고;
- [0092] n₄₁은 0, 1, 2, 3, 4 및 5 중에서 선택되고;
- [0093] R₄₁은 수소, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;
- [0094] R₄₂는 제2가교기이고;
- [0095] * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.
- [0096] 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함하는 폴리머가 2개 이상의 제2가교기를 포함하는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0097] 예를 들어, 상기 화학식 4 중, 상기 제2가교기는 탄소-탄소 이중 결합 및 탄소-산소 이중 결합 중에서 선택되는 적어도 두 개의 이중 결합을 함유할 수 있다.
- [0098] 다른 예로서, 상기 화학식 4 중, 상기 제2가교기는 1,3-뷰타다이에닐기 및 퓨라닐기; 및

[0099] -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환된, 1,3-뷰타다이에닐기 및 퓨라닐기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0100] 또 다른 예로서, 상기 화학식 4 중, 상기 제2가교기는 하기 화학식 5로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0101] <화학식 5>



[0102]

[0103] 상기 화학식 5 중,

[0104] R₅₁ 내지 R₅₃은 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기, 니트로기, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;

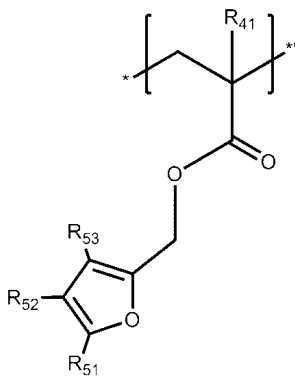
[0105] *는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0106] 예를 들어, 상기 화학식 5 중, R₅₁ 내지 R₅₃은 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기 및 니트로기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0107] 예를 들어, 상기 화학식 4 중, R₄₁은 수소 및 메틸기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108] 또 다른 예로서, 상기 폴리머는 하기 화학식 4-1로 표시되는 반복 단위 (1)을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0109] <화학식 4-1>



[0110]

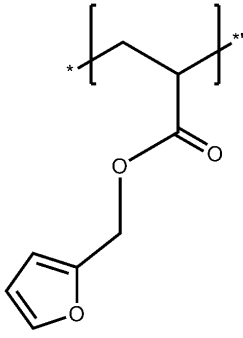
[0111] 상기 화학식 4-1 중,

[0112] R₄₁은 수소 및 메틸기 중에서 선택되고;

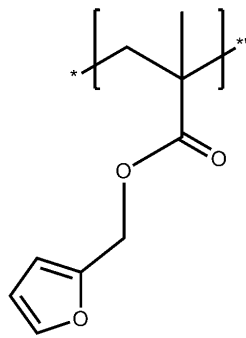
[0113] R₅₁ 내지 R₅₃은 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기 및 니트로기 중에서 선택되고;

[0114] * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0115] 또 다른 예로서, 상기 폴리머는 하기 화학식 4-11 및 4-12로 표시되는 반복 단위 중에서 선택되는 반복 단위 (1)을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



4-11



4-12

[0116]

[0117]

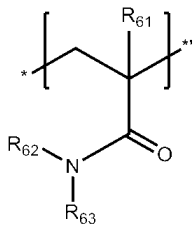
[0118]

[0119]

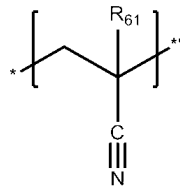
상기 화학식 4-11 및 4-12 중,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

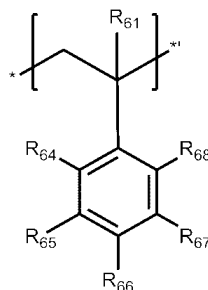
또 다른 예로서, 상기 폴리머는 상기 반복 단위 (1) 외에, 하기 화학식 6-1 내지 6-4 중 어느 하나로 표시되는 반복 단위 (2)를 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



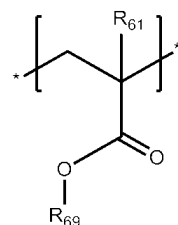
6-1



6-2



6-3



6-4

[0120]

[0121]

[0122]

[0123]

[0124]

[0125]

[0126]

[0127]

상기 화학식 6-1 내지 6-4 중,

R₆₁은 수소, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고;

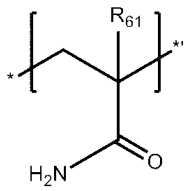
R₆₂ 내지 R₆₉는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기; 및

-F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기 및 니트로기 중에서 선택되는 적어도 하나의 치환기로 치환된, C₁-C₂₀알킬기 및 C₁-C₂₀알콕시기; 중에서 선택되고;

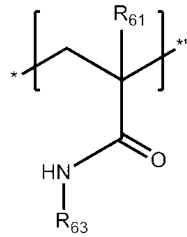
R₆₂ 및 R₆₃은 선택적으로(optionally) 서로 결합하여 고리를 형성하고;

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

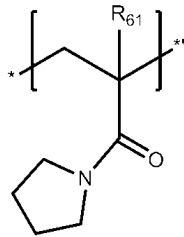
또 다른 예로서, 상기 폴리머는 상기 반복 단위 (1) 외에, 하기 화학식 6-11 내지 6-16로 표시되는 반복 단위 중에서 선택되는 반복 단위 (2)를 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



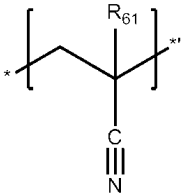
6-11



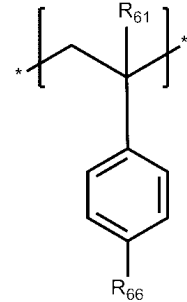
6-12



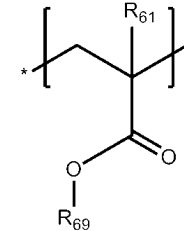
6-13



6-14



6-15



6-16

[0128]

[0129]

상기 화학식 6-11 내지 6-16 중,

[0130]

R₆₁은 수소 및 메틸기 중에서 선택되고;

[0131]

R₆₃, R₆₆ 및 R₆₉는 서로 독립적으로, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 및 iso-프로필기;

[0132]

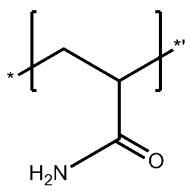
-F, -Cl, -Br, -I, -C(=O), 시아노기 및 니트로기 중에서 선택되는 적어도 하나의 치환기로 치환된, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 및 iso-프로필기; 중에서 선택되고;

[0133]

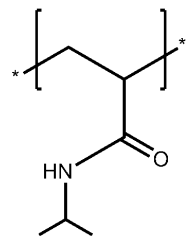
* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0134]

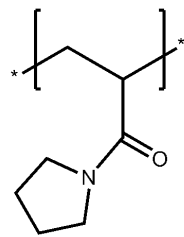
또 다른 예로서, 상기 폴리머는 상기 반복 단위 (1) 외에, 하기 화학식 6-21 내지 6-34로 표시되는 반복 단위 중에서 선택되는 반복 단위 (2)를 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



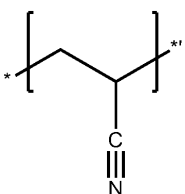
6-21



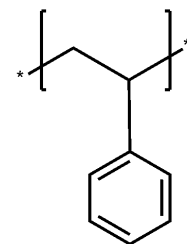
6-22



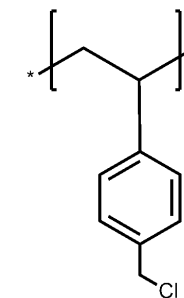
6-23



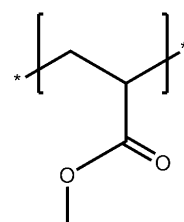
6-24



6-25

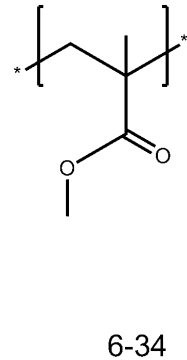
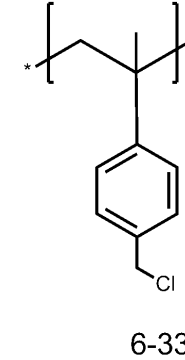
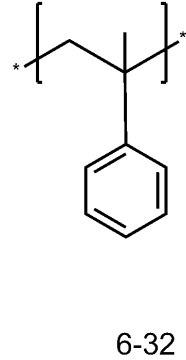
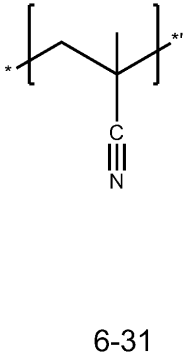
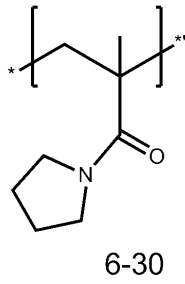
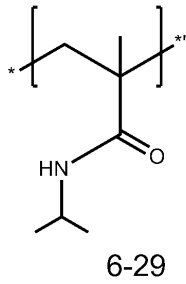
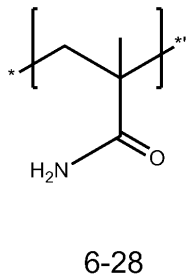


6-26



6-27

[0135]



[0136]

[0137]

[0138]

[0139]

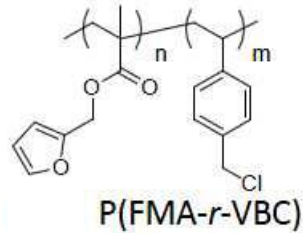
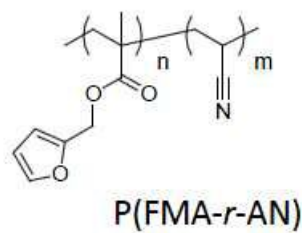
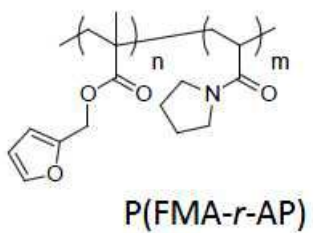
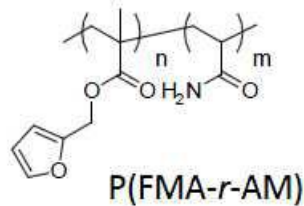
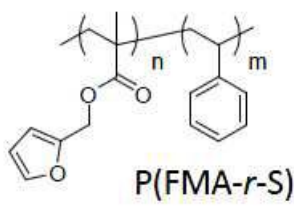
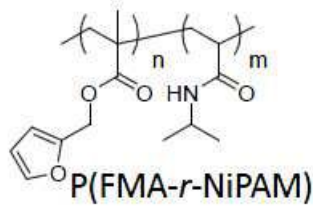
[0140]

상기 화학식 6-21 및 6-34 중,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

또 다른 예로서, 상기 폴리머는 상기 화학식 4-1 및 4-2로 표시되는 반복 단위 (1) 외에, 상기 화학식 6-21 내지 6-34로 표시되는 반복 단위 중에서 선택되는 반복 단위 (2)를 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

또 다른 예로서, 상기 폴리머는 폴리(피푸릴 메타크릴레이트)(PFMA) 호모폴리머, 폴리(피푸릴 메타크릴레이트-r-메틸 메타크릴레이트) 랜덤 코폴리머 (P(FMA-r-MMA)), 폴리(피푸릴 메타크릴레이트-r-N-이소프로필아크릴아미드) 랜덤 코폴리머 (P(FMA-r-NiPAM)), 폴리(피푸릴 메타크릴레이트-r-스티렌) 랜덤 코폴리머 (P(FMA-r-S)), 폴리(피푸릴 메타크릴레이트-r-아크릴아미드) 랜덤 코폴리머 (P(FMA-r-AM)), 폴리(피푸릴 메타크릴레이트-r-아크릴피롤리딘) 랜덤 코폴리머 (P(FMA-r-AP)), 폴리(피푸릴 메타크릴레이트-r-아세토니트릴) 랜덤 코폴리머 (P(FMA-r-AN)) 및 폴리(피푸릴 메타크릴레이트-r-비닐벤질클로라이드) 랜덤 코폴리머 (P(FMA-r-VBC)) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



