



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

(45) 공고일자 2013년01월17일  
 (11) 등록번호 10-1223720  
 (24) 등록일자 2013년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 61/12 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)  
 C08G 83/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2006-0050486  
 (22) 출원일자 2006년06월05일  
 심사청구일자 2011년06월02일  
 (65) 공개번호 10-2007-0116441  
 (43) 공개일자 2007년12월10일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100482276 B1  
 KR100552683 B1  
 US4952667 A

(73) 특허권자  
**삼성디스플레이 주식회사**  
 경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)  
 (72) 발명자  
**박상훈**  
 경기도 성남시 분당구 탄천로 95, 422동 1502 호  
 (이매동, 아름마을)  
**김유진**  
 경기도 수원시 영통구 동탄지성로488번길 22, 망  
 포마을 벽산e-village 104동 1105호 (망포동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**리앤목특허법인**

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **고분자 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자**

**(57) 요약**

본 발명은 피롤 유도체 화합물과 페녹사진 유도체 화합물을 기본단위로 하는 고분자 화합물을 제공하고, 또한 상기 고분자 화합물을 정공 주입층 또는 정공 수송층에 적용한 유기 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 고분자 화합물은 우수한 전기적 특성과 높은 정공 수송 능력을 가져 유기 발광 소자의 정공 주입층 또는 정공 수송층 재료로 사용할 경우 기존재료 대비 우수한 특성을 갖는 저전압, 고효율의 유기 발광 소자를 제공한다.

**대표도** - 도1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

(72) 발명자

**박종진**

경기도 구리시 건원대로 56, 309동 703호 (인창동,  
삼보아파트)

**손준모**

경기도 용인시 기흥구 이현로29번길 72-12, 성호  
샤인일즈 112동 802호 (보정동)

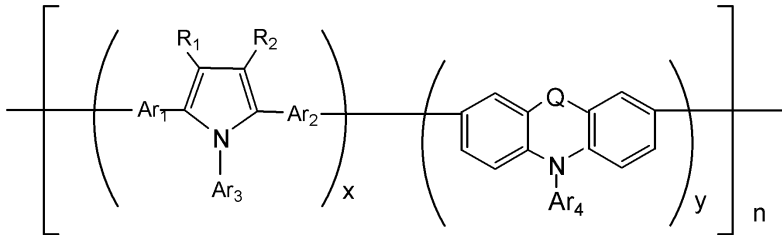
---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물:

[화학식 1]



상기 식에서, x는 0.01 내지 0.99이고, y는 0.01 내지 0.99의 실수이고,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 6 내지 30의 융합된 아릴기 중에서 선택된 하나이고, 또는 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고,

Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 비닐렌기로 이루어진 군에서 선택되고,

Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 6 내지 30의 융합된 아릴기 중에서 선택된 하나이고,

Q는 CH=CH, O, S, Se, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>이고, m은 1 내지 10의 실수이고,

n은 중합도로서, 10 내지 300의 실수이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 아세틸, 옥타노일, 벤조일, 메톡시, 에톡시, 에틸렌디옥시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 시아노에틸, 카복실메틸, 페닐, 페녹시, 톨릴, 벤질, 나프틸 안트라세닐, 터페닐, 피레닐, 디페닐안트라세닐, 펜타세닐, 트리페닐아민, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 페닐렌, 톨릴렌, 나프틸렌, 스틸베닐렌, 플로레닐렌, 안트라세닐렌, 터페닐렌, 피레닐렌, 디페닐안트라세닐렌, 디나프틸안트라세닐렌, 펜타세닐렌, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

**청구항 4**

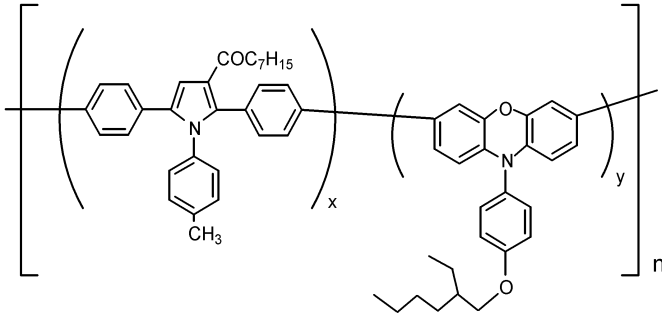
제1항에 있어서, 상기 Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>는 수소, 페닐, 톨릴, 나프틸, 스틸베닐, 플로레닐, 안트라세닐, 터페닐, 피레닐, 디페닐안트라세닐, 디나프틸 안트라세닐, 펜타세닐 및 이들의 유도체, 헥실페닐, 옥타노일페닐,

브로모페닐, 히드록시페닐, 티에닐, 피리딜, 아조벤제닐, 페로세닐, 카바조일, 포피린 및 이들의 유도체로 구성된 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

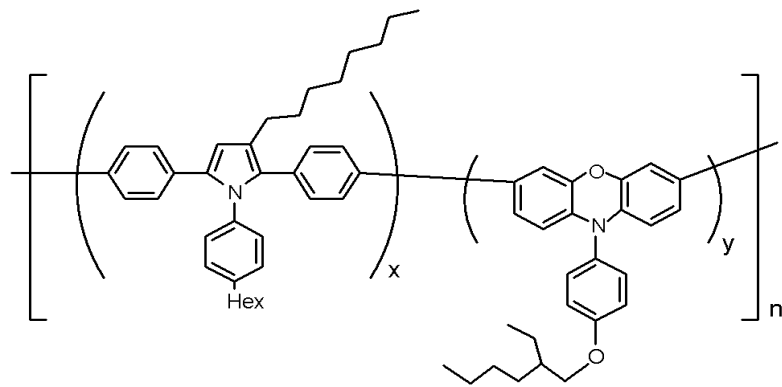
**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 2 내지 화학식 7 중에서 선택된 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물:

