



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0013686
(43) 공개일자 2011년02월10일

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0071273

(22) 출원일자 2009년08월03일

심사청구일자 2009년08월03일

(71) 출원인

부경대학교 산학협력단

부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내

(72) 발명자

김주현

부산광역시 북구 화명3동 대림쌍용 강변타운 705동 506호

신웅

울산광역시 남구 야음동 삼익세라믹아파트 306호

유혜리

부산광역시 부산진구 당감3동 국제백양아파트 5동 1108호

(74) 대리인

김성현

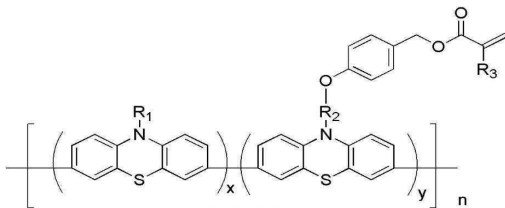
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 페노티아진계 중합체 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

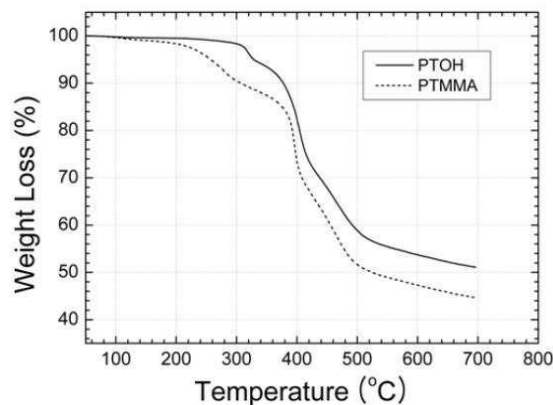
하기 화학식 1로 표시되는 페노티아진계 중합체를 개시한다.

[화학식 1]



상기 식에서, R₁은 탄소수 4 내지 16의 지방족 알킬기이고, R₂는 탄소수 2 내지 14의 지방족 알킬기이고, R₃은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 지방족 알킬기이고, x와 y의 합은 1이며, y는 0.05 내지 0.5이다. 본 발명에 따른 페노티아진계 중합체 물질은 우수한 정공 주입특성과 높은 이온화 전위 특성을 나타내고, 다층 코팅 시 우수한 내용매성을 나타내므로 정공 수송층 적층 시에 스핀코팅과 같은 용액공정이 가능하게 되었고, 유기 전계 발광 소자에 적용시 정공의 주입과 수송 능력을 향상시켰고, 전기적 특성이 개선되었다.

대표도 - 도1

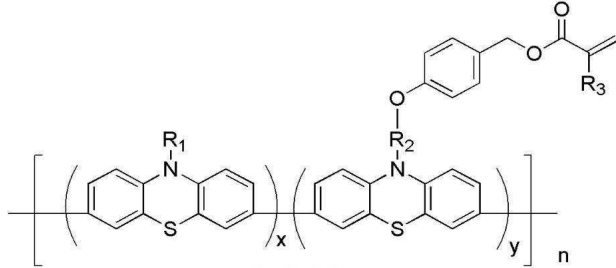


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 페노티아진계 중합체.

[화학식 1]



상기 식에서,

R_1 은 탄소수 4 내지 16의 지방족 알킬기이고, R_2 는 탄소수 2 내지 14의 지방족 알킬기이고, R_3 은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 지방족 알킬기이고,

x 와 y 의 합은 1이며, y 는 0.05 내지 0.5이다.

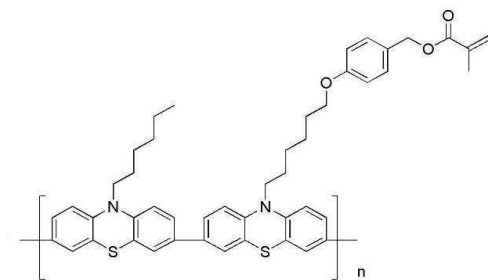
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 수평균분자량이 5,000 내지 20,000인 것을 특징으로 하는 페노티아진계 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1이 다음의 화학식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 페노티아진계 중합체.

[화학식 2]



청구항 4

(a) 기관;

(b) 상기 기관의 상부에 형성된 발광층;

(c) 상기 발광층의 한 측에 형성되어 있는 금속성 음극;

(d) 상기 기관과 발광층 사이에 형성되어 있는 양극; 및

(e) 상기 양극과 발광층의 사이에 적층되고 열 가교된 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 페노티아진계 중합체를 함유하는 정공 수송층을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속성 음극은 Al, In, Al:Li 합금, Mg/Ag, Mg:Ag 합금, Ca/Ag 및 Ca/Al로 구성된 군으

로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 양극은 플라스틱 기재 또는 유리 상에 산화인듐주석이 진공증착된 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 발광층은 9,9'-디헥실플루오렌과 2,1,3-벤조티아디아졸계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

- (a) 기판을 형성하는 단계;
- (b) 상기 기판 상에 양극을 형성하는 단계;
- (c) 상기 양극 상부에 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 페노티아진계 중합체를 용액 공정에 의하여 스핀 코팅하여 정공 수송층을 형성하는 단계;
- (d) 상기 정공 수송층 상부에 발광층을 형성하는 단계; 및
- (e) 상기 발광층 상부에 금속성 음극을 형성하는 단계를 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 발광층 상부에 전자 수송층 및 전자 주입층 중에서 선택된 하나 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 금속성 음극은 Al, In, Al:Li 합금, Mg/Ag, Mg:Ag 합금, Ca/Ag 및 Ca/Al로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 양극은 플라스틱 기재 또는 유리 상에 산화인듐주석이 진공증착된 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 페노티아진계 중합체를 용액 공정에 의하여 스핀코팅하고 열을 가하여 가교시키는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페노티아진계 공중합체 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 신규한 물질로서 정공 수송 특성을 갖는 페노티아진계 공중합체 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 수십 년간 실리콘 반도체를 이용한 반도체 산업은 눈부신 발전을 거듭해 왔으며, 거기에 대응하여 유기 반도체들 또한 눈부시게 발전하였다. 최근에는, 광통신 및 멀티미디어 분야의 발전으로 인해 광전자 소재는 정보통신 산업의 중심이 되고 있고, 정보통신의 발전에 의하여 디스플레이 기술도 날로 발전하고 있다.

[0003] 현재, 대표적으로 이용되고 있는 액정 디스플레이(LCD)는 기존의 CRT에 비해 경량화되었다는 장점이 있으나, 시

야각 (viewing angle)이 제한되어 있고, 배면 광 (back light)이 필요하다는 단점을 갖고 있다. 이에 반해, 유기 발광 다이오드 (organic light emitting diode: OLED)를 이용한 디스플레이는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 경박, 단소해질 수 있으며, 빠른 응답 속도를 갖고 있다.