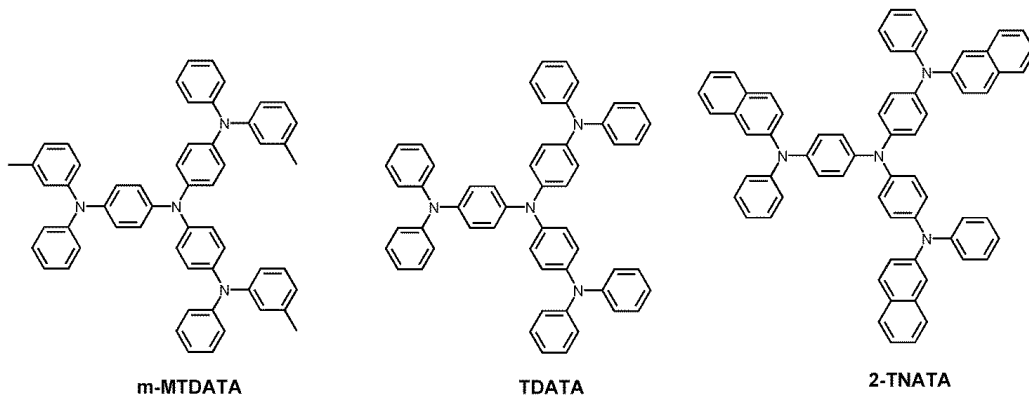
[0141]

[0142]

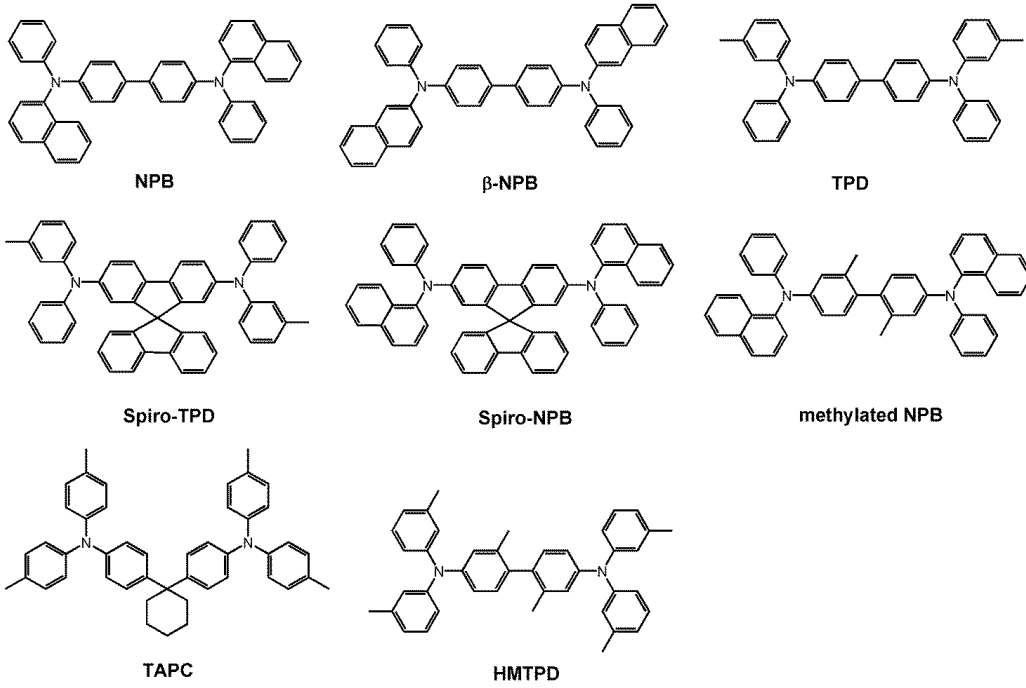
상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물 및 폴리머 사이에는 공유 결합이 형성됨으로써, 상기 가교체가 형성된다. 상기 공유 결합은 예를 들어, Diels-Alder 반응을 통해 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0143] 상기 공유 결합은 폴리머 매트릭스 내에 내장된 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물(이는, 형광체로 작용함)의 분자 운동을 억제할 수 있고, 이는 비복사 전이를 효율적으로 억제할 수 있다. 특히, i) 충돌 빈도(따라서 흡열 삼중항-삼중항 에너지 전이 프로세스)를 감소시키고, ii) ISC 프로세스의 속도 감소를 가리키는 T_1 및 S_0 사이의 0차 전자 상태(zero-order electronic states)의 진동 혼합(vibronic mixing)을 감소시킨다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물 및 폴리머의 가교체는 인광 양자 수율을 매우 향상시킬 수 있고, 이를 포함하는 유기 발광 소자는 고효율을 제공할 수 있다.
- [0144] 따라서, 상기 가교체는 형광체가 폴리머 매트릭스에 공유 결합하지 않은 채로 내장된 경우보다 2 내지 5배 인광 양자 수율이 높다.
- [0145] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물 및 폴리머의 가교체의 합성 방법은, 후술하는 합성예를 참조하여, 당업자가 용이하게 인식할 수 있다.
- [0146] 또 다른 측면에 따르면, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 발광층을 포함하고, 상기 유기층은 전술한 가교체를 포함한, 유기 발광 소자가 제공된다.
- [0147] 상기 유기 발광 소자는 상술한 바와 같은 가교체를 포함함으로써, 고효율을 가질 수 있다.
- [0148] 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물 및 폴리머의 가교체는 상기 발광층에 포함되어 있을 수 있다.
- [0149] 다른 예로서, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 화합물 및 폴리머의 가교체는 상기 발광층에 포함되어 있고, 상기 가교체는 인광 재료일 수 있다.
- [0150] 상기 발광층은 적색, 녹색 또는 청색광을 방출할 수 있다.
- [0151] 상기 제1전극은 정공 주입 전극인 애노드이고 상기 제2전극은 전자 주입 전극인 캐소드이거나, 상기 제1전극은 전자 주입 전극인 캐소드이고 상기 제2전극은 정공 주입 전극인 애노드이다.
- [0152] 예를 들어, 상기 제1전극은 애노드이고, 상기 제2전극은 캐소드이고, 상기 유기층은, i) 상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 개재되고, 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 저지층 중 적어도 하나를 포함한 정공 수송 영역; 및 ii) 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 개재되고, 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 하나를 포함한 전자 수송 영역;을 포함할 수 있다.
- [0153] 본 명세서 중 "유기층"은 유기 발광 소자 중 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 단일 및/또는 복수의 층을 가리키는 용어이다. 상기 "유기층"은 유기 화합물뿐만 아니라, 금속을 포함한 유기금속 착체 등도 포함할 수 있다.
- [0154] 도 1은 본 발명의 일 실시예를 따르는 유기 발광 소자(10)의 단면도를 개략적으로 도시한 것이다. 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 일 실시예를 따르는 유기 발광 소자의 구조 및 제조 방법을 설명하면 다음과 같다. 유기 발광 소자(10)는 제1전극(11), 유기층(15) 및 제2전극(19)이 차례로 적층된 구조를 갖는다.
- [0155] 상기 제1전극(11) 하부 또는 제2전극(19) 상부에는 기판이 추가로 배치될 수 있다. 상기 기판으로는, 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있는데, 기계적 강도, 열안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.
- [0156] 상기 제1전극(11)은 예를 들면, 기판 상부에, 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등을 이용하여 제공함으로써 형성될 수 있다. 상기 제1전극(11)은 애노드일 수 있다. 상기 제1전극용 물질은 정공 주입이 용이하도록 높은 일함수를 갖는 물질 중에서 선택될 수 있다. 상기 제1전극(11)은 반사형 전극, 반투과형 전극 또는 투과형 전극일 수 있다. 제1전극용 물질로는 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등을 이용할 수 있다. 또는, 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등과 같은 금속을 이용할 수 있다.
- [0157] 상기 제1전극(11)은 단일층 또는 2 이상의 층을 포함한 다층 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 제1전극(11)은 ITO/Ag/ITO의 3층 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0158] 상기 제1전극(11) 상부로는 유기층(15)이 배치되어 있다.
- [0159] 상기 유기층(15)은 정공 수송 영역(hole transport region); 발광층(emission layer); 및 전자 수송 영역(electron transport region);을 포함할 수 있다.

- [0160] 상기 정공 수송 영역은 제1전극(11)과 발광층 사이에 배치될 수 있다.
- [0161] 상기 정공 수송 영역은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층 및 버퍼층 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0162] 상기 정공 수송 영역은 정공 주입층만을 포함하거나, 정공 수송층만을 포함할 수 있다. 또는, 상기 정공 수송 영역은, 제1전극(11)로부터 차례로 적층된, 정공 주입층/정공 수송층 또는 정공 주입층/정공 수송층/전자 저지층의 구조를 가질 수 있다.
- [0163] 정공 수송 영역이 정공 주입층을 포함할 경우, 정공 주입층(HIL)은 상기 제1전극(11) 상부에 진공증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0164] 진공 증착법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공 주입층 재료로 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 예를 들면, 증착온도 약 100 내지 약 500°C, 진공도 약 10^{-8} 내지 약 10^{-3} torr, 증착 속도 약 0.01 내지 약 100Å/sec의 범위에서 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0165] 스핀 코팅법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 코팅 조건은 정공주입층 재료로 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 약 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80°C 내지 200°C의 온도 범위에서 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0166] 상기 정공 수송층 및 전자 저지층 형성 조건은 정공 주입층 형성 조건을 참조한다.
- [0167] 상기 정공 수송 영역은, 예를 들면, m-MTDATA, TDATA, 2-TNATA, NPB, β-NPB, TPD, Spiro-TPD, Spiro-NPB, methylated NPB, TAPC, HMTPD, TCTA(4,4',4"-트리스(N-카바졸일)트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)triphenylamine)), Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonicacid:폴리아닐린/캄페르술포산), PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린)/폴리(4-스티렌술포네이트)), 하기 화학식 201로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 202로 표시되는 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다:



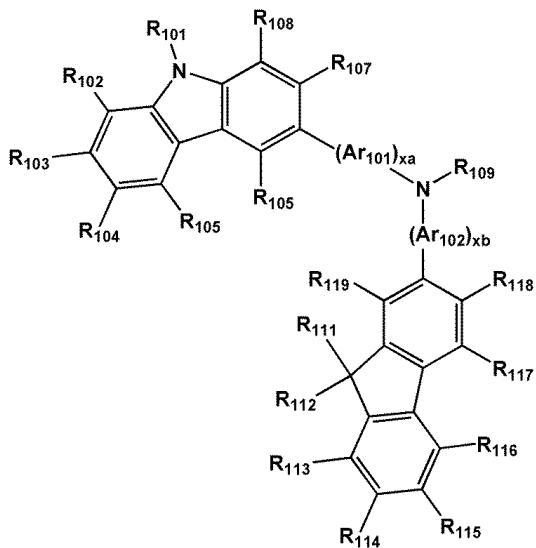
[0168]



[0169]

[0170]

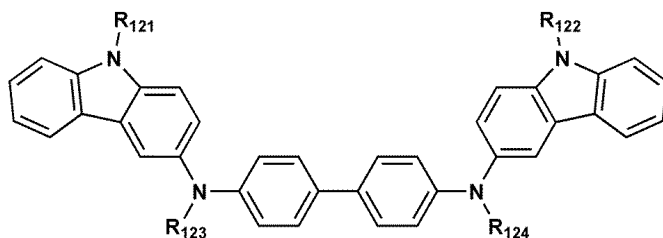
<화학식 201>



[0171]

[0172]

<화학식 202>



[0173]

[0174]

상기 화학식 201 중, Ar₁₀₁ 및 Ar₁₀₂는 서로 독립적으로,

[0175]

페닐렌기, 펜타레닐렌기, 인데닐렌기, 나프틸렌기, 아줄레닐렌기, 헵탈레닐렌기, 아세나프틸렌기, 플루오레닐렌기, 페나레닐렌기, 페난트레닐렌기, 안트라세닐렌기, 플루오란테닐렌기, 트리페닐레닐렌기, 파이레닐렌기, 크라이세닐레닐렌기, 나프타세닐렌기, 피세닐렌기, 페릴레닐렌기 및 펜타세닐렌기; 및

[0176]

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기,

카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, C₁-C₆₀알콕시기, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₂-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₂-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₂-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중 적어도 하나로 치환된, 페닐렌기, 펜타레닐렌기, 인테닐렌기, 나프틸렌기, 아줄레닐렌기, 헵탈레닐렌기, 아세나프틸렌기, 플루오레닐렌기, 페나레닐렌기, 페난트레닐렌기, 안트라세닐렌기, 플루오란테닐렌기, 트리페닐레닐렌기, 파이레닐렌기, 크라이세닐레닐렌기, 나프타세닐렌기, 피세닐렌기, 페틸레닐렌기 및 펜타세닐렌기; 중에서 선택될 수 있다.