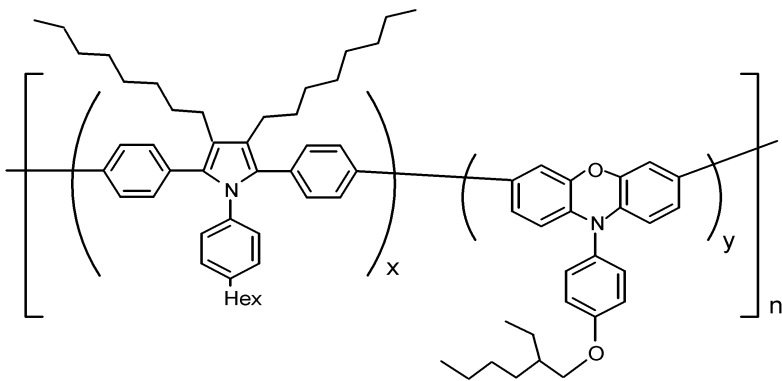
[화학식 2]



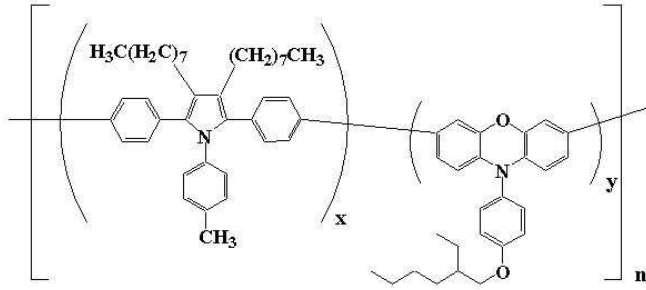
[화학식 3]



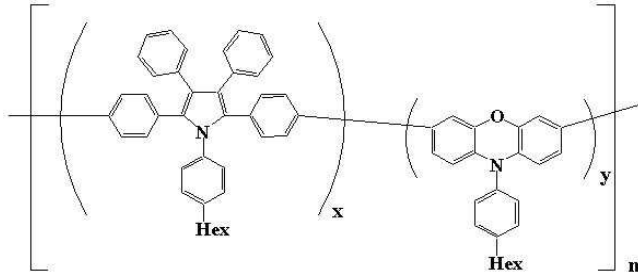
[화학식 4]



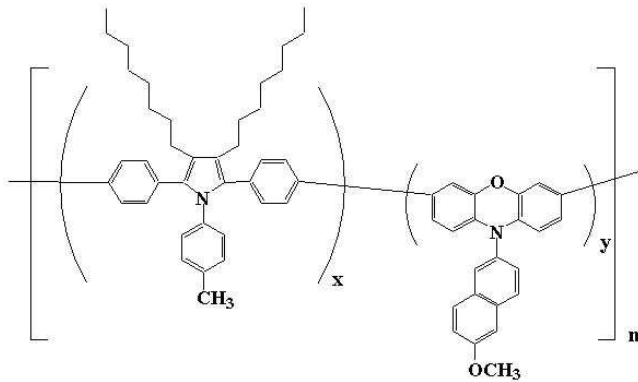
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 x는 0.01 내지 0.99이고, y는 0.01 내지 0.99의 실수이고, R은 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고, n은 중합도로서, 10 내지 150의 실수이다.