[0004] 전기발광 다이오드는 무기 발광 다이오드 및 유기 발광 다이오드로 분류되는데, 이중, GaN, ZnS 등으로 구성된 무기 발광다이오드는 현재 상업적으로 시판되고 있으나, 구동전압이 200 V (교류) 이상이고, 다이오드의 대형화가 어려울 뿐만 아니라 가격 또한 고가이다. 1987년 이스트만 코닥 (Eastman Kodak co.)사에서 Tang 등에 의하여 공액 이중 결합으로 이루어진 유기금속화합물인 알루미늄 착물 (Alq3)을 발광 물질로 이용한 녹색 빛을 발광하는 다층 구조의 유기 발광 다이오드가 발표되었는데(C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. , 51:913(1987)), 상기 유기 발광 다이오드는 10 V 이하에서 양자효율 (나오는 양자의 개수/주입된 전자의 개수 * 100, external quantum efficiency)이 1%, 휘도 (luminance)가 1000 cd/mm² 이었다. 이후, 지속적인 연구결과로 칼라 튜닝이 용이하고, 높은 양자효율을 갖는 유기 발광 다이오드가 개발되었다.

[0005] 그러나, 개발된 유기 발광다이오드는 종래에 개발된 발광다이오드에 비하여 기계적인 물성이 저하되고, 다이오드 작동시 발생하는 열에 의하여 다이오드 구성체인 유기 물질들이 재배열되어 발광 효율이 저하되며, 다이오드의 수명이 짧다는 단점이 있어, 이를 극복하려는 노력이 계속되었다. 1990년 영국의 캠브리지 대학의 Friend 등은 전술한 유기 발광 다이오드의 단점을 어느정도 해결한 공액이중 결합을 갖는 폴리(p-페닐렌비닐렌) (poly(p-phenylenevinylene): PPV)을 이용한 전기발광 다이오드를 개발한 이래 (J. H. Burroughes et al., Nature , 347:539(1990)), 유기 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되어, 가시광 영역의 빛을 발광하는 적, 녹 및 청의 유기 발광 고분자가 개발되었으며, 개발된 유기 발광 고분자로 구성된 다층구조를 갖는 고분자 LED (light emitting diode)가 개발되었다.

[0006] 폴리(p-페닐렌비닐렌)[Poly(p-phenylenevinylene) (PPV)]을 이용한 고분자발광 다이오드(PLED)가 최초로 발표된 이후 이 분야는 평판디스플레이 분야로의 응용을 위한 눈부신 발전을 이루어 왔다. 고효율의 PLED를 만들기 위해서 발광층으로 전자와 정공의 주입 및 수송 과정이 균형을 이루어야 한다. 불균형한 전자 및 정공의 주입은 옴(ohm) 과정에 의해 다이오드의 효율이 감소하고, 수명이 짧아진다.

[0007] 이를 해결하기 위한 방법 중 하나는 정공주입 전극인 ITO 전극과 발광층 사이, 전자주입 전극인 금속 전극과 발광층 사이에 각각 정공 및 전자 주입/수송층을 도입하는 다층(multilayer) 구조의 다이오드를 제작하는 것이다.

[0008] 그러나 PLED의 제작은 스핀 코팅 등에 의한 용액 공정을 이용하여 다이오드를 제작하기 때문에 ITO 위에 코팅한 정공 주입/수송 층은 다음에 코팅될 발광층 용액에 의해 용해되어 다층 구조의 소자를 제작하는 것이 불가능하다. 따라서 다층 구조의 PLED를 제작하기 위한 필수적인 요소는 정공 주입/수송층이 내용해성이 강해야 한다는 것이다. 이러한 요구를 만족시키는 재료로는 polyaniline-camphorsulfonic acid (PANI-CSA)와 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)-폴리(스티렌설폰산)[poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonicacid)(PEDOT:PSS)으로 일반적인 유기 용매에는 용해되지 않으며, 정공 주입 성능이 매우 우수한 재료이다.

[0009] 그러나 이들 재료는 용액의 액성이 매우 강한 산성이므로, ITO 전극을 부식시키거나 발광층 재료를 분해시키는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 왔으며 그 예는 다음과 같다. 방향족 아민을 ITO 위에 자기조립에 의해 단분자막으로 코팅하는 방법, 열적으로 가교하여 불용성의 막을 형성할 수 있는 퍼플루오로시클로부탄(perfluorocyclobutane)이 도입된 방향족 아민, 옥탄이 도입된 방향족 아민, 열적 가교가 가능한 PPV 유도체 또는 카바졸 유도체 등이 있다. 이러한 재료들은 모두 내용해성이 강하여 다층 구조의 PLED의 제작이 가능하며, 이들을 이용한 다이오드는 매우 우수한 성능과 수명을 나타낸다. 그러나 방향족 아민과 상이한 신규한 형태의 물질에 대한 필요성은 여전히 제기되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 매우 우수한 정공 주입 능력을 가지면서 열 가교에 의한 불용성 막 형성이 가능하여 용액 공정에 의한 다층 구조 PLED의 제작이 가능한 페노티아진계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 페노티아진계 공중합체 물질을 이용하여 우수한 효율을 나타내는 유기 전계 발광 소자를

제공하는 것을 목적으로 한다.

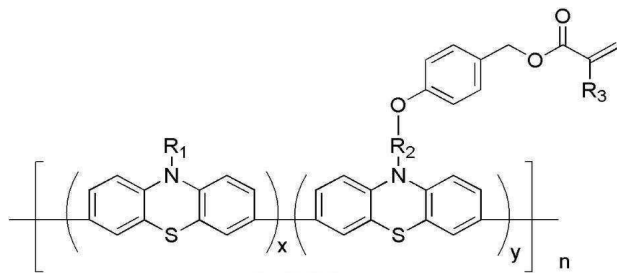
[0012] 또한 본 발명은 상기 페노티아진계 공중합체 물질을 이용하여 우수한 효율을 나타내는 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0014] 하기 화학식 1로 표시되는 페노티아진계 중합체를 제공한다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 상기 식에서,

[0018] R₁은 탄소수 4 내지 16의 지방족 알킬기이고, R₂는 탄소수 2 내지 14의 지방족 알킬기이고, R₃은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 지방족 알킬기이고,

[0019] x와 y의 합은 1이며, y는 0.05 내지 0.5이다.

[0020] 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0021] (a) 기판;

[0022] (b) 상기 기판의 상부에 형성된 발광층;

[0023] (c) 상기 발광층의 한 측에 형성되어 있는 금속성 음극;

[0024] (d) 상기 기판과 발광층 사이에 형성되어 있는 양극; 및

[0025] (e) 상기 양극과 발광층의 사이에 적층되고 열 가교된 페노티아진계 중합체를 함유하는 정공 수송층을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0026] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0027] (a) 기판을 형성하는 단계;

[0028] (b) 상기 기판 상에 양극을 형성하는 단계;

[0029] (c) 상기 양극 상부에 페노티아진계 중합체를 용액 고정에 의하여 스핀코팅하여 정공 수송층을 형성하는 단계;

[0030] (d) 상기 정공 수송층 상부에 발광층을 형성하는 단계; 및

[0031] (e) 상기 발광층 상부에 금속성 음극을 형성하는 단계를 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 제공한다.