[0177] 상기 화학식 201 중, 상기 xa 및 xb는 서로 독립적으로 0 내지 5의 정수, 또는 0, 1 또는 2일 수 있다. 예를 들어, 상기 xa는 1이고, xb는 0일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0178] 상기 화학식 201 및 202 중, 상기 R₁₀₁ 내지 R₁₀₈, R₁₁₁ 내지 R₁₁₉ 및 R₁₂₁ 내지 R₁₂₄는 서로 독립적으로,

[0179] 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₁₀알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등) 및 C₁-C₁₀알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜톡시기 등);

[0180] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염 및 인산기 또는 이의 염 중 하나 이상으로 치환된, C₁-C₁₀알킬기 및 C₁-C₁₀알콕시기;

[0181] 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 플루오레닐기 및 파이레닐기; 및

[0182] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₁₀알킬기 및 C₁-C₁₀알콕시기 중 하나 이상으로 치환된, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 플루오레닐기 및 파이레닐기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

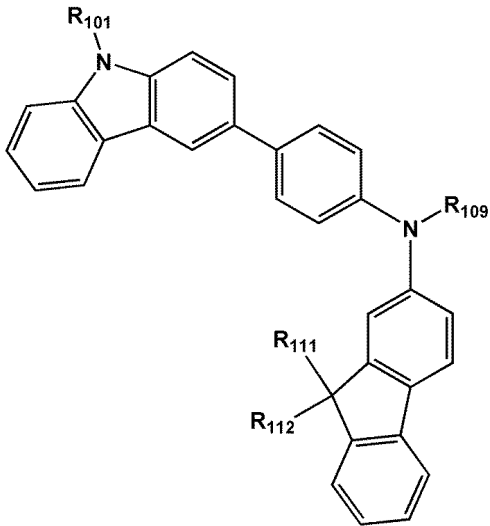
[0183] 상기 화학식 201 중, R₁₀₉는,

[0184] 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 피리디닐기; 및

[0185] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 피리디닐기 중 적어도 하나로 치환된, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 피리디닐기; 중에서 선택될 수 있다.

[0186] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 201로 표시되는 화합물은 하기 화학식 201A로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

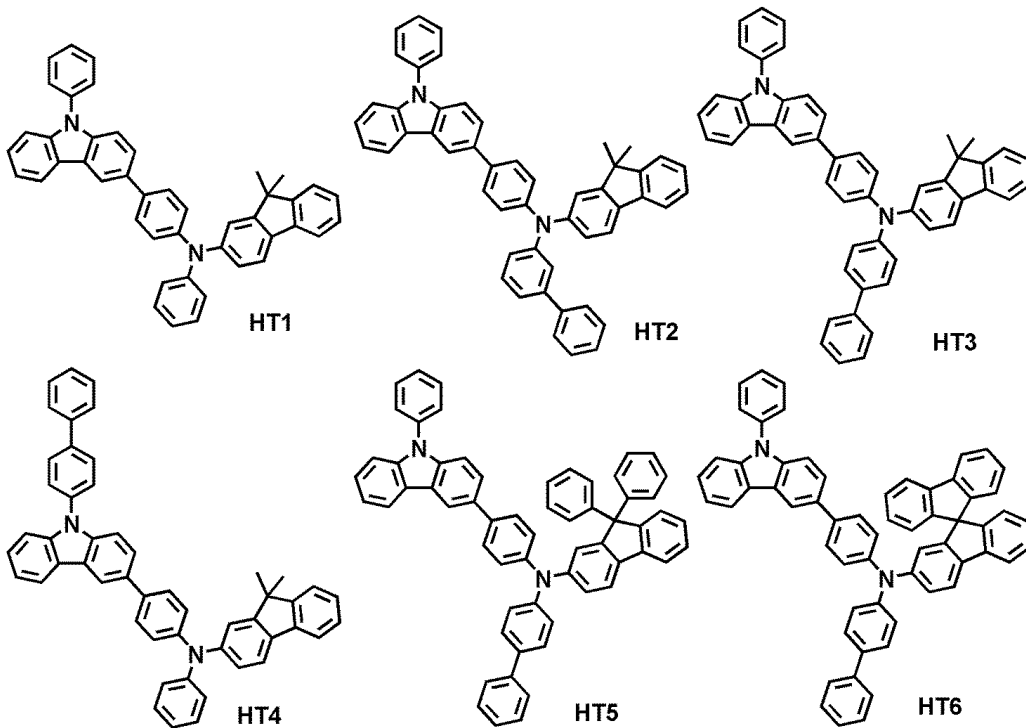
[0187] <화학식 201A>



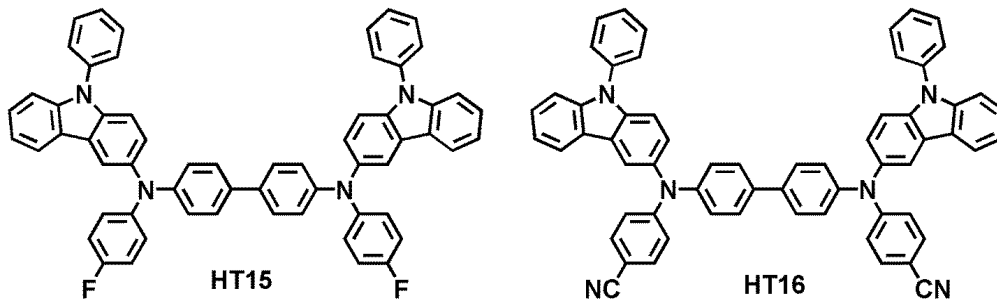
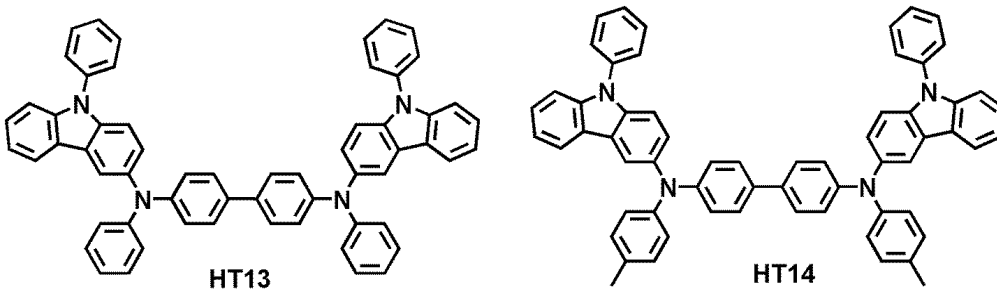
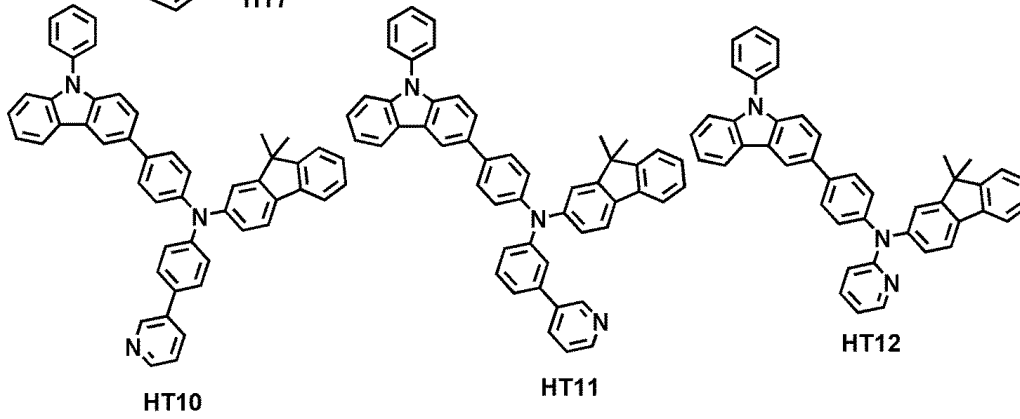
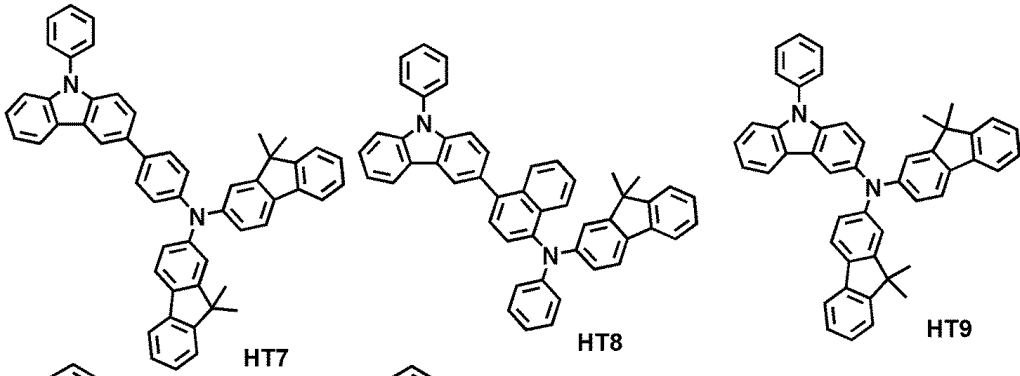
[0188]

[0189] 상기 화학식 201A 중, R₁₀₁, R₁₁₁, R₁₁₂ 및 R₁₀₉에 대한 상세한 설명은 상술한 바를 참조한다.

