

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0113876 (43) 공개일자 2012년10월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2011-0031541 (22) 출원일자 2011년04월06일 심사청구일자 2012년01월18일	(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산 남구 무거2동 산29 (72) 발명자 이민형 울산광역시 남구 대학로55번길 29, 106호 (무거동, 영남행복맨션) 박준하 대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원 화학과 1117호 (구성동) 도영규 대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원 화학과 1117호 (구성동) (74) 대리인 특허법인 충정

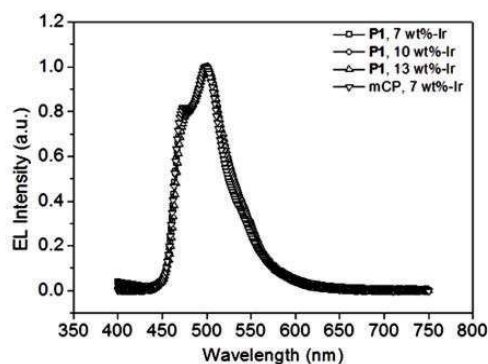
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체를 포함하는 청색 인광 호스트 물질 및 이를 이용하는 청색 인광 유기발광소자

(57) 요약

본 발명은 본 발명은 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체를 포함하는 청색 인광 호스트 물질 및 이를 이용한 청색 인광 유기발광소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체(vinyl-type polynorbornene)는 R기가 공정성이 우수한 폴리노보넨 뼈대(backbone)와 결합하고, 일반적인 유기 용매(예를 들면 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란, 및 클로로벤젠)에 실온에서 매우 잘 용해되고, 높은 분해온도($T_{d5} > 440$ °C)와 유리전이온도($T_g > 268$ °C)를 갖는 높은 내열성을 나타내며, 약 3.00 eV의 높은 삼중항 에너지와 함께 약 -5.5 eV의 HOMO 및 약 -2.0 eV의 LUMO를 나타내므로 청색 발광물질로써 적합하다. 따라서 유기발광소자로 제조시, 종래 습식공정을 이용하여 제조된 청색 인광 유기발광소자와 비교하여 동등 이상의 우수한 외부 양자 효율(η_{EQE}) 및 전력 효율(η_{PE}) 등의 소자 성능을 나타내므로, 습식공정을 이용할 수 있는 청색 인광 호스트 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도5

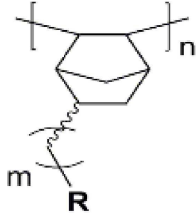


특허청구의 범위

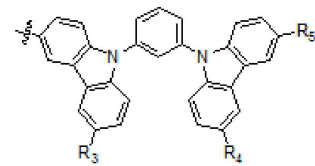
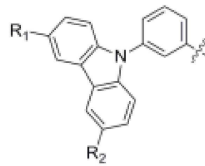
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 비닐 타입의 폴리노보넨(vinyl-type polynorbornene) 중합체를 포함하는 청색 인광 호스트 물질(blue phosphorescent host material):

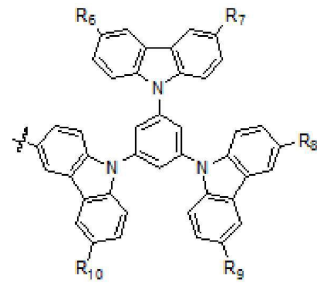
<화학식 1>



상기 식에서, R은



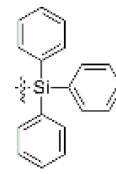
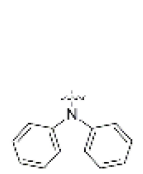
또는



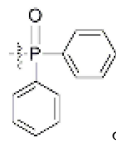
이고,

상기 R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알콕시기, C₁₋₂₀의 할로알킬기, C₆₋₂₀의 아릴기,

C₆₋₂₀의 아릴알킬기, C₆₋₂₀의 알킬아릴기, C₆₋₂₀의 할로아릴기,



또는



이고,

n은 1~10,000이며, m은 1~ 20이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R은 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP)인 것을 특징으로 하는 청색 인광 호스트 물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체는 노보넨 모노머의 비닐 부가 중합반응(vinyl addition polymerization)을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 청색 인광 호스트 물질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 비닐 부가 중합반응은 팔라듐 촉매를 포함하는 활성화 촉매 용액에 노보넨 모노머를 넣고 1-올레핀을 첨가하여 반응시킴으로서 수행되는 것을 특징으로 하는 청색 인광 호스트 물질.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 1-올레핀은 노보넨 모노머에 대하여 0.01~20 mol%로 첨가하여 비닐 부가 중합반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 청색 인광 호스트 물질.

청구항 6

양극, 음극 및 양 전극 사이의 발광층을 포함하는 유기발광소자에 있어서,

제1항의 호스트 물질을 발광층에 포함하는 것을 특징으로 하는 청색 인광 유기발광소자(organic light emitting diode).

청구항 7

제6항에 있어서,

제1항의 호스트 물질에 인광 도펀트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 인광 도펀트는 비스[(4,6-디플루오로페닐)-피리디나토-N,C²]이리듐(III)피콜리네이트(Firpic), 트리스(2-페닐피리디나토-N,C²)루테튬, 비스(2-페닐피리디나토-N, C²)팔라듐,비스(2-페닐피리디나토-N,C²)플래티늄, 트리스(2-페닐피리디나토-N, C²)오스뮴, 트리스(2-페닐피리디나토-N,C²)레늄, 옥타에틸 플래티늄 포르피린, 옥타페닐 플래티늄 포르피린, 옥타에틸 팔라듐 포르피린, 옥타페닐 팔라듐 포르피린, 트리스(2-페닐피리디나토-N,C²)이리듐(Ir(ppy)₃), fac-Ir(ppy)₃, 비스-(2-페닐피리디나토-N,C²)이리듐(아세틸아세토네이트)(Ir(ppy)₂(acac)) 및 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀 플래티늄(II)(PtOEP)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 9

제6항에 있어서,

제1항의 호스트 물질에 비스[(4,6-디플루오로페닐)-피리디나토-N,C²]이리듐(III)피콜리네이트(Firpic)가 1~20 중량%로 도핑되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 10

제6항에 있어서,

양극 또는 음극과 발광층 사이에 전하 수송층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 11

제10항에 있어서,

투명전극(양극), 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 금속전극(음극)이 순차적으로 적층된 다층의 구조로 이루어짐을 특징으로 하는 유기발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 비닐 타입의 폴리노보넨(vinyl-type polynorbornene) 중합체를 포함하는 청색 인광 호스트 물질 및 이를 이용한 청색 인광 유기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 2000년까지 주류를 형성하고 있던 것은 브라운관 디스플레이(CRT)였으나, 경량화, 저소비 전력화, 휴대화, 평면화의 요구에 따라 평판 디스플레이에 대한 관심이 높아지면서 LCD(Liquid Crystal display)로의 대체가 급속히 이루어지는 한편, 현재는 차세대 평판 디스플레이로서 유기발광소자(organic light emitting diode: OLED)가 주목을 받고 있다. OLED는 유기물(고분자 또는 저분자) 박막에 전압을 가하면 유기물질 스스로 발광을 하여, 다양한 색상의 문자나 영상을 구현할 수 있는 디스플레이로서, LCD에 비하여 자체발광형, 초박형(LCD의 1/3), 빠른 응답속도(LCD의 1000배), 낮은 소비전력(LCD의 1/2), 고선명도 및 유연성의 특징을 나타내므로 휴대폰, PDA등의 소형 모바일 디스플레이로서 각광을 받고 있다. 또한 향후에는 노트북 PC, 벽걸이 TV를 비롯하여 2010년 이후에는 종이처럼 간편하고 더 선명한 두루마리 TV의 디스플레이로 발전할 것으로 예상하고 있다.

[0003] OLED는 정공과 전자의 재결합에 의해 가시광을 방출하는 원리로서 음극과 양극 사이에 다수의 유기층이 적층된 형태를 취하고 있다. 일반적으로 OLED 소자제작을 위한 기판은 유리를 사용하지만 경우에 따라서는 구부러짐이 가능한 플라스틱이나 필름 종류를 적용하기도 한다. 기판상의 양극전극은 진공 증착이나 스퍼터링에 의해 형성된 산화인듐주석(Indium-Tin-Oxide: ITO)를 주로 사용하고 유기층은 저분자 화합물의 경우는 진공 증착, 고분자 화합물의 경우는 스핀 코팅, 또는 잉크젯 프린팅 방식 등을 이용하여 박막을 형성한다. 음극은 일함수(work function)가 작은 마그네슘 또는 리튬 등이 요구되나 대기 중 수분 및 산소와의 안정성을 고려하여 알루미늄을 주로 이용하고 있다.

