(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003-0011875
(43) 공개일자 2003년02월11일

(21) 출원번호 10-2002-7016668
(22) 출원일자 2002년12월06일
번역문 제출일자 2002년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/18867
(86) 국제출원출원일자 2001년06월12일
(87) 국제공개번호 WO 2001/96454
(87) 국제공개일자 2001년12월20일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 콜롬비아, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 60/211,108 2000년06월12일 미국(US)

(71) 출원인 맥스뎀인코포레이티드
미합중국91773씨에이샌디마스이스트애로우하이웨이140

(72) 발명자 마로코매튜엘.,3세
미국캘리포니아주91730란초큐카몽가애로우루트9892-1
모타메디파르샤드제이.
미국캘리포니아주91773산디마스노스버크넬애비뉴1381

(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 없음

(54) 폴리머 매트릭스 전계발광 재료 및 전계발광 소자

요약

방향족 반복 단위 및 발광성 금속 이온 또는 발광성 금속 이온 착체를 포함하는 매트릭스를 포함하는 광발광 및 전계발광 조성물이 제공된다. 그러한 조성물의 제조 방법 및 그로부터 형성되는 전계발광 소자(10)가 제시된다.

대표도

도 2

색인어

전계발광 소자, 광발광, 방향족 반복 단위, 발광성 금속 이온, 착체, 폴리머 매트릭스, 란탄족 금속

명세서

기술분야

본 발명은 방향족 반복 단위 및 발광성 금속 이온 또는 발광성 금속 이온 착체로 이루어지는 매트릭스를 포함하는 광발광 조성물(photoluminescent composition) 및 전계발광 조성물(electroluminescent composition)에 관한 것이다.
본 발명은 또한 그러한 조성물의 제조 방법 및 그러한 조성물을 이용한 전계발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

발광 소자에는 많은 전반적 고체회로 소자를 포함하여 여러 가지 형태가 있다. 고체회로 소자는 백열 전구 또는 형광 전구에 비해 가볍고 조밀하여 소형화가 가능하고 높은 효율을 가질 수 있는 점에서 바람직하다. 고체회로 발광 소자의 예로는 갈륨비소 또는 실리콘카바이드 LED와 같은 발광 다이오드(light emitting diode), Uniax Corporation and CDT Ltd.에 의해 출시되고 있는 OLED 디스플레이와 같은 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode), 및 예를 들면 GE사의 Limelite ™ 야간등, American Tack and Hardware, Co. Inc.(미국 뉴욕주 몬세이 소재)의 Nitelite ™ 야간등과 같이 수년간 시판되어 온 도핑된 황화아연(doped zinc sulfide) 소자 등이 있다. 이들 소자의 어느 것이나 숫자, 문자 또는 그림을 나타내기 위해 어레이(array)를 이루어 제조될 수 있다.

여러 가지 발광 소자 및 디스플레이 중에서 OLED가 가장 새롭고 따라서 가장 미완인 기술이다. OLED는 일반적으로 투명 전극, 통상 유리 또는 플라스틱 지지층 상의 도핑된 산화주석(doped tine oxide; ITO)—여기서 ITO는 선택적으로 폴리아닐린 또는 폴리(에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT)으로 코팅되어 있음—, 하나 이상의 유기 함유층, 예를 들면 트리페닐아민 유도체 재질의 정공 전도층(hole conducting layer), 예를 들면 폴리페닐렌비닐렌 유도체 또는 폴리플루오렌 유도체와 같은 발광층, 예를 들면 옥사디아졸 유도체와 같은 전자 전도층(electron conducting layer), 및 예를 들면 칼슘, 마그네슘, 알루미늄 등과 같은 제2 전극을 포함하는 박막 구조로 이루어진다.

OLED 소자의 장점은 경량성, 잠재적으로 낮은 비용(비록 상업적으로 아직 입증되지 않았지만), 박막 제조 가능성, 가요성 구조, 넓은 시야각, 및 높은 휘도(brightness) 등이다. OLED의 단점은 소자의 짧은 수명, 정전류(constant current) 방식으로 가동 시의 전압 증가, 및 넓은 스펙트럼의 폭 등이다. OLED의 효율은 유기 분자의 여기 상태(excited state)의 특성에 의해 제한된다. 일반적으로 OLED가 조작되는 동안 싱글리트(singlet) 및 트리플리트(triplet) 여기 상태가 모두 존재한다. 유감스럽게도 싱글리트 상태로부터의 감쇠(decay)만이 유용한 광을 발생한다. 트리플리트 상태로부터 싱글리트 기저 상태로의 감쇠는 스핀이 억제되므로 느리고, 비발광 과정이 일어나는 시간이 오래 걸린다. 트리플리트 상태는 3배로 저하되고 싱글리트 상태는 저하되지 않기 때문에 여기된 전자의 3/4이 트리플리트 상태로 들어가서 거의 또는 전혀 빛을 발생하지 못한다.

OLED의 또 한 가지 단점은 유기 분자의 여기 상태의 수명이 상대적으로 짧은 점이다. 디스플레이 용도에서 각각의 화소는 매초 10 내지 100회, 일반적으로는 초당 60회 주사된다. 화소로부터의 빛은 거의 동일한 시간에 감쇠되는 것이 바람직하다. 화소가 너무 느리게 감쇠되면 계속되는 각각의 화상이 아직 사라지지 않은 선행 화상에 겹쳐 주사되어 화상이 흐려지게 된다. 반대로 화소가 너무 빨리 감쇠되면 점멸(flicker) 현상이 두드러지게 된다.

OLED의 짧은 수명에 의해 제약을 받지 않는 고체 회로 소자에 대한 요구가 있다. OLED의 짧은 수명은 작동 중에 유기층의 분해 또는 변화에 기인하는 것으로 생각된다.

또한, 안정한 I-V 특성을 가짐으로써 관련 전자 기술을 보다 단순하게 만드는 전계발광 소자에 대한 요구가 있다.

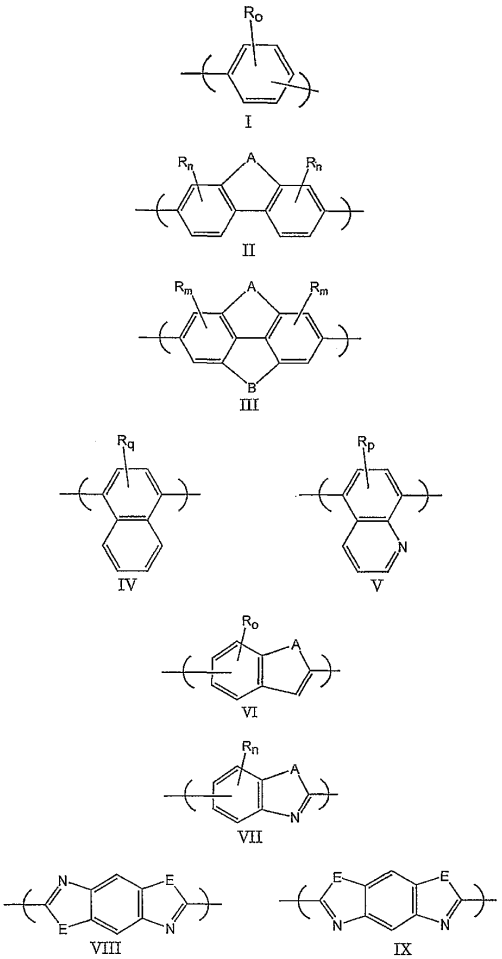
또한, 컬러 디스플레이에 보다 순응하는 순수 컬러 특성을 가진 전계발광 소자에 대한 요구가 있다. 컬러 텔레비전, 모니터 등에서, 명확한 색상을 갖는 적색, 청색, 녹색 소자가 요구된다.

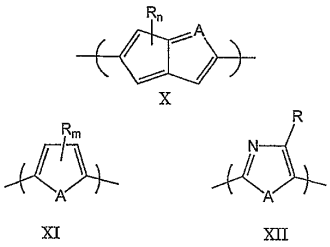
또한, 비발광성(non-luminescent) 트리플리트 상태로부터의 감쇠에 의해 제한되지 않는 고효율의 전계발광 소자에 대한 요구가 있다.

또한, 주사 디스플레이 및 수동 디스플레이를 위한 적절한 범위의 인광 감쇠 시간(phosphorescent decay time)을 갖는 전계발광 소자에 대한 요구가 있다.

발명의 상세한 설명

한 측면에서, 본 발명은 하기 식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반복 단위:





(상기 식에서, R은 독립적으로 H, D, F, Cl, Br, I, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 아릴, 알킬케톤, 아릴케톤, 알킬에스테르, 아릴에스테르, 아미드, 카르복시산, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 및 폴리알칼렌옥시로부터 선택되고, R 기 중 임의의 2개는 브리지(bridging)될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6, r은 0-7이고, A 및 B는 독립적으로 -O-, -S-, $-NR_1-$, $-CR_1R_2-$, $CR_1R_2CR_3R_4-$, $-N=CR_1-$, $-CR_1=CR_2-$, -N=N-, 및 -(CO)-로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 R_1 내지 R_4는 H, D, F, Cl, Br, I, 알킬, 아릴, 알킬렌옥시, 폴리알킬렌옥시, 알콕시, 아릴옥시, 플루오로알킬, 및 플루오로아릴이고, R 기 중 2개는 브리지될 수 있고, E는 O, NH 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택됨); 및

하나 이상의 발광성 금속 이온을 포함하는 폴리머 조성물을 제공한다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 전계발광 소자를 제공한다. 일 실시예에서, 전계발광 소자는 제1 전극, 하나 이상의 전하 수송층(charge transport layer), 상기 조성물을 포함하는 전계발광층, 및 제2 전극을 포함한다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 이러한 특징, 양태 및 이점은 이하의 상세한 설명, 첨부된 청구의 범위, 및 도면과 관련하여 고려하면 보다 완전히 이해될 것이다.