[0190] 예를 들어, 상기 화학식 201로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 202로 표시되는 화합물은 하기 화합물 HT1 내지 HT20을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

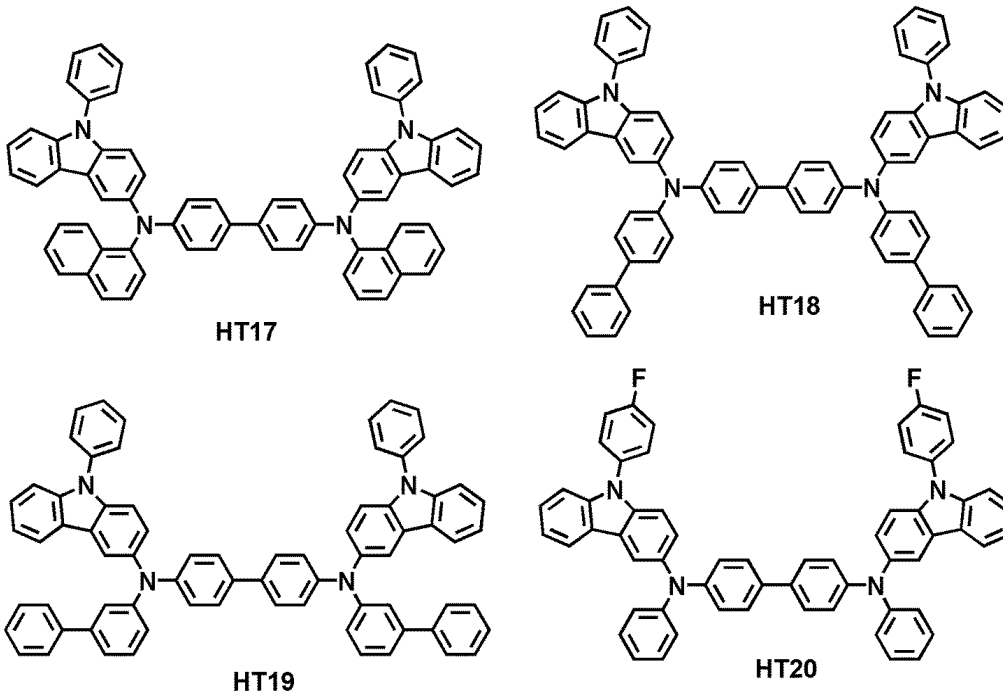


[0191]



[0192]

[0193]



[0194]

[0195]

상기 정공 수송 영역의 두께는 약 100Å 내지 약 10000Å, 예를 들면, 약 100Å 내지 약 1000Å일 수 있다. 상기 정공 수송 영역이 정공 주입층 및 정공 수송층을 모두 포함한다면, 상기 정공 주입층의 두께는 약 100Å 내지 약 10000Å, 예를 들면, 약 100Å 내지 약 1000Å이고, 상기 정공 수송층의 두께는 약 50Å 내지 약 2000Å, 예를 들면 약 100Å 내지 약 1500Å일 수 있다. 상기 정공 수송 영역, 정공 주입층 및 정공 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.

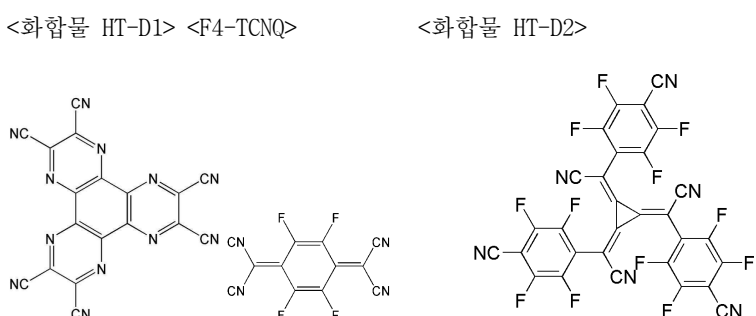
[0196]

상기 정공 수송 영역은 상술한 바와 같은 물질 외에, 도전성 향상을 위하여 전하-생성 물질을 더 포함할 수 있다. 상기 전하-생성 물질은 상기 정공 수송 영역 내에 균일하게 또는 불균일하게 분산되어 있을 수 있다.

[0197]

상기 전하-생성 물질은 예를 들면, p-도펀트일 수 있다. 상기 p-도펀트는 퀴논 유도체, 금속 산화물 및 시아노기-함유 화합물 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 p-도펀트의 비제한적인 예로는, 테트라시아노퀴논다이메테인(TCNQ) 및 2,3,5,6-테트라플루오로-테트라시아노-1,4-벤조퀴논다이메테인(F4-TCNQ) 등과 같은 퀴논 유도체; 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물; 및 하기 화합물 HT-D1, HT-D2 등과 같은 시아노기-함유 화합물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0198]



[0199]

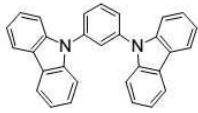
상기 정공 수송 영역은, 버퍼층을 더 포함할 수 있다.

[0201]

상기 버퍼층은 발광층에서 방출되는 광의 파장에 따른 광학적 공진 거리를 보상하여 효율을 증가시키는 역할을 수 있다.

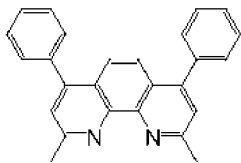
[0202]

상기 정공 수송 영역은, 전자 저지층을 더 포함할 수 있다. 상기 전자 저지층은 공지의 물질, 예를 들면, mCP를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

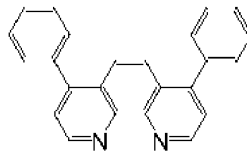


mCP

- [0203]
- [0204] 상기 전자 저지층의 두께는 약 50Å 내지 약 1000Å, 예를 들면, 약 70Å 내지 약 500Å일 수 있다. 상기 전자 저지층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 저지 특성을 얻을 수 있다.
- [0205] 상기 정공 수송 영역 상부에 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층 (EML)을 형성할 수 있다. 진공 증착법 및 스핀 코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택 될 수 있다.
- [0206] 상기 발광층은 전술한 가교체를 포함할 수 있다.
- [0207] 상기 유기 발광 소자가 풀 컬러 유기 발광 소자일 경우, 발광층은 적색 발광층, 녹색 발광층 및 청색 발광층으로 패터닝될 수 있다. 또는, 상기 발광층은 적색 발광층, 녹색 발광층 및/또는 청색 발광층이 적층된 구조를 가짐으로써, 백색광을 방출할 수 있는 등 다양한 변형예가 가능하다.
- [0208] 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 약 1000Å, 예를 들면 약 200Å 내지 약 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 우수한 발광 특성을 나타낼 수 있다.
- [0209] 다음으로 발광층 상부에 전자 수송 영역이 배치된다.
- [0210] 전자 수송 영역은 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0211] 예를 들어, 전자 수송 영역은 정공 저지층/전자 수송층/전자 주입층 또는 전자 수송층/전자 주입층의 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전자 수송층은 단일층 또는 2 이상의 서로 다른 물질을 포함한 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0212] 상기 전자 수송 영역의 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층의 형성 조건은 정공 주입층의 형성 조건을 참조한다.
- [0213] 상기 전자 수송 영역이 정공 저지층을 포함할 경우, 상기 정공 저지층은 예를 들면, 하기 BCP 및 Bphen 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



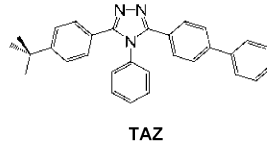
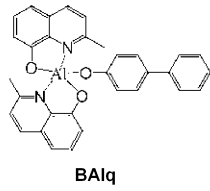
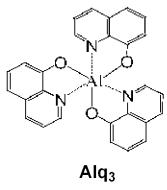
BCP



Bphen

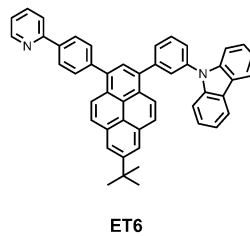
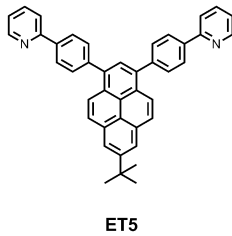
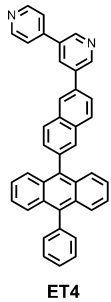
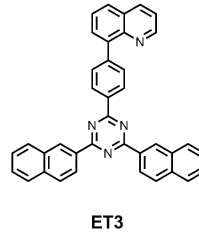
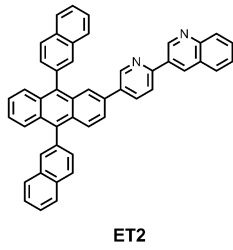
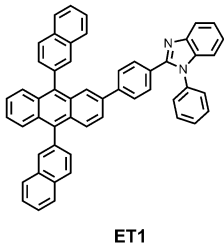
- [0214]
- [0215] 상기 정공 저지층의 두께는 약 20Å 내지 약 1000Å, 예를 들면 약 30Å 내지 약 300Å일 수 있다. 상기 정공 저지층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 우수한 정공 저지 특성을 얻을 수 있다.

[0216] 상기 전자 수송층은 상기 BCP, Bphen 및 하기 Alq₃, BAiq, TAZ 및 NTAZ 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

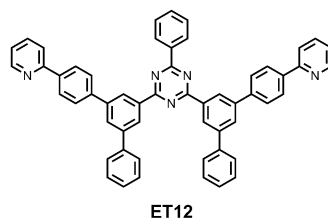
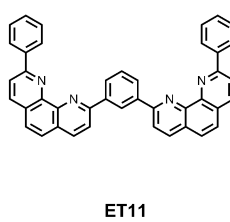
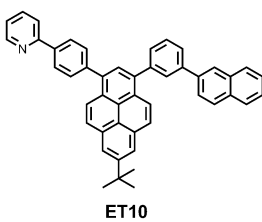
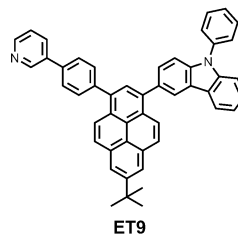
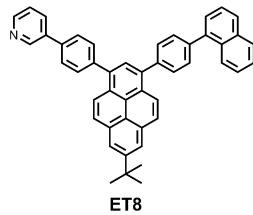
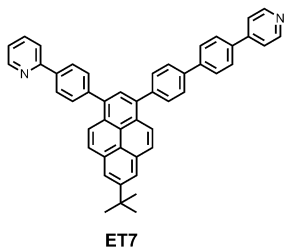


[0217]

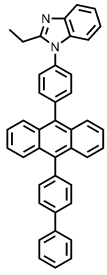
[0218] 또는, 상기 전자 수송층은 하기 화합물 ET1 내지 ET19 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



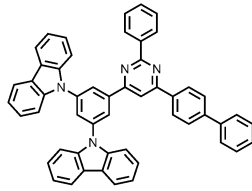
[0219]



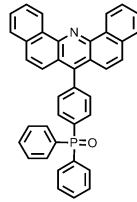
[0220]



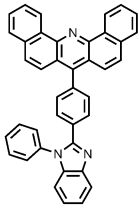
ET13



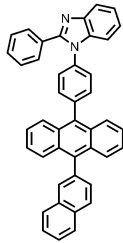
ET14



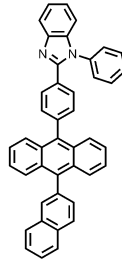
ET15



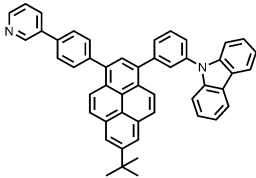
ET16



ET17



ET18



ET19

[0221]

[0222]

[0223]

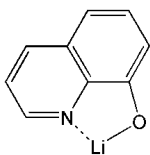
[0224]

[0225]

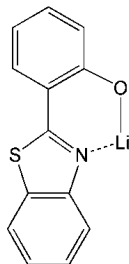
상기 전자 수송층의 두께는 약 100Å 내지 약 1000Å, 예를 들면 약 150Å 내지 약 500Å일 수 있다. 상기 전자 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

상기 전자 수송층은 상술한 바와 같은 물질 외에, 금속-함유 물질을 더 포함할 수 있다.

상기 금속-함유 물질은 Li 착체를 포함할 수 있다. 상기 Li 착체는, 예를 들면, 하기 화합물 ET-D1(리튬 퀴놀레이트, LiQ) 또는 ET-D2를 포함할 수 있다.



ET-D1



ET-D2

[0226]

[0227]

[0228]

[0229]

[0230]

또한 전자 수송 영역은, 제2전극(19)으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 전자 주입층(EIL)을 포함할 수 있다.

상기 전자 주입층은, LiF, NaCl, CsF, Li₂O 및 BaO 중에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

상기 전자 주입층의 두께는 약 1Å 내지 약 100Å, 약 3Å 내지 약 90Å일 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.

상기 유기층(15) 상부로는 제2전극(19)이 구비되어 있다. 상기 제2전극(19)은 캐소드일 수 있다. 상기 제2전극(19)용 물질로는 상대적으로 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 조합을 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 제2전극(19) 형성용 물질로 사용할 수 있다. 또는, 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 이용하여 투과형 제2전극(19)을 형성할 수 있는 등, 다양한 변형이 가능하다.

