



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월28일  
(11) 등록번호 10-2561772  
(24) 등록일자 2023년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 73/02 (2006.01) C08L 79/02 (2006.01)  
H10K 50/00 (2023.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 73/026 (2013.01)  
C08L 79/02 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0108342  
(22) 출원일자 2018년09월11일  
심사청구일자 2021년03월23일  
(65) 공개번호 10-2020-0029828  
(43) 공개일자 2020년03월19일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020070012430 A\*  
KR1020150135416 A\*  
JP2013227401 A  
KR1020160038041 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
김진석  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
배재순  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 신규한 고분자 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 고분자 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 상기 고분자는 용액 공정에 의해 증착이 가능하며, 유기 발광 소자의 정공 수송층에 적용되어 유기 발광 소자의 효율 향상, 낮은 구동 전압 및/또는 수명 특성의 향상을 가능케 한다.

대표도 - 도1

5
4
3
2
1

(52) CPC특허분류  
*H10K 50/15* (2023.02)

(72) 발명자

**이재철**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**이호규**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**서석재**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**이근수**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**김경식**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

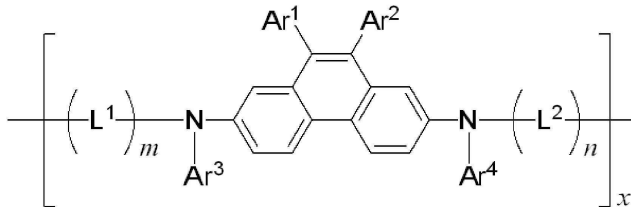
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기로 치환된 페닐기, 비페닐릴기 또는 나프틸기이고,

L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 플루오레닐기이고,

m 및 n은 각각 독립적으로 1 또는 2 이고,

x는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 중합도이다.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

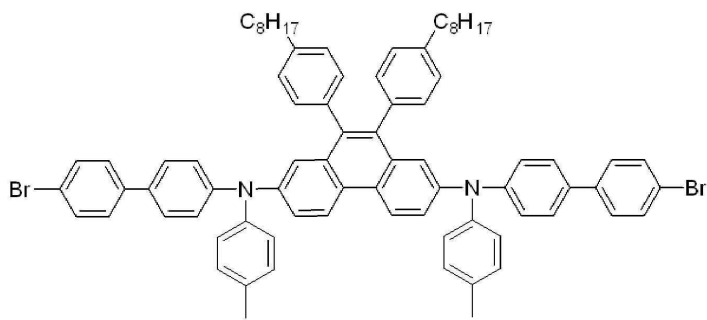
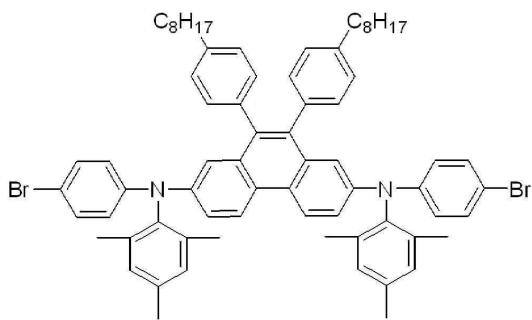
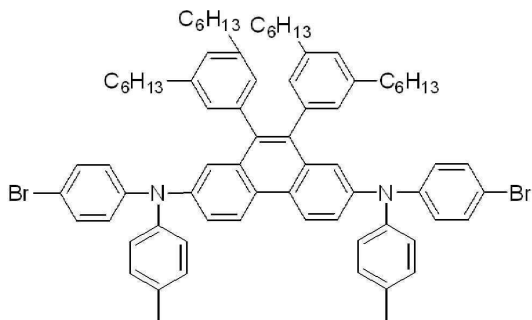
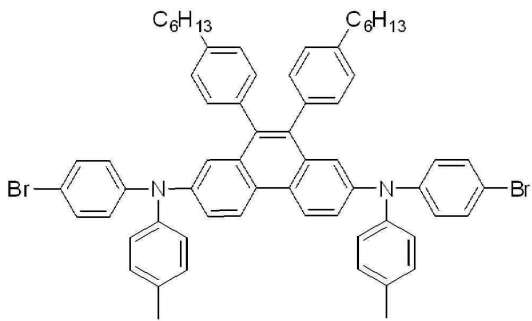
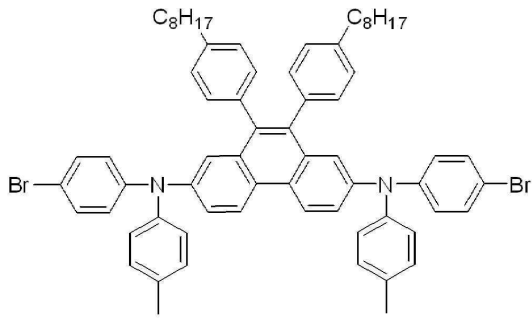
**청구항 7**

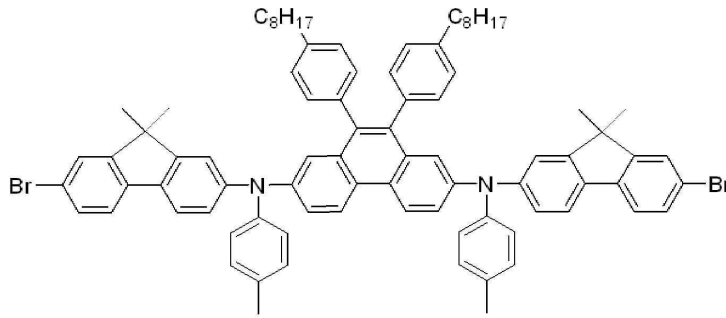
삭제

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 고분자는 하기 구조식의 화합물로부터 유래된 반복단위를 포함하는, 고분자:





**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

5,000 내지 5,000,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가지는, 고분자.

**청구항 10**

양극, 상기 양극과 대향하여 구비된 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 구비된 발광층, 및 상기 양극과 상기 발광층 사이에 구비된 정공 수송층을 포함하고;

상기 정공 수송층은 제 1 항의 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자를 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 신규한 고분자 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0003] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 넓은 시야각, 우수한 콘트라스트, 빠른 응답 시간을 가지며, 휘도, 구동 전압 및 응답 속도 특성이 우수하여 많은 연구가 진행되고 있다.

[0005] 유기 발광 소자는 일반적으로 양극과 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 유기물 층을 포함하는 구조를 가진다. 상기 유기물 층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.