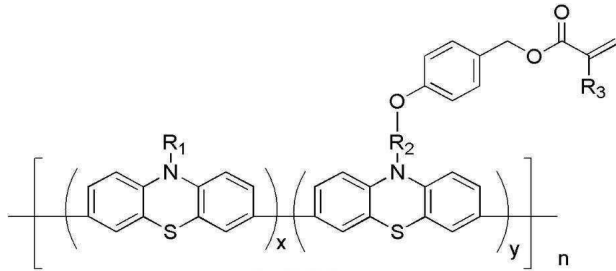
효과

[0032] 본 발명에 따른 페노티아진계 중합체 물질은 우수한 정공 주입특성과 높은 이온화 전위 특성을 나타내고, 다층 코팅 시 우수한 내용매성을 나타내었다. 따라서 정공 수송층 적층 시 스핀코팅과 같은 용액공정이 가능하게 되었다. 본 발명에 따른 페노티아진계 중합체를 함유한 유기 전계 발광 소자는 정공의 주입과 수송 능력을 향상시켰고, 전기적 특성이 개선되었다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 페노티아진계 중합체를 제공한다.

[0034] [화학식 1]



[0035]

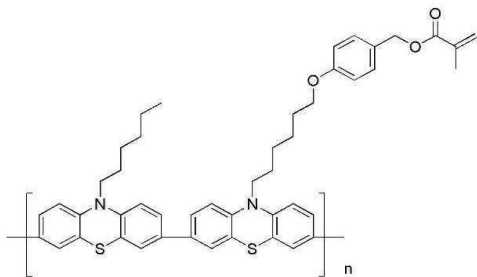
[0036] 상기 식에서, R₁은 탄소수 4 내지 16의 지방족 알킬기이고, R₂는 탄소수 2 내지 14의 지방족 알킬기이고, R₃은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 지방족 알킬기이고, x와 y의 합은 1이며, y는 0.05 내지 0.5이다.

[0037] 본 발명에서 매우 강한 전자 주입 특성과 높은 이온화 전위를 가진 것으로 잘 알려져 있는 폴리(10-헥실-10H-헥실페노티아진-3,7-디일)[Poly(10-hexyl-10H-hexylphenothiazin-3,7-diyl)(PT)]는 정공 주입 물질로 사용이 가능하다.

[0038] 상기 화학식 1의 수평균분자량이 5,000 내지 20,000인 것이 바람직하다.

[0039] 상기 화학식 1은 구체적으로 다음의 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0040] [화학식 2]



[0041]

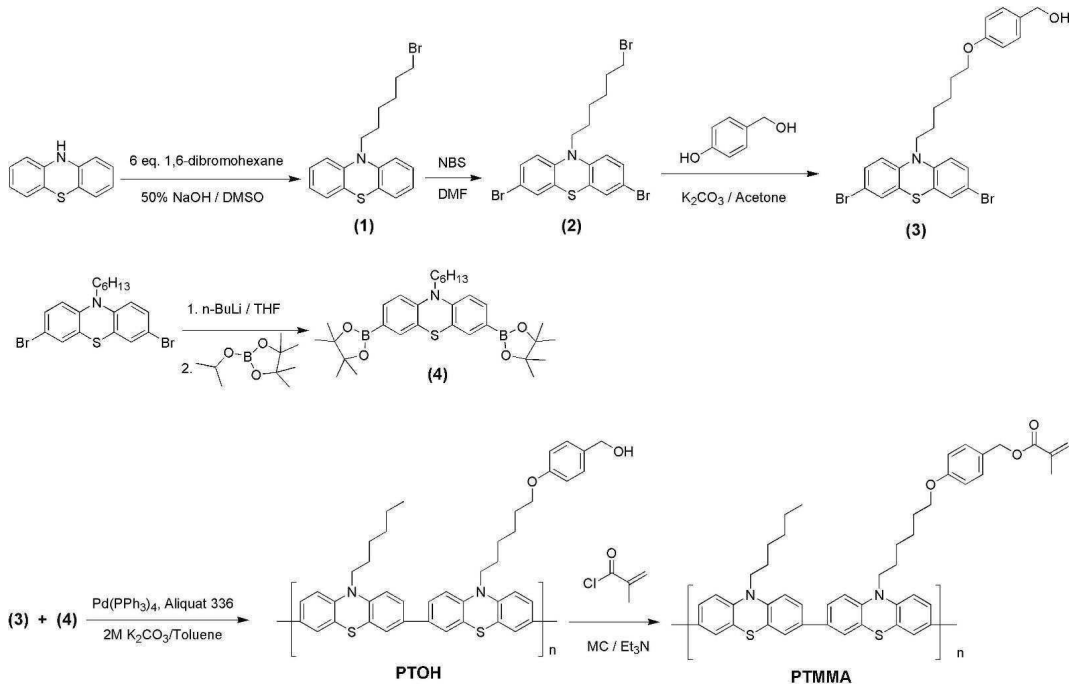
[0042] 매우 효율적인 정공 주입 물질을 합성하기 위하여 높은 이온화 전위를 갖는 페노티아진을 이용하였고, 열적으로 교차 결합시키는 단위로써 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)기를 곁사슬로 도입하였고 반응식 1에 나타내었다.

[0043] 본 발명은 기초재료로 많이 사용되어 온 방향족 아민이 아닌 페노티아진을 기본 골격으로 하며, 열적으로 가교가 가능한 고분자 재료를 제공하고 있다. 페노티아진 유도체는 매우 강한 전자 주입 물질로 이온화 에너지가 매우 높아 방향족 아민보다 우수한 정공 주입 물질임이 될 수 있다. 따라서 페노티아진을 기본으로 하는 열적으로 가교 가능한 고분자는 다층 코팅 시 매우 우수한 정공 주입 능력과 강한 내용매성을 나타낸다.

[0044] 본 발명의 일실시예에 의하면, 열적으로 가교 가능한 정공 주입 고분자인 폴리{[10-헥실-10H-페노티아진-3,7-디일]-알트-[10-(6-헥실옥시-4-(2-메틸-아크릴산벤질에스테르))-10H-페노티아진-3,7-디일]} {poly{[10-hexyl-10H-phenothiazine-3,7-diyl]-alt-[10-(6-hexyloxy-4-(2-methyl-acrylicacidbenzylester))-10H-phenothiazine-3,7-diyl]}(PTMMA)}을 합성하였다. 또한 기본적인 광학적 특성과 전기화학적 특성에 대하여 설명하고, 정공 주입 물질로 사용되는 열적으로 가교 결합 가능한 PTMMA에 대한 전기발광 특성에 대해서 실험하였다. {4-[6-(3,7-Dibromo-phenothiazin-10-yl)-hexyloxy]-phenyl}-methanol의 합성 경로를 반응식 1에 나타내었다.