- [0231] 이상, 상기 유기 발광 소자를 도 1을 참조하여 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0232] 본 명세서 중 C₁-C₆₀알킬기는 탄소수 1 내지 60의 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기 등이 포함된다.
- [0233] 본 명세서 중 C₁-C₂₀알콕시기는 -OA₁₀₁(여기서, A₁₀₁은 상기 C₁-C₂₀알킬기임)의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기 등이 포함된다.
- [0234] 본 명세서 중 C₁-C₂₀알킬렌기는 상기 C₁-C₂₀알킬기와 동일한 구조를 갖는 2가(divalent) 그룹을 의미한다.
- [0235] 본 명세서 중 C₁-C₂₀옥시알킬렌기는 상기 C₁-C₂₀알킬렌기의 적어도 하나의 탄소가 산소로 대체된 2가 그룹을 의미한다.
- [0236] 본 명세서 중 C₁-C₂₀티오알킬렌기는 상기 C₁-C₂₀알킬렌기의 적어도 하나의 탄소가 황으로 대체된 2가 그룹을 의미한다.
- [0237] 본 명세서 중 "상온" 또는 "실온"이란 약 25℃의 온도를 가리킨다.
- [0238] 이하, 합성에 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 실시예를 따르는 화합물 및 유기 발광 소자에 대하여 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다. 하기 합성에 중 "'A' 대신 'B'를 사용하였다"란 표현 중 'B'의 사용량과 'A'의 사용량은 몰당량 기준으로 동일하다.

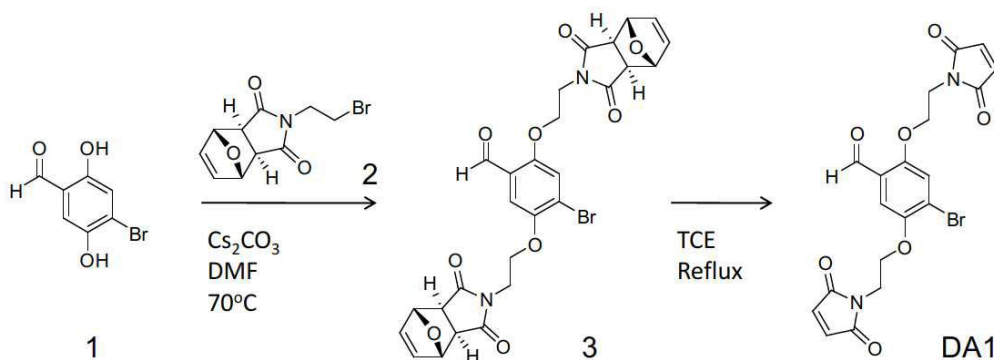
[0239] [실시예]

[0240] **합성예 1: 화합물 DA1, 화합물 Br6A 및 폴리머의 합성**

[0241] (1) 화합물 DA1의 합성

[0242] DA1은 하기 반응식 1의 합성 방법에 따라 합성되었다.

[0243] <반응식 1>



- [0244]
- [0245] 실온에서 상기 화합물 1(205 mg, 0.94 mmol) 및 2(566 mg, 2.08 mmol)의 DMF 용액(9.4 ml)에 Cs₂CO₃ (677 mg, 2.08 mmol)를 첨가하였다. 상기 용액을 70 °C에서 10시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각한 다음, 혼합물을 1M HCl 수용액에 붓고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 모아진 유기층을 물 및 브라인(brine)으로 세척하였다. 세척된 유기층을 MgSO₄로 건조한 다음, 용매를 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 컬럼크로마토그래피(헥산:아세톤 =1:1 부피비)로 정제하여 상기 화합물 3을 얻었다.
- [0246] 상기 화합물 3의 tetrachloroethane (TCE, 10 ml) 용액을 밤새도록 가열하면서 환류하였다. 실온으로 냉각시킨

후, 혼합물을 컬럼크로마토그래피(헥산:아세톤=4:1 부피비)로 정제하여 미색(off-white) 고체 분말인 화합물 DA1(67 mg, 15%)을 얻었다. 상기 DA1을 ¹H NMR 및 HRMS로 확인하였다

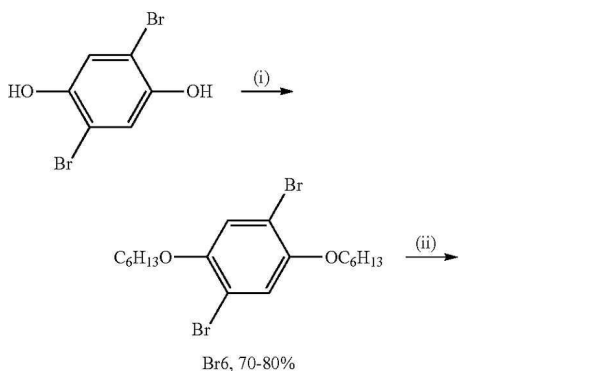
[0247] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.24 (s, 1 H), 7.26 (s, 1 H), 7.13 (s, 1 H), 6.72 (s, 4H), 4.16 (t, 4H, J = 5.4 Hz), 3.97 (t, 4H, J = 5.4 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 188.7, 170.6, 170.5, 155.2, 149.7, 134.5, 134.5, 124.5, 121.0, 118.3, 111.3, 66.3, 66.2, 37.1, 37.0. MS m/z (ESI+, relative intensity): 948 (33), 487 (48), 463 (M⁺+1, 99), 284 (9), 256 (12), 130 (24), 124 (11).

[0248] HRMS (ESI+) calcd. for C₁₉H₁₆BrN₂O₇ (M⁺+1) 463.0141, found 463.0135.

[0249] (2) 화합물 Br6A의 합성

[0250] Br6A는 하기 반응식 2의 합성 방법에 따라 합성되었다.

[0251] <반응식 2>



[0252]

[0253]

[0254] (i) 중간체 Br6의 합성

[0255] 2,5-dibromohydroquinone (1 당량) 및 1-bromo-n-alkane (2.1 당량)을 유리 플라스크에 첨가하고, 여기에 dimethylformamide를 첨가하여 약 1 mL 용매/g 2,5-dibromohydroquinone의 농도의 용액을 얻었다. Potassium carbonate (3 당량)를 상기 플라스크에 첨가하고, 밀봉한 다음, 질소 분위기 하에서 24시간 동안 교반하면서 환류하였다. 얻어진 반응 생성물을 냉각한 다음, 필터하였다. 얻어진 조생성물을 헥산을 사용한 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제하여 70 내지 80%의 수율로 백색 결정 Br6를 얻었다. 상기 Br6를 ¹H NMR로 확인하였다.

[0256] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.05 (s 2H), 3.91 (t 4H), 1.76 (m 4H), 1.43 (m 4H), 1.33 (m 8H), 0.91 (m 6H).

[0257] (ii) 중간체 Br6A의 합성

[0258] Br6 (1 당량)을 유리 플라스크에 넣고, 3차례 아르곤으로 충전하였다. 무수 테트라히드로퓨란(약 25 mL 용매/g Br6의 농도)을 첨가하고, 상기 유리 플라스크를 드라이 아이스/2-프로판올 수조에 위치 시켰다. 부틸리튬 (1 당량)을 상기 유리 플라스크에 적가하고, -48℃에서 1시간 동안 교반하였다. 무수 DMF (4 당량)을 첨가하고, 상기 유리 플라스크를 23℃에서 3시간 동안 가온시켰다. 상기 반응을 퀀칭하고, 디에틸에테르로 추출하여 조생성물을 얻었다. 에틸아세테이트:헥산 (1:30) 용리액을 사용하는 컬럼크로마토그래피로 조생성물을 1차 정제하고,

이어서 메탄올/아세토니트릴로 재결정함으로써 2차 정제하였다. 50 내지 70%의 수율로 백색 결정 Br6A를 얻었다. 상기 Br6A를 ¹H NMR로 확인하였다.

[0259] ¹H NMR (500 MHz, d₆-DMSO): δ 10.29 (s 1H), 7.53 (s 1H), 7.23 (s 1H), 4.09 (t 2H), 4.01 (t 2H), 1.73 (m 4H), 1.42 (m 4H), 1.30 (m 8H), 0.87 (m 6H).

[0260] (3) 폴리머의 합성

[0261] 하기 반응식 3 및 표 1을 참조하여, 폴리머(PFMA, P(FMA-r-MMA), P(FMA-r-S), P(FMA-r-NiPAM), P(FMA-r-AM), P(FMA-r-AP), P(FMA-r-AN) 및 P(FMA-r-VBC)를 합성하였다. 또한 합성된 폴리머가 하기 표 1에 기재된 바와 같은 수평균분자량(M_n) 및 다분산지수(polydispersity index: PDI)를 갖는다는 것을 확인하였다:

[0262] <반응식 3>

[0263] 퍼퓨릴 메타크릴레이트(furfuryl methacrylate: FMA) 및 코모노머를 AIBN을 개시제로서 사용하는 자유 라디칼 중합을 통해 중합하였다. 중합 공정에서, 하기 표 1에 기재된 바와 같은 특정 공급 비율(feed ratio)의 FMA 및 코모노머 및 AIBN을 DMF에 용해시켰다. 상기 용액을 30분 동안 아르곤으로 퍼징(purge)하였다. 모노머/용매 중량비를 약 30%로 유지하고, 60℃에서 반응시켰다. 얻어진 코폴리머를 디에틸 에테르 또는 메탄올에서 침전시키고, 진공 하에서 밤새도록 건조시켰다.

표 1

[0264]

	공급 비율		조성		M _n (g/mol)	PDI
	FMA	코모노머	FMA	코모노머		
PFMA (폴리머 A)	10	0	1	0	145,400	2.24
P(FMA-r-MMA) (폴리머 B-1)	7	3	0.618	0.382	142,700	2.01
P(FMA-r-MMA) (폴리머 B-2)	3	7	0.277	0.723	136,700	2.16
P(FMA-r-MMA) (폴리머 B-3)	1	9	0.116	0.884	138,900	2.04
P(FMA-r-S) (폴리머 C)	1	9	0.127	0.873	34,300	1.72
P(FMA-r-NiPAM) (폴리머 D)	1	9	0.116	0.884	41,600	1.99
P(FMA-r-AM) (폴리머 E)	1	9	0.295	0.705	-	-
P(FMA-r-AP) (폴리머 F)	1	9	0.268	0.732	138,500	8.87
P(FMA-r-AN) (폴리머 G)	1	9	0.313	0.687	-	-
P(FMA-r-VBC) (폴리머 H)	1	9	0.293	0.707	39,800	7.71

[0265] **평가예 1: UV-Vis 흡수 스펙트럼**

[0266] Br6A, DA1, M1 및 Br6A/M1의 메탄올 용액에 대하여, UV-Vis 흡수 스펙트럼을 얻었다. 사용된 용액의 농도는 하기와 같으며, 그 결과를 도 2(a)에 도시하였다. M1은 구조는 후술하는 바를 참조한다.

[0267] <용액의 농도>

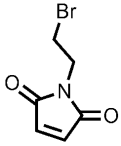
[0268] Br6A: 0.93×10^{-5} M

[0269] DA1: 1.1×10^{-5} M

[0270] M1: 2.1×10^{-5} M

[0271] Br6A/M1: 0.93×10^{-5} M / 2.1×10^{-5} M

[0272] <M1>



[0273]

[0274] **평가예 2: 화합물의 발광 평가**

[0275] (1) 실온에서의 발광 평가(형광)

[0276] 평가예 1에서 사용된 것과 동일한 농도의 Br6A, DA1 및 Br6A/M1의 메탄올 용액을 $\lambda_{ex} = 350\text{nm}$ 으로 여기시켜, 포토루미네선스(PL) 스펙트럼을 얻었다. 그 결과를 도 2(b)에 도시하였다. 또한, Br6A 및 DA1 메탄올 용액을 실온에서 365nm의 UV광 하에서, 관찰한 결과를 도 2(b)의 상단에 사진으로 도시하였다.