[0007] 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

[0009] 상기와 같은 유기 발광 소자에 사용되는 유기물에 대하여 새로운 재료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[0011] 한편, 최근에는 공정 비용 절감을 위하여 기존의 증착 공정 대신 용액 공정, 특히 잉크젯 공정을 이용한 유기 발광 소자가 개발되고 있다. 초창기에는 모든 유기 발광 소자 층을 용액 공정으로 코팅하여 유기 발광 소자를 개발하려 하였으나 현재 기술로는 한계가 있어, 정구조 형태에서 HIL, HTL, EML만을 용액 공정으로 진행하고 추후 공정은 기존의 증착 공정을 활용하는 하이브리드(hybrid) 공정이 연구 중이다.

[0013] 이에 본 발명에서는 유기 발광 소자에 사용될 수 있으면서 동시에 용액 공정으로 증착이 가능한 신규한 유기 발광 소자의 소재를 제공한다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0015] (특허문헌 0001) 한국특허 공개번호 제10-2000-0051826호 (2000.08.16)

**발명의 내용**

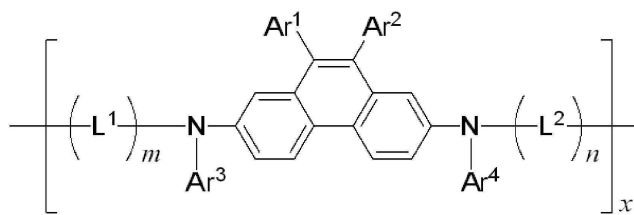
**해결하려는 과제**

[0016] 본 발명은 신규한 고분자 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하기 위한 관한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0018] 본 발명에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자가 제공된다:

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] 상기 화학식 1에서,

[0022] Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환된 C<sub>6-50</sub>의 아릴기; 또는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고 하나 이상의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환된 C<sub>2-60</sub>의 헤테로아릴기이고,

[0023] Ar<sup>3</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>6-50</sub>의 아릴기; 또는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고 하나 이상의 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>2-60</sub>의 헤테로아릴기이고,

[0024] L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>6-50</sub>의 아릴기; 또는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고 하나 이상의 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>2-60</sub>의 헤테로아릴기이고,

[0025] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수로서, 상기 m 및 n이 2 이상인 경우 둘 이상 반복되는 -(L<sup>1</sup>)<sub>m</sub>- 및 -(L<sup>2</sup>)<sub>n</sub>- 은 서로 같거나 다를 수 있고,

[0026] x는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 중합도이다.

[0028] 또한, 본 발명에 따르면, 양극, 상기 양극과 대향하여 구비된 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 구비된 발광층, 및 상기 양극과 상기 발광층 사이에 구비된 정공 수송층을 포함하고; 상기 정공 수송층은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자를 포함하는 것인, 유기 발광 소자가 제공된다.

**발명의 효과**

[0030] 본 발명에 따른 고분자는 용액 공정에 의해 증착이 가능하며, 유기 발광 소자의 정공 수송층에 적용되어 유기 발광 소자의 효율 향상, 낮은 구동 전압 및/또는 수명 특성의 향상을 가능케 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0032] 도 1은 기판(1), 양극(2), 정공 수송층(3), 발광층(4), 및 음극(5)이 순차로 적층된 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

도 2는 기판(1), 양극(2), 정공 주입층(6), 정공 수송층(3), 발광층(4), 전자 수송층(7), 전자 주입층(8), 및 음극(5)이 순차로 적층된 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0033] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 발명의 구현 예들에 따른 고분자 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 대해 상세히 설명하기로 한다.

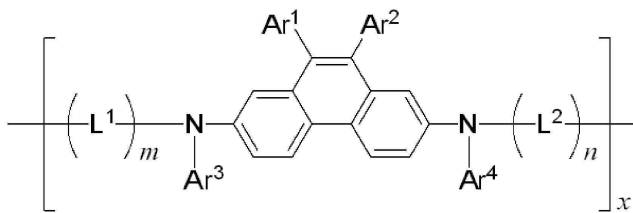
[0035] 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.

[0036] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

[0037] 본 명세서에서 사용되는 "포함"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0039] 발명의 일 구현 예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자가 제공된다:

[0040] [화학식 1]



[0041] 상기 화학식 1에서,  
 [0042]

[0043] Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환된 C<sub>6-50</sub>의 아릴기; 또는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고 하나 이상의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환된 C<sub>2-60</sub>의 헤테로아릴기이고,

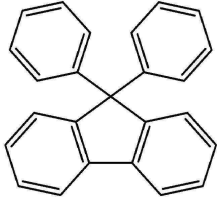
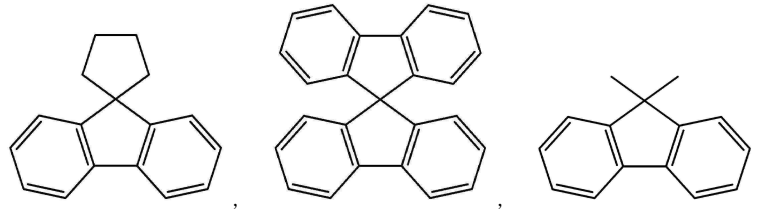
[0044] Ar<sup>3</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>6-50</sub>의 아릴기; 또는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고 하나 이상의 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>2-60</sub>의 헤테로아릴기이고,

[0045] L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>6-50</sub>의 아릴렌기; 또는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고 하나 이상의 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>2-60</sub>의 헤테로아릴렌기이고,

- [0046] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수로서, 상기 m 및 n이 2 이상인 경우 둘 이상 반복되는  $-(L^1)_m-$  및  $-(L^2)_n-$  은 서로 같거나 다를 수 있고,
- [0047] x는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 중합도이다.
- [0049] 본 발명자들의 지속적인 연구 결과, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자는 유기 용매에 우수한 용해도를 가지면서도, 성막 후 소자 내에서 우수한 정공 전달 특성을 나타내어, 정공 수송층(HTL) 형성을 위한 솔루션 OLED 재료(soluble OLED material)로써 적합하게 사용될 수 있음이 확인되었다.
- [0050] 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자는 용액 코팅 및 열처리 공정 후에 수행되는 추가적인 용액 공정에 의해 변형되지 않고, 소자의 효율과 수명의 개선을 가능하게 한다.
- [0052] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 카보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미노기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아틸티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 사이클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알킬아민기; 아랄킬아민기; 헤테로아릴아민기; 아릴아민기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 비페닐기일 수 있다. 즉, 비페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.
- [0054] 본 명세서에서, 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 30인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸헥틸, 2-메틸헥틸, 4-메틸-2-헥틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헵실, 사이클로헵틸메틸, 사이클로헵틸메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헵실, 2-프로필헵틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헵실, 2-메틸헵틸, 4-메틸헵실, 5-메틸헵실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0056] 본 명세서에서, 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 30인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 6이다. 알케닐기의 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.
- [0058] 본 명세서에서, 알킬닐기는 탄소수 2 내지 30의 알킨 혹은 그 유도체로부터 수소 1 원자를 제거한 형태의 1가 그룹이다.
- [0060] 본 명세서에서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 50인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 30이다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 20이다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 본 명세서에서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수 있다.