[0045] 먼저 10H-페노티아진(10H-phenothiazin)에 6당량의 1,6-디브로모헥산(1,6-dibromohexane)을 반응시켜 간단한 알킬화 반응을 통해 80% 이상의 높은 수율로 반응혼합물을 얻었고, N-브로모석신이미드(N-bromosuccinimide)를 이용하여 브롬화 반응 후 4-하이드록시벤질알콜(4-hydroxybenzylalcohol)과 반응시켜 {4-[6-(3,7-Dibromo-phenothiazin-10-yl)-hexyloxy]-phenyl}-methanol을 55% 이상의 높은 수율로 합성할 수 있다.

반응식 1



[0046]

[0047]

PTOH 중합체는 기존에 널리 알려진 팔라듐 촉매를 사용하는 스즈키 커플링반응(Suzuki coupling reaction)을 이용하여 {4-[6-(3,7-Dibromo-phenothiazin-10-yl)-hexyloxy]-phenyl}-methanol과 10-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazine을 중합하고, 중합된 중합체의 수평균 분자량은 바람직하게는 5,000 내지 20,000이고, 더욱 바람직하게는 8000 내지 10,000이다.

[0048]

PTOH와 메틸메타크릴로일 클로라이드(methylmethacryloylchloride)의 반응에서 트리에틸아민(triethylamine)은 산제거제로 사용되고, 무수 염화메틸렌에서 반응하여 PTMA가 합성될 수 있다.

[0049]

본 발명의 일 태양에 의하면, (a) 기판; (b) 상기 기판의 상부에 형성된 발광층; (c) 상기 발광층의 한 측에 형성되어 있는 금속성 음극; (d) 상기 기판과 발광층 사이에 형성되어 있는 양극; 및 (e) 상기 양극과 발광층의 사이에 적층되고 열 가교된 페노티아진계 중합체를 함유하는 정공 수송층을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0050]

상기 금속성 음극은 Al, In, Al:Li 합금, Mg/Ag, Mg:Ag 합금, Ca/Ag 및 Ca/Al로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다. 상기 양극은 플라스틱 기재 또는 유리 상에 산화인듐주석이 진공증착된 것이 바람직하다. 상기 발광층은 통상의 발광물질이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 9,9'-디헥실플루오렌과 2,1,3-벤조티아디아졸계 화합물을 사용할 수 있다.

[0051]

본 발명의 다른 일 태양에 의하면, (a) 기판을 형성하는 단계; (b) 상기 기판 상에 양극을 형성하는 단계; (c) 상기 양극 상부에 상기 페노티아진계 중합체를 용액 공정에 의하여 스핀코팅하여 정공 수송층을 형성하는 단계; (d) 상기 정공 수송층 상부에 발광층을 형성하는 단계; 및 (e) 상기 발광층 상부에 금속성 음극을 형성하는 단계를 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 제공한다.

[0052]

상기 발광층 상부에 전자 수송층 및 전자 주입층 중에서 선택된 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 상기 페노티아진계 중합체를 용액 공정에 의하여 스핀코팅하고 열을 가하여 가교시키는 것이 바람직하다.

[0053]

실시예

[0054]

화합물의 합성

[0055]

실시예 1

[0056] **10-(6-Bromo-hexyl)-10H-phenothiazine의 제조**

[0057] 10H-phenothiazine 10.0 g (50.0 mmol)을 DMSO 30mL에 용해시킨 다음 30 mg의 benzyltriethylammonium chloride 와 30 mL의 50% NaOH를 첨가하여 30분간 교반하였다. 상온에서 1,6-dibromohexane 73.2g(0.3 mol)을 천천히 부가하고 24시간 동안 교반 하였다. 반응혼합물은 2M의 HCl 수용액으로 중화하여 주고 에틸 아세테이트로 여러 번 추출한 다음 물로 세척하였다. 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 컬럼크로마토그래피로 (이동상 : n-헥산) 정제하여, 무색의 화합물을 72.5.%의 수율로 제조하였다.

[0058] MS[M⁺], m/z 361.

[0059] ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.17~7.09(m, 4H), 6.91~6.86(m, 4H), 3.87~3.84(t, J=2.75 Hz, 2H), 3.39~3.35 (t, J=17.4 Hz, 2H), 1.84~1.74 (m, 4H), 1.45~1.41 (m, 4H).

[0060] ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): d 145.20, 127.41, 127.13, 125.01, 122.35, 115.39, 47.01, 33.80, 32.54, 27.68, 26.54, 25.00.

[0061] C₁₈H₂₀BrNS:

[0062] 계산치: C, 59.67; H, 5.56; Br, 22.05; N, 3.87; S, 8.85.

[0063] 실측치: C, 59.55; H, 5.49; N, 3.75; S, 8.75.

[0064]

[0065] **실시예 2**

[0066] **3,7-Dibromo-10-(6-bromo-hexyl)-10H-phenothiazine의 제조**

[0067] 10-(6-Bromo-hexyl)-10H-phenothiazine 5.0g(13.8mmol)을 DMF 20mL에 용해시킨 후 10mL에 용해시킨 N-bromosuccinimide(NBS) 5.16 g (28.9 mmol)을 천천히 적가하였다. 적가 후 상온에서 6시간 동안 교반시키고 반응혼합물에 100mL 물을 넣어준 후 50mL 에틸 아세테이트로 여러 번 추출하였다. sodium bisulfite (10 wt.%) 수용액으로 유기층을 세척한 다음 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 컬럼크로마토그래피로 (이동상 : n-헥산/EA:2/8) 정제하여, 밝은 노란색 고체 화합물을 84.2%의 수율로 제조하였다.

[0068] MS[M⁺], m/z 519. mp: 87.1℃.

[0069] ¹H-NMR(400MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ 7.25~7.23(dd, J = 2.35 Hz, 2H), 7.21~ 7.20 (sd, J = 1.1 Hz, 2H) 6.72~6.69 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 3.78~3.74 (t, J = 6.95 Hz, 2H), 3.38~3.34 (t, J = 6.75 Hz, 2H), 1.81~1.72 (m, 4H), 1.41~1.40 (m, 4H).

[0070] ¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, ppm): d 144.09, 130.14, 129.79, 126.69, 116.71, 114.86, 47.28, 33.70, 32.52, 27.63, 26.41, 25.87.

[0071] C₁₈H₁₈Br₃NS

[0072] 계산치: C, 41.57; H, 3.49; Br: C, 41.50H, 3.41; N, 2.79; S, 6.42.

[0073] 실측치: C, 41.50H, 3.41; N, 2.79; S, 6.42.