[0277] Br6A의 형광 양자 수율 (ϕ_F)은 $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ 에서 12%인 반면에, DA1의 ϕ_F 은 무시할 수 있는 수준의 형광을 보였다.

[0278] (2) 77K에서의 발광 평가(인광)

[0279] 평가예 1에서 사용된 것과 동일한 농도의 Br6A, DA1 및 Br6A/M1의 메탄올 용액을 77K에서 $\lambda_{ex} = 350\text{nm}$ 으로 여기시켜, 포토루미네선스(PL) 스펙트럼을 얻었다. 그 결과를 도 2(c)에 도시하였다. 또한, Br6A 및 DA1 메탄올 용액을 77K에서 365nm의 UV 광 하에서, 관찰한 결과를 도 2(c)의 상단에 사진으로 도시하였다.

[0280] Br6A 및 DA1 모두에서, 눈에 띄만한 인광을 보였다.

[0281] **합성예 2: 화합물 DA1이 도핑된 PFMA(폴리(피푸릴 메타크릴레이트)) 필름의 제조**

[0282] 합성예 1-(3)에서 얻어진 PFMA(폴리머 A)를 1.0 중량%의 농도로 클로로포름에 용해시킨 다음, 여기에 폴리머 A에 대해 1.2 중량%가 되도록 DA1을 첨가하였다. 상기 혼합물을 미리 세정된 유리 기판 상에 드롭-캐스팅(drop cast)하고, 이를 실온에서 10분간 유지시켰다. 얻어진 드롭-캐스팅 필름을 120 °C에서 20분 동안 질소 분위기 하에서 어닐링함으로써, DA1 및 PFMA 사이에 Diels-Alder 반응에 의한 공유 결합을 형성하였다.

[0283] **비교합성예 2-1: 화합물 Br6A가 도핑된 PFMA 필름의 제조**

[0284] DA1 대신 Br6A(폴리머 A에 대해 1.0 중량%의 농도)를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 2와 동일한 방법을 사용하여, 화합물 Br6A가 도핑된 PFMA 필름을 제조하였다.

[0285] **비교합성예 2-2: PFMA 필름의 제조**

[0286] DA1를 사용하지 않았다는 점을 제외하고는 상기 합성예 2와 동일한 방법을 사용하여, PFMA 필름을 제조하였다.

[0287] **평가예 3: 필름에서 Diels-Alder 반응의 확인**

[0288] DA1 및 PFMA 사이에 Diels-Alder 반응에 의한 공유 결합이 형성되었는지는 UV-Vis 흡수 스펙트럼에서 300nm 근처의 흡수 피크(말레이미드의 $n\pi^*$ 전이에 해당되는 피크)가 소멸하였는지를 통해 확인하였고, 이를 도 3a(a)에 도시하였다.

[0289] 합성예 2, 비교합성예 2-1 및 2-2에서 얻어진 필름에 대하여, 시차주사 열량측정법(DSC: Differential scanning calorimetry)을 사용하여, 유리 전이 온도(T_g)를 측정하였다. 그 결과를 도 3a(b)에 도시하였다. 합성예 2에서 얻어진 필름의 향상된 T_g 로부터, Diels-Alder 반응이 성공적임을 확인할 수 있다. 합성예 2에서 얻어

진 필름은 Diels-Alder 반응으로 인해, 폴리머 사슬의 이동도가 제한됨에 따라, T_g 가 향상되었다.

[0290] 또한, Diels-Alder 반응의 전환도(degree of conversion)를 어닐링 후의 예상되는 DA1 스펙트럼을 어닐링 전의 DA1 스펙트럼에서 M1 스펙트럼을 감산함으로써 추정하였다. 이러한 계산으로부터 Diels-Alder 반응의 전환도가 95%임이 추정되었다.

[0291] **평가예 4: 필름의 특성 평가 1**

[0292] 합성예 2 및 비교합성예 2-1에서 얻어진 필름에 대하여, 실온에서 PL 스펙트럼, 인광 양자 수율(ϕ_p : phosphorescence quantum yield) 및 인광 수명(τ_p : phosphorescence lifetime)을 측정하였다. 그 결과를 도 3a(c) 내지 3b(e)에 도시하였다.

[0293] 도 3a(c) 및 3b(e)를 참조하면, 합성예 2에서 얻어진 필름은 2.6ms의 수명을 갖는 513 nm (2.42 eV) 인광을 보인다. 비교합성예 2-1에서 얻어진 필름은 2.0ms의 수명을 갖는 526 nm (2.36 eV) 인광을 보인다.

[0294] 합성예 2에서 얻어진 필름에서 관찰된 방출 스펙트럼에서의 0.06eV의 블루 쉬프트는 사이드 체인의 말레이미드 모이어티의 존재 때문이다.

[0295] 도 3b(d)를 참조하면, 합성예 2에서 얻어진 필름의 ϕ_p (13%)는 비교합성예 2-1에서 얻어진 필름의 ϕ_p (5%)에 비하여 약 2.5배 더 크다.

[0296] **합성예 3-1: 화합물 DA1이 도핑된 0.382의 x_{MMA} 를 갖는 P(FMA-*r*-MMA)(폴리(피푸릴 메타크릴레이트-*r*-메틸메타크릴레이트)) 필름의 제조**

[0297] 합성예 1-(3)에서 얻어진 P(FMA-*r*-MMA)(0.382의 x_{MMA} (=MMA의 개수/MMA 및 FMA의 개수)를 갖는 랜덤 코폴리머, 폴리머 B-1)을 1.0 중량%의 농도로 클로로포름에 용해시킨 다음, 여기에 폴리머 B-1에 대해 1.2 중량%가 되도록 DA1을 첨가하였다. 상기 혼합물을 미리 세정된 유리 기판 상에 드롭-캐스팅(drop cast)하고, 이를 실온에서 10 분간 유지시켰다. 얻어진 드롭-캐스팅 필름을 120 °C에서 20분 동안 질소 분위기 하에서 어닐링함으로써, DA1 및 P(FMA-*r*-MMA) 사이에 Diels-Alder 반응에 의한 공유 결합을 형성하였다.

[0298] **합성예 3-2: 화합물 DA1이 도핑된 0.723의 x_{MMA} 를 갖는 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 제조**

[0299] 폴리머 B-1 대신에, 0.723의 x_{MMA} 를 갖는 P(FMA-*r*-MMA)(폴리머 B-2)를 사용하였다는 점을 제외하고는 합성예 3-1과 동일한 방법을 사용하여 필름을 제조하였다.

[0300] **합성예 3-3: 화합물 DA1이 도핑된 0.884의 x_{MMA} 를 갖는 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 제조**

[0301] 폴리머 B-1 대신에, 0.884의 x_{MMA} 를 갖는 P(FMA-*r*-MMA)(폴리머 B-3)를 사용하였다는 점을 제외하고는 합성예 3-1과 동일한 방법을 사용하여 필름을 제조하였다.

[0302] **비교합성예 3-1: 화합물 Br6A가 도핑된 0.382의 x_{MMA} 를 갖는 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 제조**

[0303] DA1 대신 Br6A를 사용(폴리머 B-1에 대해 1.0 중량%의 농도)하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 3-1과 동일한 방법을 사용하여, 필름을 제조하였다.

[0304] **비교합성예 3-2: 화합물 Br6A가 도핑된 0.723의 x_{MMA} 를 갖는 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 제조**

[0305] 폴리머 B-1 대신에 폴리머 B-2를 사용하고, DA1 대신 Br6A를 사용(폴리머 B-2에 대해 1.0 중량%의 농도)하였다

는 점을 제외하고는 합성예 3-1과 동일한 방법을 사용하여 필름을 제조하였다.

[0306] **비교합성예 3-3: 화합물 Br6A가 도핑된 0.884의 x_{MMA} 를 갖는 P(FMA-*r*-MMA) 필름의 제조**

[0307] 폴리머 B-1 대신에 폴리머 B-3을 사용하고, DA1 대신 Br6A를 사용(폴리머 B-3에 대해 1.0 중량%의 농도)하였다 는 점을 제외하고는 합성예 3-1과 동일한 방법을 사용하여 필름을 제조하였다.

[0308] **평가예 4: 필름의 특성 평가 2**

[0309] 합성예 3-1 내지 3-3 및 비교합성예 3-1 내지 3-3에서 얻어진 필름에 대하여, 실온에서 Φ_P 및 τ_P 을 측정하였다. 그 결과를 도 3b(d) 및 3b(e)에 도시하였다. 합성예 3-1 내지 3-3 및 비교합성예 3-1 내지 3-3에서 얻어진 필름에 대하여, 유리 전이 온도(T_g)를 측정하였다. 그 결과를 도 3b(f)에 도시하였다.

[0310] 도 3b(d) 및 3b(e)를 참조하면, x_{MMA} 가 증가할수록, Φ_P 및 τ_P 가 증가한다는 것을 알 수 있다. 모든 x_{MMA} 에 대해서, 합성예 3-1 내지 3-3에서 얻어진 필름의 Φ_P 는 비교합성예 3-1 내지 3-3에서 얻어진 필름의 Φ_P 보다 약 2배 크다. 합성예 3-3에서 얻어진 필름은 약 28%의 Φ_P 를 갖고, 이러한 값은 문헌 상으로 알려진 액정 인광 재료의 Φ_P 에 필적하다. 그러나, 향상된 T_g 가 Φ_P 의 향상을 모두 설명하지는 못하는데, 왜냐하면 합성예 3-2 및 3-3에서 얻어진 필름의 Φ_P 는 비교합성예 2-1로 얻어진 필름의 Φ_P 보다 높기 때문이다. 이는, 형광체(phosphor) 근방의 분자 운동이 더욱 중요하다는 것을 가리킨다.

[0311] **평가예 5: 필름의 특성 평가 3 - 여기 상태 동역학 분석(Excited state kinetics analysis)**

[0312] 합성예 3-3 및 비교합성예 3-3에서 얻어진 필름에 대하여, 온도에 따른 포토루미네선스 특성을 측정하였다. 그 결과를 도 4a(a) 내지 4a(c)에 도시하였다. S_1 로부터 T_n 로의 ISC 에 대한 양자 수율(Φ_{ISC})을 얻기 위하여, $(1-\Phi_F)/\Phi_F$ 이 값이 온도에 대한 함수로 도 4b(d)에 도시하였다. 소정의 온도에서의 Φ_{ISC} 를 하기 식 1을 기초로 결정하고, 이를 도 4b(e)에 도시하였다.

[0313] <식 1>

$$\Phi_{ISC}(T) = \frac{1 - \Phi_F(T)}{1 + (k_{IC}(T) / k_{ISC}(T))}$$

[0314]

[0315] 얻어진 Φ_{ISC} 를 기초로, 인광 프로세스의 속도 상수 (k_P) 및 비복사 전이 프로세스의 속도 상수(k_{nr})를 각각 하기 식 2 및 3을 기초로 결정하였다. 그 결과를 도 4b(f)에 도시하였다.

[0316] <식 2>

$$k_P(T) = \frac{\Phi_P(T)}{\Phi_{ISC}(T) \cdot \tau_P(T)}$$

[0317]

[0318] <식 3>

$$k_{nr}(T) = \frac{1}{\tau_P(T)} - k_P(T)$$

[0319]

[0320] 합성예 3-3으로 얻어진 필름의 실온에서의 $k_{nr}(143.5 \text{ s}^{-1})$ 는 비교합성예 3-3으로 얻어진 필름의 실온에서의 $k_{nr}(308.0 \text{ s}^{-1})$ 에 비하여 매우 작았다. 이는 가교에 의한 Φ_P 의 향상이 주로 비복사 전이 과정을 억제하는 것에

기인한다는 사실을 가리킨다.

[0321] 합성예 3-3 및 비교합성예 3-3에서 얻어진 필름에 대한, 비복사 붕괴(non-radiative decay)를 온도의 함수로 도 4b(f)에 도시하였다.