[0004] OLED의 구조를 간단히 살펴보면 반도체 특성을 갖는 유기물이 박막의 형태로 음극(cathode)과 양극(anode) 사이에 존재하는 샌드위치 구조를 취하고 있으며, 두 전극에 직류 전계를 인가하면 전자와 정공이 유기물로 형성된 발광층에 주입되어 가시광 영역의 빛을 내게 된다. 일반적으로 OLED의 발광효율을 향상시키기 위하여, 음극과 양극 사이에 여러 종류의 유기물질이 다층으로 형성되어 있다. 예를 들어 양극 상부에 정공주입층(hole injection layer: HIL)이 형성되며, 이어서 정공수송층(hole transporting layer: HTL), 발광층(emissive layer: EML), 전자수송층(electron transporting layer: ETL), 전자주입층(electron injection layer: EIL) 및 음극 전극이 순차적으로 형성된다. 또한 발광층의 경우는 호스트(host) 물질과 도펀트(dopant) 물질로 구성되어 있는 것이 일반적이며, 0.5~20%의 미량 도펀트를 도핑(doping)함으로써 발광효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0005] 일반적으로 유기발광소자는 패터닝 기술로서 미세금속 마스크(Fine Metal Mask)를 사용하는 진공증착법을 널리 이용하고 있다. 그러나 이러한 진공증착법은 높은 공정가격 및 기술적 한계로 인하여 대형 디스플레이에는 적용이 어려운 한계가 있었다. 이로써, 진공증착법을 대체할 수 있는 다양한 패터닝 기술들이 연구 개발되고 있는 실정이다. 특히, 스핀코팅, 잉크젯 프린팅, 캐스팅 방법 등과 같은 습식공정은 진공기술이 필요없어, 설비 비용을 줄일 수 있고, 재료의 손실없이 소자 제작이 용이하여, 대형 디스플레이 산업에서 각광 받고 있는 기술이다.

[0006] 그러나 습식공정용 재료는 진공증착용 재료에 비하여 아직은 우수한 소자성능을 구현할 수 없는 실정이다. 또한, 습식공정으로 유기 박막층을 형성하는 경우에는 이미 형성된 하부막의 재료가 유기용매에 의하여 녹아 나오는 문제점이 발생할 수 있고, 이러한 문제점으로 인하여 유기 박막층을 다층으로 적층하기 어려워 우수한 소자성능을 구현할 수 없는 실정이다.

[0007] 예를 들어, 습식공정에 사용되는 친수성의 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)(PEDOT/PSS)층은 정공주입층으로 많이 사용되지만, 상기 친수성의 정공주입층은 소수성인 발광층과 함께 적층되어 계면특성이 불량해지는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, PEDOT/PSS의 고유 물질특성이 산성을 띄기 때문에 시간이 경과함에 따라서 음극과 발광층을 손상시켜 소자의 발광효율 및 수명특성이 저하되는 등의 문제점이 있다.

[0008] 상기한 문제점을 해결하기 위하여 습식공정용 재료로서 주로 고분자 재료가 사용되고 있다. 이러한 고분자 재료들은 아릴기, 아릴아민기 등의 방향족 치환기가 공유결합으로 길게 이어져 있는 공액형태로 이루어진다. 일반적으로 분자길이가 늘어나면, 공액길이도 늘어나게 되는데, 이러한 경우, 결과적으로 분자의 에너지 밴드갭이 줄어들게 된다. 고분자 재료는 동일한 모노머를 사용하더라도 중합도에 따라서 에너지 밴드갭이 서로 다른 다양한 고분자 재료들이 합성되고, 한 반응기 내에서도 다양한 분자량 분포를 가지는 고분자 재료들이 합성되므로, 고분자 재료를 이용하여 특정 에너지 밴드갭을 갖는 유기박막층을 얻는 것은 매우 어려운 실정이다.

[0009] 따라서, 소자의 제작이 용이하고, 가격 및 대형화 측면에서 더 많은 장점을 가지고 있는 습식공정을 이용하여

수명 및 효율 특성이 우수한 유기광전소자를 제공하기 위해서는 유기 박막층 사이의 계면안정성이 우수하고 에너지 밴드갭을 용이하게 조절할 수 있는 새로운 고분자 중합체의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

- [0010] 한편, 중금속 복합체 기반의 인광성 유기 광발출 다이오드(PhOLED)는 단일항(singlet) 및 삼중항(triplet) 여기를 모두 이용함으로써 이론적으로 100%의 내부 양자 효율을 성취할 수 있기 때문에 지대한 관심을 끌고 있다(J. A. G. Williams, Top. Curr. Chem., 2007, 281, 205-268.; L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura and F. Barigelletti, Top. Curr. Chem., 2007, 281, 143-20).
- [0011] 삼중항-삼중항 소멸 및 농축 종료를 방지하기 위하여 PhOLED는 일반적으로 활성층을 채용하며, 여기서 인광 발광체는 적합한 호스트 물질 내부에 도핑된다.
- [0012] 일반적으로, PhOLED의 호스트 물질은 호스트로부터 게스트 내부로 효율적인 에너지 이동 및 게스트 물질의 삼중항 여기의 감금(confinement)을 위하여 인광 발광체보다 더 높은 삼중항 에너지 준위(E_T)를 가져야 한다
- [0013] 비록 카바졸 유도체 기반 저분자 호스트 물질에 대한 연구가 잘 형성되어왔으나(V. Cleave, G. Yahioğlu, P. Le Barny, R. H. Friend and N. Tessler, Adv. Mater., 1999, 11, 285-288.; K. Brunner, A. van Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen and B. M. W. Langeveld, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 6035-6042.), 중합체 호스트 물질 또한 이들의 높은 용액 제조가능성 때문에 관심의 대상으로 고려되고 있고, 이는 전기적 신호, 발광, 및 디스플레이에 적용시 프린팅 기술을 사용하여 OLED의 부피 제조에 유용할 수 있다.
- [0014] 이러한 관점에서, 인광 물질용 컨쥬게이트된(conjugated) 중합체 호스트의 개발에 많은 연구들이 진행되고 있다. 특히, 진공 증착된 소자와 유사한 높은 소자 효율을 갖는 적색 PhOLED 소자가 몇몇 그룹에 의해 입증되었다(H. Zhen, C. Luo, W. Yang, W. Song, B. Du, J. Jiang, C. Jiang, Y. Zhang and Y. Cao, Macromolecules, 2006, 39, 1693-1700.; F.-I. Wu, P.-I. Shih, Y.-H. Tseng, G.-Y. Chen, C.-H. Chien, C.-F. Shu, Y.-L. Tung, Y. Chi and A. K.-Y. Jen, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 14000-14005.).
- [0015] 그러나, 청색 발광체로서 성공적인 중합체 호스트 물질은 거의 보고되어 있지 않은 실정이며, 비록 최근에 상기 E_T 의 증가에 기인하는 주요 사슬 중합체 구조의 변형을 통해 높은 효율이 성취됨이 보고되고 있으나(T. Fei, G. Cheng, D. Hu, P. Lu and Y. Ma, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2009, 47, 4784-4792.; H.-C. Yeh, C.-H. Chien, P.-I. Shih, M.-C. Yuan and C.-F. Shu, Macromolecules, 2008, 41, 3801-3807.), 이는 가장 컨쥬게이트가 잘 된 중합체(Z. Wu, Y. Xiong, J. Zou, L. Wang, J. Liu, Q. Chen, W. Yang, J. Peng and Y. Cao, Adv. Mater., 2008, 20, 2359-2364.)의 삼중항 에너지는 일반적인 청색 발광체 bis(4,6-difluorophenyl)pyridinato- N,C^2 iridium(III) picolate, FIrpPic ($E_T = 2.62$ eV)(S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 569.; A. F. Rausch, M. E. Thompson, H. Yersin, Inorg. Chem. 2009, 48, 1928.)보다 낮은 문제가 있다.
- [0016] 대안적으로, poly(9-vinylcarbazole)(PVK)와 같은 비결합된 결사슬 중합체가 이들의 상대적으로 높은 삼중항 에너지 ($E_T = 2.5$ eV) 때문에 종종 중합체 호스트로서 적용되고 있으나(K. M. Vaeth and C. W. Tang, J. Appl. Phys., 2002, 92, 3447-3453.), 낮은 전하 수송 이동 특성으로 효율이 저하되는 문제가 있다.
- [0017] 따라서, 효율적인 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)를 제조하기 위하여, 새로운 호스트 물질이 요구된다.