**청구항 6**

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 고분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 유기막이 정공 주입층, 정공 수송층, 또는 정공 주입층 및 정공 수송층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 상기 유기막이 도펀트를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 도펀트가 억셉트 물질(acceptor material), 유기 금속 착체, 금속 산화물, 및 이온염 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0003] 본 발명은 고분자 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 발광 소자의 정공 주입층 및/또는 정공 수송층으로 사용할 수 있는 고분자 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.
- [0004] 발광 표시 소자(luminescent display device)는 자발광형 표시소자로 시인성이 높고, 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있기 때문에 커다란 주목을 받고 있다. 이 EL 소자에는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 EL 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 EL소자가 있고, 이 중에서 특히 유기 EL소자는 무기 EL소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.
- [0005] 예를 들면, 1987년 코닥(Kodak)사의 연구("Appl. Phys. Lett." 51, 913 (1987))에서는 양극에 ITO, 음극에 마그네슘(Mg) 은의 합금을 각각 이용하고, 전자수송재료 및 발광재료로서 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄 착체(Alq<sub>3</sub>)를 이용하고, 정공수송재료에 트리페닐 아민 유도체를 이용한 기능 분리형 2층 구성의 소자로 10V정도의 인가전압에서 1,000cd/m<sup>2</sup> 정도의 발광이 보고되어 있다. 여기서 유기 발광 소자는 전자수송재료와 정공수송재료의 적층구조를 가지고, 종래의 단층형 소자에 비교해 그 발광특성이 대폭 향상되고 있다.
- [0006] 유기 발광 표시 소자는 재료의 특성과 제작 공정 면에서 크게 저분자 물질을 이용한 소자와 고분자 물질을 이용한 소자로 분류될 수 있다. 저분자 물질을 이용한 소자 제조시에는 진공 증착을 통하여 박막을 형성하며, 발광재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지, 열안정성의 개선, 색순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 있다.
- [0007] 고분자를 이용한 유기 발광 소자는 π-공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(PPV)에 전기를 가했을 때 빛이 발광한다는 사실이 보고된 이후, 활발한 연구가 진행되고 있다. π-공액 고분자는 단일 결합(혹은 σ-결합)과 이중 결합(혹은 π-결합)이 교대로 있는 화학 구조를 가지고 있어, 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π-전자를 가지고 있다. π-공액 고분자는 이러한 반도체적인 성질로 인하여 그들을 유기 발광 소자의 발광층에 적용시 HOMO-LUMO 밴드갭(band-gap)에 해당하는 전 가시광 영역의 빛을 분자 설계를 통하여 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 간단히 박막을 형성할 수 있어 소자 제조공정이 간단하고 비용이 저렴하며, 높은 유리전이온도를 가지고 있기 때문에 우수한 기계적 성질의 박막을 제공할 수 있다는 장점을 가지고 있다.
- [0008] 따라서, 고분자 화합물을 이용하여 유기 발광 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 등과 같은 유기막에 응용하려는 연구는 지속되고 있다. 유기 발광 소자의 정공 주입층에 사용될 수 있는 재료로서 PEDOT/PSS(폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술포네이트)를 사용하는 내용이 논문[Advanced materials 2005, 17(8), 1018] 등에 개시되어 있으나, 대면적 도포가 어렵고 후막형성이 곤란하다는 문제점이 있다. 또한, 증착공정에 의하여 유기 발광 소자를 제작하면 소자 내에 수분이 함유될 수 있어 실제 공정에 적용하기 어려운 점이 있다. 또한, 불소계 함유 수계 PEDOT/PSS는 상층의 불소로 인한 계면 반발력(surface repulsion force)이 크기 때문에 균일한 적층막의 형성이 곤란하다는 문제점이 있다.

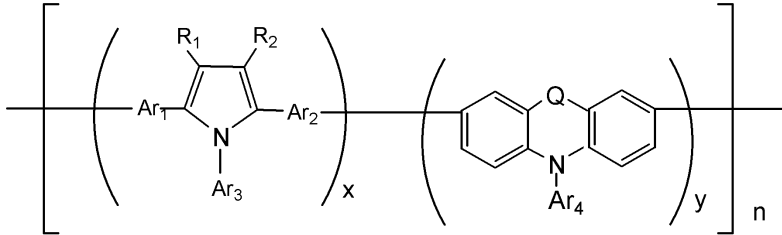
**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- [0009] 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 유기 용매에 가용성이고 유기 발광 소자의 정공 주입층 또는 정공 수송층에 사용되기에 적합한 고분자 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 고분자 화합물을 정공 주입층 또는 정공 수송층에 채용한 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**발명의 구성 및 작용**

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,  
 [0012] 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물을 제공한다:

**화학식 1**



[0013]  
 [0014] 상기 식에서, x는 0.01 내지 0.99이고, y는 0.01 내지 0.99의 실수이고,

[0015] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 6 내지 30의 융합된 아릴기 중에서 선택된 하나이고, 또는 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고,

[0016] Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 비닐렌기로 이루어진 군에서 선택되고,

[0017] Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 6 내지 30의 융합된 아릴기 중에서 선택된 하나이고,

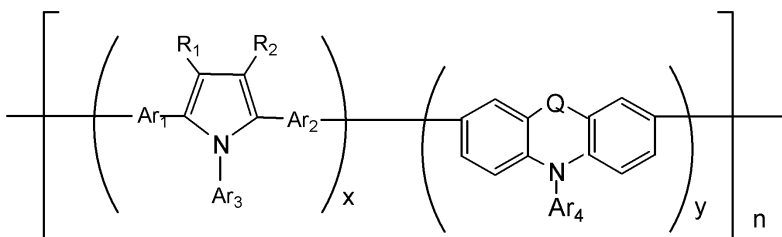
[0018] Q는 CH=CH, O, S, Se, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>이고, m은 1 내지 10의 실수이고,

[0019] n은 중합도로서, 10 내지 300의 실수이다.

[0020] 상기의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,

[0021] 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기막은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다:

[0022] [화학식 1]



[0023]  
 [0024] 상기 식에서, x는 0.01 내지 0.99이고, y는 0.01 내지 0.99의 실수이고,

[0025] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 6 내지 30의 융합된 아릴기 중에서 선택된 하나이고, 또는 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는

서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고,

[0026] Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 비닐렌기로 이루어진 군에서 선택되고,

[0027] Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 6 내지 30의 융합된 아릴기 중에서 선택된 하나이고,

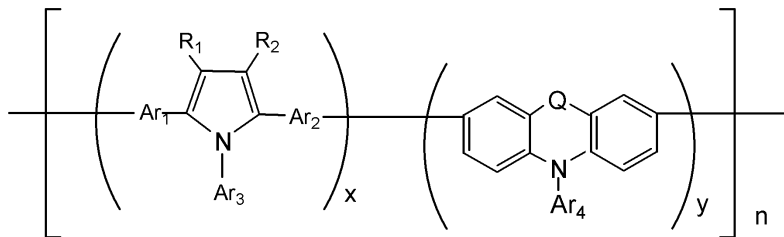
[0028] Q는 CH=CH, O, S, Se, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>이고, m은 1 내지 10의 실수이고,

[0029] n은 중합도로서, 10 내지 300의 실수이다.