[0322] T₁로부터 S₀로의 ISC 속도 상수 (k_{TS}) 및 호스트 매트릭스 및/또는 산소와의 상호 작용에 의한 내장된 형광체의 소광 프로세스의 속도 상수 (k_q)를 하기 식 4 내지 6에 기초하여 추출하였다.

[0323] <식 4>

[0324]
$$k_{nr}(T) = k_q(T) + k_{TS}(T)$$

[0325] <식 5>

[0326]
$$k_q(T) = P_q \cdot e^{-\Delta E_q/k_B T}$$

[0327] <식 6>

[0328]
$$k_{TS}(T) = k_{TS}^T + k_{TS}^0 = P_{TS} \cdot e^{-\Delta E_{TS}/k_B T} + k_{TS}^0$$

[0329] 상기 식 4 내지 6 중,

[0330] k_{TS}^T는 T₁로부터 S₀로의 온도-의존(Temperature-dependent) ISC의 속도 상수이고;

[0331] k_{TS}⁰는 T₁로부터 S₀로의 온도-비의존(Temperature-independent) ISC의 속도 상수이고;

[0332] P_q는 전-지수 인자(pre-exponential factor)이고;

[0333] ΔE_q는 소광 프로세스의 활성화 에너지이고;

[0334] P_{TS}는 T₁로부터 S₀로의 온도-의존 ISC의 전-지수 인자이고;

[0335] ΔE_{TS}는 T₁로부터 S₀로의 온도-의존 ISC의 활성화 에너지이고;

[0336] k₀는 볼츠만 상수이다.

[0337] 합성예 3-3에서 얻어진 필름의 실온에서 평가된 k_q(65.7 s⁻¹)는 비교합성예 3-3에서 얻어진 필름의 실온에서 평가된 k_q(223.5 s⁻¹)에 비해 3.4배 더 작다. 이를 도 5(a)에 도시하였다. 이로부터, 형광체의 확산/병진 운동의 제한뿐만 아니라 폴리머 사슬의 확산/병진 운동의 제한은 삼중항-삼중항 에너지 전이(ET) 프로세스를 억제한다는 것을 알 수 있다.

[0338] **합성예 4-1 내지 4-6: 화합물 DA1이 도핑된 코폴리머 필름의 제조**

[0339] 폴리머 B-1 대신에 하기 표 2에 기재된 코폴리머를 사용하였다는 점을 제외하고는, 합성예 3-1과 동일한 방법을 사용하여, 합성예 4-1 내지 4-6의 필름을 제조하였다.

표 2

[0340]

	사용된 코폴리머 (P(FMA-r-monomer A))	X _{monomer A}
합성예 4-1	P(FMA-r-S) (폴리머 C)	0.873
합성예 4-2	P(FMA-r-NiPAM) (폴리머 D)	0.884
합성예 4-3	P(FMA-r-AM) (폴리머 E)	0.705
합성예 4-4	P(FMA-r-AP) (폴리머 F)	0.732
합성예 4-5	P(FMA-r-AN) (폴리머 G)	0.687

합성예 4-6	P(FMA-r-VBC) (폴리머 H)	0.707
---------	----------------------	-------

[0341] 여기서, $x_{\text{monomer A}}$ 는 P(FMA-r-S) 중의 S와 같이, FMA가 아닌 다른 모노머의 함량으로서, $x_{\text{monomer A}}$ = monomer A의 개수/monomer A 및 FMA의 개수로 계산된다.

[0342] **비교합성예 4-1 내지 4-6: 화합물 Br6A가 도핑된 코폴리머 필름의 제조**

[0343] 폴리머 B-1 대신에 하기 표 3에 기재된 코폴리머를 사용하였다는 점을 제외하고는, 비교합성예 4-1과 동일한 방법을 사용하여, 비교합성예 4-1 내지 4-6의 필름을 제조하였다.

표 3

	사용된 코폴리머 (P(FMA-r-monomer A))	$x_{\text{monomer A}}$
비교합성예 4-1	P(FMA-r-S) (폴리머 C)	0.873
비교합성예 4-2	P(FMA-r-NIPAM) (폴리머 D)	0.884
비교합성예 4-3	P(FMA-r-AM) (폴리머 E)	0.705
비교합성예 4-4	P(FMA-r-AP) (폴리머 F)	0.732
비교합성예 4-5	P(FMA-r-AN) (폴리머 G)	0.687
비교합성예 4-6	P(FMA-r-VBC) (폴리머 H)	0.707

[0345] 여기서, $x_{\text{monomer A}}$ 는 P(FMA-r-S) 중의 S와 같이, FMA가 아닌 다른 모노머의 함량으로서, $x_{\text{monomer A}}$ = monomer A의 개수/monomer A 및 FMA의 개수로 계산된다.

[0346] **평가예 6: 필름의 특성 평가 4**

[0347] 합성예 4-1 내지 4-6 및 비교합성예 4-1 내지 4-6에서 얻어진 필름에 대하여, 실온에서 ϕ_p 를 측정하였다. 그 결과를 도 6에 도시하였다.

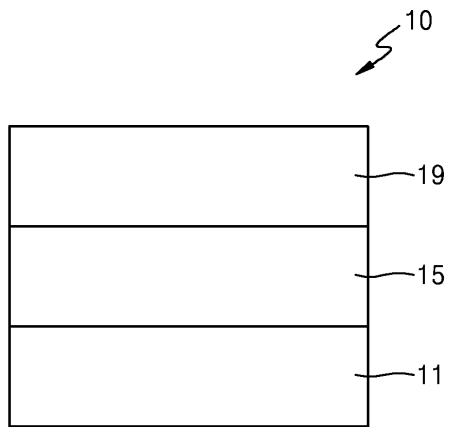
[0348] 도 6을 참조하면, 합성예 4-1 내지 4-6에서 얻어진 필름은 각각 비교합성예 4-1 내지 4-6에서 얻어진 필름에 비하여 향상된 ϕ_p 를 갖는다는 것을 알 수 있다. 이로부터, 본 발명의 유기 발광 소자용 화합물을 공유 결합으로 고정하는 방법이 다른 폴리머들에도 적용될 수 있음을 알 수 있다.

부호의 설명

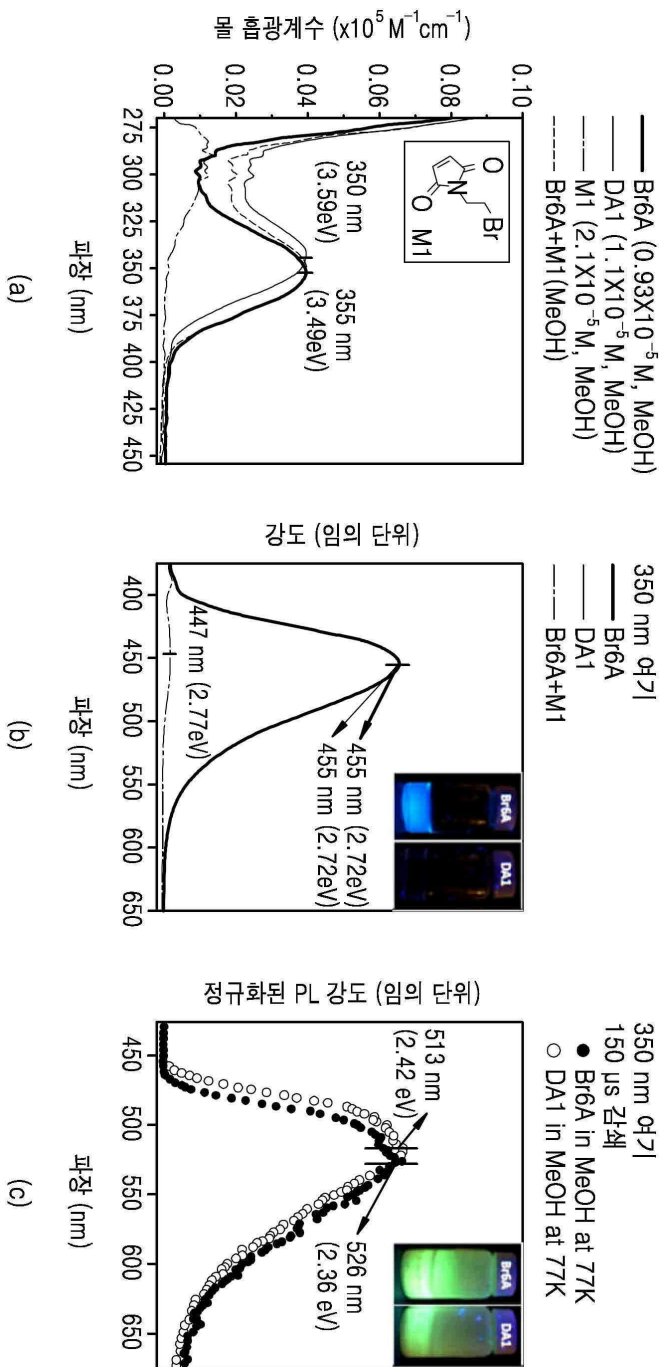
- [0349] 10: 유기 발광 소자
- 11: 제1전극
- 15: 유기층
- 19: 제2전극

도면

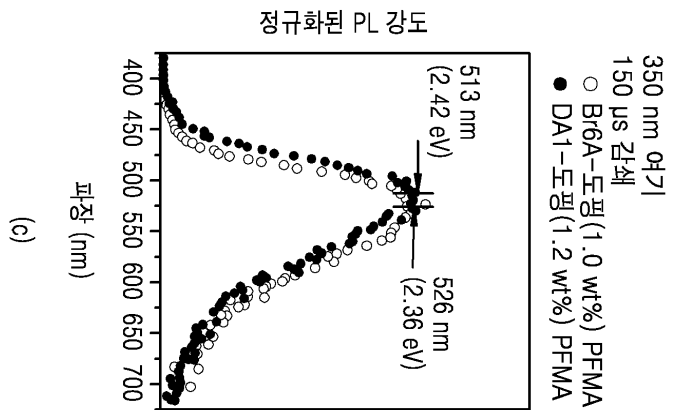
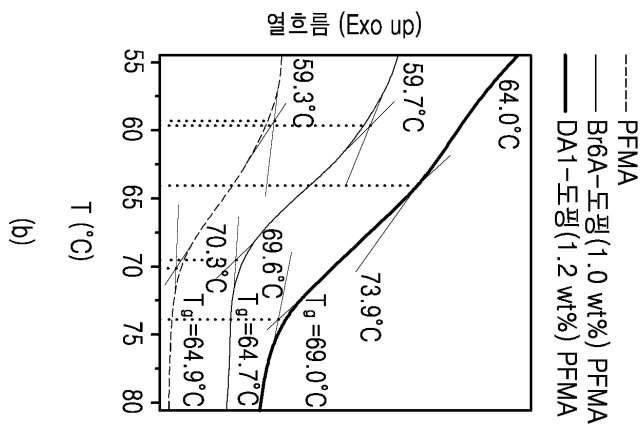
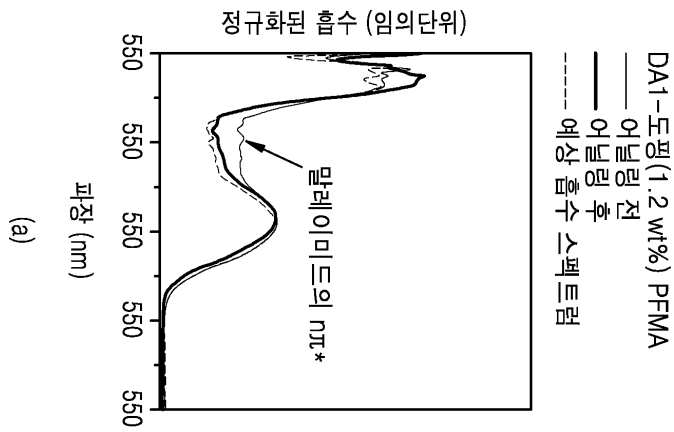
도면1