상기 플루오레닐기가 치환되는 경우,



등이 될 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0064] 본 명세서에서, 헤테로아릴기는 이종 원소로 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 30의 아릴기이다. 헤테로아릴기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기, 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 본 명세서에서, 아릴렌은 2가 그룹인 것을 제외하고는 전술한 아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 헤테로아릴렌은 2가 그룹인 것을 제외하고는 전술한 헤테로아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다.
- [0068] 상기 화학식 1에서, 상기 Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환된 C<sub>6-50</sub>의 아릴기; 또는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고 하나 이상의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환된 C<sub>2-60</sub>의 헤테로아릴기이다.
- [0069] 바람직하게는, 상기 Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기로 치환된 C<sub>6-50</sub>의 아릴기이다.
- [0070] 바람직하게는, 상기 Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하나의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기로 치환된 페닐기, 비페닐릴기 또는 나프틸기이다.
- [0072] 상기 화학식 1에서, 상기 Ar<sup>3</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>6-50</sub>의 아릴기; 또는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고 하나 이상의 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>2-60</sub>의 헤테로아릴기이다.
- [0073] 바람직하게는, 상기 Ar<sup>3</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기로 치환된 C<sub>6-50</sub>의 아릴기이다.
- [0074] 바람직하게는, 상기 Ar<sup>3</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하나의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기로 치환된 페닐기, 비페닐릴기 또는 나프틸기이다.
- [0076] 보다 바람직하게는, 상기 Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 C<sub>1-30</sub>의 알킬기로 치환된 페닐기, 비페닐릴기 또는 나프틸기이다.
- [0078] 상기 화학식 1에서, 상기 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하나 이상의 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C<sub>1-30</sub>의 알킬기, C<sub>2-30</sub>의 알케닐기, C<sub>2-30</sub>의 알키닐기, C<sub>1-30</sub>의 알콕시기, C<sub>6-30</sub>의 아릴옥시기, 또는 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>6-50</sub>의 아릴렌기; 또는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테

테로원자를 포함하고 하나 이상의 C<sub>6-30</sub>의 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>2-60</sub>의 헤테로아릴렌기이다.

[0079] 바람직하게는, 상기 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>6-50</sub>의 아릴렌기이다.

[0080] 바람직하게는, 상기 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 플로오레닐기이다.

[0082] 상기 화학식 1에서, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.

[0083] 바람직하게는, 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 또는 2 이다.

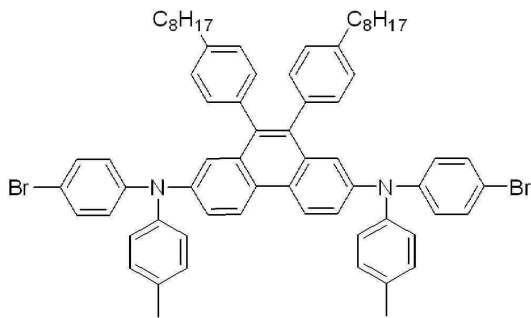
[0084] 상기 m 및 n이 2 이상인 경우 둘 이상 반복되는 -(L<sup>1</sup>)<sub>m</sub>- 그룹 및 -(L<sup>2</sup>)<sub>n</sub>- 그룹은 서로 같거나 다를 수 있다.

[0085] 상기 m 및 n이 0인 경우는 -(L<sup>1</sup>)<sub>m</sub>- 그룹 및 -(L<sup>2</sup>)<sub>n</sub>- 그룹이 직접 결합된 것을 의미한다.

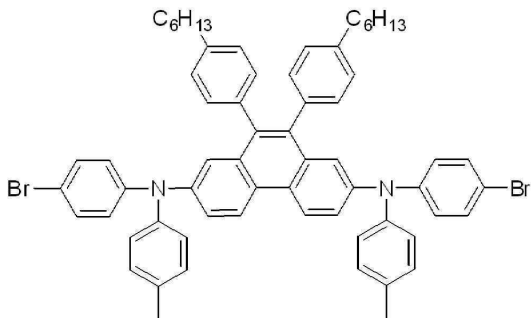
[0087] 그리고, 상기 화학식 1에서 x는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 중합도이다.

[0089] 바람직하게는, 상기 고분자는 하기 구조식의 화합물로부터 유래된 반복단위를 포함할 수 있다:

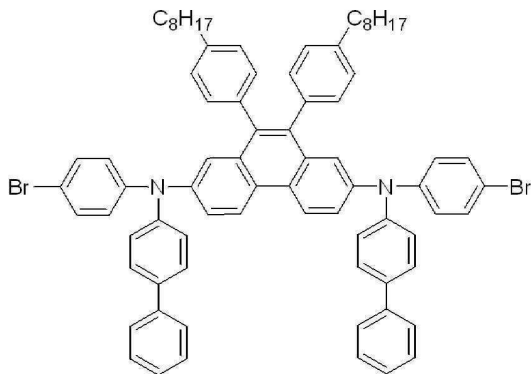
[0090]

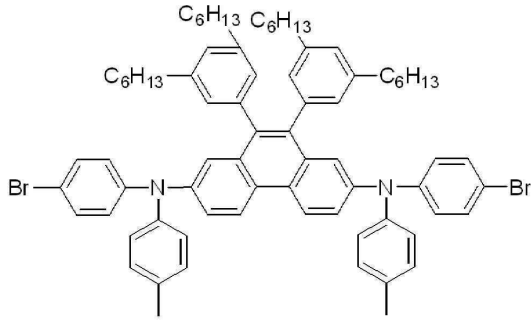


[0091]

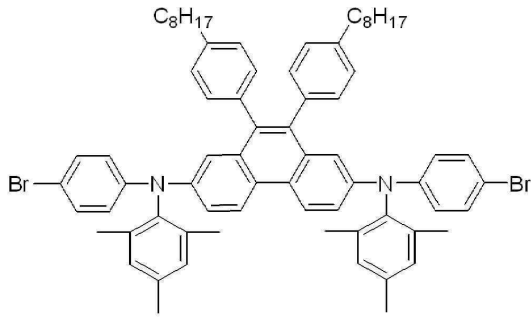


[0092]