도 1은 본 발명에 따라 제공되는 전계발광 소자의 일 실시예의 반 개략적 측면도이고,

도 2는 도 1의 전계발광 소자의 반 개략적 분해도이고,

도 3은 본 발명에 따라 제공되는 전계발광 소자를 2차원으로 전개한 어레이를 나타내고,

도 4는 본 발명에 따라 제공되는 전계발광 소자의 다른 실시예의 반 개략적 측면도로서, 전자 수송층을 포함하되 정공 수송층은 포함하지 않은 전계발광 소자의 도면이고,

도 5는 그레이드형 전계발광층을 갖는 본 발명에 따른 전계발광 소자의 반 개략적 측면도이다.

실시예

종래의 발광 소자의 결점을 극복하기 위해 현재의 OLED보다 효율이 높고 수명이 긴 소자를 갖는 것이 소망된다. 또한, 낮은 전압, 바람직하게는 DC로 20볼트 미만, 더욱 바람직하게는 15볼트 미만, 보다 더 바람직하게는 10볼트 미만, 가장 바람직하게는 5볼트 미만에서 작동되는 소자를 갖는 것이 소망된다. 또한, 디스플레이용으로 색 품질이 양호하고 인광 감쇠 시간이 적절한 소자를 갖는 것이 소망된다.

본 발명자들은 발광성 금속 이온 및, 전계발광 소자에서의 발광층(들)과 같이, 에너지를 집적하여 상기 발광성 금속 이

온으로 보내도록 설계된 유기 매트릭스의 조합을 이용함으로써 OLED의 많은 결점을 극복할 수 있음을 발견하였다. 상기 매트릭스는 일반적으로 폴리머를 포함하지만 올리고머 또는 개별 분자(discrete molecule)일 수 있다. 매트릭스는 전극으로부터 전자 및/또는 정공(hole)을 받아들여 그것들을 매트릭스 내에 여기된 전자 상태를 조성하도록 재결합시키는 소자의 중앙을 향해 전달하게 된다. 형광 발생이 양호한 재료는 또한 전계발광도 양호한 경향이 있으며, 따라서 본 발명의 매트릭스용으로 훌륭한 후보이다. 매트릭스의 밴드 갭(또는 다른 용어로 HOMO-LUMO 차이)이 여기 상태의 에너지를 결정하게 되며, 발광성 금속을 여기시키는 데 얼마의 에너지가 활용될 것인가를 결정하게 된다. 적색으로 발광하는 폴리머 매트릭스는, 2개의 광자(photon) 또는 더 높은 차수의 공정인 특별한 경우를 제외하고, 일반적으로 청색을 발광하는 금속에 에너지를 전달할 수 없다. 따라서, 청색, 녹색 또는 적색 발광 금속으로 전달하는 것이 가능하도록 청색, 인디고, 자색 또는 자외색, 즉 스펙트럼의 높은 에너지 부위를 발광하는 폴리머 매트릭스를 선택하는 것이 소망된다.

유기 폴리머, 올리고머, 및 개별 유기 분자의 형광 스펙트럼은 일반적으로 매우 넓고, 그 폭은 통상 50 nm 또는 100 nm이다. 란탄족 금속의 흡수 및 방출 밴드는 일반적으로 5 내지 20 nm로 매우 좁은데, 그 이유는 그 밴드가 바깥쪽에 채워진 d 및 s 궤도 내에 " 매립된(buried)" f 궤도들 사이의 전이(transition)로부터 초래되기 때문이다. 그것들은 바깥쪽 d 및 s 궤도에 의해 스크린되기 때문에 외부 전장에 의해 영향을 덜 받고 f 매니폴드 내에서의 전이는 확대되지 않는다. 좁은 밴드는 매우 순수한 색을 제공하며, 이는 디스플레이 형광체(fluorophor)용으로 바람직한 특성이다.

란탄족 금속은 통상 음극선관(CRT)으로 불리는 컬러 텔레비전 브라운관에 음극 발광성(cathodoluminescent) 재료로서 오랫 동안 사용되어 왔다. 특정 란탄족 금속은 CRT에서 적색, 청색 및 녹색용 이상적 색 좌표에 매우 근접한 형광 밴드를 갖는 것으로 잘 알려져 있다. 란탄족 금속(좁은 스펙트럼과 양호한 색 좌표를 가짐)을 여기시키기 위해 폴리머 매트릭스(넓은 스펙트럼을 가짐)를 이용함으로써, 훨씬 양호한 색상 표면이 달성된다. 란탄족은 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀 및 류테튬이다.

란탄족 금속 및 다른 발광성 금속은 유기 재료의 수명보다 디스플레이용으로 필요한 수명에 더 근접한 여기 상태 수명을 갖는다.

란탄족 이온의 여기 상태는 활성화 유기 화합물보다 훨씬 많은(약 4배 많은) 광을 발생한다. 또한, 발광성 금속 또는 착체는 유기 분자의 싱글리트 및 트리플리트 상태 모두로부터 에너지를 받을 수 있다. 이렇게 해서, 다른 경우라면 비방사 전이(non-radiative transition)로 소실될 수 밖에 없었던 유기 싱글리트 상태에서의 여기 에너지가 금속에 전달되고 이어서 금속은 방사한다.

금속 이온은 형광체를 파괴하는 표백 또는 화학 반응에 대해 유기물 이온보다 덜 영향을 받는다. 본 명세서에서 형광체란 용어는 에너지를 흡수하고 재방출하는 화학 시스템을 의미하며, 일반적으로 방출된 에너지는 흡수된 에너지보다 낮은 에너지의 빛이다. 화학 시스템은 에너지를 교환할 수 있는 원자, 이온, 분자, 금속 착체, 올리고머, 폴리머, 또는 2개 이상의 원자나 이온 또는 근접한 분자들일 수 있다. 형광체는, 비제한적으로, 광발광성(photoluminescent), 형광성(fluorescent), 인광성, 음극 발광성, 또는 전계발광성일 수 있다. 본 발명의 소자가 여전히 부분적으로는 유기계이지만, 금속 이온은 유기계 여기 상태로부터 에너지를 제거함으로써 보호 효과를 나타낸다. 따라서, 본 발명의 소자는 유기계 소자보다 긴 수명을 가질 것으로 예상된다.

본 발명의 실시에서, 발광성 또는 형광성 금속 이온 또는 착체, 바람직하게는 란탄족 금속 이온 또는 착체가 형광성 유기 매트릭스 내에 내장됨으로써, 유기 매트릭스가 여기 상태로 부양되고 이어서 그 에너지를 금속 이온 또는 착체에 전

달하여 빛을 방출시킨다. 유기 매트릭스와 금속 사이의 에너지 전달은 유기 매트릭스 상에 금속을 위한 배위 자리(coordination site)를 제공함으로써 고양(高揚)될 수 있다. 또한 에너지 전달은 분극성 리간드(polarizable ligand)를 금속에 제공함으로써 고양될 수 있다.

발광성 금속 이온은, 비제한적으로, 망간, 은, 루테늄, 이리듐 및 백금과 같은 전이 금속 이온, 란탄족 이온, 및 이들의 복합체를 포함하여 발광성을 갖는 임의의 금속 이온 또는 금속 착체일 수 있다. 란탄족 이온은 좁은 스펙트럼선의 폭을 갖기 때문에 선호된다.

본 발명의 전계발광(EL) 조성물 및 EL 소자는 1차적으로 란탄족 금속 이온으로부터 방출이 일어나기 때문에 매우 좁은 방출선(emission line)을 가지게 된다. 앞에서 언급한 바와 같이, 란탄족 금속 이온은 일반적으로 5 내지 20 nm의 폭(최대치 절반에서의 전폭; FWHM)인 좁은 방출 밴드를 갖는다. 본 발명의 전계발광 조성물 및 소자의 FWHM은 약 50 nm 미만, 바람직하게는 약 20 nm 미만, 더욱 바람직하게는 약 10 nm 미만, 보다 더 바람직하게는 약 8 nm 미만, 보다 더 바람직하게는 약 5 nm 미만, 보다 더 바람직하게는 약 4 nm 미만, 가장 바람직하게는 3 nm 미만이다.

발광 금속 이온은 리간드로 배위되거나 착체화될 수 있고, 또는 폴리머로 착체와되거나 배위될 수 있다. 또한 하나 이상의 카운터 이온이 존재할 수 있고, 이들은 금속과 배위될 수도 있고 배위되지 않을 수도 있다. 발광 금속 이온은 클러스터(cluster)를 형성하거나 금속 클러스터의 일부가 될 수 있다. 또한, 리간드 및 카운터 이온은 두 가지 이상의 발광 금속을 브리징(bridging) 형태로 배위시킬 수 있다.

발광 금속 이온은 무기 고체(inorganic solid)의 일부로서 존재할 수 있다. 예를 들면, 발광 금속 이온을 포함하는 무기 분말을 발광성 폴리머와 혼합할 수 있다. 무기 분말은 400 메쉬(평균 입자경: 약 38 ㎛ 미만) 또는 더욱 미세한 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 약 20 ㎛ 미만, 보다 더 바람직하게는 약 5 ㎛ 미만, 가장 바람직하게는 약 3 ㎛ 미만이다. 무기 분말은 평균 물리적 치수가 1 내지 1000 nm 범위인 나노 크기의 분말일 수 있고, 바람직하게는 약 500 nm 미만, 더욱 바람직하게는 약 100 nm 미만이다. 나노미터 크기의 입자는 체적에 대한 표면적의 비가 매우 크고, 금속 이온의 대부분이 입자 표면에 있거나 표면의 수 Å(나노미터의 수 1/10 수준) 이내에 있으므로, 분말이 내장된 폴리머로부터 에너지 전달을 가능하게 한다. 약 300 nm 미만의 나노 크기의 입자는 가시광을 산란시키지 않는다. 본 발명의 실시에서, 발광막은 1000 nm 미만일 수 있고, 입자를 이용할 경우, 입자는 막 두께보다 더 작아야 한다. 상기 무기 고체는 반도체일 수 있다. 반도체의 비제한적 예로는 질화갈륨, 산화주석, 산화아연, 황화아연, 황화카드뮴, 셀렌화카드뮴, 산화납 등이 있다. II족 및 VI족 원소를 포함하는 반도체(II-VI 반도체)는 종종 습식 화학적 방법으로 제조될 수 있고, 따라서 선호된다.