[0030] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0031] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물을 제공한다:

[0032] [화학식 1]



[0033] 상기 식에서, x는 0.01 내지 0.99이고, y는 0.01 내지 0.99의 실수이고,

[0035] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 6 내지 30의 융합된 아릴기 중에서 선택된 하나이고, 또는 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고,

[0036] Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 비닐렌기로 이루어진 군에서 선택되고,

[0037] Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 및 탄소수 6 내지 30의 융합된 아릴기 중에서 선택된 하나이고,

[0038] Q는 CH=CH, O, S, Se, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>이고, m은 1 내지 10의 실수이고,

[0039] n은 중합도로서, 10 내지 300의 실수이다.

[0040] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 바람직하게는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 아세틸, 옥타노일, 벤조일, 메톡시, 에톡시, 에틸렌디옥시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 시아노에틸, 카복실메틸, 페닐, 페녹시, 톨릴, 벤질, 나프틸 안트라세닐, 터페닐, 피레닐, 디페닐안트라세닐, 펜타세닐, 트리페닐아민, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나



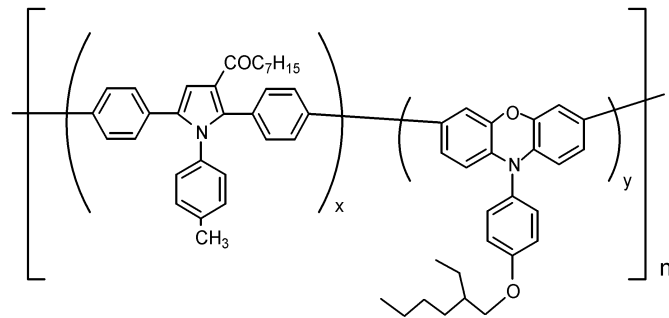
이다.

[0041] 상기 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 바람직하게는 각각 독립적으로 페닐렌, 톨릴렌, 나프틸렌, 스틸베닐렌, 플로레닐렌, 안트라세닐렌, 터페닐렌, 피레닐렌, 디페닐안트라세닐렌, 디나프틸안트라세닐렌, 펜타세닐렌, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나이다.

[0042] 상기 Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>는 바람직하게는 수소, 페닐, 톨릴, 나프틸, 스틸베닐, 플로레닐, 안트라세닐, 터페닐, 피레닐, 디페닐안트라세닐, 디나프틸 안트라세닐, 펜타세닐, 헥실페닐, 옥타노일페닐, 및 이들의 유도체, 브로모페닐, 히드록시페닐, 티에닐, 피리딜, 아조벤제닐, 페로세닐, 카바조일, 포피린 및 이들의 유도체로 구성된 군에서 선택된 하나이다.

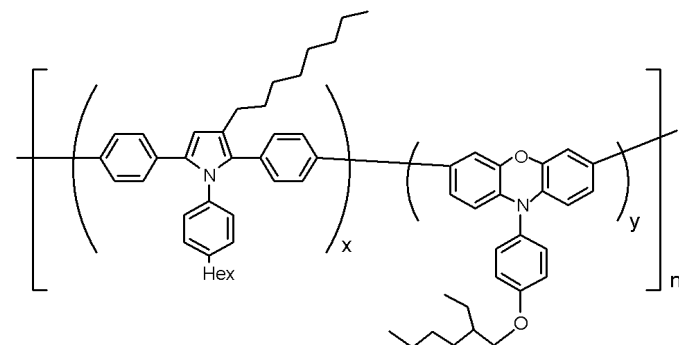
[0043] 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물은 특히 화학식 2 내지 화학식 7 중에서 선택된 하나로 표시되는 고분자 화합물인 것이 바람직하다:

**화학식 2**



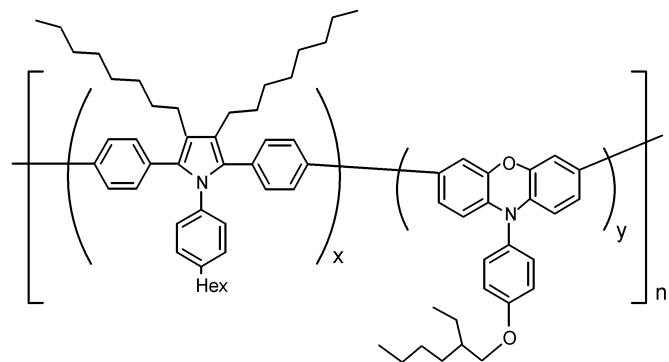
[0044]

**화학식 3**



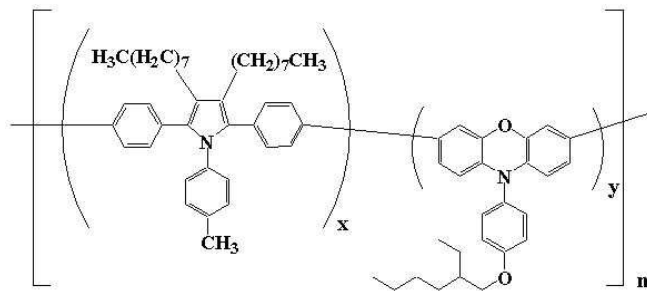
[0045]