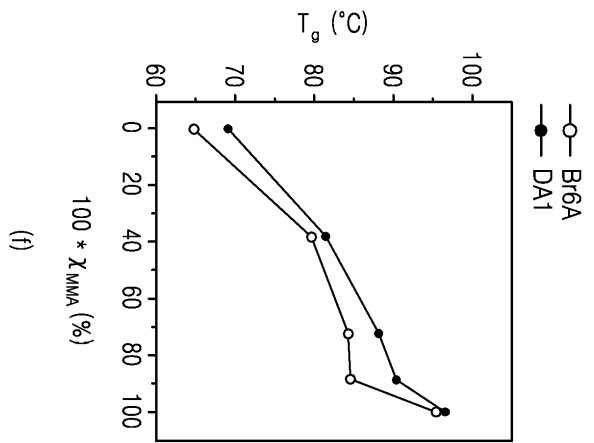
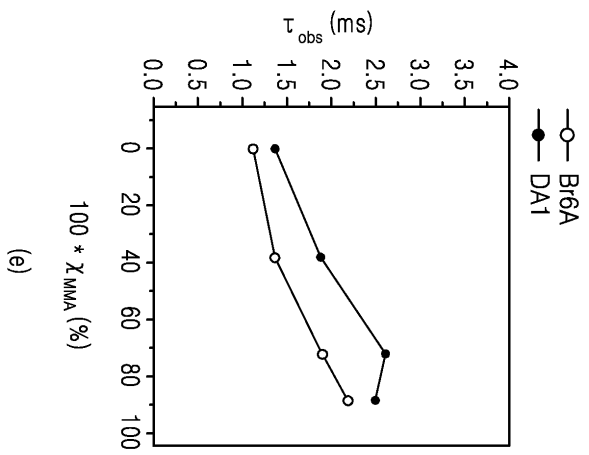
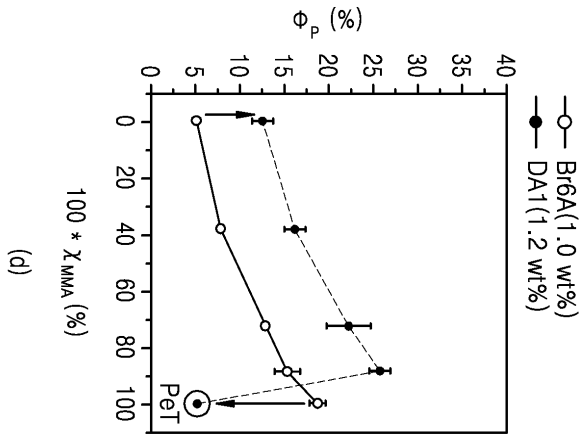
도면2



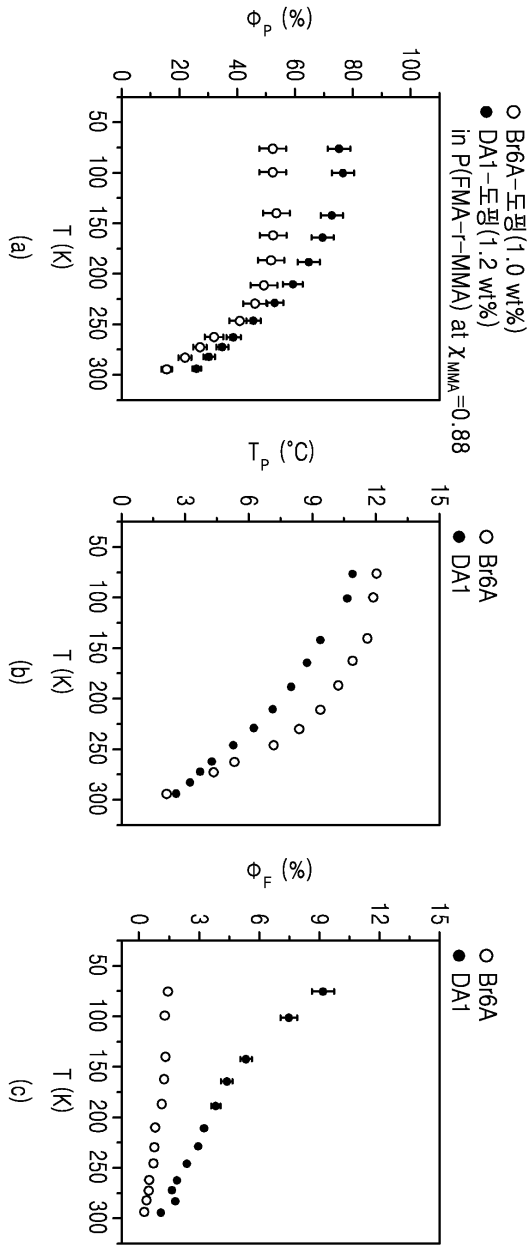
도면3a



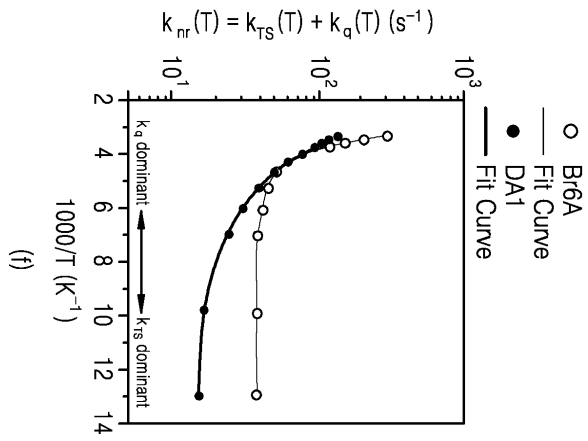
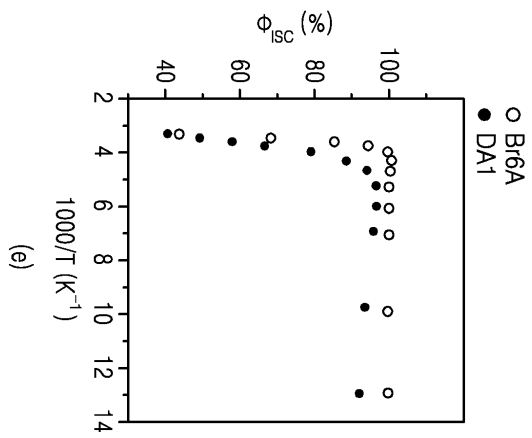
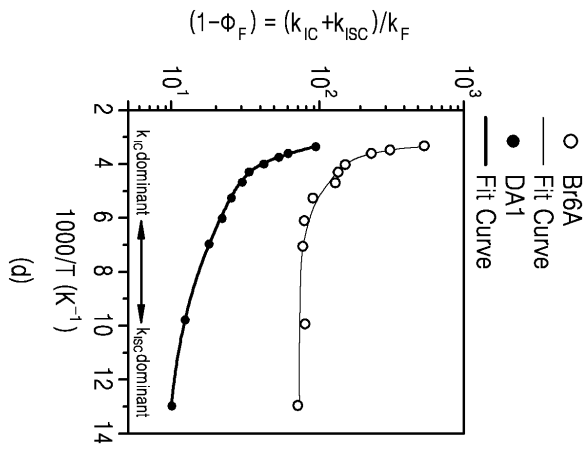
도면3b



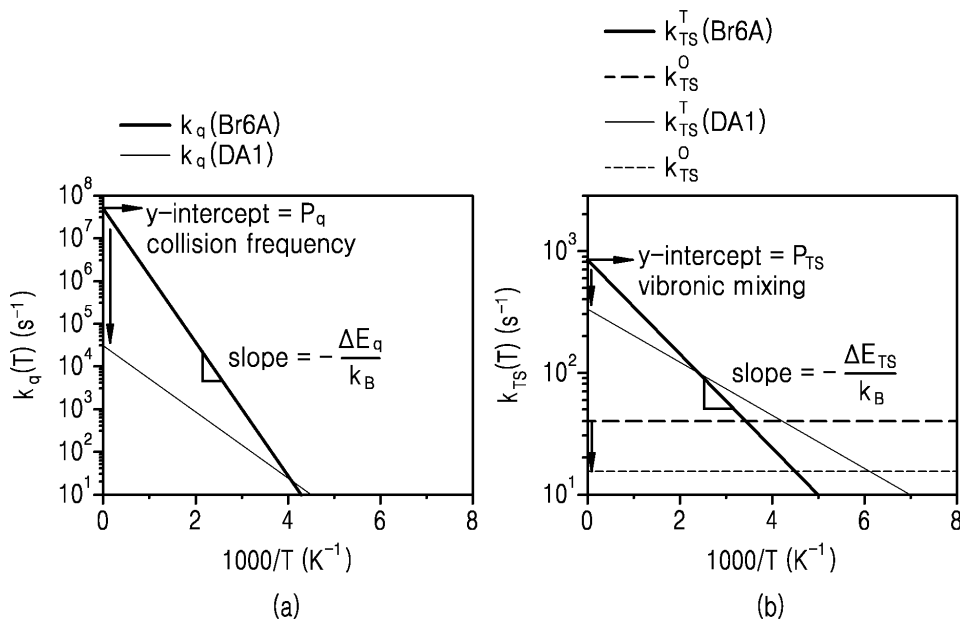
도면4a



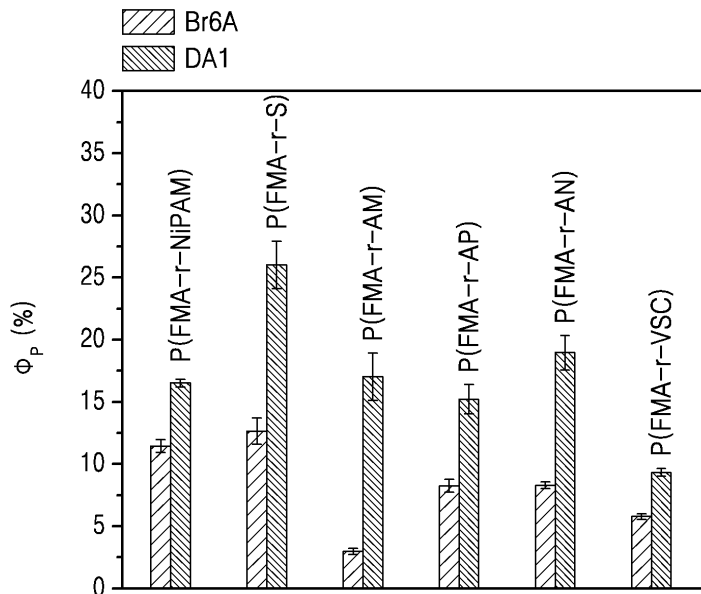
도면4b



도면5



도면6



专利名称(译)	标题：用于有机发光器件的化合物，其交联产物和含有该化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020170067454A	公开(公告)日	2017-06-16
申请号	KR1020150174155	申请日	2015-12-08
[标]申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社 密歇根大学 摄政大学密西根		
申请(专利权)人(译)	三星电子有限公司 摄政大学密西根		
[标]发明人	NOH CHANG HO 노창호 KWON MIN SANG 권민상 KIM JIN SANG 김진상 YU YOUNG CHANG 유영창		
发明人	노창호 권민상 김진상 유영창		
IPC分类号	C09K11/06 C07D207/452 C07D403/12 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D207/452 C07D403/12 H01L51/5012 H01L51/0067 C09K2211/1003 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C07C47/575 C08F212/08 C08F212/18 C09D125/14 C09D125/18 C09K11/025 H01L51/004 H01L51/0043 H01L2251/5376 C08F220/301 C08F12/18 C08F212/14 C08F222/20 C08F222/32 C08F222/328 C08F222/38 C08F222/40 C08F2500/26 C08F2800/10 C08J5/18 C08J2335/02 C09K2211/1022 H01L51/0008 H01L51/005 H01L51/5016		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了元素用有机电致发光化合物及其交联单元和包含其的有机发光器件。