발명의 내용

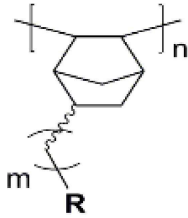
해결하려는 과제

- [0018] 따라서, 본 발명의 목적은 습식공정을 이용할 수 있으며, 효율적인 청색 인광 활성을 나타내는 새로운 호스트 물질을 제공하는데 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 목적은 상기 새로운 호스트 물질을 포함하는 청색 인광 유기발광소자(blue PhOLED)를 제공하는데 있다.

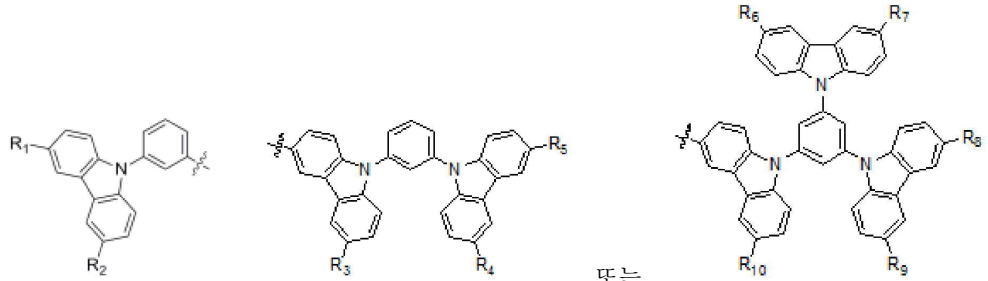
과제의 해결 수단

- [0020] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체(vinyl-type polynorbornene)를 포함하는 청색 인광 호스트 물질(blue phosphorescent host material)을 제공한다.

[0021] <화학식 1>



[0022]

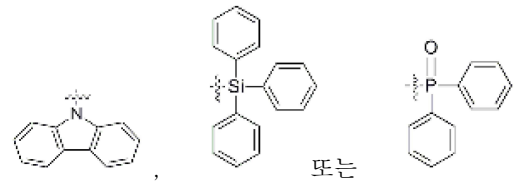


[0023]

(상기 식에서, R은 , 또는 이고, 상기 R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알콕시기, C₁₋₂₀의 할로알킬기, C₆₋₂₀의 아

릴기, C₆₋₂₀의 아릴알킬기, C₆₋₂₀의 알킬아릴기, C₆₋₂₀의 할로아릴기,

이고, n은 1~10,000이며, m은 1~ 20이다)



[0024]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 R은 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP) 일 수 있다.

[0025]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체는 노보넨 모노머의 비닐 부가 중합반응(vinyl addition polymerization)을 통해 제조될 수 있다.

[0026]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 비닐 부가 중합반응은 팔라듐 촉매를 포함하는 활성화 촉매 용액에 노보넨 모노머를 넣고 1-올레핀을 첨가하여 반응시킴으로서 수행될 수 있다.

[0027]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 1-올레핀은 노보넨 모노머에 대하여 0.01~20 mol%로 첨가되어 비닐 부가 중합반응이 수행될 수 있다.

[0028]

또한, 본 발명은 양극, 음극 및 양 전극 사이의 발광층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체를 청색 인광 호스트 물질로서 발광층에 포함하는 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)를 제공한다.

[0029]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 호스트 물질에 인광 도펀트를 더 포함할 수 있다.

[0030]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 인광 도펀트는 비스[(4,6-디플루오로페닐)-피리디나토-N,C²]이리듐(III)피콜리네이트(Firpic), 트리스(2-페닐피리디나토-N,C²)루테튬, 비스(2-페닐피리디나토-N,C²)팔라듐,비스(2-페닐피리디나토-N,C²)플래티늄, 트리스(2-페닐피리디나토-N,C²)오스뮴, 트리스(2-페닐피리디나토-N,C²)레늄, 옥타에틸 플래티늄 포르피린, 옥타페닐 플래티늄 포르피린, 옥타에틸 팔라듐 포르피린, 옥타페닐 팔라듐 포르피린, 트리스(2-페닐피리디나토-N,C²)이리듐(Ir(ppy)₃), fac-Ir(ppy)₃, 비스-(2-페닐피리디나토-N,C²)이리듐(아세틸아세토네이트)(Ir(ppy)₂(acac)) 및 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀 플래티늄(II)(PtOEP)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0031]

본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 호스트 물질에 비스[(4,6-디플루오로페닐)-피리디나토-N,C²]이리듐(III)피콜리네이트(Firpic)가 1~20 중량%로 도핑될 수 있다.

[0032] 본 발명의 일실시예에 있어서, 양극 또는 음극과 발광층 사이에 전하 수송층을 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일실시예에 있어서, 투명전극(양극), 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 금속전극(음극)이 순차적으로 적층된 다층의 구조로 이루어질 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체(vinyl-type polynorbornene)는 R기가 공정성이 우수한 폴리노보넨 뼈대(backbone)와 결합하고, 일반적인 유기 용매(예를 들면 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란, 및 클로로벤젠)에 실온에서 매우 잘 용해되고, 높은 분해온도($T_{d5} > 440\text{ }^{\circ}\text{C}$)와 유리전이온도($T_g > 268\text{ }^{\circ}\text{C}$)를 갖는 높은 내열성을 나타내며, 약 3.00 eV의 높은 삼중항 에너지와 함께 약 -5.5 eV의 HOMO 및 약 -2.0 eV의 LUMO를 나타내므로 청색 발광물질로써 적합하고, 소자로 제조하였을 때, 종래 습식공정을 이용한 청색 인광 유기발광소자와 비교하여 동등 이상의 우수한 외부 양자 효율(η_{EQE}) 및 전력 효율(η_{PE}) 등의 소자 성능을 나타내므로, 습식공정을 이용할 수 있는 청색 인광 호스트 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1 내지 도 3은 각각 본 발명에 따른 유기발광소자의 개략적인 구조단면도이다.

도 4는 희석된 CH_2Cl_2 용액에서 본 발명의 실시예에서 제조된 화학식 1의 화합물의 UV-Vis 흡수(좌측) 및 PL(우측) 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명의 실시예에서 제조된 유기발광소자의 EL 스펙트럼이다.

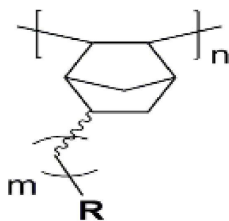
도 6은 본 발명의 실시예에서 제조된 유기발광소자의 (a) 외부 양자 효율(η_{EQE}) 및 (b) 전력 효율(η_{PE})을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에서 제조된 유기발광소자들의 (a) 전류 밀도-발광-인가된 전압(J-V-L)의 그래프, 및 (b) 외부 양자 효율-발광 곡선이다.

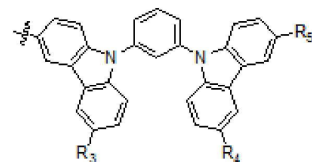
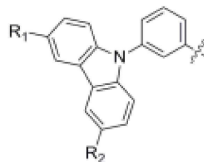
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비닐 타입의 폴리노보넨(vinyl-type polynorbornene) 중합체를 포함하는 청색 인광 호스트 물질(blue phosphorescent host material)을 제공한다.

[0037] <화학식 1>

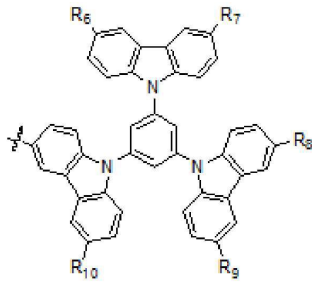


[0038]



[0039] 상기 식에서, R은

또는



이고,

[0040] 상기 R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소, C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알콕시기, C₁₋₂₀의 할로알킬기, C₆₋₂₀의 아릴기,

C₆₋₂₀의 아릴알킬기, C₆₋₂₀의 알킬아릴기, C₆₋₂₀의 할로아릴기,

고,

[0041] n은 1~10,000이며, m은 1~ 20이다.

[0042] 이에 제한되지는 않으나, 상기 R은 9,9'-(1,3-페닐렌)bis-9H-카바졸(mCP)일 수 있다.

[0043] 즉, 본 발명에 따른 비닐계 폴리노보넨 중합체는 노보넨 모노머 또는 알킬그룹이 다수 중합된 구조의 백본을 가질 수 있으며, 청색 인광을 낼 수 있는 다양한 R기를 가질 수 있다는 특징이 있다.