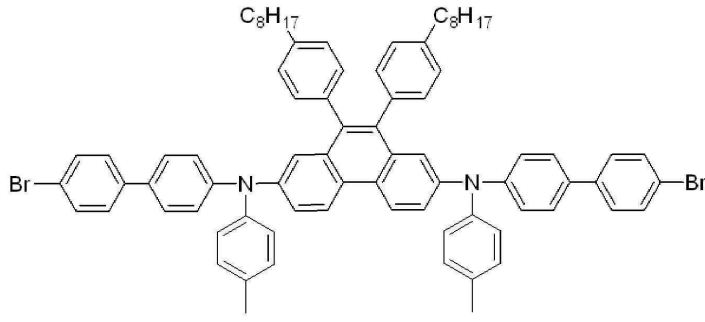




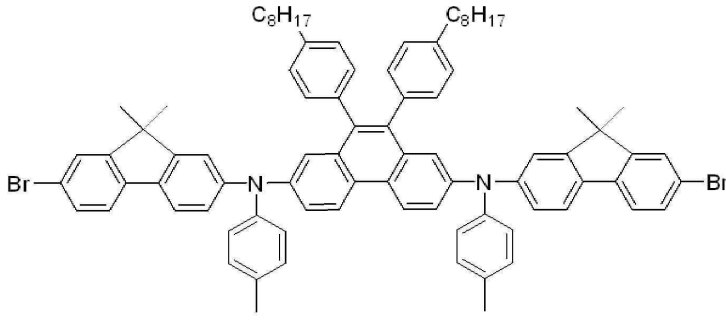
[0093]



[0094]



[0095]



[0096]

[0098] 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자는 5,000 내지 5,000,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 바람직하게는, 상기 고분자는 5,000 내지 1,000,000 g/mol 혹은 5,000 내지 500,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0099] 본 명세서에서 용어 "중량 평균 분자량"은, GPC(gel permeation chromatograph)를 사용하여 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치이다. 본 명세서에서 용어 "분자량"은 특별히 달리 규정하지 않는 한 중량 평균 분자량을 의미한다.

[0100] 예를 들어, 분자량은 길이 300 mm의 PLgel MIXED-B 칼럼(Polymer Laboratories)이 장착된 Agilent PL-GPC 220 기기를 이용하여 측정한다. 측정 온도는 160 ° C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였고 유속은 1 mL/min의 속도로 측정한다. 샘플은 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 μL의 양으로 공급한다. 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 참고로 Mw 및 Mn 의 값을 유도한다. 폴리스티렌 표준의 분자량(g/mol)은 2,000/ 10,000/ 30,000/ 70,000/ 200,000/ 700,000/ 2,000,000/ 4,000,000/ 10,000,000의 9 종을 사용한다.

[0102] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자는 용액 공정에 의한 유기 발광 소자의 유기물층,

특히 정공 수송층(HTL)의 형성에 적용될 수 있다.

- [0103] 이를 위하여, 본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자 및 용매를 포함하는 코팅 조성물이 제공된다.
- [0105] 상기 용매는 상기 고분자를 용해 또는 분산시킬 수 있는 용매이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0106] 일례로, 상기 용매로는 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등의 염소계 용매; 테트라하이드로퓨란, 디옥산 등의 에테르계 용매; 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 지방족 탄화수소계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산은 등의 케톤계 용매; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매; 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디메톡시에탄, 프로필렌글리콜, 디에톡시메탄, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 글리세린, 1,2-헥산디올 등의 다가 알코올 및 그의 유도체; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 시클로헥산올 등의 알코올계 용매; 디메틸술폰사이드 등의 술폰사이드계 용매; 및 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매; 부틸벤조에이트, 메틸-2-메톡시벤조에이트 등의 벤조에이트계 용매; 테트라린; 3-phenoxy-toluene 등의 용매를 들 수 있다. 또한, 상술한 용매를 1종 단독으로 사용하거나 2종 이상의 용매를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0108] 또한, 상기 코팅 조성물의 점도는 1 cP 내지 10 cP가 바람직하며, 상기의 범위에서 코팅이 용이하다. 또한, 상기 코팅 조성물 내 본 발명에 따른 고분자의 농도는 0.1 wt/v% 내지 20 wt/v%인 것이 바람직하다.
- [0110] 상기 코팅 조성물은 통상적인 용액 공정에 의해 유기 발광 소자의 유기물층으로 형성될 수 있다.
- [0111] 비제한적인 예로, 양극 상에 또는 양극 상에 형성된 정공 주입층 상에, 상술한 코팅 조성물을 용액 공정으로 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 코팅 조성물을 열처리 또는 광처리하는 단계를 포함한 방법으로 정공 수송층을 형성할 수 있다.
- [0112] 상기 코팅 조성물의 코팅에는 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이, 롤 코팅 등 통상적인 코팅 법이 적용될 수 있다.
- [0113] 상기 열처리 단계에서 열처리 온도는 150 내지 230 °C가 바람직하다. 또한, 상기 열처리 시간은 1분 내지 3시간이고, 바람직하게는 10분 내지 1시간이다. 또한, 상기 열처리는 아르곤, 질소 등의 불활성 기체 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 코팅 단계와 상기 열처리 또는 광처리 단계 사이에 용매를 증발시키는 단계가 추가로 수행될 수 있다.
- [0115] 한편, 발명의 다른 일 구현 예에 따르면, 상술한 고분자를 포함하는 유기 발광 소자가 제공된다.
- [0116] 일례로, 본 발명에 따르면,
- [0117] 양극, 상기 양극과 대향하여 구비된 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 구비된 발광층, 및 상기 양극과 상기 발광층 사이에 구비된 정공 수송층을 포함하고;
- [0118] 상기 정공 수송층은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함한 고분자를 포함하는 것인, 유기 발광 소자가 제공된다.
- [0120] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 구조는 도 1 내지 도 3에 예시되어 있다.
- [0122] 도 1은 기관(1), 양극(2), 정공 수송층(3), 발광층(4), 및 음극(5)이 순차로 적층된 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.
- [0123] 도 2는 기관 (1), 양극(2), 정공 주입층(6), 정공 수송층(3), 발광층(4), 전자 수송층(7), 전자 주입층(8), 및 음극(5)이 순차로 적층된 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.
- [0124] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 기관(1), 음극(5), 정공 주입층(6), 정공 수송층(3), 발광층(4), 전자 주입층(8), 및 양극(2)이 순차로 적층된 유기 발광 소자를 도시한 것이다.
- [0126] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 상기 정공 수송층이 본 발명에 따른 고분자를 포함하고, 상술한 방법과 같이 제조되는 것을 제외하고는 본 발명이 속하는 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법을 적용하여 제조될 수 있다.
- [0128] 예컨대, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 기관 상에 양극, 유기물층 및 음극을 순차적으로 적층시켜 제조할 수

있다. 이때, 스퍼터링법(sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical Vapor Deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 유기물 층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시켜 제조할 수 있다.