**화학식 4**



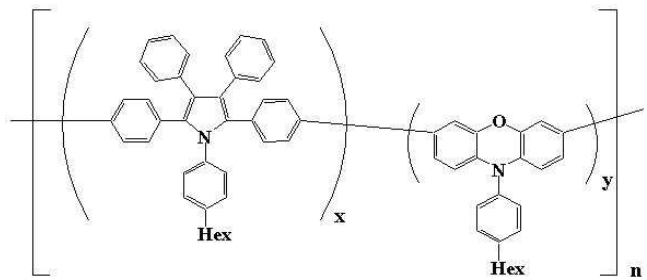
[0046]

화학식 5



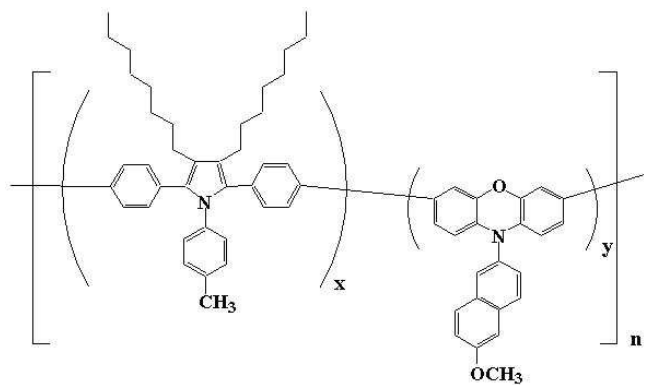
[0047]

화학식 6



[0048]

화학식 7



[0049]

[0050] 상기 식에서, x는 0.01 내지 0.99이고, y는 0.01 내지 0.99의 실수이고, n은 중합도로서, 10 내지 150의 실수이고, R은 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고, 상기 Hex는 헥실기를 의미한다.

[0051] 본 발명의 고분자 화합물의 수평균 분자량(Mn)은 약 1만 내지 20만인 것이 바람직하다. 본 발명의 고분자의 수평균 분자량의 하한을 상기와 같이 한정하는 이유는 유기 발광 소자 제작시 고분자의 분자량이 박막형성 특성 및 소자의 수명에 중요한 요인으로 작용하는데, 특히 분자량이 약 1만 미만인 경우에는 소자 제작 및 구동시에 결정화 등의 원인이 되기 때문이다. 반면, 최고 분자량을 20만으로 한정하는 이유는 용해성 및 가공성이 어렵기 때문이다.

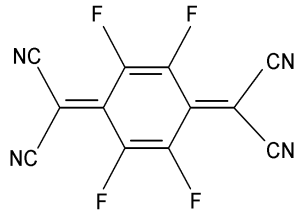
[0052] 본 발명의 고분자 화합물은 모노머의 조성비율에 따라 넓은 밴드갭 에너지를 가지며, ITO와 유사한 수준의 이온화 전위를 나타낸다. 본 발명의 고분자 화합물은 유기 용매에 가용성이 있으며, 용매에 대한 선택성이 있고, 무정질의 필름 형상으로 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 고분자 화합물은 유기 발광 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층의 재료로 사용하기에 적합하다.

[0053] 본 발명에 따르면, 수계 고분자를 사용하지 않음으로써 대면적 도포와 후막 형성이 가능하고 공정의 수율을 향상시킬 수 있다. 또한, 수분을 함유하지 않기 때문에 소자 내 수분이 잔존하지 않아 소자의 수명을 개선할 수 있다. 또한, 본 발명의 고분자 화합물은 상기 화학식 1의 R1과 R2의 형태에 따라서는 가교 결합성 구조(crosslinkable structure)를 형성할 수 있어 열적 안정성 면에서도 우수한 재료를 제공할 수 있다.

[0054] 본 발명의 고분자 화합물은 유기막을 형성하는 과정에서 도펀트를 추가로 포함할 수 있다. 상기 도펀트는 역셉

트 물질(acceptor material), 유기 금속 착체, 금속 산화물, 및 이온염 중에서 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0055] 상기 엑셉트 물질은 루이스산, 할로겐화물, 하기 화학식의 테트라플루오로테트라사이아노퀴논다이메테인(F4TCNQ)이 선택되어질 수 있다.



[0056] 본 발명은 유기 발광 소자의 유기막에 사용되는 고분자 화합물을 제공하고, 이들 화합물을 유기 발광 소자의 정공 주입층 또는 정공 수송층의 제조에 사용할 수 있다.

[0057] 본 발명은 유기 발광 소자의 유기막에 사용되는 고분자 화합물을 제공하고, 이들 화합물을 유기 발광 소자의 정공 주입층 또는 정공 수송층의 제조에 사용할 수 있다.