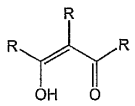
단순히 형광성 폴리머를 형광성 금속 이온 또는 착체와 혼합하는 것은 폴리머에서 금속으로 에너지가 전달될 수 있다는 것을 보장하지 못한다. 폴리머의 여기 상태는 금속의 여기 상태보다 높은 에너지 준위에 있어야 하며, 그렇지 않을 경우는 거의 또는 전혀 에너지 전달이 이루어지지 않는다. 부가적으로, 본 발명자들은 에너지 전달의 확률은 발광성 금속 이온 또는 금속 착체에 결합하거나 배위되는 측면기, 또는 주쇄기(main chain group), 또는 말단기 중 어느 한 가지의 작용기를 가진 폴리머를 제공함으로써 증가될 수 있음을 발견하였다. 금속에 배위되는 작용기는 어느 것이나 이용될 수 있다. 당업자는 예를 들면 IR, 가시광, 또는 NMR 스펙트럼에서 작용기의 스펙트럼 변위를 관찰함으로써 작용기가 배위될 것인가를 결정하는 방법을 이해할 것이다. 작용기는 단일 자리(monodentate), 킬레이팅 여러 자리(multidentate), 또는 마크로사이클형일 수 있다. 이용될 수 있는 작용기에는, 비제한적으로, 아민, 아미드, 알콜, 알파 디케톤, 알파 케토알콜, 베타 디케톤, 베타 케토알콜, 베타 케토애시드, 비피리딘, 비퀴놀린, 붕산염, 카르복시산, 카테콜, 디올, 하이드록시퀴놀린, 페난트롤렌, 페놀, 인산염, 폴리아민, 폴리에테르, 피리딘, 퀴놀린, 살리실산염, 황산염, 티오에테르, 티올, 티오펜 등이 포함된다. 작용기는 발광성 금속 이온에 배위되면 하나 이상의 양성자를 잃는다.

폴리머 상의 작용기는 형광 금속 표면의 리간드 전부 또는 일부를 교체할 수 있다. 즉, 금속은 폴리머 작용기 이외에, 배위된 용매 및 배위된 카운터 이온을 포함하는 추가의 리간드를 가질 수 있다.

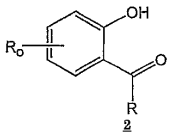
본 발명자들은 또한 폴리머로부터 금속으로의 에너지 전달을 고양하기 위해 발광성 금속 이온 착체를 선택할 수 있음을 발견하였다. 금속이 공유 결합 또는 배위 결합에 의해 폴리머에 직접 결합되어 있지 않은 경우에도, 예를 들면 van der Waals, 수소 결합, 쌍극자-쌍극자, 쌍극자-유도 쌍극자, 또는 다른 비공유 작용에 의해 폴리머와 상호반응하는 리간드를 선택함으로써 에너지 전달이 고양될 수 있다. 에너지 전달은 예를 들면 방향족 기 및 특히 비페닐, 트리페닐, 쿼터페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 피리딜, 퀴놀리닐, 페난트롤리닐, 벤즈옥사조일릴 등의 다중 또는 용융환 방향족 기와 같은 분극성 기를 함유한 리간드를 사용함으로써 고양될 수 있다. 일반적으로 분극성 리간드는 전기장 또는 전자기장에 감응할 수 있는 전자를 갖는다. 본 발명의 목적을 위해, 분극성 리간드는 최소한 하나의 이중결합, 바람직하게는 탄소-탄소 이중결합을 가질 것이다. 보다 바람직하게, 분극성 리간드는 2개 이상의 이중결합; 보다 더 바람직하게는 3개 이상의 이중결합; 보다 더 바람직하게는 4개 이상의 이중결합; 보다 더 바람직하게는 5개 이상의 이중결합; 가장 바람직하게는 6개 이상의 이중결합을 가질 것이다. 이중결합의 일부 또는 모두가 서로 공액을 이루는 것이 더욱 바람직하다. 이중결합은 벤젠, 피리딘 또는 퀴놀린 환과 같은 방향환 또는 이종방향환(heteroaromatic ring)의 일부일 수 있다. 방향환은 말단형(예; 페닐) 또는 내부형(예; 페닐렌)일 수 있다. 본 발명의 목적을 위해 공액 리간드는 분극성 리간드이다.

분극성 리간드의 비제한적 예로는, 벤조일아세톤, 디벤조일메탄, 벤조인, 페난트롤렌, Ar(CO)(CHOH)Ar', Ar(CO)CH_2(CO)Ar', 살리실산, 살리실알데히드, 페닐살리실산, 페닐살리실알데히드, 아데닌, 퓨린, 2-아미노벤조페논, 2-아미노-4-클로로벤조페논, 2-(2-하이드록시페닐)벤조티아졸, 2-(2-하이드록시페닐)퀴놀린, 1-나프톨-2-카르복스알데히드, 1,2-디하이드록시벤젠, 1,2-디하이드록시나프탈렌, 2,3-디하이드록시나프틸렌, 1,8-디하이드록시나프틸렌, 1-하이드록시벤조페논, 1-하이드록시플루오레논, 7-하이드록시인덴-1-온, 7-하이드록시-3-페닐인덴-1-온, 살렌, 8-하이드록시퀴놀린, 8-하이드록시퀴나졸린, 8-하이드록시퀴녹살린, 4-하이드록시벤즈옥사졸, 7-하이드록시벤즈옥사졸, 4-하이드록시-2-페닐벤즈옥사졸, 7-하이드록시-2-페닐벤즈옥사졸, 하이포크산틴 등이 포함된다. 아릴, Ar 및 Ar'은 독립적으로, 페닐, 2-비페닐, 3-비페닐, 4-비페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 터페닐(임의의 이성질체), 쿼터페닐(임의의 이성질체), 안트라세닐, 페난트레닐, 피리딜, 퀴놀리닐, 페난트롤리닐, 벤즈옥사졸릴, 및 퀴나졸리닐로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 선택적으로 D(중수소), F, Cl, Br, I, 알킬, 알콕시, 폴리알칼렌옥시 및 플루오로알킬로 치환된다. 리간드는 최소한 하나의 방향환을 가지는 것이 바람직하고, 리간드가 최소한 2개의 방향환을 가지는 것이 더욱 바람직하고, 최소한 3개의 방향환을 가지는 것이 보다 더 바람직하다. 리간드가 2개의 아릴기 사이에 직접 결합을 가짐으로써 비아릴기를 형성하거나, 리간드가 용융환 시스템 내에 2개의 환을 가지는 것이 바람직하다. 비아릴 및 용융환은 단일환 시스템보다 높은 분극성을 가지므로 폴리머 여기 상태에 더 잘 결합된다. 또한 리간드가 트리아릴기 또는 용융된 3환기를 가지는 것이 바람직하다.

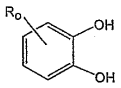
분극성 리간드의 일반적 구조식의 비제한적 예를 이하에 제시한다:



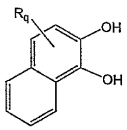
1



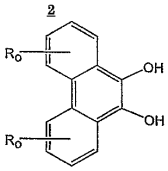
2



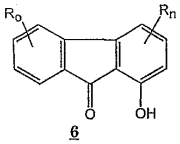
3



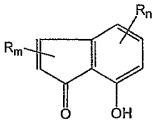
4



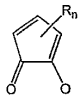
5



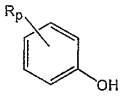
6



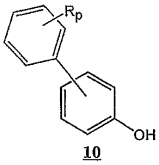
7



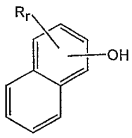
8



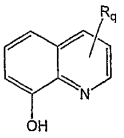
9



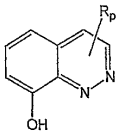
10



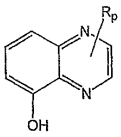
11



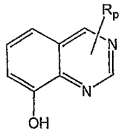
12



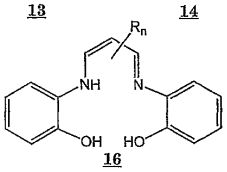
13



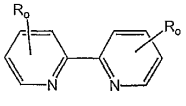
14



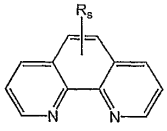
15



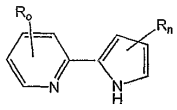
16



17

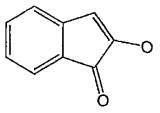


18



19

상기 식에서, R은 독립적으로 H, D, F, Cl, Br, I, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 아릴, 알킬케톤, 아릴케톤, 알킬에스테르, 아릴에스테르, 아미드, 카르복시산, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 및 폴리알칼렌옥시(예를 들면, 메톡시에톡시에톡시, 에톡시에톡시, 및 $-(OCH_2CH_2)_xOH$, x=1-100)로부터 선택되고, R 기 중 임의의 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6, r은 0-7, s는 0-8이다. 상기 R 기는 다중환 구조에서 임의의 환에 결합되어 있을 수 있다. 예를 들면, 구조12 12에서 R 기는 복소환, 페놀환, 또는 2개의 환 모두에 있을 수 있다. 브리지되는 R 기의 예는 하기 구조2020에 제시된다. 구조2020은 2개의 R 기가 -CH=CH-CH=CH-인 구조8 8로부터 유도된다.