[0074] **실시예 3**

[0075] **{4-[6-(3,7-Dibromo-phenothiazin-10-yl)-hexyloxy]-phenyl}-methanol의 제조**

[0076] 3,7-Dibromo-10-(6-bromo-hexyl)-10H-phenothiazine 2.00g(3.85mmol)과 포타슘카르보네이트 1.06g(7.69mmol)과 4-hydroxy benzyl alcohol 0.502g(4.04mmol)을 50mL acetone에 넣은 후 24시간 환류시켰다. 반응혼합물을 상온으로 식힌 후 MC 50mL와 acetone 50mL로 여과하여 고체를 제거하였다. 여과액을 NaOH 수용액과 물로 세척하고

무수 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 컬럼크로마토그래피로 (이동상 : n-헥산/EA:2/8) 정제하여, 흰색 고체 화합물을 90.1 %의 수율로 제조하였다.

[0077] MS $[\text{M}^+]$, m/z 563.

[0078] ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.29-7.27 (d, 1H, J=4.4), 7.25-7.24(sd, J = 1.34 Hz, 1H), 7.23-7.21(dd, J = 3.7 Hz, 1H), 6.85-6.83(d, J = 4.4 Hz, 2H), 6.70-6.68(d, J = 4.3 Hz, 2H), 4.62(s 2H), 3.93-3.90(t, J = 6.3 Hz, 2H), 3.80-3.76(t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.05(s, 1H), 1.81-1.71(m, 3H), 1.49-1.43(m, 2H), 1.28-1.24(m, 4H).

[0079] ^{13}C -NMR(400MHz, CDCl_3 , ppm): 158.55, 144.52, 132.87, 130.06, 129.68, 128.60, 126.49, 116.64, 114.73, 114.40, 67.56, 65.00, 47.25, 29.02, 26.40, 26.36, 25.54.

[0080] $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{NO}_2\text{S}$:

[0081] 계산치: C, 53.30; H, 4.47; Br, 28.37; N, 2.49; O, 5.68; S, 5.69.

[0082] 실측치: C, 53.27; H, 4.57; N, 2.54; S, 5.75.

[0083] 실시예 4

[0084] 10-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazine의 제조

[0085] 10-Hexyl-3,7-dibromo-10H-phenothiazine 4.42 g (10.0 mmol)을 THF 50mL에 용해시키고 -78 °C의 질소 상태에서 n-butyl lithium (2.5 M in 헥산, 22 mmol) 8.81 mL을 천천히 적가하였다. 1시간 교반한 후, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 4.6 mL (22.5 mmol)을 넣어준 후 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 물 50mL를 천천히 넣어주고 에틸아세테이트로 여러 번 추출한 다음 물로 세척하였다. 유기층은 무수 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거시키고 컬럼크로마토그래피로 (이동상 : n-헥산) 정제하여, 밝은 노란색 고체 화합물을 49.7%의 수율로 제조하였다.

[0086] MS $[\text{M}^+]$, m/z 535. mp: 177°C.

[0087] ^1H -NMR(400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.55~7.53(d, J = 4.05 Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 6.81 ~ 6.79 (d, J = 4.00 Hz, 2H), 3.85 ~ 3.82(t, 2H), 1.80 ~ 1.73 (m, 2H), 1.44 ~ 1.36 (m, 2H), 1.31 (s, 24H), 1.28 ~ 1.25(m, 4H) 0.87 ~ 0.84 (t, 3H).

[0088] ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): d 133.90, 114.63, 83.67, 50.34, 31.28, 26.37, 24.67, 22.43, 13.83.

[0089] $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{NO}_4\text{S}$

[0090] 계산치: C, 67.31; H, 8.10; N, 2.62; S, 5.99.

[0091] 실측치: C, 67.20; H, 8.15; N, 2.73; S, 5.87.

[0092] 실시예 5

[0093] Poly{[10-hexyl-10H-phenothiazine-3,7-diyl]-alt-[10-(6-hexyloxy-4-benzylalcohol)-10H-phenothiazine-3,7-diyl]} (PTOH)

[0094] {4-[6-(3,7-Dibromo-phenothiazin-10-yl)-hexyloxy]-phenyl}-methano 10.2817 g (0.5 mmol)과 10-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazine 0.2677 g (0.5 mmol)에 톨루엔 5mL와 2 M K_2CO_3 수용액 5mL와 aliquat336 소량과 tetrakis(triphenylphosphine) palladium $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 0.01mmol을 질소분위기 하에서 90°C에서 3일 동안 교반시킨다. 중합 후 1-bromo-4-tert-butylbenzene 0.1mL를 넣어 주고 12시간 교반시키고 phenyl boronic acid 60mg을 부가하고 12시간 교반시켰다. 반응혼합물을 상온으로 하여 주고

250mL의 메탄올에 적가하여 중합물을 얻었다, 얻어진 중합물을 클로로포름에 40mL에 용해시킨 다음 물로 세척하였다. 무수 $MgSO_4$ 을 첨가하여 수분을 제거한 후, 메탄올에 재침전, 여과하여 PTOH 중합체를 63.3%의 수율로 합성하였다.

[0095] 1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$,ppm): δ 7.40-7.12 (br, Ar-H), 6.96-6.70 (br, Ar-H), 4.65-4.53 (br, benzylic CH_2), 4.03-3.69 (br, O- CH_2 and N- CH_2), 1.95-1.66 (br, - CH_2 -), 1.59-1.36 (br, - CH_2 -), 1.32-1.25 (br, - CH_2 -), 0.88-0.87 (br, - CH_3).

[0096]

[0097] 실시예 6

[0098] Poly{[10-hexyl-10H-phenothiazine-3,7-diyl]-alt-[10-(6-hexyloxy-4-(2-methyl-acrylic acid benzyl ester))-10H-phenothiazine-3,7-diyl]} (PTMMA)

[0099] PTOH 100mg과 트리에틸아민 44.2 mg (0.437 mmol)을 4℃에서 MC에 녹인후 반응혼합물에 메틸메타크릴로일 클로라이드(methylmethacryloyl chloride) 45.6 mg (0.437 mmol)을 넣어주어 1시간 교반하였다. 반응혼합물을 메탄올 100mL에 적가하고 얻어진 중합물을 THF에 녹인 후 메탄올 200mL에 재침전, 여과하여 PTMMA 중합체를 65.3%의 수율로 합성하였다.

[0100] 1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$,ppm): δ 7.67-7.04 (br, Ar-H), 7.02-6.70 (br, Ar-H), 6.17-6.02 (br, vinyl-H), 5.60-5.43 (br, vinyl-H), 5.15-4.95 (br, benzylic- CH_2), 4.10-3.13 (br, O- CH_2 and N- CH_2), 2.10-1.87 (vinyl- CH_3), 1.90-1.66 (br, - CH_2 -), 1.60-1.34 (br, - CH_2 -), 1.33-1.13 (br, - CH_2 -), 0.94-0.71 (br, - CH_3).