- [0130] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질로부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 제조할 수 있다(WO 2003/012890). 다만, 제조 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0132] 상기 양극 물질로는 통상 유기물 층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 상기 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO<sub>2</sub>:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0134] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 상기 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 Li<sub>2</sub>O/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 상기 정공 주입층은 전극으로부터 정공을 주입하는 층으로, 정공 주입 물질로는 정공을 수송하는 능력을 가져 양극에서의 정공 주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자주입층 또는 전자주입재료에의 이동을 방지하며, 또한, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물 층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrin), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone)계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정 되는 것은 아니다.
- [0138] 상기 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq<sub>3</sub>); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; BA1q; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0140] 상기 발광층은 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함할 수 있다. 호스트 재료는 축합 방향족환 유도체 또는 헤테로환 함유 화합물 등이 있다. 구체적으로 축합 방향족환 유도체로는 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 나프탈렌 유도체, 펜타센 유도체, 페난트렌 화합물, 플루오란텐 화합물 등이 있고, 헤테로환 함유 화합물로는 카바졸 유도체, 디벤조퓨란 유도체, 래더형 퓨란 화합물, 피리미딘 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0142] 도펀트 재료로는 방향족 아민 유도체, 스티릴아민 화합물, 붕소 착체, 플루오란텐 화합물, 금속 착체 등이 있다. 구체적으로 방향족 아민 유도체로는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 갖는 축합 방향족환 유도체로서, 아릴아미노기를 갖는 피렌, 안트라센, 크리센, 페리플란텐 등이 있으며, 스티릴아민 화합물로는 치환 또는 비치환된 아릴아민에 적어도 1개의 아릴비닐기가 치환되어 있는 화합물로, 아릴기, 실릴기, 알킬기, 사이클로알킬기 및 아릴아미노기로 이루어진 군에서 1 또는 2 이상 선택되는 치환기가 치환 또는 비치환된다. 구체적으로 스티릴아민, 스티릴디아민, 스티릴트리아민, 스티릴테트라아민 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 금속 착체로는 이리듐 착체, 백금 착체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0144] 상기 전자 수송층은 전자 주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층으로 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq<sub>3</sub>를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0145] 전자 수송층은 종래기술에 따라 사용된 바와 같이 임의의 원하는 캐소드 물질과 함께 사용할 수 있다. 적절한 캐소드 물질의 예는 낮은 일함수를 가지고 알루미늄층 또는 실버층이 뒤따르는 통상적인 물질이다. 구체적으로

세슘, 바륨, 칼슘, 이테르븀 및 사마륨이고, 각 경우 알루미늄 층 또는 실버층이 뒤따른다.

[0147] 상기 전자 주입층은 전극으로부터 전자를 주입하는 층으로, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층에의 이동을 방지하고, 또한, 박막형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀴논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카복실산, 프레오레닐리덴 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 질소 함유 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

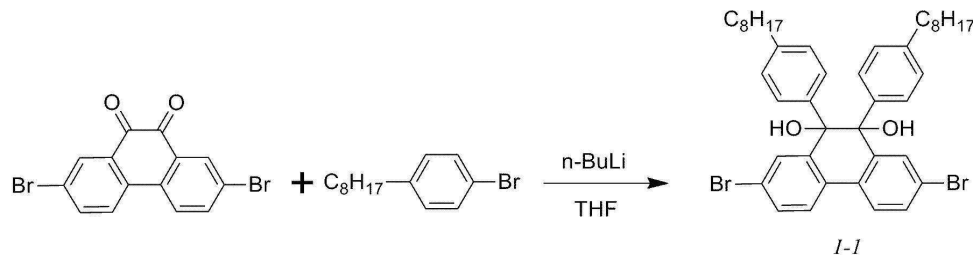
[0149] 상기 금속 착체 화합물로서는 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0151] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0153] 또한, 본 발명에 따른 고분자는 유기 발광 소자 외에도 유기 태양 전지 또는 유기 트랜지스터에 포함될 수 있다.

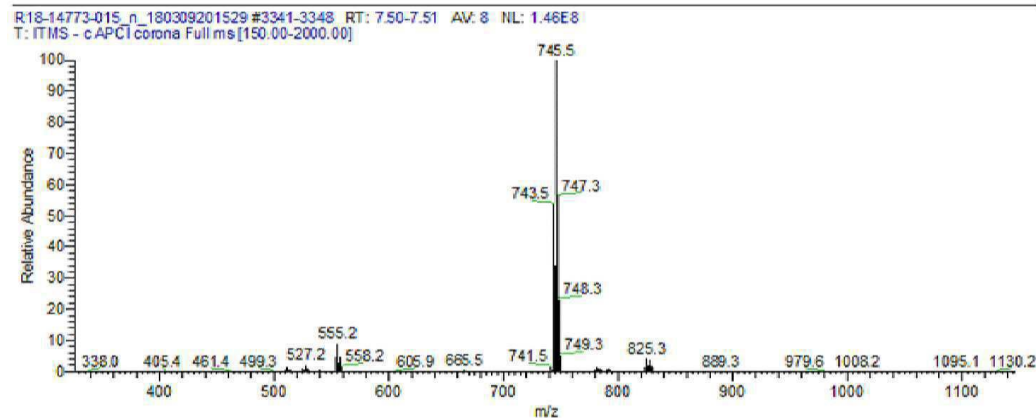
[0155] 제조예 1

[0156] (중간체 화합물 I-1의 제조)



[0157] 1-bromo-4-octylbenzene (16.9 g, 62.8 mmol)을 THF(250 mL)에 녹이고 -78 °C로 온도를 낮춘 후 1.6 M n-BuLi (24.04 mL, 60.1 mmol)을 넣고 1 시간 동안 교반하였다. 이 후 2,7-dibromophenanthrene-9,10-dione (10 g, 27.3 mmol)을 넣고 상온으로 온도를 올린 후 12 시간 동안 반응하였다. 물을 넣고 diethyl ether로 희석시킨 후 물로 씻어주었다. Charcoal 과 MgSO<sub>4</sub> 처리 후 실리카 패드에 통과시키고 column chromatograph로 정제 후 THF와 ethanol로 고체화하여 화합물 I-1을 얻었다.