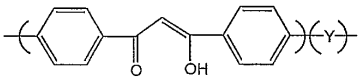
20

분극성 리간드의 추가적 예에는 $R-C_6H_4-CO_2H$, $R-C_6H_4-SO_3H$, $R-C_6H_4-PO_3H_2$, 치환된 니코틴산 $R-C_5H_3N-CO_2H$, 치환된 살리실산 등이 포함된다.

당업자에게는 분극성 리간드가 폴리머 사슬에 공유 결합을 이루어 부착될 경우 분극성 리간드는 작용기로서 이용될 수 있다는 것이 명백할 것이다. 예를 들면, 상기 구조에서 R 기는 어느 것이나 폴리머 사슬을 나타낼 수 있다. 또한 예를 들면, R 기를 통해 부착됨으로써(R이 예를 들면 아릴, 알킬로 치환될 수 있는 수소를 가지되 F, Br 등을 갖지 않은 경우에), 분극성 리간드는 폴리머 사슬의 골격의 일부를 형성할 수 있다.

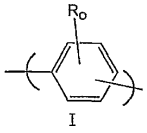
폴리머 사슬의 골격의 일부인 분극성 리간드에 대한 일반식은: -(R-분극성 리간드-R)-(Y)-이고 여기서 Y는 반복 단위의 일반적 표기이다.

전술한 일반실의 특정 예는 하기와 같다:

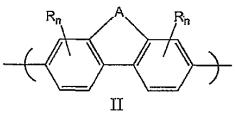


21

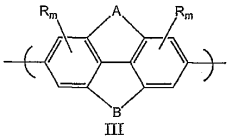
상기 구조2121에서 Y는 반복 단위의 일반적 표기이며, 예를 들면 이하의 반복 단위 I-XII 중 임의의 것일 수 있다.



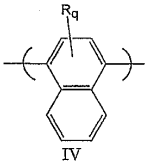
I



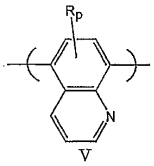
II



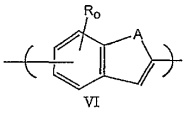
III



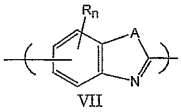
IV



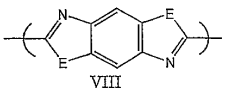
V



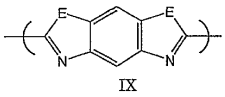
VI



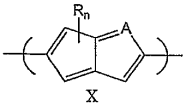
VII



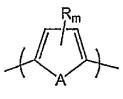
VIII



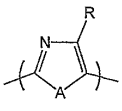
IX



X



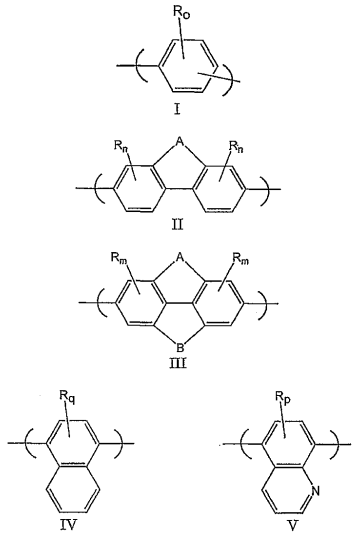
XI

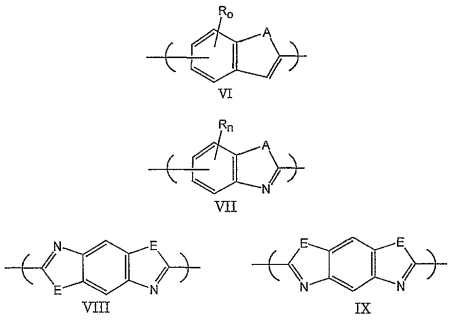


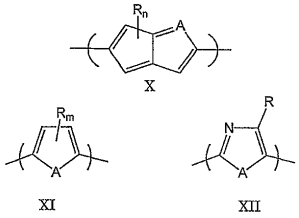
XII

상기 식에서, R은 독립적으로 H, D, F, Cl, Br, I, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 아릴, 알킬케톤, 아릴케톤, 알킬에스테르, 아릴에스테르, 아미드, 카르복시산, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 및 폴리알칼렌옥시로부터 선택되고, R 기 중 임의의 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6, r은 0-7이고, A 및 B는 독립적으로 -O-, -S-, $-NR_1-$, $-CR_1R_2-$, $CR_1R_2CR_3R_4-$, $-N=CR_1-$, $-CR_1=CR_2-$, -N=N-, 및 -(CO)-로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 R_1 내지 R_4는 H, D, F, 알킬, 아릴, 알킬렌옥시, 폴리알킬렌옥시, 알콕시, 아릴옥시, 플루오로알킬, 및 플루오로아릴이고, R 기 중 2개는 브리지될 수 있고, E는 O, NH 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

일반적으로 본 발명의 폴리머는 비교적 짧은 공액 길이(conjugation length)를 가지며 청색 내지 자외 영역으로 형광을 발광시키는 방향족 폴리머이다. 상기 공액 길이는 2 내지 50 공액환이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 10 공액환, 보다 더 바람직하게는 3 내지 6 공액환이다. 상기 환의 일부 또는 전부가 용융환 시스템의 일부일 수 있다. 공액 길이 및 그에 따른 흡수 및 방출 파장은 비방향족 스페이서 기(spacer group)를 이용하여 조절될 수 있다. 스페이서기 또는 반복단위의 비제한적 예는 -O-, -S-, -NR-, $-CR_1R_2-$, $-(CH_2)_n-$, $-(CF_2)_n-$, 에스테르, 아미드 등이다. 상기 폴리머는 호모폴리머일 수도 있고 코폴리머일 수도 있다. 상기 폴리머는 선형, 분지상, 하이퍼브랜치드(hyperbranched), 수지상(dendritic), 가교형, 랜덤, 블록, 그래프트, 또는 임의의 구조형일 수 있다. 폴리머 분자의 코어 또는 그 근방에 고정된 발광성 금속으로 에너지를 전달하기 위해 수지상 또는 하이퍼브랜치드 폴리머를 활용하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 방식으로 발광성 금속은 농축 효과를 피하면서 자연적으로 서로 분리되며, 폴리머 매트릭스 내에 더욱 균등하게 분배됨으로써 금속 농도를 더 높일 수 있고 휘도를 더 크게 할 수 있다. 폴리머의 예는 하기 식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반복 단위:







XI XII

(상기 식에서, R은 독립적으로 H, D, F, Cl, Br, I, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 아릴, 알킬케톤, 아릴케톤, 알킬에스테르, 아릴에스테르, 아미드, 카르복시산, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 및 폴리알칼렌옥시로부터 선택되고, R 기 중 임의의 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6이고, A 및 B는 독립적으로 -O-, -S-, $-NR_1-$, $-CR_1R_2-$, $CR_1R_2CR_3R_4-$, $-N=CR_1-$, $-CR_1=CR_2-$, -N=N-, 및 -(CO)-로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 R_1 내지 R_4는 H, D, F, 알킬, 아릴, 알킬렌옥시, 폴리알킬렌옥시, 알콕시, 아릴옥시, 플루오로알킬, 및 플루오로아릴이고, R 기 중 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6, 및 r은 0-7이고, E는 O, NH 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택됨), 및 하나 이상의 발광성 금속 이온을 갖는 것들이다

유기 매트릭스, 방향족 매트릭스, 또는 방향족 탄화수소 매트릭스의 분자량(MW)은 소자의 특성 및 소자의 제조 편이성에 크게 영향을 미친다. 폴리머가 비교적 저비용 방법인 스핀 코팅에 의해 박막으로 도포될 수 있다는 부분적 이유로 인해 폴리머는 매트릭스로서 이용된다. 스크린 인쇄 및 잉크젯 인쇄와 같은 다른 방법에서도 인쇄하고자 하는 재료를 운반하는 용액의 점도를 제어할 필요가 있다. 폴리머의 분자량 및 농도를 조절함으로써 점도를 제어하는 점에서 폴리머는 매우 효율적이다. 또한 공액 폴리머의 분자량은 얻어지는 막의 전도도에 영향을 준다. 분자량은 커야 하며, 공지된 기술을 이용하여 폴리스티렌 표준을 기준으로 한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 값으로, 바람직하게는 약 30,000 Dalton 이상, 보다 바람직하게는 약 50,000 Dalton 이상, 보다 더 바람직하게는 100,000 Dalton 이상, 보다 더 바람직하게는 약 150,000 Dalton 이상, 가장 바람직하게는 약 200,000 Dalton 이상이다. 분자량이 크면 스핀 코팅 및 인쇄 조작에 도움이 될 것이다. 또한 분자량이 크면 소자의 성능에 해로운 현상인 사용 시 재료의 결정화가 방지된다.