[0058] 도 1a 및 도 1b는 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 단면을 나타낸 도면이다. 도 1a는, 기관/제1전극/정공 주입층/정공 수송층/고분자 발광층/전자 수송층/전자 주입층/제2전극을 나타내고, 도 1b는, 기관/제1전극/정공 주입층/정공 수송층/고분자 발광층/정공 저지층/전자 수송층/전자 주입층/제2전극을 나타내고 있으나, 본 발명이 이러한 구조에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 본 발명의 일구현예에 따른 유기 발광 소자의 제조방법을 설명한다. 먼저 기관 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 전극용 물질을 형성하고, 양극(Anode)으로 사용한다. 여기서 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. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

[0060] 다음으로 이 애노드 전극 상부에 정공 주입층(HIL)을 형성한다. 정공 주입층 형성 물질은 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용할 수 있고, 정공 주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[0061] 다음으로 이 정공 주입층 상부에 정공 수송층(HTL)을 형성한다. 정공 수송층 형성 물질은 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용할 수 있고, 정공 주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[0062] 다음으로 이 정공 수송층 상부에 발광층(EML) 물질은 특별히 제한되지 않으며 형광 호스트로서는 공지의 물질인 Alq<sub>3</sub> 등을 사용할 수 있으며, 도펀트의 경우 형광 도펀트로는 이데미즈(Idemitsu)사에서 구입 가능한 IDE 102, IDE 105와 하야시바라사(HAYASHIBARA BIOCHEMICAL LABORATORIES, INC)에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 공지의 물질인 녹색 인광 도펀트 Ir(ppy)<sub>3</sub>, 청색 인광 도펀트인 F<sub>2</sub>Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등이 공통 진공증착(도핑)될 수 있다. 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나 통상적으로 호스트 대비 0.01 ~ 15 w%의 도펀트를 사용한다.

[0063] 발광층에 인광 도펀트를 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공 저지재료(HBL)를 추가로 적층시키는 것이 바람직하다. 이때 사용할 수 있는 정공 저지재료는 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 일본 공개특허공보 평 11-329734에 기재되어 있는 정공 저지재료 등을 들 수 있으며 대표적으로 Balq, BCP 등이 사용된다.

[0064] 다음으로 전자 수송층(ETL)이 형성되며, 전자 수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 특별히 제한되지는 않으며 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq<sub>3</sub>)을 사용할 수 있다. 또한, 전자 수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자 주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다. 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li<sub>2</sub>O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 정공 저지층(HBL), 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0065] 마지막으로 전자 주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 형성하고 음극(Cathode)으로 사용한다. 여기에서 캐소드 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.

[0066] 본 발명의 유기 발광 소자는 도 1a 및 도 1b의 구조 유기 발광 소자뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기 발광 소자가 가능하며, 필요에 따라 한층 또는 두층 이상의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

[0067] 이하에서, 본 발명의 바람직한 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0068] **합성에**

[0069] 페녹사진 단량체(도 2a의 화합물 (C))의 합성

[0070] 1) 화합물 (A)의 제조

[0071] 4-브로모페놀 50g(0.29 mole)을 아세톤(500mL)에 용해시킨 후 여기에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 48.4g(0.35mole)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물에 1-브로모옥탄 73.3g(0.38 mole)을 첨가하고 24시간 동안 환류시켰다.

[0072] 상기 반응이 완료된 후, 물:CHCl<sub>3</sub> = 2:1 부피비 용액으로 추출하여 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 제거하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 농축시켜, 헥산을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 감압증류하여 미반응 1-브로모옥탄을 제거하여 화합물 (A) 80g(수율: 96%)을 수득하였다. 여기에서 화합물 (A)의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0073] 2) 화합물 (B)의 제조

[0074] 화합물 (A) 18g (64mmol), 페녹사진 10g (54 mmol), 소듐 tert-부톡사이드 7.4g(77mmol), Pd(dba)<sub>2</sub> [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.61g(1.1mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.22g(1.1mmol)을 자일렌 250 mL에 용해시킨 후, 80℃에서 12시간 동안 반응시켰다.

[0075] 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 200ml를 첨가하여 급랭(quenching)시킨 다음, 자일렌:물 = 1:1(부피비)로 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 농축하여, 톨루엔:헥산 = 1:2 (부피비)을 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 18.5g(수율: 88%)의 화합물 (B)을 수득하였다. 화합물 (B)의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0076] 3) 화합물 (C)의 제조

[0077] 화합물 (B) 5g(13mmol)을 CHCl<sub>3</sub> 150mL에 용해시킨 후, 0 ℃로 유지하면서 화합물 (B)에 대해서 브롬 2.1 당량을 천천히 첨가하였다. TLC 확인에 의해서 출발물질이 없어지면 상기 혼합물에 브롬 첨가를 중지하고 반응 혼합물을 10분간 교반후 반응을 정지시켰다.

[0078] 상기 반응 혼합물에 소량의 아세톤을 첨가하여 브롬을 급랭시킨 후에 물:CHCl<sub>3</sub> = 2:1(부피비)을 사용하여 추출을 실시하였다. 모아진 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 농축시켜, MeOH에서 재침전시킴으로써 6 g(수율: 85%)의 화합물 (C)을 얻었다. 화합물 (C)의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR을 통하여 확인하였다.

[0079] <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.91(m, 6H ), δ 1.45(m, 8H ), δ 1.82(m, 1H ), δ 3.89(d, 2H ), δ 5.82(d, 2H ), δ 6.5~7.5(m, 8H )

[0080] 피롤 단량체[도 2b의 화합물 (F)]의 합성

[0081] 1) 화합물 (D)의 제조

[0082] 기계적 교반기가 부착되고 용매로서 500mL의 아세톤이 들어있는 1ℓ의 둥근 바닥 플라스크에 40.75g(225 mmol)의 파라-브로모페닐아세틸렌을 넣고, 1.11g(14 mmol)의 염화구리(I)와 1.31g(14 mmol)의 N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌디아민(TMEDA)을 넣은 다음, 상온에서 1시간 동안 산소를 버블링하면서 강하게 교반하였다. 반응 종결 후 아세톤을 제거하고, 반응물을 5% 염산에 침전시켜 연노란색 고체를 얻은 후, 이를 클로로포름에서 재결정하여 건조시킨 결과 39.8g (98.2%)의 연노란색 고체를 얻었으며, 녹는점은 264 - 265℃이었다.