[0101] 본 발명은 화학식 1로 표시되는 단량체를 반복단위로 한 열적 가교가 가능한 고분자 정공 주입 물질을 제공한다. 열적 가교가 가능한 새로운 정공 주입 고분자인 poly{(10-henylphenothiazin-3,7-diyl)-alt-[2-methyl-acrylicacid4-(6-phenothiazin-10-yl-hexyloxy)-benzylester-3,7-diyl]}(PTMMA)를 합성하였다.

[0102] 중합체 화합물의 평가

[0103] 도 1은 본 발명의 일 실시예인 PTOH와 PTMMA의 TGA의 온도기록도를 도시한다. 도 1의 TGA 온도기록도를 참조하면, PTMMA는 256℃에서 5%의 중량감소를 보였고 329℃에서 감소를 보이는 PTOH보다 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)에 의한 열화로 인하여 PTMMA가 더 낮은 온도에서 중량감소가 나타난 것으로 보인다.

[0104] 도 2는 본 발명의 일 실시예인 PTOH(a)와 PTMMA(b)와 c-PTMMA(c)와 c-PTMMA를 염화메틸렌(MC)로 세척한 후(d)의 FT-IR 스펙트럼을 도시한다.

[0105] 도 2를 참고하면, (a)에서 PTOH의 경우 $3422cm^{-1}$ 에서 넓은 O-H 흡수 피크가 보이지만, (b)의 PTMMA의 경우 $3422cm^{-1}$ 에서 넓은 O-H 흡수 피크가 보이지 않고, 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate)의 $C=O(1715cm^{-1})$ 와 $C=C(1645cm^{-1})$ 가 나타남을 알 수 있다. 각 스펙트럼을 통해 PTOH는 PTMMA로 완전히 변환되었음을 확인할 수 있고, PTMMA를 열처리한 후 PTMMA가 교차결합을 가진 PTMMA로 변환되었는지 여부를 확인할 수 있다.

[0106] 도 2의 PTMMA(b)와 c-PTMMA(c)의 FT-IR 스펙트럼을 비교하면 $1645cm^{-1}$ 에서 보이는 $C=C$ 결합이 PTMMA에서 c-PTMMA가 됨에 따라 흡수 피크의 세기가 현저하게 감소함을 보였다. 이는 메틸메타크릴레이트의 비닐렌 단위에 존재하는 sp^2 -혼성화 탄소가 열처리로 인한 교차 결합 반응을 통해 sp^3 -혼성화 탄소로 전환됨을 의미한다.

[0107] 도 2의 (c)와 (d) FT-IR 스펙트럼을 참조하면, c-PTMMA 필름을 MC에 세척한 후 5분간 방치하였지만, c-PTMMA 필름과 동일한 흡수 세기를 보였고, 이는 다층의 용액공정에서 c-PTMMA가 안정함을 의미한다.

[0108] 도 3은 본 발명의 일 실시예인 PTMMA의 DSC의 온도기록도를 도시한다. 도 3의 DSC 온도기록도를 보면, PTMMA는 첫 번째 열 스캔에서 180 ~ 212℃의 온도 범위에서 넓은 발열과정이 일어나지만, 두 번째 열 스캔에서는 발열과정이 보이지 않는다. 발열 과정과 교차 결합반응온도는 서로 관련이 있으므로 180 ~ 212℃의 온도 범위에서 메틸 메타크릴레이트(methylmethacrylate)가 교차 결합반응이 일어날 것으로 생각된다. 따라서 PTMMA는 210℃에서 2

시간 동안 진공 상태에서 열처리하였다.

[0109] TGA 자료에서 알 수 있듯이 열처리 온도에서는 2% 정도의 중량손실이 일어나므로 이 온도에서 PTMMA는 매우 안정하고 DSC 온도기록도의 두 번째 열 스캔을 통해 고분자의 유리전이 온도는 108℃임을 알 수 있다.

[0110] 도 4는 본 발명의 일 실시예인 PTOH와 PTMMA의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 도시한다. 도 4의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 보면, PTOH의 결사슬에 존재하는 벤젠의 수소는 4.6ppm의 화학적 이동을 보였고, PTMMA의 경우 5.1 ppm의 화학적 이동을 보였다. 비닐렌에 존재하는 수소와 메틸메타크릴레이트에 존재하는 CH_3 의 화학적 이동과 관련되어 PTMMA는 6.1ppm과 5.6ppm과 1.9ppm의 화학적 이동이 관찰되었다.

[0111] 필름의 형성 및 특성 평가

[0112] 도 5의 (a)와 (b)는 각각 c-PTMMA 필름과 염화메틸렌(methylene chloride)으로 세척한 c-PTMMA 필름의 UV-Vis 스펙트럼을 나타내고 있다. 도 5를 참조하면, 염화메틸렌으로 세척한 c-PTMMA의 흡수는 320 ~ 470nm 영역에서 일어나고, c-PTMMA 필름보다 흡수의 세기가 약간 감소함을 나타내었다. UV-Vis 자료로부터 c-PTMMA는 다층의 소자 제작 시 톨루엔을 사용하는 용액공정에서도 안정함을 확인할 수 있었다.

[0113] 도 5의 (c)와 (d)는 각각 PF9B만 사용된 단일층의 필름과 c-PTMMA와 PF9B를 사용한 이중층의 필름의 UV-Vis 스펙트럼을 나타낸다. 도 5의 (c)와 (d)를 참고하면, 이중층 필름의 280nm ~ 510nm 사이의 흡수는 MC로 세척한 c-PTMMA에 PF9B를 코팅한 필름의 흡수와 비슷한 경향을 나타내었다. 이중층 필름이 단일층 필름과 비교하여 우수한 흡광 효율을 나타낸다.

[0114] 도 6은 본 발명의 ITO 유리기판에 코팅된 c-PTMMA의 순환 전압 전류 곡선을 도시한다. 도 6을 참조하면, 순환 전압 전류 곡선에서 전도성 고분자의 산화환원의 거동을 이용하여 HOMO와 LUMO 에너지 준위를 추산하였다. 기준 물질인 페로센(ferrocene)의 에너지준위(-4.8 eV)를 이용하여 측정된 산화 onset 전위로 HOMO 에너지 준위를 계산한다.

[0115] 도 6에서 CV 측정은 0.1 M Bu_4NPF_6 의 MC 용액을 전해질로 사용하고 스캔 속도는 100mV/s로 하였고, ITO가 코팅된 유리기판에 c-PTMMA를 코팅하여 측정된 순환 전압 전류 곡선을 나타낸다. c-PTMMA의 산화 거동은 가역적이었고 Fc/Fc^+ 대하여 0.27 V와 0.58 V 두 개의 산화 피크가 관찰되었다.