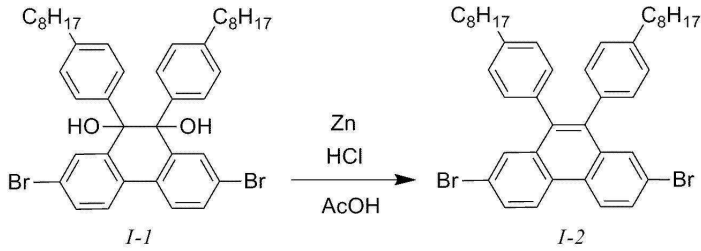
[0159] 상기 화합물 I-1의 Mass Spectrometry 스펙트럼은 아래와 같다.



[0160]

[0162] 제조예 2

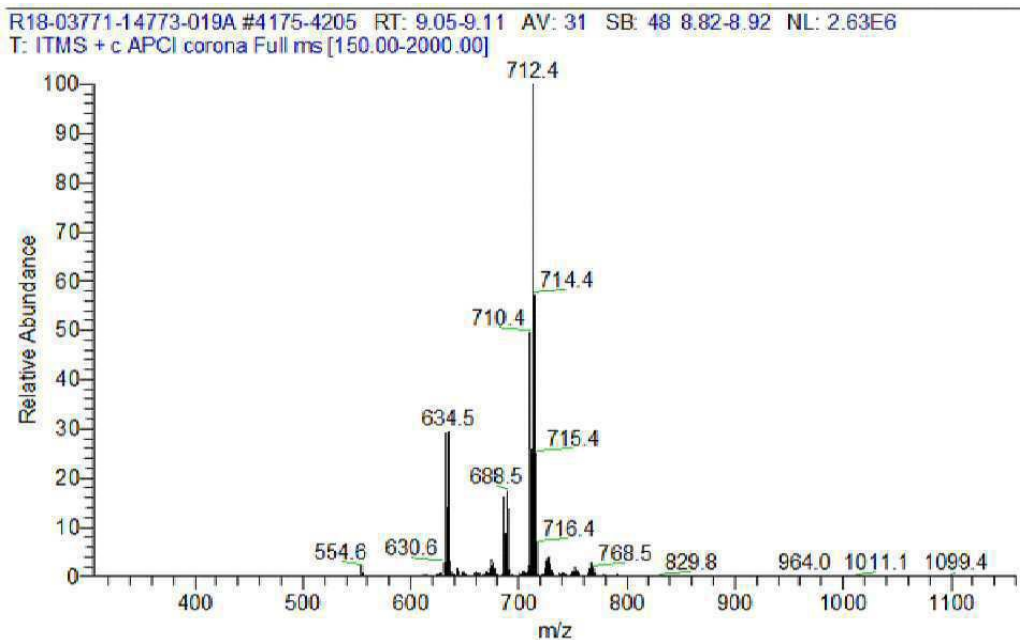
[0163] (중간체 화합물 I-2의 제조)



[0164]

[0165] 상기 화합물 I-1(8 g, 10.7 mmol)을 AcOH(200mL)에 넣고 reflux하면서 Zn (3.49 g, 53.5 mmol)을 넣고 곧 HCl (2.2 mL, 25.7 mmol)을 넣는다. 30 분 후 Zn과 HCl을 동일량으로 한 번 더 넣는다. 3 시간 동안 반응 후 상온으로 온도를 내리고 물을 넣고 MC로 희석시킨 후 물로 씻어주었다. Charcoal 과 MgSO<sub>4</sub> 처리 후 실리카 패드에 통과시키고 column chromatograph로 정제하여 화합물 I-2를 얻었다.

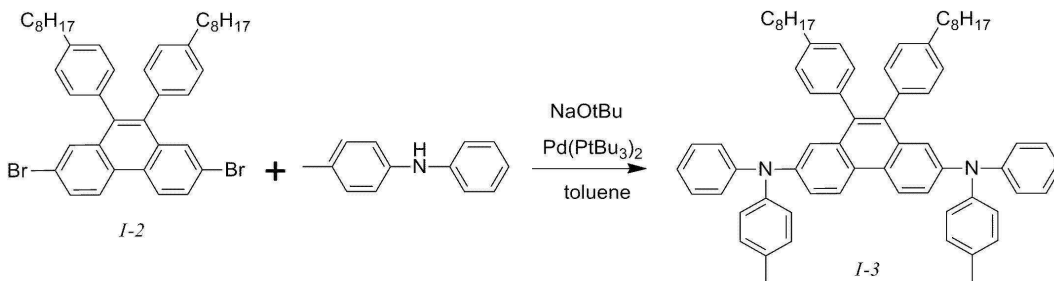
[0166] 상기 화합물 I-2의 Mass Spectrometry 스펙트럼은 아래와 같다.



[0167]

[0169] 제조예 3

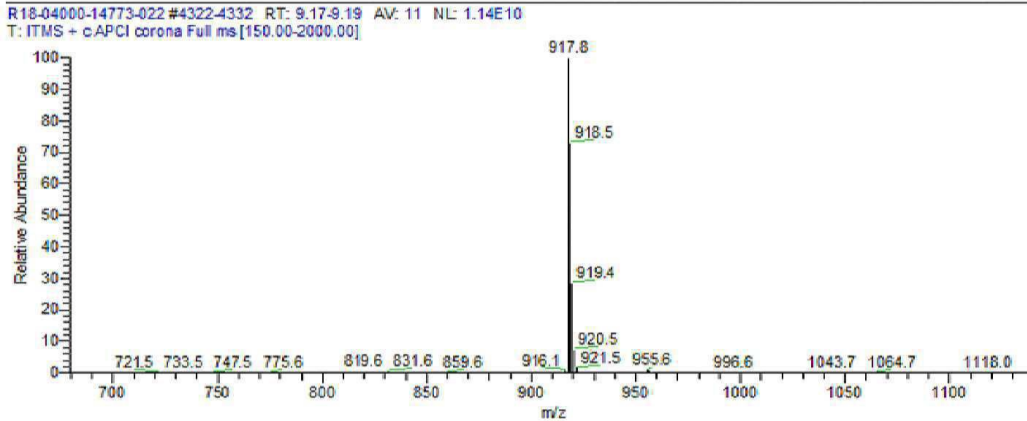
[0170] (중간체 화합물 I-3의 제조)



[0171]

[0172] 상기 화합물 I-2(4.61 g, 6.47 mmol)과 4-methyl-N-phenylaniline (2.73 g, 14.8 mmol)과 sodium tertbutoxide(3.01 g, 32.3 mmol)을 넣고 purging후 toluene(50 mL)을 넣고 90 °C에서 10분 교반한다. Pd(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 소량의 toluene에 녹여 넣고 12 시간 동안 반응시킨다. 물을 넣고 씻어주었다. Charcoal 과 MgSO<sub>4</sub> 처리 후 실리카 패드에 통과시키고 소량의 hexane에 녹였다. Column chromatograph로 정제 후 THF에 녹여 ethanol에 고체화시켜 필터 후 건조하여 화합물 I-3을 얻었다.