[0083] 2) 화합물 (E)의 제조

[0084] 아르곤 분위기 하에서, 500ml의 둥근 바닥 플라스크에 31.6g(88 mmol)의 화합물(D), 15.1g(88 mmol)의 p-톨루이딘 및 2.17g(22 mmol)의 염화구리(I)를 넣고, 200℃에서 교반하면서 5시간 동안 반응시켰다. 반응 후에 냉각시킨 다음 반응물을 클로로포름에 용해시키고, 5% 염산으로 여러 차례 세척하였다. 유기 용액을 다시 물로 여러 차례 세척한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거하여 얻어진 고체를 에틸 아세테이트와 클로로포름으로 재결정하여 28.5g (69.6%)의 흰색 고체를 얻었으며, 녹는점은 262 - 264℃이었다.

[0085] 3) 화합물 (F)의 제조

[0086] 환류 콘덴서와 적하 깔대기가 장치된 500ml의 둥근 바닥 플라스크에 알루미늄트리클로라이드 0.68g(5.1 mmol)와 50ml의 클로로포름을 넣고 교반하면서, 옥타노일메틸클로라이드 0.83g(5.1 mmol)을 10ml의 클로포름에 희석시켜 상온에서 적하 깔대기를 이용하여 첨가하였다. 여기서, 화합물(E) 1.5g(4.8 mmol)을 다시 20ml의 클로로포름에 녹여 적하 깔대기를 사용하여 적하하고 50℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 후 생성물을 100g의 얼음에 부은 다음 유기층을 모아 물로 여러 차례 세척하였다. 얻어진 유기 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트/헥산(1:5))로 정제하여 1.97g (93.4%)의 순수한 연노란색의 점성이 있는 오일을 얻었다.

[0087] <sup>1</sup>H-NMR(CDC13) : δ = 0.86 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.13-1.75 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 2.21 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.38 (t, 2H, -COCH<sub>2</sub>-), 6.81 - 7.23(m, 15H, -CH- 및 방향족)

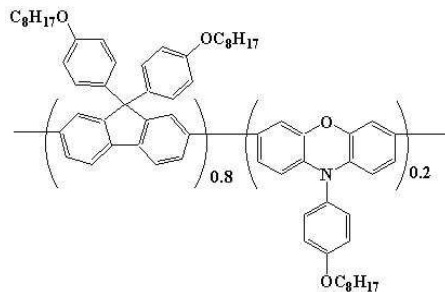
[0088] 중합체 합성

[0089] 슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈{Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0); 이하 "Ni(COD)"라 함} 880mg(3.2mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란(DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔(COD) 346mg(3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80℃에서 30분간 교반시킨 후, 0.47g(1.0 mmol)의 피롤 단량체인 화합물 (F), 0.44g(1.0 mmol)의 페녹사진 단량체인 화합물 (C)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다.

[0090] 다음으로 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛(soxhlet)을 실시하여 고분자 중합체[이하 화합물 M이라 함] 400 mg을 수득하였다. Mn=120,000

[0091] 실시예 1

**화학식 8**



[0092]

[0093] 먼저 ITO (indium-tin oxide)를 유리 기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지와 에천트를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 정공 주입층으로 상기 제조된 화합물 M을 용매로서 톨루엔을 사용하는 용액 공정에 의하여 약 50nm의 두께로 코팅한 후, 110℃에서 약 1시간 동안 베이킹 (baking)하였다. 다음으로, m-자일렌 99.2 중량%에 상기 화학식 8의 고분자 0.8 중량%를 용해시켜 제조된 발광층 형성용 조성물을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 이때, 상기 고분자 용액은 스핀 코팅에 적용하기 이전에 0.45 μm 필터로 여과되었으며, 고분자 박막 두께는 상기 고분자 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 약 80nm가 되도록 조절되었다. 이어서, 상기 전계 발광 고분자 박막 위에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10<sup>-6</sup> torr 이

하로 유지하면서 Ca층 2.7nm와 Al층을 순차적으로 증착하였다. 증착시 막 두께 및 막의 성장 속도는 크리스탈 센서 (crystal sensor)를 이용하여 조절하였다.

[0094] 이 소자의 turn-on 전압은 4.2V이며, 발광 효율은 3.1cd/A이고, 색좌표는 (0.16, 0.28)이었다.

[0095] 실시예 2

[0096] 화합물 M에 추가하여 도펀트로서 테트라플루오로테트라시아노퀴논다이메테인(F4TCNQ) 5중량%을 함께 주입하여 정공 주입층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0097] 이 소자의 turn-on 전압은 3.5V이며, 발광 효율은 4.6cd/A이고, 색좌표는 (0.16, 0.28)이었다.

[0098] 실시예 3

[0099] 화합물 M에 추가하여 도펀트로서 테트라플루오로테트라시아노퀴논다이메테인(F4TCNQ) 10중량%을 함께 주입하여 정공 주입층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0100] 이 소자의 turn-on 전압은 2.6V이며, 발광 효율은 5.3cd/A이고, 색좌표는 (0.16, 0.28)이었다.