[0116] CV의 첫 번째 스캔의 산화 onset 전위로부터 계산된 c-PTMMA의 HOMO 에너지 준위는 -4.95 eV로 폴리(헥실-10h-페노티아진)[poly(hexyl-10H-phenothiazine)]의 값과 매우 비슷하게 나타났다. 측정된 c-PTMMA의 HOMO 에너지 준위로 우수한 정공 주입 물질임을 확인하였고, 여러 번 환원 스캔을 반복하였지만 양극과 음극 피크 전류의 변화가 보이지 않았다. 이는 c-PTMMA 중합체가 매우 우수한 전기화학적 안정성을 가지고 내용매성이 우수함을 의미한다.

[0117] 열 가교한 PTMMA의 HOMO 에너지 준위는 -4.95 eV로 매우 우수한 정공 수송 물질임을 알 수 있고, 분광학적 자료와 전기화학적 자료로부터 열적 처리된 PTMMA (c-PTMMA) 필름은 용액공정에서 다층 코팅에 매우 안정함을 알 수 있다.

[0118] 유기 전계 발광 소자의 제조 및 광학 특성 평가

[0119] 정공 주입층(HIL)으로 실시예 6에서 합성한 c-PTMMA를 사용하고 녹색 발광 공중합체인 9,9'-디헥실플루오렌과 2,1,3-벤조티아디아졸을 기본으로 한 PF9B를 발광층으로 사용하여 Bi-layer 구조의 고분자 발광 소자를 제작하였다.

[0120] PF9B는 HOMO 에너지 준위가 -5.68 eV로 ITO의 일함수보다 낮기 때문에 발광층으로 사용하기 적당하다. PTMMA는 5mg/mL의 클로로포름 용액을 2000 rpm에서 스핀코팅하여 정공 주입층으로 형성하였고, PF9B는 5mg/mL의 톨루엔 용액을 2000 rpm에서 스핀코팅하여 발광층을 형성하였다.

[0121] ITO/PF9B(60nm)/Al의 단층구조의 소자 I과 ITO/c-PTMMA(30 nm)/PF9B(60 nm)/Al의 이중층 구조의 소자 II를 각각 제작하였다. Alpha-Step IQ(제조사: KLA-Tencor Co.)를 이용하여 필름의 두께를 측정하였다.

[0122] 도 7 및 도 8은 소자 I과 소자 II의 (a) 전류밀도 vs. 전기장, (b) 밝기 vs. 전기장 곡선, (c) 소자 I과 (d)

소자 II의 EL 스펙트럼을 비교한 결과를 도시한다.

[0123] 각 소자는 전형적인 정류 특성을 보였고, 소자 I의 turn-on 전압은 1.92MV/cm이고, 최대 효율은 2.92MV/cm(592mA/cm²)에서 0.039cd/A로 나타났고, 최대 밝기는 2.92MV/cm(592mA/cm²)에서 228cd/m²로 측정되었다.

[0124] 소자 II의 turn-on 전압은 0.89MV/cm이고, 최대 효율은 1.33 MV/cm(102 mA/cm²)에서 0.34 cd/A로 나타났고, 최대 밝기는 1.56 MV/cm(297 mA/cm²)에서 854 cd/m²로 측정되었다. 측정 결과 소자 II의 효율은 소자 I에 비해 현저하게 높게 나타났고, c-PTMMA는 소자에서 정공의 주입과 수송 능력을 향상시켰음을 알 수 있었다.

[0125] 또한 소자 II의 turn-on 전압은 0.89MV/cm로 소자 I의 값 (1.92MV/cm)과 비교해 매우 적은 값을 나타내었다. 열적 처리된 PTMMA는 우수한 정공 주입특성을 가지고 있고, 다층 코팅 시 우수한 내용매성을 나타내었다.

[0126] 도 8은 본 발명의 (b) 밝기 vs. 전기장 곡선, (c) 소자 I, (d) 소자 II의 EL 스펙트럼을 나타낸다. 소자 II에서 8V(0.89 MV/cm)와 14V(1.56 MV/cm) 사이의 범위에서 EL 스펙트럼의 모양은 급격하게 변하지 않았고 이는 발광층에서 발광이 일어남을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0127] 도 1은 본 발명의 일 실시예인 PTOH와 PTMMA의 TGA의 온도기록도를 도시한다.

[0128] 도 2는 본 발명의 일 실시예인 PTOH(a)와 PTMMA(b)와 c-PTMMA(c)와 c-PTMMA를 MC로 세척한 후(d)의 FT-IR 스펙트럼을 도시한다.

[0129] 도 3은 본 발명의 일 실시예인 PTMMA의 DSC의 온도기록도를 도시한다.

[0130] 도 4는 본 발명의 일 실시예인 PTOH와 PTMMA의 ¹H-NMR 스펙트럼을 도시한다.

[0131] 도 5는 본 발명의 일 실시예인 c-PTMMA(a)와 c-PTMMA를 MC로 세척한 후(b)와 PF9B(c)와 c-PTMMA와 PF9B의 bi-layer 필름(d)의 UV-Vis 스펙트럼을 도시한다.

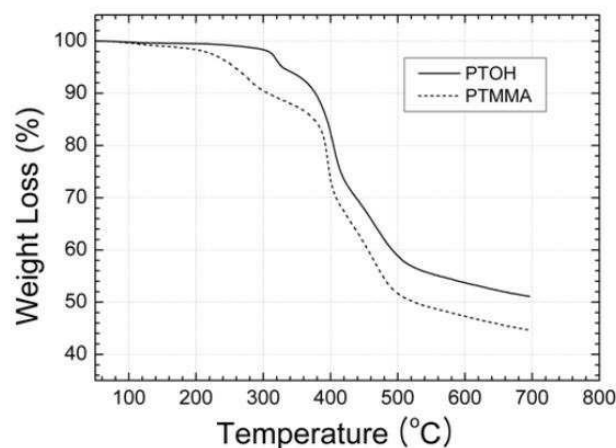
[0132] 도 6은 본 발명의 ITO 유리기판에 코팅된 c-PTMMA의 순환 전압 전류 곡선을 도시한다.

[0133] 도 7은 본 발명의 ITO/PF9B(60 nm)/Al(소자 I, ●)과 ITO/c-PTMMA(30 nm)/PF9B(60 nm)/Al(소자 II, ▲)의 전류 밀도와 전기장을 도시한다.