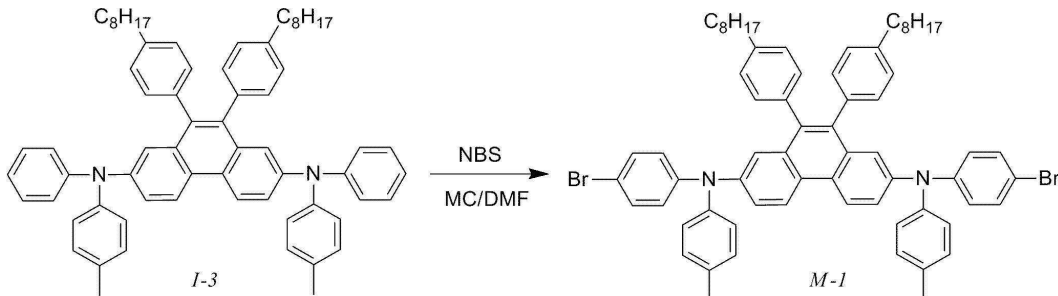
[0173] 상기 화합물 I-2의 Mass Spectrometry 스펙트럼은 아래와 같다.



[0174]

[0176] 제조예 4

[0177] (단량체 화합물 M-1의 제조)



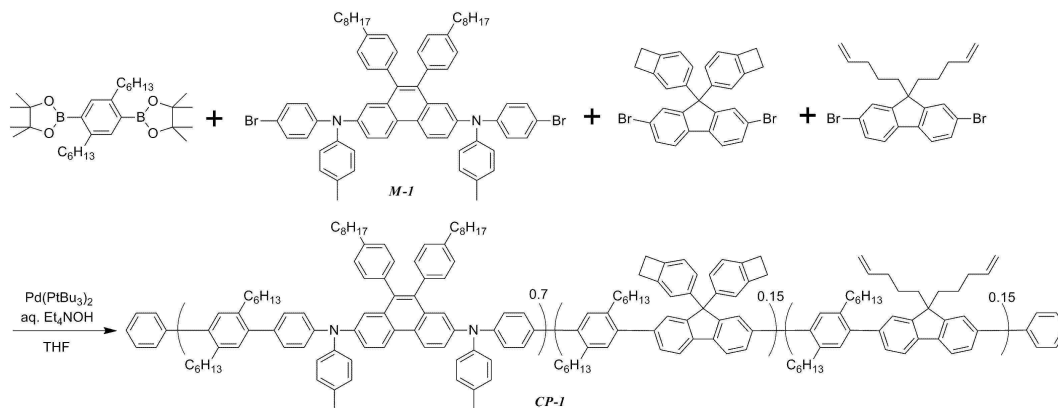
[0178]

[0179] 상기 화합물 I-3(3.61 g, 3.93 mmol)을 methylene chloride (30 mL)에 녹인 후 온도를 0 °C로 낮추고 N-bromosuccinimide(1.41 g, 7.95 mmol)을 dimethylformamide(5 mL)에 녹여 천천히 넣는다. 12 시간 동안 상온에서 반응시키고 ethanol을 넣은 후 침전된 고체를 걸러 methylene chloride에 녹이고 물을 넣고 씻어준다. Charcoal 과 MgSO<sub>4</sub> 처리 후 실리카 패드에 통과시키고 column chromatograph로 정제하여 화합물 M-1을 얻었다.

[0180] MS: [M+H]<sup>+</sup> = 917

[0182] 제조예 5

[0183] (공중합체 CP-1의 제조)



[0184]

[0185] 2,2'-(2,5-dihexyl-1,4-phenylene)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (0.7 g, 1.405 mmol), 상기 화합물 M-1(1.0571 g, 0.983 mmol), 9-(bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-3-yl)-9-(bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-3-yl)-2,7-dibromo-9H-fluorene (0.1113 g, 0.2106 mmol), 2,7-dibromo-9,9-di(pent-4-en-1-yl)-9H-fluorene(0.0969 g, 0.2106 mmol), 및 Pd(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(31.5 mg)을 RBF에 넣고 N<sub>2</sub> purging후,



tetrahydrofuran(16 mL)을 넣고 80 °C로 온도 올려 완전히 녹인다.

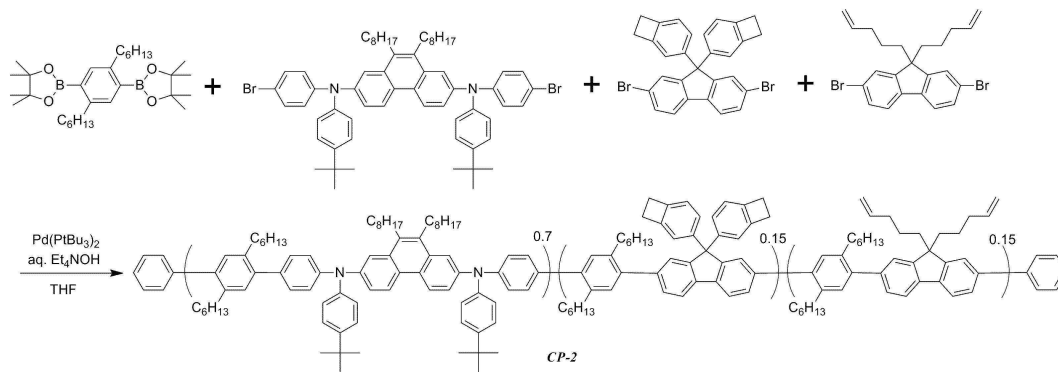
[0186] Aq. 20 wt% Et<sub>4</sub>NOH(5 mL)을 넣고 12 시간 동안 80 °C에서 교반하였다. Bromobenzene(0.02 eq)와 촉매(반응과 동일량)를 tetrahydrofuran 에 녹여 넣고 4 시간 반응하였다. 그 후, phenylboronic acid(0.2 eq)와 촉매(반응과 동일량)를 tetrahydrofuran 에 녹여 넣고 12 시간 반응하였다. 그 후, diethyldithiocabamic acid (촉매의 5 eq)를 물에 녹여 넣고 2 시간 반응하고 tetrahydrofuran를 감압 농축 후 ethanol에 침전, filter, 건조하였다.

[0187] Toluene에 녹여 10 wt% HCl, 3 wt% ammonia water, 물로 3번씩 washing, toluene을 감압 농축하고 침전, filter, 건조하여 공중합체 CP-1을 얻었다.