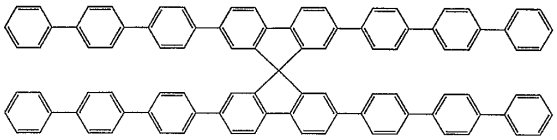
용액의 점도는 또한 분자량의 상대적 척도로서 이용될 수 있다. 점도는 예를 들면 Ubbelohde 점도계를 이용하여 여러 가지 농도에서의 비점도를 구하고 고유 점도를 외삽함으로써 측정될 수 있다. 본 발명의 강성 및 반강성 폴리머의 고유 점도는 바람직하게는 0.8 dL/g 이상, 보다 바람직하게는 1 dL/g 이상, 보다 더 바람직하게는 약 1.5 dL/g 이상, 가장 바람직하게는 약 2 dL/g 이상이다. 경우에 따라서는 3 dL/g 이상의 고유 점도가 소망될 수도 있다. 완전히 공액을 이루지 않고 비방향족 스페이서 기를 갖는 폴리머의 점도는 더 낮을 수 있고, 바람직하게는 0.3 dL/g 이상, 보다 바람직하게는 0.5 dL/g 이상, 가장 바람직하게는 0.6 dL/g 이상일 수 있다. 때로는 고유 점도보다 간단한 척도로서 인히어런트(inherent) 점도가 사용되기도 한다. 본 발명의 목적을 위해, 경성 또는 고도의 공액 폴리머에 대해 1 dL/g 이상의 인히어런트 점도가 바람직하고, 1.5 dL/g 이상이 보다 바람직하며 2 dL/g 이상이 보다 더 바람직하다. 비경성, 불충분한 공액의 폴리머에 대해서는 예를 들면 0.3 dL/g과 같이 보다 낮은 인히어런트 점도가 바람직하며, 보다 바람작하게는 0.5 dL/g 이상, 가장 바람직하게는 0.6 dL/g 이상이다.

폴리머 매트릭스는 열가소성일 수도 있고 열경화성일 수도 있다. EL층의 안정성을 향상하기 위해서는 가교형 또는 열경화성 폴리머를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이 경우에 금속 이온 또는 금속 착체를 폴리머 전구체와 혼합하고, 바람직하게는 균질 혼합물을 형성하며, 이어서, 비제한적으로, 열 방식, UV, e-빔(e-beam), 마이크로웨이브, 광, 및 화학적 경화를 포함하는 임의의 공지된 방법을 이용하여 경화시킨다. 예를 들면, 고도의 방향족 비스에폭사이드를 경화제(선택적으로 고도의 방향족인) 및 방향족 기를 함유하는 란탄족 금속 착체와 혼합한다. 금속 착체 상의 리간드는 에

폭시를 경화하는 동안 및 경화 후에 상기 금속 착체가 균질하게 분배되어 상 분리를 일으키지 않도록 선택된다. 또한, 리간드는 예를 들면 경화 시 폴리머 매트릭스의 일부가 되는 에폭시 기를 함유하는 리간드와 같은 열경화성 기를 함유할 수도 있다. 또한, 리간드는 에폭시 사슬의 세그먼트의 여기 상태로부터 금속 착체 또는 금속 이온으로 에너지 전달이 효율적으로 이루어지도록 선택된다. 다음으로, 에폭시/경화제/란탄족 금속 혼합물을 필요에 따라 예를 들면 박막으로서 도포하고 경화시킨다. 막 형성을 보조하기 위해 에폭시/경화제/란탄족 금속 혼합물 내에 용매를 포함하고, 상기 용매를 경화 전, 경화 도중, 또는 경화 후에 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 동일하게, 비제한적으로, 시아네이트 에스테르, 에티닐, 말레이미드, 나디미드(nadimide), 올레핀/가황제(vulcanizer), 페놀계, 페니에티닐(phenyethynyl), 실리콘, 스티렌계, 우레탄 등을 포함하는 다른 열경화성 시스템을 이용할 수 있다.

상기 매트릭스는 비교적 짧은 반복 단위의 사슬인 올리고머계일 수 있다. 올리고머는 더 낮은 용융 점도 또는 합성의 용이성을 얻는 데에 폴리머보다 바람직할 수 있다. 올리고머는 보다 즉각적으로 처리되어 무정형 막을 제공하는 점에서 작은 분자보다 유리하다.

상기 매트릭스는 또한 작은 분자로 구성될 수 있다. 무정형 또는 유리형 막을 형성하도록 처리될 수 있는 분자 또는 분자들의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 하기식2222와 같은 스피로형 분자(J. Salbeck, J. Bauer, 및 F. Weissortel, Polymer Preprints, 38,(1)1997)가 형광성이 강한 유리형 막을 형성한다는 것이 공지되어 있다. 상기 Salbeck 외의 논문은 참고로서 본 명세서에 포함된다.



22

Salbeck 외에 의해 보고된 분자의 중요한 특징은 결정성을 붕괴시키고 공액을 제공하는 긴 암(arm)이다. 페닐, 비페닐, 터페닐, 또는 쿼터페닐 기, 바람직하게는 터페닐 또는 쿼터페닐 기를 갖는 발광성 금속 착체는 긴 암의 스피로 분자와 함께 균질한 무정형 혼합 막을 형성할 것이다. 긴 암의 스피로 분자 상의 방향족기 및 방향족 리간드는 스피로 분자로부터 금속으로의 에너지 전달을 고양시킨다. 상기2222와 같은 스피로 분자는 형광성 금속 착체, 바람직하게는 란탄족 착체와 결합하여 상기 형광성 금속의 색을 위주로 형광 발광하는 유리형 막을 형성할 수 있다.

본 발명의 유기 매트릭스는 탄소와 수소만을 함유하고 바람직하게는 방향환만을 함유하는, 방향족 매트릭스, 바람직하게는 방향족 탄화수소 매트릭스일 수 있다. 상기 방향환은 페닐 또는 페닐렌일 수 있고, 또는 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 용융 환 구조체일 수 있다. 방향족 탄화수소 매트릭스는 개별 분자(즉, 단일 분자량만의 분자를 가지는 것)로 이루어질 수 있고, 또는 올리고머계 또는 폴리머계 페닐렌(즉 분자량의 일정 범위를 갖는 것)일 수 있다. 방향족 탄화수소 매트릭스는 상기 구조2222와 같은 스피로 구조, 또는 9,9-디페닐플루오렌과 같은 구조를 함유하는 플루오렌일 수 있다. 방향족 탄화수소 매트릭스는 개별 준자, 올리고머, 및/또는 폴리머의 혼합물일 수 있다. 방향족 매트릭스는 선형 또는 분지상일 수 있다. 방향족 매트릭스의 비제한적 예로는 1,3-디(2-벤즈옥사졸)벤젠, 2,4-디페닐퀴놀린, 2,3-디페닐퀴녹살린, 1,4-디(6-요오도-4-페닐퀴놀린디-2-일)벤젠, 6,6'-디(2,4-디페닐퀴놀린), 4,4'-디페닐-4,4'-디페닐-4,4'-디피리딜, 트리페닐트리아진, N,N,N',N'-테트라페틸벤지딘, 폴리(4,4'-트리페닐아민), 트리-1-나프틸아민, 폴리아닐린, 폴리(N-페닐아닐린), 폴리(2,3-디옥틸-1,4-티오펜), 폴리(2,3-에틸렌디옥시-1,4-티오펜) 등이다. 개별 방향족 탄화수소 분자의 비제한적 예로는 트페닐, 9,9'-디페닐안트라센, 펜타센, 테트라페닐에틸렌, 트리페닐에틸렌, 트리페닐메탄, 트리페닐렌, 테트라페닐벤젠 등이다. 올리고머계 또는 폴리머계 방향족 탄화수소 매트릭스의 비제한적 예로는 폴리(페닐페닐렌), 폴리(페닐-1,4-페닐렌-코-페닐-1,3-페닐렌), 하이퍼브랜치드 폴리페닐렌, 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌 등이다.

유기 매트릭스는 전자 또는 정공 수송 재료인 것으로 선택될 수 있다. 그러한 재료는 높은 전자 이동도(electron mobility), 바람직하게는 10^{-6} ㎠/V-s 이상, 보다 바람직하게는 10^{-5} ㎠/V-s 이상, 가장 바람직하게는 10^{-4} ㎠/V-s 이상의 전자 이동도를 가질 것이다.

폴리머계, 올리고머계, 또는 작은 분자를 막론하고 상기 매트릭스의 기능은 전하(홀 및/또는 전자) 및 여기 상태 에너지[엑시톤(exiton)]를 운반하는 것이다. 방향족, 분극성 분자는 그의 공액 길이 및 공간을 통해 에너지를 전달할 수 있는 능력에 따른 범위까지 이러한 특성을 가질 것이다; 예, 푀르스터 커플링(Foerster coupling); 참고 자료예, " Electro luminescent Materials," Blasse and Grabmaier, Chapter 5, 1994, Springer-Verlag, 이는 참고로서 본 명세서에 포함됨.

매트릭스가 에너지를 금속에 전달하는 유효성, 또는 리간드가 에너지를 매트릭스로부터 금속에 전달하는 유효성은 스펙트럼의 측정에 의해 결정될 수 있다. 매트릭스의 UV-vis 스펙트럼을 측정하고, 354 nm(또는 다른 특정 파장, 354를 사용한 이유는 수은등으로부터 쉽게 얻을 수 있고 UV 근방이기 때문임)에서의 소멸 계수(extinction coefficient)를 계산하여 E_{matrix} 로 기재한다. E_{matrix} 의 단위는 리터/몰-cm이다. 매트릭스 플러스 금속 착체에 대한 일련의 광발광 스펙트럼을 0.1 중량% 금속인 금속 착체 농도에서 얻고, 각각에 대한 가시 영역에서의 최대 파장에서의 양자 수율을 계산하여 $Phi_{complex}$ 로 기재한다. $Phi_{complex}$ 에는 단위가 없다. 상기의 비, $Phi_{complex}/E_{matrix}$ 는 메리트 F의 수이다. 메리트 F의 수의 단위는 몰-cm/리터이다. F가 높은 시스템이 F가 낮은 시스템보다 양호하다. 이 테스트는 특정한 경우에 변형될 수 있는데, 예를 들면 농도 감쇠를 피하기 위해 저농도의 금속 착체를 사용하거나 감도를 향상하기 위해 고농도의 금속 착체를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 최대 세기에서의 파장을 이용하는 대신 유한한 파장 범위에 대해 광발광의 세기를 적분하는 것이 바람직할 수 있다(이에 상응하여 단위는 변하게 됨을 알아야 함). 이 테스트는 매트릭스의 여기 상태로부터 금속으로(리간드 기타를 통하여) 에너지 전달 및 여기된 금속으로부터의 방출의 종합 효율을 측정한다.