[0044] 본 발명에 따른 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체는 일반적인 유기 용매(예를 들면 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란, 및 클로로벤젠)에 실온에서 매우 잘 용해되며, ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼 및 질량 분석에 의해 비닐 타입의 폴리노보넨으로서, 폴리노보넨 구조 내에 이중결합이 전혀 없는 단명한 구조의 형태이다. 따라서 본 발명에 따른 “비닐계 폴리노보넨(vinyl-type polynorbornene) 중합체”는 기존에 공지되었던, 이중결합으로 연결된 폴리노보넨 중합체와는 전혀 다른 방식으로 결합된 다른 구조의 새로운 중합체로서, 이를 호스트 물질로서 이용한 예는 현재까지 없었다.

[0045] 본 발명에 따른 상기 폴리노보넨 중합체는 치환된 R기에 의해 청색의 인광을 띄게 되며, 특유의 비닐 추가 중합 반응을 통해 제조된 비닐계 폴리노보넨 백본을 가진 호스트 물질을 제공함으로써, 기존의 고분자 호스트 물질보다 훨씬 뛰어난 청색 인광 호스트 물질로서의 기능을 가진다. 구체적으로 본 발명에 따른 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체를 함유하는 호스트 물질은 높은 분해온도(T_{ds} > 440 °C)와 유리전이온도(T_g > 268 °C)를 갖는 높은 내열성을 나타내며, 약 3.00 eV의 높은 삼중항 에너지와 함께 약 -5.5 eV의 HOMO 및 약 -2.0 eV의 LUMO를 나타내므로 일반적인 청색 인광 방출물질(Firpic, E_T = 2.62 eV)보다도 높은 삼중항 에너지(E_T) 값을 가지며, 유기발광소자로 제조시 종래 분자 호스트를 포함하는 소자와 비교했을 때 우수한 외부 양자 효율(η_{EQE}) 및 전력 효율(η_{PE})의 소자 성능을 비롯하여 습식공정을 이용할 수 있다는 탁월한 효과를 가진다는 특징이 있다.

[0046] 한편, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체는 노보넨 모노머의 비닐 부가 중합반응(vinyl addition polymerization)을 통해 제조될 수 있다.

[0047] 구체적으로, 상기 비닐 부가 중합반응은 팔라듐 촉매(Pd catalyst)를 포함하는 활성화 촉매 용액에 노보넨 모노머(norbornene monomer)를 넣고 1-올레핀을 첨가하여 반응시킴으로서 수행될 수 있다. 이때, 상기 1-올레핀은 노보넨 모노머에 대하여 0.01 ~ 20mol%로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0048] 일례로, 상기 R이 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(9,9'-(1,3-phenylene)bis-9H-carbazole, mCP)인 경우, 본 발명에 따른 비닐계 폴리노보넨 화합물은 이에 제한되지는 않지만 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

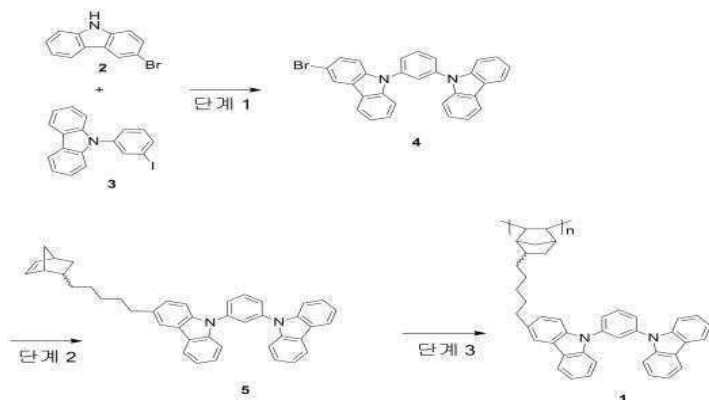
[0049] 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물을 반응시켜 화학식 4의 할로젠이 치환된 mCP 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

[0050] 상기 단계 1에서 제조된 화학식 4의 화합물을 5-노보넨-2-알킬 할라이드 및 리튬염과 반응시켜 화학식 5의 mCP

치환기가 치환된 노보넨 모노머를 제조하는 단계(단계 2); 및

[0051] 상기 단계 2에서 제조된 화학식 5의 노보넨 모노머를 팔라듐 촉매 및 1-올레핀을 이용하여 비닐 부가 중합반응을 통해 화학식 1의 mCP 치환기가 치환된 폴리노보넨 중합체로 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 제조방법으로 제조할 수 있으며, 본 반응식에서 폴리노보넨의 n은 1~10,000일 수 있다.

[0052] <반응식 1>



[0053]

[0054] 구체적으로, 상기 반응식 1의 제조방법을 단계별로 상세히 설명하자면, 먼저 단계 1은 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물을 반응시켜 화학식 4의 할로젠이 치환된 mCP 화합물을 제조하는 단계이다.

[0055] 상기 단계에서는 노보넨 백본에 결합시키기 위한 mCP기를 제조하는 단계로서, 화학식 2의 3-브로모카바졸 및 화학식 3의 9-(3-아이오도페닐)카바졸을 유기용매 및 염기 하에서 커플링 반응시켜 화학식 4의 할로젠이 치환된 mCP 화합물을 제조할 수 있다.

[0056] 이때, 출발물질인 상기 화학식 2 및 3의 화합물은 시판되는 것을 구입하거나, 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법으로 제조할 수 있으며, 유기용매는 1,2-디클로로벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 사용할 수 있고, 염기로는 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CS_2CO_3 등을 18-크라운-6와 함께 또는 단독으로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0057] 상기 커플링 반응 또한 유기화학분야의 통상적인 방법을 이용하여 수행할 수 있다. 일례로, 상기 화학식 2 및 3의 화합물을 1,2-디클로로벤젠에 용해시킨 후, Cu, K_2CO_3 및 18-크라운-6을 첨가하여 환류 온도까지 가열한 다음 30~36시간 동안 교반함으로써 화학식 4의 할로젠이 치환된 mCP 화합물을 제조할 수 있다.

[0058] 다음으로, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 화학식 4 화합물에 리튬염 또는 그리냐르시약(Grignard reagent)을 5-노보넨-2-알킬 할라이드와 반응시켜 화학식 5의 mCP 치환기가 치환된 노보넨 모노머를 제조하는 단계이다.

[0059] 구체적으로, 상기 화학식 4의 화합물을 테트라하이드로퓨란(THF), 디메톡시에탄, 디에틸에테르 등의 유기용매에 넣고 리튬염이나 마그네슘을 가하여 화학식 4 화합물의 리튬염 또는 마그네슘염을 제조하고, 5-노보넨-2-알킬 할라이드를 넣어 반응시킴으로써 화학식 5의 mCP기가 노보넨 모핵에 결합된 노보넨 모노머를 제조할 수 있다. 이때, 상기 리튬염으로는 t-BuLi, s-BuLi, n-BuLi 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 t-BuLi을 사용할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.

[0060] 상기 5-노보넨-2-알킬 할라이드는 이에 제한되지는 않으나, 5-노보넨-2-메틸 요오드, 5-노보넨-2-메틸 브로마이드, 5-노보넨-2-에틸 브로마이드, 5-노보넨-2-프로필 브로마이드, 5-노보넨-2-부틸 브로마이드, 5-노보넨-2-펜틸 브로마이드, 5-노보넨-2-헥실 브로마이드, 5-노보넨-2-헵틸 브로마이드, 5-노보넨-2-옥틸 브로마이드, 5-노보넨-2-노닐 브로마이드, 5-노보넨-2-데실 브로마이드 또는 5-노보넨-2-도데실 브로마이드 등이 해당되며, 바람직하게는, 5-노보넨-2-부틸 브로마이드, 5-노보넨-2-펜틸 브로마이드, 5-노보넨-2-헥실 브로마이드 또는 5-노보넨-2-옥틸 브로마이드를 사용할 수 있다.

[0061] 상기 단계에서 리튬염은 -75 ~ -80 °C의 낮은 온도에서 첨가되는 것이 바람직하며, 상기 5-노보넨-2-알킬 할라이드는 -5~5 °C, 바람직하게는 0°C 부근에서 첨가할 수 있다. 일례로 상기 단계 1에서 제조된 화학식 2의 화합물을 THF에 용해시킨 후, t-BuLi을 -78 °C에서 천천히 첨가하고, 5-노보넨-2-알킬 할라이드를 0°C에서 천천히 첨가한 후, 반응 혼합물을 실온으로 온도를 높힌 다음 밤새 교반시킴으로써 화학식 5의 mCP기가 노보넨 모핵에

결합된 노보넨 모노머를 제조할 수 있다.