[0188] GPC로 측정한 상기 공중합체 CP-1의 수 평균 분자량은 71,000 g/mol, 중량 평균 분자량은 145,000 g/mol이었다.

[0190] 비교제조예 1

[0191] (공중합체 CP-2의 제조)



[0192]

[0193] N2,N7-bis(4-bromophenyl)-N2,N7-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-9,10-dioctylphenanthrene-2,7-diamine은 W02005104264 A1을 참고하여 합성하였다.

[0194] 상기 화합물 M-1(1.0571 g, 0.983 mmol) 대신 N2,N7-bis(4-bromophenyl)-N2,N7-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-9,10-dioctylphenanthrene-2,7-diamine (0.9900 g, 0.983 mmol)을 사용한 것을 제외하고, 상기 제조예 5와 동일한 방법으로 공중합체 CP-2를 얻었다.

[0195] GPC로 측정한 상기 공중합체 CP-2의 수 평균 분자량은 66,000 g/mol, 중량 평균 분자량은 118,000 g/mol이었다.

[0197] 실시예 1

[0198] ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막 증착된 유리 기판(1)을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. ITO를 30 분간 세척한 후, 증류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 아이소프로필알콜, 아세톤의 용제로 초음파 세척을 각각 30분씩 하고 건조시킨 후, 상기 기판을 글러브 박스로 수송시켰다.

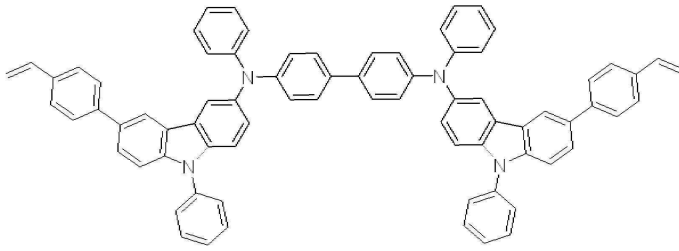
[0199] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극(5) 위에 하기 화합물 A와 하기 화합물 B를 무게비 8:2로 섞어 cyclohexanone에 녹인 용액을 스핀 코팅하여 400 Å 두께로 성막하였다. 이것을 질소 분위기 하에서, 220 °C로 30 분간 가열하여 정공 주입층(6)을 형성하였다.

[0200] 상기 제조예 5에 따른 공중합체 CP-1을 톨루엔에 용해시켜 상기 정공 주입층(6) 위에 스핀 코팅하여 200 Å으로 성막하고 질소 분위기 하에서 190 °C로 1 시간 가열하여 정공 수송층(3)을 형성하였다.

[0201] 이후 하기 EML1을 톨루엔에 용해시켜 200 Å으로 성막하고 질소 분위기 하에서 160 °C로 30 분간 가열하여 발광층(4)을 형성하였다. 상기 발광층(4) 위에 NaF와 A1을 진공 열증착하여 전자 주입층(8)과 캐소드(2)를 형성하였다.

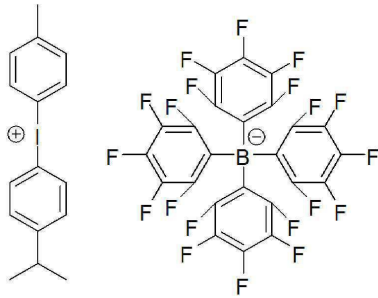
[0202] 그 후, 광경화성 에폭시 수지를 이용하여 상기 유리 기판과 밀봉 유리를 접합시켜 밀봉함으로써 도 2와 같은 다층 구조의 유기 발광 소자를 제조하였다. 이후의 조작은 대기 중, 실온(25°C)에서 행했다.

[0203] [화합물 A]



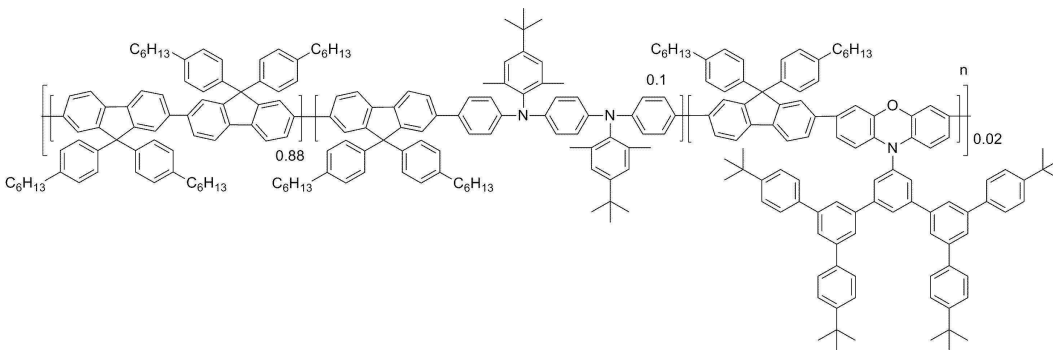
[0204]

[0206] [화합물 B]



[0207]

[0209] [EML1]



[0210]

[0211] 비교예 1

[0212] 정공 수송층(3)의 형성에 상기 제조예 5에 따른 공중합체 CP-1 대신 상기 비교제조예 1에 따른 공중합체 CP-2를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0214] 시험예

[0215] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 유기 발광 소자를 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 구동 전압, 외부 양자 효율 (external quantum efficiency, EQF), 및 수명을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 상기 외부 양자효율은 (방출된 광자 수)/(주입된 전하운반체 수)로 구하였다. T95는 휘도가 초기 휘도(500 nit)에서 95 %로 감소하는데 소요되는 시간을 의미한다.

**표 1**

[0217]

	정공 수송층	구동 전압 (V)	전류 효율 (cd/A)	EQE (%)	수명(h) (T95 @500nit)
실시예 1	공중합체 CP-1	3.87	8.55	8.08	61
비교예 1	공중합체 CP-2	4.15	6.13	5.99	25

[0218]

상기 표 1을 참고하면, 상기 실시예 1에 따른 유기 발광 소자는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함한 고분자(공중합체 CP-1)를 적용하여 제조됨에 따라, 상기 비교예 1에 따른 유기 발광 소자에 비하여 더 우수한 성능을 나타내는 것으로 확인되었다.

**부호의 설명**

[0219]

- 1: 기관
- 2: 양극
- 3: 정공 수송층
- 4: 발광층
- 5: 음극
- 6: 정공 주입층
- 7: 전자 수송층
- 8: 전자 주입층

**도면**

**도면1**

5
4
3
2
1

**도면2**

5
8
7
4
3
6
2
1