[0101] 비교예 1

[0102] 화합물 M 대신 PEDOT 화합물을 사용하여 정공 주입층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0103] 이 소자의 turn-on 전압은 3.0V이며, 발광 효율은 3.5cd/A이고, 색좌표는 (0.16, 0.28)이었다.

[0104] 비교예 2

[0105] 화합물 M 대신 상기 피롤 단량체 화합물 F의 단독중합체[이하 KH 화합물이라 함]를 사용하여 정공 주입층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0106] 이 소자의 turn-on 전압은 13.5V이며, 발광 효율은 1.5cd/A이고, 색좌표는 (0.16, 0.28)이었다.

[0107] 비교예 3

[0108] 화합물 M 대신 KH 화합물을 사용하고, 도펀트로서 F4TCNQ 3중량%을 사용하여 정공 주입층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0109] 이 소자의 turn-on 전압은 14.0V이며, 발광 효율은 2.1cd/A이고, 색좌표는 (0.16, 0.28)이었다.

[0110] 비교예 4

[0111] 화합물 M 대신 KH 화합물을 사용하고 도펀트로서 F4TCNQ 10중량%을 사용하여 정공 주입층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0112] 이 소자의 turn-on 전압은 11.5V이며, 발광 효율은 2.3cd/A이고, 색좌표는 (0.16, 0.28)이었다.

[0113] 비교예 5

[0114] 화합물 M 대신 KH 화합물을 사용하고 도펀트로서 F4TCNQ 20중량%을 사용하여 정공 주입층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0115] 이 소자의 turn-on 전압은 8.5V이며, 발광 효율은 3.0cd/A이고, 색좌표는 (0.16, 0.28)이었다.

[0116] 비교예 6

[0117] 화합물 M 대신 KH 화합물을 사용하고 도펀트로서 F4TCNQ 10중량%을 사용하여 정공 주입층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0118] 이 소자의 turn-on 전압은 11.5V이며, 발광 효율은 2.3cd/A이고, 색좌표는 (0.16, 0.28)이었다.

[0119] 비교예 7

[0120] 화합물 M 대신 KH 화합물을 사용하고 도펀트로서 F4TCNQ 20중량%을 사용하여 정공 주입층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0121] 이 소자의 turn-on 전압은 8.5V이며, 발광 효율은 3.0cd/A이고, 색좌표는 (0.16, 0.28)이었다.



표 1

[0122]

	Turn on 전압(V)	발광 효율 (cd/A)	색좌표(x,y)
실시예 1	4.2	3.1	0.16, 0.28
실시예 2	3.5	4.6	0.16, 0.28
실시예 3	2.6	5.3	0.16, 0.28
비교예 1	3.0	3.5	0.16, 0.28
비교예 2	13.5	1.5	0.16, 0.28
비교예 3	14.0	2.1	0.16, 0.28
비교예 4	11.5	2.3	0.16, 0.28
비교예 5	8.5	3.0	0.16, 0.28

[0123]

본 발명에 따른 고분자 화합물을 정공 주입층 물질로 사용한 결과, 에너지 배리어를 감소시킴과 동시에 정공 수송능력이 향상됨으로 인해 Turn-on 전압이 낮아지고 발광 효율이 증가되었다. 또한, 도펀트 물질을 함께 사용함으로써 정공 이동성을 개선할 수 있어서 전도성이 증가하였다. 결과적으로 본 발명에 따른 고분자 화합물을 유기 발광 소자에 사용함으로써 동일휘도 대비 저인가 전압으로 고휘도 구현이 가능한 저소비전력의 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

**발명의 효과**

[0124]

본 발명의 고분자 화합물은 우수한 전기적 특성과 높은 정공 수송능력을 가져 유기 발광 소자의 정공 주입층 및 /또는 정공 수송층 재료로 사용할 경우 기존재료 대비 우수한 특성을 갖는 저전압, 고효율의 유기 발광 소자를 제공한다.

**도면의 간단한 설명**

[0001]

도 1a 및 1b는 본 발명의 일실시예에 따른 고분자 화합물을 이용하여 제조된 유기 발광 소자의 구조들을 나타낸 것이고,

[0002]

도 2a 및 도 2b는 본 발명의 화학식 2에 따른 화합물의 제조방법 일부를 도시한 것이다.

**도면**

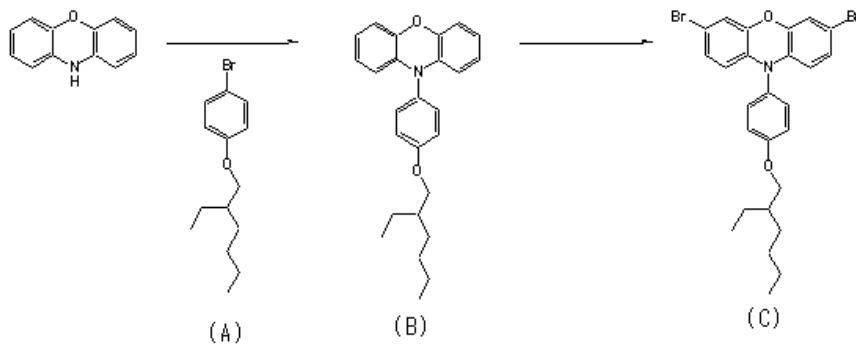
**도면1a**

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

도면2a



도면2b