- [0062] 다음으로, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 화학식 5의 모노머를 팔라듐 촉매를 이용하여 중합반응시켜 화학식 1의 mCP 치환기가 치환된 폴리노보넨 중합체를 제조하는 단계이다. 구체적으로 단계 3의 중합반응은 상기 팔라듐 촉매를 포함하는 활성화 촉매 용액에 상기 단계 2에서 제조된 화학식 5의 노보넨 모노머를 넣고, 1-올레핀을 첨가하여 반응시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0063] 이때, 상기 활성화 촉매 용액은 팔라듐 촉매와 약배위 음이온 조촉매 또는 약배위 보론 루이스산 조촉매를 유기 용액, 바람직하게는 클로로벤젠에 용해시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0064] 상기 약배위 음이온 화합물의 구체적인 예로는 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 나트륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 실버 테트라플루오로보레이트, 실버헥사플루오로안티모네이트, 실버헥사클로로안티모네이트, 실버헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있으며, 상기 약배위 보론 루이스산의 구체적인 예로는, 트리페닐보레인, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 트리스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)보레인 등을 들 수 있고, 바람직하게는 실버헥사클로로안티모네이트(AgSbF_6) 또는 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) 조촉매를 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 팔라듐 촉매는 N-헤테로사이클릭 카르벤 착화물 반응으로부터 유도되는 양이온 Pd(II) 촉매인 것이 바람직하고, N-헤테로사이클릭 카르벤의 구체적인 예로는 N,N'-비스(2,6-디이소프로필페닐)-이미다졸-2-일리덴(NHC), N,N'-비스(2,6-디이소프로필페닐)디히드로-이미다졸-2-일리덴 등을 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 $[(\text{NHC})\text{Pd}(\text{n}^3\text{-알릴})\text{Cl}]$ 을 사용할 수 있다.
- [0066] 이때, 혼합되는 [모노머]/[Pd]은 10~10,000인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100~1,000을 사용한다. 상기 1-올레핀에는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-헵텐, 1-데센, 스티렌 등이 사용될 수 있으며, 모노머에 대하여 0.01~20mol%를 첨가하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05~10mol%를 사용한다.
- [0067] 이러한 조건에서 화학식 5의 모노머가 중합반응을 일으켜 화학식 1의 mCP 치환기가 치환된 폴리노보넨 중합체가 생성된다.
- [0068] 상기 방법에 따라 제조된 화학식 1의 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체는 R기(예를 들면, mCP 치환기)가 좋은 공정성으로 폴리노보넨 뼈대(backbone)와 결합하고, 일반적인 유기 용매(예를 들면 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란, 및 클로로벤젠)에 실온에서 매우 잘 용해되고, 높은 분해온도($T_{\text{d}5} > 440\text{ }^\circ\text{C}$)와 유리전이온도($T_g > 268\text{ }^\circ\text{C}$)를 갖는 높은 내열성을 나타내며, 약 3.00 eV의 큰 삼중항 에너지(E_T)를 나타내며, 이는 일반적인 청색 인광 방출물질(FIrpic, $E_T = 2.62\text{ eV}$)보다도 높은 삼중항 에너지(E_T) 값을 가지므로, 본 발명에 따른 화학식 1의 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체는 습식공정을 이용할 수 있는 청색 인광 호스트 물질로서 유용하게 사용될 수 있다(실시에 참조).
- [0069] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체를 청색 인광 호스트 물질로서 발광층에 포함하는 유기발광소자(organic light-emitting diodes, OLED)를 제공한다.
- [0070] 본 발명에 따른 유기발광소자는 양극, 음극 및 두 전극 사이에 상기 화학식 1의 화합물을 발광 호스트 물질로 포함하는 발광층을 하나의 구성단위로 포함하는 단층형이거나, 전하 수송층과 함께 양극, 상기 화학식 1의 화합물을 발광물질로 포함하는 발광층 및 음극이 순서대로 적층된 다층형 구조를 갖는다.
- [0071] 일반적으로, 하나의 발광층으로만 이루어진 단층형 소자보다는 발광층과 전하 수송층이 조합된 다층형 소자가 우수한 특성을 나타내며, 이는 발광물질과 전하 수송재료가 적절하게 조합됨으로써 전극으로부터 전하가 주입될 때 에너지 장벽이 감소되고, 전하 수송층이 전극으로부터 주입된 정공 또는 전자를 발광층 영역에 속박시킴으로써 주입된 정공과 전자의 수밀도가 균형을 이루도록 해주기 때문이다. 특히, 인광 발광소자의 경우에는 인광 발광물질의 발광 지속기간(emission duration)이 길기 때문에 효율을 증가시키기 위해서는 발광층에 정공을 가두어 오랫동안 정공이 발광층에 머물게 해야만 우수한 인광 발광특성을 나타내게 되므로 다층형 발광소자가 더 바람직하다.
- [0072] 본 발명의 유기발광소자의 개략적인 구조단면도를 도 1 내지 도 3에 나타내었다. 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 기본적인 유기발광소자는 투명전극(양극), 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입

층 및 금속전극(음극)이 순차적으로 적층된 구조로 이루어지며, 발광효율의 향상을 목적으로 도 2에 나타난 바와 같이 발광층과 전자 수송층 사이에 정공 차단층을 포함하거나, 도 3에 나타난 바와 같이 발광층과 전자 수송층 사이 및 발광층과 정공 수송층 사이에 각각 정공 차단층 및 전자 차단층을 추가로 포함할 수 있다.

[0073] 본 발명에 따른 유기발광소자에서 투명전극(양극) 및 금속전극(음극)은 통상적인 전극재료, 예를 들면, 투명전극은 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO) 또는 SnO_2 로, 금속전극은 Li, Mg, Ca, Ag, Al 및 In 등의 금속 또는 이들의 합금으로 각각 형성될 수 있으며, 금속전극의 경우 단층 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다.

[0074] 발광층은 본 발명의 화학식 1의 화합물을 발광 호스트 물질로 포함할 수 있으며, 단층 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다. 이때, 화학식 1의 화합물은 인광 도펀트를 더 포함할 수 있으며, 상기 인광 도펀트는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것으로, 비스[(4,6-디플루오로페닐)-피리디나토-N, C^2]이리듐(III)피콜리네이트(Firpic), 트리스(2-페닐피리디나토-N, C^2)루테튬, 비스(2-페닐피리디나토-N, C^2)팔라듐,비스(2-페닐피리디나토-N, C^2)플래티늄, 트리스(2-페닐피리디나토-N, C^2)오스뮴, 트리스(2-페닐피리디나토-N, C^2)레늄, 옥타에틸 플래티늄 포르피린, 옥타페닐 플래티늄 포르피린, 옥타에틸 팔라듐 포르피린, 옥타페닐 팔라듐 포르피린, 트리스(2-페닐피리디나토-N, C^2)이리듐($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, 비스-(2-페닐피리디나토-N, C^2)이리듐(아세틸아세토네이트)($\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$) 및 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀 플래티늄(II)(PtOEP)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 화학식 1의 화합물에 비스[(4,6-디플루오로페닐)-피리디나토-N, C^2]이리듐(III)피콜리네이트(Firpic)를 1~20 중량% 도핑하여 사용할 수 있다.

[0075] 정공 수송층은 통상적인 정공 수송물질, 예를 들면 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아민]비페닐(α -NPD), N,N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1-비페닐-4,4-디아민(TPD) 및 폴리-(N-비닐카바졸)(PVCz) 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함할 수 있고, 별개의 층으로 하여 2층 이상 적층시킬 수도 있다.

[0076] 정공 차단층은 5.5 내지 7.0 사이의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 값을 가지며 정공 수송능력은 현저히 떨어지면서 전자 수송능력이 우수한 물질로 구성되는데, 이러한 물질로는 바소쿠프로인(Bathocuproine, BCP), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)(TPBi) 및 비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리나토)-알루미늄 바이페녹시드(BAlq) 등이 적합하다. 또한, 전자 차단층으로는 일반적으로 LUMO 값이 큰 물질을 사용하며 이리듐(III) 트리스(1-페닐피라졸-N, $C2'$)($\text{Ir}(\text{ppz})_3$)등이 적합하다.