본 발명의 발광 매트릭스는 전계발광(EL) 소자에서 유용하다. EL 소자에서, EL 재료는 두 전극 사이에 배치되고 일정 전압이 인가된다. 일반적으로 전극 중 하나는 투명 전극이다. 투명 전극의 예에는 비제한적으로, 산화인듐주석(ITO), 산화안티몬주석, 도핑된 산화아연 및 도핑된 산화티타늄과 같은 도핑된 금속 산화물, 폴리아닐린, PEDOT, 50 nm 금박과 같은 초박판 금속, 및 이들의 조합이 포함된다.

EL 소자는 비제한적으로, 정공 수송층(hole transport layer; HTL), 전자 수송층(electron transport layer; ETL), 전도성 폴리머층(conducting polymer layer; CPL), 금속층, 및 대기로부터 소자를 밀봉하기 위한 층을 포함하는 추가의 층을 가질 수 있다.

상기 소자는 혼합층, 에를 들면 정공 수송 재료와 발광 재료를 포함하는 층을 가질 수 있다. 또는, 정공 수송 재료, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 포함하는 층을 가질 수 있다. 당업자는 HTL 재료와 ETL 재료를 선택하는 방법을 알 것이다.

상기 소자는 그레이디드(graded), 즉 그레디언트(gradient) 층을 가질 수 있다. 즉, 정공 수송 재료, 발광 재료, 또는 전자 수송 재료의 농도가 전극으로부터의 거리와 함께 연속 방식으로 변할 수 있다. 그레이드형 층은 하나의 층을 그 밑의 층 속으로 확산시키거나, 그것이 도포하는 층의 조성을 변화시킴으로써 제조될 수 있다.

도 1을 참고하면, 본 발명의 실시에 따라 제공되는 전계발광 소자(10)의 일 실시예가 제시되어 있다. 전계발광 소자(10)는 제1 전극으로서 작용하는 투명 도체(12)를 포함한다. 정공 수송층(14) 및 전자 수송층(16)은 각각 전계발광층(18)에 정공과 전자를 공급한다. 제2 전극(20)은 회로를 완결시킨다. 이 실시예에서 전계발광 소자(10)는 일부 실시예에서는 유리일 수 있는 기판(22) 상에 장착된다. 원할 경우 플라스틱과 같은 다른 기판을 사용할 수 있다. 기판은 투명하거나 반투명하거나 불투명할 수 있다. 기판이 불투명한 경우, 최상부 전극은 투명한 것이 바람직하다. 이제 도 2를 참고하면, 도 1의 전계발광 소자(10)의 분해도가 제시되어 있는데, 동일한 구성 요소는 도 1의 참고 번호로 표기된다.

도 3을 참고하면, 본 발명의 실시에 따라 제공되는 전계발광 소자(30)의 셀의 어레이가 제시되어 있다. 전계발광 소자 각각은 전계발광층(36)이 사이에 개재되어 있는 2개의 전극(32, 34)을 포함한다. 선택적으로, 정공 수송층 및/또는 전자 수송층은 전계발광층의 각 측면에 설치될 수 있다. 구동 회로(40)는 최상부 전극(32)에 전류를 공급한다. 전류 수

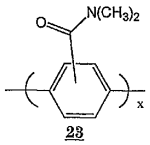
송 라인(42)은 바닥 전극(34)에 연결되고 어드레스 라인(44)은 구동 회로(40) 및 구동 라인(46)을 통해 공급되는 전류를 제어하기 위해 이용된다. 각각의 셀은 층(36) 내에 상이한 전계발광 재료를 가짐으로써 상이한 색을 방출할 수 있다. 도 3에 제시된 어레이는 단지 예시적인 것이며, 본 발명에 따라 제공되는 어레이의 기하학적 구조는 도면의 배열에 의해 제한되지 않는다.

도 4를 참조하면, 저면 전극(52), 최상부 전극(54), 전자 수송층(56), 및 기판(60) 상에 장착된 전계발광층(58)을 포함하는, 본 발명의 실시예 따라 제공되는 전계발광 소자(50)가 제시되어 있다. 이 실시예에서, 정공 수송층은 없으며 상기 전극(54)은 전자 수송층(56)을 통해 전류를 공급한다.

도 5를 참조하면, 본 발명의 실시에 따라 제공되는 또 다른 실시예인 전계발광 소자(70)가 제시되어 있다. 상기 전계발광 소자(70)는 두 전극(74, 76) 사이에 개재되어 설치된 그레이드형 전계발광층(72)을 포함한다. 상기 전계발광 소자(70)는 기판층(78) 상에 지지된다. 이 실시예에서, 그레이드형 층은 유기 매트릭스 및 발광 금속 이온 또는 발광 금속 착체, 그리고 선택적으로 정공 수송 재료 및/또는 전자 수송 재료를 포함한다. 발광 금속 이온 또는 발광 금속 착체의 농도는 위치에 따라 다르며, 예를 들면 전극(74, 76) 근방에서는 낮거나 제로(zero)에 근접할 수 있고, 상기 층(72)의 중앙에서 가장 높을 수 있다. 이러한 배열은 전극에 의한 발광의 감쇠를 방지하게 된다. 마찬가지로, 예를 들면 전극(74) 근방의 제로로부터 전극(76) 근방에서 최고치로 거의 직선적으로 변하는 정공 수송 재료의 그레이디언트는 전극(76)으로부터의 정공 수송을 보조하지만 정공이 전극(74)에 도달하지 못하게 한다. 마찬가지로, 전극(76) 근방의 제로로부터 전극(74) 근방의 최고치인 전자 수송 재료의 구배는 전자 수송을 보조한다.

전자 수송층 및/또는 정공 수송층이 없으면, 전계발광층을 포함하는 유기 매트릭스는 전자 및/또는 정공을 각각 수송해야 한다.

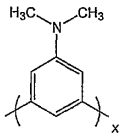
실시예 1.



23

건조된 니켈글로라이드(60 mg, 0.41 mmol), 트리페닐포스핀(0.917 g, 3.5 mmol), 2,2' - 비피리딘(64.7 g, 0.41 mmol), 요오드화나트륨(0.39 g, 1.44 mmol), 및 아연 분말(0.92 g, 14.1 mmol)을 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣음으로써 폴리머2323인 폴리 - p - (N,N - 디메틸아미도페닐렌)(10 mg)을 제조한다(본 명세서에 참고로 인용된 미국 특허 제5,227,457호 실시예 XV 기재와 같음). 미량의 물을 제거하기 위해 상기 플라스크와 그 내용물을 진공 하에 90분 동안에 50℃까지 가열한다. 진공을 중단시키고 플라스크에 아르곤을 주입한다. 건조 상태의 디메틸포름아미드(DMF)(8 ml)를 가하고 온도를 80℃로 올린다. 5분 이내에 혼합물은 진한 적색으로 변한다. 아르곤 분위기 하에서 20분간 교반한 후, DMF(5 ml) 중에 2,5 - 디클로로 - N,N - 디메틸벤즈아미드(2.016 g, 9.1 mmol)를 첨가한다. 2시간 후, 혼합물을 실온까지 냉각하고, 이어서 15% HCl 수용액 200 ml 중에 쏟아넣고 벤젠으로 추출한다. 산물은 벤젠 중의 현탁액으로서, 5% HCl로 세척한다. 농후한 백색 벤젠 현탁액에 디클로로메탄을 첨가하여 약간 탁한 용액을 얻는데, 이 용액을 잔류 물로부터 분리하여 로터리 증발기로 건고시켜 백색 분말인 폴리 - p - (N,N - 디메틸아미도페닐렌) 0.5 g을 얻는다. 폴리머2323을 N - 메틸피롤리디논(NMP) 1.5 g 중에 용해시켰다. 별도로 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 15 mg을 NMP 1.7 g에 용해하였다. 용액을 혼합하고 약 120℃에서 2분간 교반하였다. 이 용액의 일부를 공기중 120 - 130℃에서 가열판 상의 현미경 슬라이드에 도포하였다. 수 분 후에 본질적으로 건조막이 얻어졌다. 이 막을 장파장 UV 방사선(366 nm)을 조사한 바, 적색 형광(red luminescence)이 관찰되었다. 폴리머23 23/Eu^{3+} 막의 적색 냉광은 상기 막을 장시간 공기 중에 방치했을 때 감소되었다. 상기 막에 한 방울의 물을 적하했다. 물에 접촉한 막의 영역은 청색 형광을 나타냈다.

실시예 2



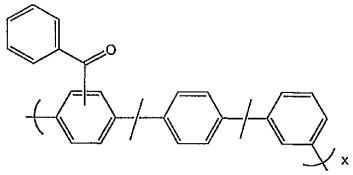
구조 24

폴리(1,3-(5-디메틸아미노)페닐렌),24 24

무수 NMP(50 ml) 중의 N,N-디메틸-3,5-디클로로아닐린(1.90 g, 0.01 mol)에 니켈(비스트리페닐포스핀)디클로라이드(0.109 g, 0.167 mmol), 브롬화나트륨(0.103 g, 1 mmol), 트리페닐포스핀(0.262 g, 1 mmol), 및 아연 분말(1.96 g, 0.03 mol)을 질소 분위기 하에 첨가한다. 아연을 첨가하면 반응 혼합물의 온도가 올라간다. 필요에 따라 냉각조 또는 가열조를 이용하여 온도를 70℃ 내지 85℃로 4시간 동안 유지시킨다. 이어서 반응 혼합물을 50℃ 이하로 냉각하고 이소프로판올 100 ml 속에 쏟아넣는다. 응집된 폴리머를 여과하여 NMP 중에 다시 용해한다. 아연을 제거하기 위해 용액을 여과하고, 이소프로판올 중에 2차로 응집시킨다. 응집된 폴리머를 여과하여 건조시킨다.