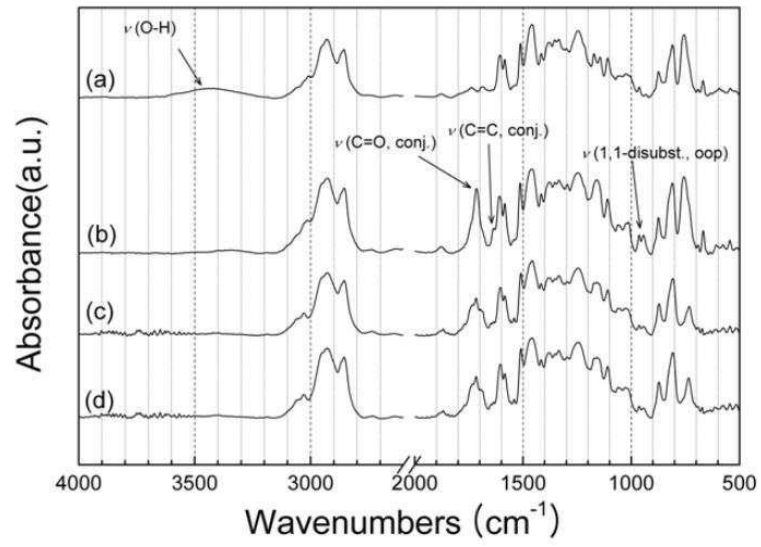
[0134] 도 8은 본 발명의 (b) 밝기 vs. 전기장 곡선과 (c) 소자 I(●)과 (d) 소자 II(▲)의 EL 스펙트럼을 도시한다.

도면

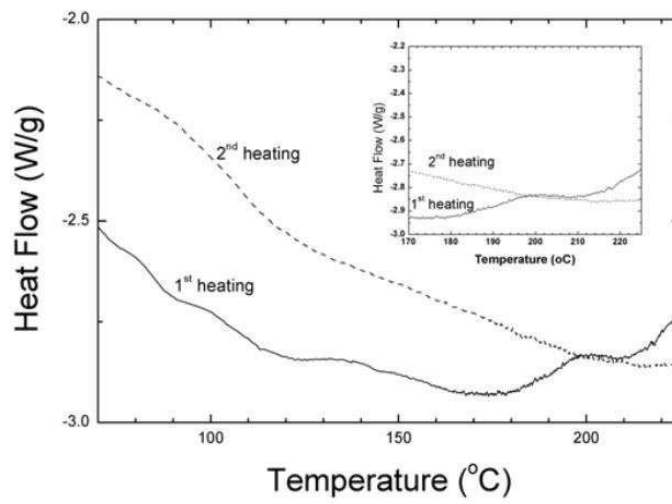
도면1



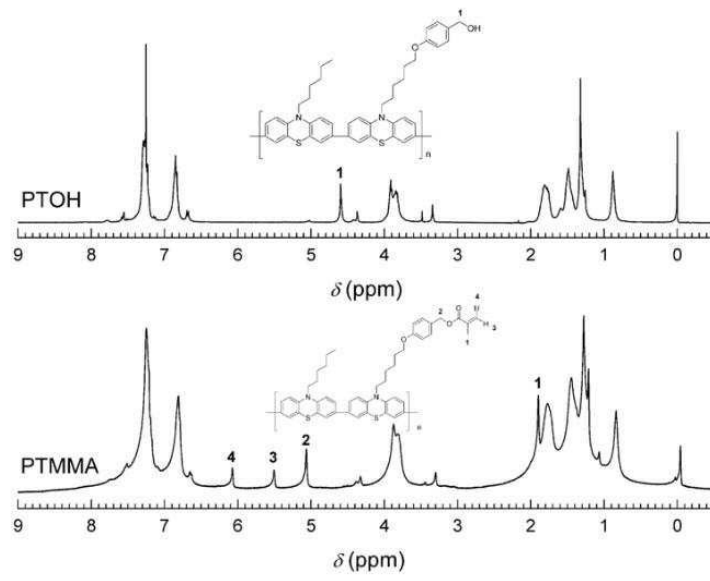
도면2



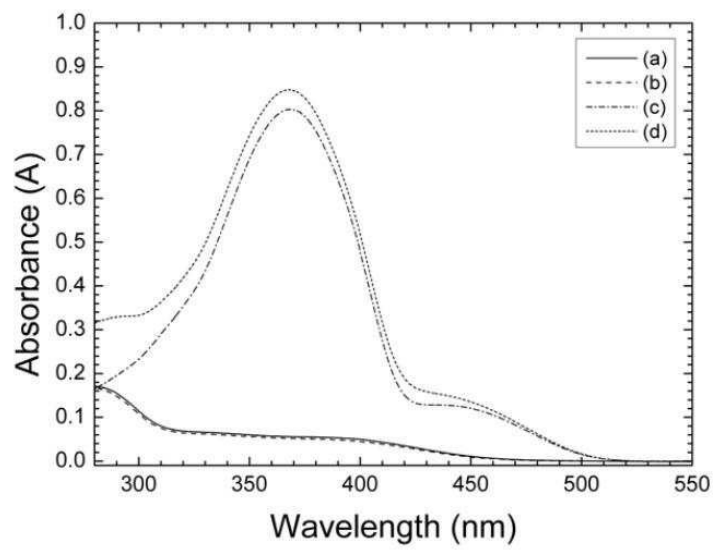
도면3



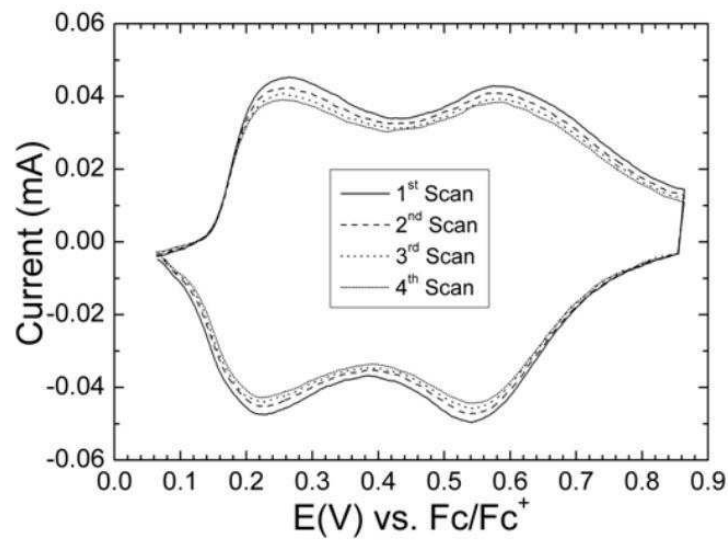
도면4



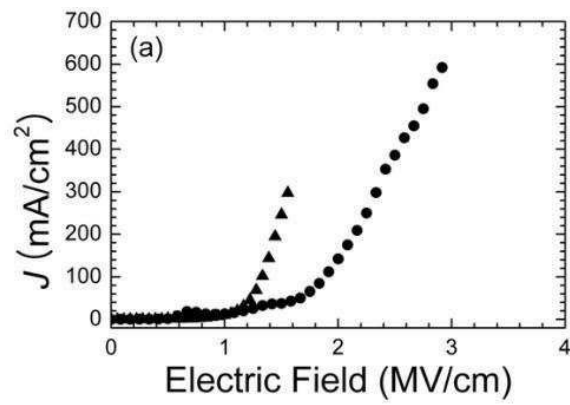
도면5



도면6



도면7



도면8