[0077] 전자 수송층(전자 수송성 발광층)은 통상적인 전자 수송물질, 예를 들면 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq_3), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen) 또는 루브렌(rubrene) 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 구성할 수 있고, 별개의 2층 이상의 층들이 적층될 수도 있다.

[0078] 또한, 발광효율 및 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위해 양극과 정공 수송층의 사이에 예를 들어 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine, CuPc)을 포함하는 통상적인 정공 주입층을 삽입할 수 있고, 음극과 전자 수송층의 사이에 예를 들어 LiF를 포함하는 통상적인 전자 주입층을 삽입할 수 있다.

[0079] 상기 양극, 음극, 발광층, 수송층, 주입층 및 차단층 등은 통상적인 증착방법에 의해 형성될 수 있다.

[0080] 그리하여, 본 발명에 따른 화학식 1의 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체 화합물은 유기발광소자에 호스트물질로 포함되어 안정적인 청색 발광을 나타내며, 우수한 외부양자효율(external quantum efficiency)과 전력효율(power efficiency)을 나타내므로, 청색 인광 유기발광소자(phOLED)에 유용하게 사용될 수 있다.

[0081] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0082] <실시예 1>

[0083] 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체의 제조

[0084] 모든 작업은 표준 Schlenk 및 glove box 기술을 사용하여 불활성 질소 분위기 하에서 수행되었다. 무수급 용매(Aldrich)를 활성 알루미늄 컬럼에 통과시킴으로써 건조시켰으며, 활성 분자 체(5Å)에 보관하였다. 분광광도기 등급 디클로로메탄을 알드리치에서 받아 사용하였다. 상업적 시약(카바졸, N-브로모숙신이미드, 1,3-디아이오도벤젠, 구리, 포타슘 카보네이트, 18-크라운-6, t-부틸리튬(1.7 M(펜탄에 녹인 용액)) 및 스트렘(AgSbF₆)은 알드리치에서 구입한 다음 추가 정제 없이 사용하였다. 3-브로모카바졸(K. Smith, D. M. James, A. G. Mistry, M. R. Bye and D. J. Faulkner, Tetrahedron, 1992, 48, 7479-7488.), 5-노보르넨-2-펜틸 브로마이드(A. J. Gabert, E. Verploegen, P. T. Hammond and R. R. Schrock, Macromolecules, 2006, 39, 3993-4000.)(endo/exo = 2:1) 및 알릴클로로[N,N'-비스(2,6-디이소프로필페닐)-이미다졸-2-일리덴]팔라듐(II)([NHC]Pd(η^3 -allyl)Cl)(M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly, III, W. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo and S. P. Nolan, Organometallics, 2004, 23, 1629-1635.)는 문헌에 개시된 방법으로 제조하였다.

[0085] **단계 1: 9-[3-(9H-카바졸-9-일)페닐]-3-브로모-9H-카바졸(4)의 제조**

[0086] 구리(0.29 g, 4.5 mmol), 18-크라운-6(0.59 g, 2.2 mmol) 및 K₂CO₃(3.70 g, 26.8 mmol)를 o-디클로로벤젠(50 mL)에 용해시킨 슬러리에 3-브로모카바졸(1.65 g, 6.7 mmol) 및 9-(3-아이오도페닐)카바졸(2.95 g, 8.0 mmol)을 o-디클로로벤젠에 용해시킨 용액을 실온에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 온도까지 가열한 다음 30-36시간 동안 교반하였다. 이후 실온으로 냉각시킨 다음, 반응 혼합물을 실리카상에 여과시키고, 여액을 증발시켜 건조물을 얻었다. 조생성물을 실리카 컬럼 크로마토그래피(용출액: CH₂Cl₂/n-hexane = 1/3)로 정제하여 흰색 분말의 생성물을 얻었다(수득량: 2.38 g, 수율: 73%)

[0087] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.287.42 (m, 4H), 7.437.58 (m, 7H), 7.617.67 (m, 1H), 7.707.74 (m, 1H), 7.77 (t, J = 2.1 Hz, 1H), 7.84 (t, J = 8.0, 1H), 8.09 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.26 (d, J = 1.9 Hz, 1H).

[0088] **단계 2: mCP 치환기가 치환된 비닐 타입의 노보넨 모노머(5)의 제조**

[0089] 상기 단계 1에서 제조된 화학식 2의 화합물(1.95 g, 4.0 mmol)을 THF(50 mL)에 용해시킨 슬러리에 2 당량의 t-BuLi(4.7 mL)를 -78 °C에서 천천히 첨가하였다. 반응혼합물을 이 온도에서 2시간 동안 교반시킨 다음 실온으로 온도를 높였다. 다음으로 5-노보넨-2-펜틸 브로마이드(1.17 g, 4.8 mmol)를 THF에 용해시킨 용액(10 mL)를 캐놀라를 통해 0 °C에서 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 온도를 높힌 다음 밤새 교반시켰다. 이후 NH₄Cl의 포화 수용액(30 mL)을 첨가하고 유기층을 분리한 다음, 수층을 에테르(2 × 30 mL)를 이용하여 추가적으로 추출하였다. 유기층을 모아 MgSO₄ 하에서 건조시키고, 여과 및 증발시켜 오일 잔사를 얻었다. 조생성물을 실리카 컬럼 크로마토그래피(용출액: CH₂Cl₂/n-hexane = 1/4)로 정제하여 흰색 고체의 목적 화합물을 얻었다(수득량: 1.76 g, 수율: 77%, 엔도 및 엑소 이성질체(2/1)의 혼합물).

[0090] ¹H NMR (CDCl₃): δ 0.470.53 (m), 1.021.47 (m) (10H), 1.652.05 (m, 3H), 2.51 (s), 2.712.88 (m) (4H), 5.92 (dd, J = 5.5/2.8 Hz, H_{endo}), 6.02 (dd, J = 5.5/2.7 Hz, H_{exo}), 6.076.09 (m, H_{exo}), 6.11 (dd, J = 5.8/2.9 Hz, H_{endo}) (2H), 7.267.36 (m, 4H), 7.407.50 (m, 4H), 7.527.58 (m, 3H), 7.667.75 (m, 2H), 7.807.86 (m, 2H), 7.96 (s, 1H), 8.14 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.16 (d, J = 7.6 Hz, 2H).

[0091] **단계 3: mCP 치환기가 치환된 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체(1)의 제조**

[0092] [(NHC)Pd(η^3 -알릴)Cl] 및 1.5 당량 AgSbF₆의 혼합물에 클로로벤젠(6.0 mL)을 첨가하고 실온에서 2시간 동안 교반하는 일련의 과정으로 활성화 촉매 용액(2.0 μM)을 제조하였다. 상기 활성화 촉매 용액을 여과한 다음, 여과된 활성화 촉매 용액(1.7 μmol)을 상기 단계 2에서 제조된 모노머(1.7 mmol, [모노머]/[Pd] = 1,000) 및 1-옥텐(상기 모노머에 대하여 0.05 mol%)을 포함하는 클로로벤젠 용액에 도입하여 중합반응을 개시하였다. 상기 중

합반응은 25 °C에서 20 시간 동안 수행되었다. 상기 혼합물을 많은 양의 산화 메탄올(5% v/v, 300 mL)에 넣어 중합체를 침전시켰다. 이후 1시간 동안 교반시킨 다음, 침전된 중합체를 여과하여 수집한 다음 메탄올(3 × 50 mL)로 세척하였다. 상기 중합체를 CHCl₃에 용해시키고 메탄올/아세톤(v/v = 4/1)에서 재석출하는 과정을 3회 반복함으로써 정제하였다. 수득한 중합체를 마지막으로 진공 오븐에 넣고 70 °C에서 항량(constant weight)까지 건조하여 목적화합물을 얻었다.

[0093] ¹H NMR (CDCl₃): δ 0.42.1 (br, 15H), 2.23.1 (br, 4H), 7.18 (bs, 6H), 7.28 (bs, 8H), 7.75 (bs, 2H), 8.00 (bs, 3H).

[0094] ¹³C NMR (CDCl₃): δ 26.549.7 (br), 109.31, 109.54, 119.64, 120.17, 123.44, 124.80, 125.26, 125.98, 126.67, 130.81, 134.69, 138.81, 139.33, 140.42.

[0095] 제조된 화학식 1의 중합체의 일반적인 특성(분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn)), 열적 특성(열중량분석(TGA) 및 시차주사열량(DSC)), 광물리적 특성 및 전기화학적 특성 결과를 측정하였다.