폴리머2424폴리(1,3-(5-디메틸아미노)페닐렌)(12 mg)을 NMP 1.2 g 중에 용해시킨다. $EuCl_3$、$6H_2O$ 10 mg을 NMP 1.2 g 중에 용해시킨다. 각 용액의 절반씩을 서로 혼합하고 실시예 1과 같이 도포한다. 폴리머 PP3 용액의 나머지 절반을 별도로 도포하고 건조시킨다. 장파장 UV 방사선에 노출시켰을 때, PP3/Eu^{3+} 는 형광을 나타내지 않는 반면, 순수한 PP3의 막은 청색 형광을 나타낸다.

실시예 3



구조 25

폴리(2,5-벤조페논-co-1,4-페닐렌-co-1,3-페닐렌),25 25

질소 기류 하에서 둥근 바닥 플라스크에 하기 화합물을 넣었다: 2,5-디클로로벤조페논(1.51 g, 6.00 mmol), 1,4-디클로로벤젠(0.88 g, 6.00 mmol), 1,3-디클로로벤젠(7.06 g, 48 mmol), NMP(53.9 ml), NaI(0.84 g, 5.60 mmol), 트리페닐포스핀(3.15 g, 13.6 mmol), 니켈비스트리페닐포스핀디클로라이드(0.523 g, 0.800 mmol), 및 아연 분말(5.6 g, 85.6 mmol). 반응물을 65℃로 설정된 오일 배스에서 가열하였다. 반응 혼합물의 온도를 철야 65℃로 유지하였고, 그 후 에탄올과 농축 염산의 혼합물에 넣어 응집시켰다. 응집된 폴리머를 가열된 에탄올 및 가열된 아세톤으로 세척하고 건조시켰다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 중량 평균 분자량은 32,333으로 측정되었다. 폴리머25 25의 수율은 5.265 g으로서 응집 폴리머에는 아직 불순물이 일부 존재하는 것으로 나타났다. 가열된 NMP로부터 막을 도포하였다. 상기 막은 장파장 자외선을 조사했을 때 청색 형광을 나타낸다.

폴리페닐렌 폴리머252520 mg을 NMP 1.5 g에 용해한다. 별도로, $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 10 mg을 NMP 1.2 g에 용해한다. 용액을 혼합하고 실시예 1과 같이 도포한다. UV 방사선(366 nm)을 조사하면, 폴리머25 25의 전형적인 청색 형광이 관찰되고 유로퓸염 첨가에 기인한 세기의 감소나 색 변화는 관찰되지 않는다.

실시예 1과 실시예 2, 가장 현저하게 실시예 1에서, 혼합물의 형광색이 호스트 폴리머의 청색으로부터 변하였는데, 그의 가장 가까운 이유는 폴리머의 여기 상태로부터 희토류 금속으로 에너지가 전달되고 이어서 금속 이온으로부터 방사되기 때문이다. 실시예 1에서의 적색광은 오직 여기된(excited) Eu^{3+} 이온으로부터 방사되며 에너지는 폴리머2323의 여기 상태로부터 Eu^{3+} 이온으로 전달됨을 의미한다.

희토류 이온과 폴리머의 착체화(complexation) 또는 배위(coordination)는 에너지 전달을 위해 중요한 것으로 생각된다. 폴리머2323및2424는 그 구조 내에 아미드 부분과 아민 부분을 함유하는 반면 폴리머25 25는 순수하게 탄화수소이다. 폴리머를 함유하는 질소 또는 산소의 착체하가 에너지 전달을 촉진하는 것으로 보인다. 실시예 3에서, 폴리머25 25는 유로퓸 이온과 강하게 반응하는 작용기를 함유하지 않으며, 따라서 상호반응 및 에너지 전달이 일어나지 않았다. 실시예 2에서, 폴리머2424는 금속 이온과 배위할 수 있는 아민기를 가지고 있다. 폴리머 형광의 감소가 나타내는 바와 같이 폴리머로부터 에너지가 전달되었지만, 유로퓸의 형광은 관찰되지 않는데, 이는 다른 요인이 희토류 형광의 감소를 야기할 수 있음을 의미한다.

실시예 4. 폴리플루오렌2626

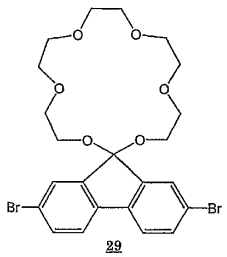
관련 부분이 본 명세서에 참고로 포함되는 Woo 외에 허여된 미국 특허 제5,9562,631호의 방법에 의해 9,9-디-n-부틸-2,7-디브로모플루오렌2727을 제조한다. 폴리머2727의 GPC 분자량은 50,000 내지 60,000이다.

무수 NMP(50 ml) 중의 폴리머27 27(4.36 g, 0.01 mol)에, 니켈(비스트리페닐포스핀)디클로라이드(0.109 g, 0.167 mmol), 브롬화나트륨(0.103 g, 1 mmol), 트리페닐포스핀(0.262 g, 1 mmol), 및 아연 분말(1.96 g, 0.03 mol)을 질소 분위기 하에서 첨가한다. 아연을 첨가하면 반응 혼합물의 온도가 올라간다. 필요에 따라 냉각조 또는 가열조를 이용하여 온도를 70℃ 내지 85℃로 4시간 동안 유지한다. 이어서 반응 혼합물을 50℃ 이하로 냉각하고 이소프로판올 100 ml 중에 쏟아 넣는다. 응집된 폴리머를 여과하고 NMP 중에 재용해한다. 용액을 여과하여 아연을 제거하고, 이소프로판올에 넣어 2차로 응집시킨다. 응집된 폴리머2626을 여과하고 건조시킨다.

실시예 5. 폴리플루오렌 코폴리머2828

상기와 같이 Woo 외에 허여된 미국 특허 제5,9562,631호의 방법에 의해 9,9-디-n-부틸-2,7-디브로모플루오렌2727을 제조한다.

2,7-디브로모플루오렌-9-스피로-2'-(1',3',6',9',12',15'-헥사옥사사이클로헵타데칸),2929



29

톨루엔(250 ml) 중의 2,7-디브로모-9-플루오레논(33.8 g, 0.1 mol)의 용액에, 펜타(에틸렌글리콜)(23.8 g, 0.1 mol) 및 DOWEX(R) 50WX4-100 이온교환 수지(5 g)를 첨가한다. 물을 제거하기 위해 dean-stark 장치에서 상기 혼합물을 온화하게 8시간 동안 환류시키고 나서 혼합물을 실온까지 냉각하고, 이온교환 수지를 여과하여 제거한다. 로터리 증발기를 이용하여 감압 하에 증류하여 용매를 제거한다. 얻어지는 산물은 그대로 이용할 수도 있고 칼럼 크로마토그래피로 정재할 수도 있다.

이와는 달리, 9-플루오레논을 2,7-디브로모-9-플루오레논으로 대체한 것 이외에는 Oshima 외, Bull. Chem. Soc. Japan,59, 3979-3980에 제시된 방법에 따라 크라운 에테르29 29를 제조할 수도 있다.

무수 NMP(50 ml) 중의 화합물29 29(5.58 g, 0.01 mol)에 화합물27 27(4.36 g, 0.01 mol), 니켈(비스트리페닐포스핀)디클로라이드(0.109 g, 0.167 mmol), 트리페닐포스핀(0.262 g, 1 mmol), 및 아연 분말(1.96 g, 0.03 mol)을 질소 분위기 하에 첨가한다. 아연을 첨가하면 반응 혼합물의 온도가 올라간다. 필요에 따라 냉각조 또는 가열조를 이용하여 온도를 70℃ 내지 85℃로 4시간 동안 유지한다. 이어서 반응 혼합물을 50℃ 이하로 냉각하고 이소프로판올 100 ml 중에 쏟아 넣는다. 응집된 폴리머28 28을 여과하고 NMP 중에 재용해한다. 용액을 여과하여 아연을 제거하고, 이소프로판올에 넣어 2차로 응집시킨다. 응집된 폴리머를 여과하고 건조시킨다.

실시예 6-8. 폴리플루오렌형 플루오로포르(fluorophor)

폴리플루오렌2828(10.0 g) 및 표 1에 기재된 바와 같이 금속염을 NMP 100 ml에 용해한다. 용액을 ITO 코팅된 유리 기판 상에 약 100 nm의 두께로 스핀 코팅한다. 코팅된 기판을 감압 하에 100℃에서 3시간 동안 건조시킨다. 얻어진 막들은 366 nm로 조사되면 표 1에 기재한 바와 같이 형광을 나타낸다. 폴리머/금속염으로 이루어진 막 표면에 약 10^{-6} torr의 감압 하에 두께가 약 200 nm인 알루미늄층을 증착시킨다. 인듐-주석 솔더(solder)로 상기 ITO 및 알루미늄층에 커넥션(connection)을 만들었다. ITO가 양극이 되고 알루미늄이 음극이 된 상태로 상기 막에 전압을 인가하여(전방향 바이어스), 소자가 광발광에 대응하는 색광을 방출하게 만든다.