[0096] 구체적으로, 화학식 1의 중합체의 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn)는 35 °C에서 용출액으로서 THF를 사용하고 참조로서 좁은 폴리스티렌 표준을 이용하여 보정된, UV 및 RI 검출기가 장착된 Viscotek T60A상에서 겔 투과 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 열중량분석(TGA)는 N₂ 분위기 하에서 50 °C에서부터 800 °C까지 20 °C/분의 가열속도에서 TA Instrument Q500을 사용하여 수행하였다. 시차주사열량(DSC) 방법은 TA Instrument Q100에서 수행되었다. 상기 화학식 1의 중합체 내의 어떤 온도 이력도 20 °C/min에서 시료들을 첫번째 가열하는 것은 온도 이력을 측정하지 않으며, 그 다음 분해온도까지 10 °C/min로 두번째 DSC 주사를 기록하였다.

[0097] UV-Vis 및 발광 스펙트럼은 1-cm 사각 큐벳에서 CH₂Cl₂에 녹인 후 상온에서 각각 Jasco V-530 및 Spex Fluorog-3 발광 스펙트로포토미터로 측정하였다. 순환 전압전류(Cyclic voltammetry) 실험은 AUTOLAB/PGSTAT12 시스템을 사용하여 수행하였다. 구체적으로, 순환 전압전류법은 백금 작동전극, 상대전극 및 Ag/AgNO₃(CH₃CN에서 0.1 N) 기준 전극으로 이루어진 삼전극 전지 환경을 이용하여 실온에서 수행되었다. 용매는 CH₂Cl₂이고, 0.1 M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트가 지지 전극으로서 사용되었다. 산화 포텐셜은 50 mV/s의 주사 속도로 기록되었고, 기준치를 이용하여 페로센/페로세늄(Fc/Fc⁺) 산화환원 커플에 대해 보고되었다.

[0098] 각 측정결과를 하기 표 1 및 도 4에 나타내었다.

표 1

구분	분자 특성치
분자량 Mw (g/mol)	488×10 ³
분자량 분포(Mw/Mn)	3.17
분해온도 (°C)	441
유리전이온도 (°C)	268
흡수 파장 λ _{abs} (nm)(log ε)	293(4.58), 328(3.93), 340(3.95)
방출 파장 λ _{em} (nm)	351, 367
λ _{phos} (nm)	412
광학적 밴드갭 E _g (eV)	3.51
삼중항 에너지 E _T (eV)	3.00
산화 에너지 E _{ox} (eV)	0.73
HOMO/LUMO (eV)	-5.53/-2.02

[0100] 도 4는 희석된 CH₂Cl₂ 용액에서 본 발명의 화합물의 UV-Vis 흡수(좌측) 및 PL(우측) 스펙트럼이다.

[0101] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체는 440 °C 이상의 분해 온도(T_{ds})를 갖는 높은 열적 안정성을 가지는 것으로 나타났다.

- [0102] 특히, DSC 분석에서 268 °C의 높은 유리 전이 온도(T_g)를 나타내었다.
- [0103] 상기 mCP 분자 자체는 60 °C의 상대적으로 낮은 유리 전이 온도를 나타내기 때문에(M.-H. Tsai, Y.-H. Hong, C.-H. Chang, H.-C. Su, C.-C. Wu, A. Matoliukstyte, J. Simokaitiene, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius and C.-P. Hsu, Adv. Mater., 2007, 19, 862-866.), 상기 화학식 1의 화합물의 유리전이온도는 고정된 폴리노보넨 골격에 의해 크게 증가된 것임을 알 수 있다.
- [0104] 이러한 화학식 1의 화합물의 높은 열적 안정성 및 무정형의 성질은 OLED의 적용, 특히 습식공정에 의한 제조를 가능하게 함을 알 수 있다.
- [0105] 또한, 도 4에 나타난 바와 같이, UV-Vis 흡수 및 PL 스펙트럼에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물은 사슬 카바 줄기의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 328 nm 및 340 nm의 진동 쇼울더(vibronic shoulders)와 함께 293 nm의 주 흡수 밴드를 나타내었고, 박막의 흡수 시작 파장(353 nm)로부터 측정된 광학적 밴드갭(E_g)은 약 3.51 eV로 측정되었으며, 292 nm에서 여기할 때, 298 K에서 상기 화학식 1의 화합물의 PL 스펙트럼은 용액에서 중심축이 351 nm 및 367 nm에서 두 개의 진동 방출을 나타내었다.
- [0106] 나아가, 화학식 5의 모노머의 스펙트럼과 비교할 때, 본 발명의 화학식 1의 중합체 화합물은 모노머와 거의 일치하는 흡수 및 방출 특성을 나타내었으며, 상기 중합체 내에서 결사슬 mCP 치환기 간에 집합체 또는 엑시머 형성은 나타나지 않았다. 게다가, 이러한 화학식 1의 중합체 화합물의 스펙트럼 특징은 mCP 분자의 특징과 매우 잘 매치되는 것으로 나타나, 폴리노보넨 골격은 mCP 치환기의 광물리적 특성에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.
- [0107] 77K에서 얻은 PL 스펙트럼은 화학식 1의 중합체 화합물의 삼중항 에너지(E_T)를 측정하는 데 유용하였다. $T_1 \rightarrow S_0$ 의 전이로서 가장 높은 에너지 인광 피크를 선택함으로써 mCP 분자의 삼중항 에너지(2.90 eV)와 비교할 때, 화학식 1의 중합체 화합물의 삼중항 에너지(E_T)는 약 3.00 eV로 측정되었다. 이는 일반적인 청색 인광 방출물질(FIrpics, $E_T = 2.62$ eV)보다도 높은 삼중항 에너지(E_T) 값을 가지므로, 상기 화학식 1의 중합체 화합물은 청색 발광체용 호스트 물질로서 적합하다.
- [0108] 또한, 본 발명의 화학식 1의 중합체 화합물의 순환 전압전류도는 3,6-위치가 탈보호된 카바줄 유도체에서 일반적으로 관찰되는 비가역적인 산화 특징을 나타내며, 광학적 및 전기화학적 데이터로부터 HOMO 및 LUMO 준위는 각각 약 -5.5 eV 및 -2.0 eV일 것으로 계산되었다. 관찰된 산화 거동 및 에너지 준위는 mCP 분자에 대해 보고된 값(T. Thoms, S. Okada, J.-P. Chen, M. Furugori, Thin Solid Films 2003, 436, 264.)과 잘 부합되었다.
- [0109] **<실시예 2>**
- [0110] **비닐 타입의 폴리노보넨 중합체를 유기 인광 호스트로서 포함하는 유기발광소자의 제조**
- [0111] 하기의 방법으로 본 발명의 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제조하였다.
- [0112] 구체적으로, 유리기판에 150 nm 두께의 ITO를 미리 코팅한 다음 초음파 배스에서 비눗물, 탈이온수, 아세톤 및 이소프로필 알콜을 사용하여 세척한 다음 플라즈마 클리너(PDC-32G, Harrick Plasma)를 이용하여 공기 플라즈마로 처리하였다.
- [0113] 다음으로, PEDOT:PSS의 수용성 분산액(Baytron AI4083, H.C. Starck)을 기판 위에서 30초 동안 2500 rpm으로 회전시켰다. 다음으로 시료들을 핫플레이트(140 °C) 상에서 10분 동안 건조시켰다. 이후, 실시예 1에서 제조된 화학식 1의 화합물에 FIrpics를 7 중량% 도핑하고, 이를 기판 상에 클로로벤젠 용액(0.9 중량%)으로부터 3,000 ppm으로 스핀코팅한 다음, N_2 로 채워진 글로브 박스(glove box) 내에 핫플레이트상에서 10분 동안 80 °C에서 건조시켰다. 스핀 코팅된 층의 필름 두께를 AFM을 이용하여 측정하였으며, 그 결과, 약 40 nm 정도로 측정되었다.
- [0114] 건조 단계 이후, 상기 화학식 1의 화합물로 코팅된 시료를 N_2 로 채워진 글로브 박스에 둘러싸여 있는 열 증착 챔버(HS-1100, Digital Optics & Vacuum) 안으로 가져왔다. 상기 PEDOT:PSS로 증착된 시료 위에 선택적인 섀도우 마스크(shadow mask)를 사용하여, FIrpics와 함께 40 nm 두께의 mCP 층을 진공증착하였다. 다음으로 상기 섀도우 마스크를 개구(opening)가 있는 것으로 바꾸었다. 이러한 방법으로 TPBi (15 nm), Bphen (35 nm), LiF (1 nm), 및 Al (100 nm) 층을 발광층(FIrpics이 도핑된 화학식 1의 중합체)의 상부에 차례대로 성공적으로 증착하였다.

이후, 고진공($\sim 7 \times 10^{-7}$ torr) 하에서 및 하기 증착 속도: 0.4~0.8 Å/s(TPBi 및 Bphen), 0.3~0.5 Å/s(LiF), 및 1~3 Å/s(Al 전극)로 진공증착을 수행하였다. 따라서 ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/Flrpic이 도핑된 화학식 1의(40 nm)/TPBi(15 nm)/Bphen(35 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)층으로 이루어진 소자가 제조되었다.

[0115] 이때, PEDOT:PSS는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜:폴리-(스티렌설포네이트)이고; TPBi는 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)이고; Bphen는 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린이다.

[0116] <실시예 3 ~ 4>

[0117] 화학식 1의 화합물에 도핑하는 Flrpic의 농도를 각각 10 또는 13 중량%로 도핑하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0118] <비교예 1>

[0119] 화학식 1의 화합물의 화합물 대신 7 중량%의 Flrpic이 도핑된 mCP 분자 호스트를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0120] <실험예 1> EL 스펙트럼 관찰

[0121] 실시예 2-4 및 비교예 1(mCP)에서 제조된 소자들의 EL 스펙트럼을 관찰하여 도 5에 나타내었으며, EL 스펙트럼은 광섬유 스펙트로미터(EPP2000, StellarNet)를 사용하여 N₂ 분위기에서 측정되었다.

[0122] 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 및 비교예에서 제조된 모든 소자는 거의 동일한 청색 인광을 방출하였으며, 이는 상기 광 방출이 호스트에서 게스트로의 완결한 에너지 전달에 의해 오직 인광 도펀트 Flrpic로부터 유래된 것을 알 수 있다.

[0123] <실험예 2> 소자 성능 측정

[0124] 실시예 2-4 및 비교예 1(mCP)에서 제조된 소자들의 성능을 측정하여 하기 표 2 및 도 6-7에 나타내었다.

[0125] 전류-전압(J-V) 및 방출-전압(L-V) 특성은 소스미터 유닛(SMU, Keithley 2400) 및 교정된 포토다이오드(FDS100, Thorlab)으로 측정하였다.

[0126] 도 6은 소자들의 (a) 외부 양자 효율(η_{EQE}) 및 (b) 전력 효율(η_{PE}) 데이터를 나타낸다.

[0127] 도 7은 소자들의 (a) 전류 밀도-발광-인가된 전압(J-V-L)의 그래프, 및 (b) 외부 양자 효율-발광 곡선을 나타낸다.

표 2

소자	호스트	Flrpic 농도	CIE(x,y)[a]	V _{turn-on} (V)[b]	L _{max} (cd/m ²)	EQE _{max} (%)	PE _{max} (lm/W)
D1 (실시예 2)	화학식 1의 화합물	7 중량%	0.161, 0.417	6.5	5000	3.2	2.5
D2 (실시예 3)	화학식 1의 화합물	10 중량%	0.161, 0.422	6.6	4600	4.3	3.4
D3 (실시예 4)	화학식 1의 화합물	13 중량%	0.165, 0.435	6.3	4900	3.5	2.9
D4 (비교예 1)	mCP	7 중량%	0.157, 0.405	5.2	10400	6.2	8.3
[a] 14 mA/cm ² 의 전류밀도에서 측정되었다.							
[b] 1 cd/m ² 의 발광에 적용된 전압이다.							

- [0129] 표 2 및 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물이 포함된 소자의 외부 양자 효율(η_{EQE}) 및 전력 효율(η_{PE})은 각각 3.2-4.3 % 및 2.5-3.4 lm/W로 나타났으며, 특히 실시예 3의 소자의 경우, 외부 양자 효율(η_{EQE}) 및 전력 효율(η_{PE})이 각각 4.3 % 및 3.4 lm/W로 나타나 종래 보고된 습식공정으로 제조된 청색 발광 PhOLED(T. Fei, G. Cheng, D. Hu, P. Lu, Y. Ma, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2009, 47, 4784.; Z. Wu, Y. Xiong, J. Zou, L. Wang, J. Liu, Q. Chen, W. Yang, J. Peng, Y. Cao, Adv. Mater. 2008, 20, 2359.; K.-F. Shao, X.-J. Xu, G. Yu, Y.-Q. Liu, L.-M. Yang, Chem. Lett. 2006, 35, 404.)의 효율(외부 양자 효율(η_{EQE}): 0.08~1.5%)보다 상당히 높은 것으로 나타났다.
- [0130] 이러한 실시예 3의 소자(D2)의 높은 외부 양자 효율(η_{EQE}) 및 전력 효율(η_{PE})의 이유는 도 7의 전류 밀도-발광-인가된 전압(J-V-L) 곡선에서 찾을 수 있는데, 상기 D2의 소자는 D1의 전류밀도의 약 절반의 전류밀도로 D1 및 D3과 유사한 발광을 나타내었다(도 7의 (a) 참조).
- [0131] 높은 정공 이동성과 낮은 전자 이동성을 가진 도핑 호스트 물질은 높은 전자 이동성을 가진 도펀트에 의해 상기 호스트 물질 내의 정공 이동성은 감소하고, 전자 이동성은 증가할 수 있음이 보고된 바 있다(S. Noh, C. K. Suman, Y. Hong, C. Lee, J. Appl. Phys. 2009, 105, 033709.).
- [0132] 따라서, D2의 경우(FIrpic 도핑 농도가 10%일 때) 주입된 정공 및 전자의 수가 상대적으로 잘 일치하는 최적 도핑 농도로써 낮은 전류밀도에서 높은 밝기를 나타낼 수 있으며, 이에 따라 소자 효율을 최대화할 수 있음을 알 수 있다.
- [0133] 따라서, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물이 포함된 소자는 종래 보고된 습식공정으로 제조된 청색 발광 유기 전자발광소자와 비교했을 때, 동등 이상의 우수한 외부 양자 효율(η_{EQE}) 및 전력 효율(η_{PE}) 등의 소자 성능을 나타내므로, 습식공정을 이용한 청색 발광 유기발광소자로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0134] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1

금속전극(음극)
전자 주입층
전자 수송층
발광층
정공 수송층
정공 주입층
투명 전극(양극)

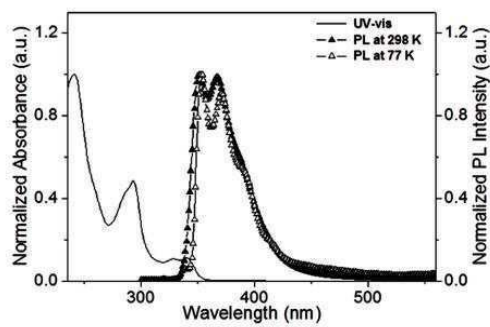
도면2

금속전극(음극)
전자 주입층
전자 수송층
정공 차단층
발광층
정공 수송층
정공 주입층
투명 전극(양극)

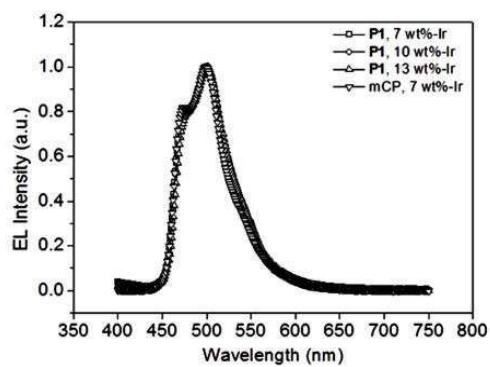
도면3

금속전극(음극)
전자 주입층
전자 수송층
정공 차단층
발광층
전자 차단층
정공 수송층
정공 주입층
투명 전극(양극)

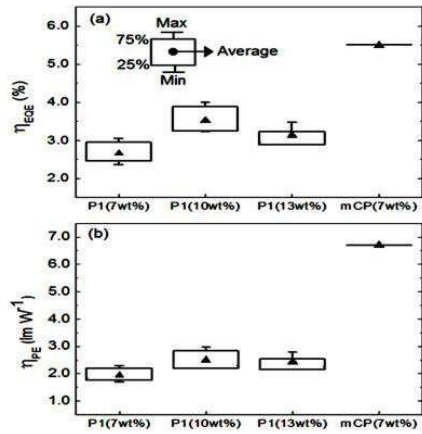
도면4



도면5



도면6



도면7