[표 1]

[표 1]

실시예	금속염	중량	몰	형광
실시예 6	$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	4.35 g	0.01 몰	녹색
실시예 7	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	4.34 g	0.01 몰	청색
실시예 8	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	4.28 g	0.01 몰	적색

실시예 9-11. 폴리플루오렌 및 극성을 띨 수 있는 형광성 금속 착체의 막

폴리플루오렌2828(10.0 g) 및 표 2에 기재된 바와 같이 금속 착체(dbm은 디벤조일메탄임)를 NMP 100 ml 중에 용해한다. 용액을 ITO 코팅된 유리 기판 상에 약 100 nm의 두께로 스핀 코팅한다. 코팅된 기판을 감압 하에 100℃에서 3시간 동안 건조시킨다. 얻어진 막들은 366 nm로 조사되면 표 2에 기재한 바와 같이 형광을 나타낸다. 폴리머/금속염으로 이루어진 막 표면에 약 10^{-6} torr의 감압 하에 두께가 약 200 nm인 알루미늄층을 증착시킨다. 개구 면적이 1 ㎠인 마스크를 이용하여 알루미늄에 의해 덮인 면적을 조절한다. 인듐-주석 솔더로 상기 ITO 및 알루미늄층에 커넥션을 만들었다. ITO가 양극이 되고 알루미늄이 음극이 된 상태로 상기 막에 전압을 인가하여(전방향 바이어스), 장치가 광발광에 대응하는 색광을 방출하게 만든다.

[표 2]

[표 2]

실시예	금속 착체	중량	몰	형광
실시예 9	$Eu(dbm)_3$	8.25 g	0.01 몰	적색
실시예 10	$Tb(dbm)_3$	8.32 g	0.01 몰	녹색
실시예 11	$Ce(dbm)_3$	8.13 g	0.01 몰	청색

실시예 12

유로퓸이 도핑된 이트리아(yttria), Y2O3:Eu(100 g)(미국 뉴멕시코주 알버쿼크 소재, Superior MicroPowders사)을 NMP(1리터) 중의 폴리머23 23(100 g) 용액에 첨가한다. 현탁액을 잘 혼합하고 ITO 코팅된 유리 기판 상에 막을 도포하여 약 2 ㎛ 두께의 막을 형성한다. 상기 막의 1cm 평방의 섹션을 덮도록 마스크를 통해 상기 막 표면에 알루미늄 컨택트(contact)를 증착시킨다. 전방향 바이어스 하에 막은 적색광을 방출한다.

실시예 13 - 16. 나노결정형 인광체/폴리머 매트릭스형 전기형광 시스템

1999년도 Society for Information Display, International Symposium에서 발표된 Ihara 외의 연구 보고에 따라 나노결정형 인광체(nanocrystalline phosphor)를 제조한다. 평균 입자경은 2 내지 3 nm이다. 10 g의 나노결정형 인광체를 NMP 50 ml 중의 폴리머26 26(또는 폴리머2323) 5 g 용액에 첨가한다. 얻어지는 현탁액을 ITO코팅된 유리판 상에 스핀 도포하여 100 내지 500 nm 두께의 박막을 형성한다. 상기 막은 표 3에 기재된 바와 같이 366 nm 방사선 하에서 형광(PL)을 나타낸다. 이어서 상기 막을 5mm×10mm 구멍이 있는 마스크를 통해 진공 증착함으로써 알루미늄으로 코팅한다. ITO 전극이 양극으로 한 상태로 소자에 가로질러 5 내지 10 V의 전압을 인가하여 표 3에 기재된 전계발광(electroluminescence; EL)을 발생시킨다.

[표 3]

[표 3]

실시예	나노결정	폴리머	PL	EL
실시예 13	ZnS:Eu	2626	적색	적색
실시예 14	ZnS:Tb	2626	녹색	녹색
실시예 15	$ZnS:EuF_3$	2323	적색	적색
실시예 16	$ZnS:TbF_3$	2626	녹색	녹색

실시예 17 - 20. 폴리머/희토류 금속 착체

방향족 폴리머와 란탄족 이온 사이의 에너지 전달을 정성적으로 시험하였다. 막을 도포한 재료인 모든 혼합물에 대해 공통 용매로서 NMP를 이용하였고 대기 중에 약 100℃에서 건조하였다. 모든 종류의 희석 용액 및 대략 동일 농도의 용액을 NMP 중에서 만들었다. 다음에, 등량의 폴리머와 금속염 용액을 혼합하여 원하는 용액 혼합물을 제조하였다. 이들 용액 혼합물을 슬라이드 상에 도포하고 핫 플레이트를 이용하여 공기 중에 100℃에서 건조하여 막을 제조하였다. 이어서 건조된 막을 장파장 UV 방사선(366 nm)으로 활성화시키고 형광을 관찰하였다. 표 4는 출발 재료의 형광 특성을 나타낸다. 표 5는 혼합물에 대한 결과를 요약한 것이다.

[표 4]

[표 4]

재료	상(phase)	형광/색	비고
2525	고체	청색	탁한 막
2323	고체	청색	투명한 막
2424	고체	청색	투명한 갈색
$EuCl_3$	용액	적색	투명한 용액
$TbCl_3$	용액	녹색	투명한 용액

[표 5]

[표 5]

실시예 #	혼합물	상	형광/색	비고
17	2525+ Eu^{3+}	고체	청색	탁한 막
18	2323+ Eu^{3+}	고체	적색	투명한 막
19	2424+ Eu^{3+}	고체	해당무	투명한 갈색
20	2323+ Tb^{3+}	고체	옅은 청색	투명

실시예 18, 19 및 20에서, 막 형광의 색은 감광제 또는 호스트 폴리머의 청색으로부터 변화되는데, 그의 가장 큰 원인으로 생각되는 것은 폴리머의 여기 상태로부터 희토류 금속으로의 에너지 전달 및 이어시는 금속 이온의 격자로부터의 방출이다. 이것은 오직 여기된 Eu^{3+} 이온으로부터 방출이 있고 폴리머2323의 여기 상태로부터 Eu^{3+} 이온으로 에너지가 전달되는 것을 적색이 나타내고 있는 실시예 18에서 가장 두드러졌다. 실시예 19에서, 에너지 전달을 나타내는 현상으로 폴리머의 형광이 감소되었지만, Eu의 적색 형광은 매우 약해서 육안으로 볼 수 없었다. 실시예 20에서, 약한 청색 형광은 Tb로의 단지 부분적 에너지 전달을 의미하며, Tb 형광의 녹색은 관찰되지 않았다. 이러한 일련의 실험에서 폴리머2323의 N,N-디메틸아미도기는 에너지를 Eu^{3+} 로 전달하는 데 가장 효과적이었다.

실시예 21. 가교된 매트릭스(crosslinked matrix)

4,4'-비페닐의 비스글리시딜에테르를 20 mol%의 1-나프탈아민, 500 mol%의 아니솔, 및 2 mol%의 $Eu(acac)_3$와 혼합한다. 선택적으로, 10 내지 50 mol%의 구조 I 내지 구조 XII의 폴리머를 첨가한다. 상기 혼합물을 막으로 도포하고 감압 하에 80℃로 가열하여 아니솔의 증발과 에폭시기의 경화를 동시에 진행시킨다. 경화된 막은 적색 형광을 발광한다.

실시예 22. 광가교된 매트릭스(photocrosslinked matrix)

1-비닐나프탈렌 모노머(0.1 mol), 디비닐벤젠(0.005 mol), 광개시제(0.001 mol), 및 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이토)테르븀을 혼합하고 ITO 코팅된 유리 기판 상에 스핀 코팅법에 의해 박막으로 도포한다. 광개시제를 활성화하기 위해 상기 막을 즉시 254 nm 광에 노광한다. 이어서 미반응 모노머를 제거하기 위해 막을 100℃로 5분간 가열한다. 얻어진 막은 녹색 형광을 발광한다. 스퍼터링에 의해 형광층 상에 제2 알루미늄 전극을 피복시킨다.

실시예 23. 광가교된 매트릭스

혼합물의 점도를 조절하기 위해 스핀 코팅을 실시하기 전에 혼합물에 폴리스티렌(0.05 mol)을 첨가하는 것 이외에는 실시예 22와 동일하게 실시한다.

실시예 24. 소분자 매트릭스-스피로(matrix-spiro) 화합물 매트릭스

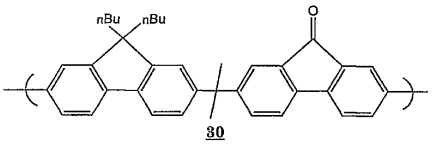
톨루엔(50 ml)과 테트라하이드로푸란(50 ml)의 혼합 용매 중에 스피로 화합물22 22(0.1 mol)를 용해하고, 트리스(벤조일나프토일메탄)테르븀(0.05 mol) 및 폴리스티렌(0.01 mol)을 첨가한다. 얻어지는 혼합물을 유리, ITO, 및 트리스(4-페닐에티닐페닐)아민으로 이루어지고 질소 분위기 하에 300℃에서 1시간 동안 경화된 다층 구조체의 상면에 스핀 코팅한다(50 nm). 얻어지는 다층 구조체는 녹색 형광을 발광한다. 알루미늄을 증발시킴으로써 정상(top) 전극이 형성된다.

트리스(4-페닐에티닐페닐)아민.

트리스(4-브로모페닐)아민(0.1 mol) 및 페닐아세틸렌(0.3 mol)을 NMP(100 ml) 중에서 팔라듐디아세테이트(0.006 mol), 트리톨릴포스핀(0.012 mol) 및 트리에틸아민(0.3 mol)과 80℃에서 16시간 동안 반응시킨다. 트리에틸암모늄 브로마이드를 여과하여 제거하고 얻어진 산물을 헥산으로부터 재결정시킨다.

실시예 25.

모노머2727(9,9-디-n-부틸 -2,7-디브로모플루오렌)(43.6 g, 0.1 mol) 및 2,7-디브로모-9-플루오레논(8.45 g, 0.025 mol)을 실시예 5와 동일한 조건을 이용하여 중합함으로써 하기 구조를 갖는 코폴리머30 30을 얻는다:



30

NMP(10 ml) 중의 폴리머30 30(1 g) 및 유로퓸트리클로라이드 수화물(0.1 g)의 용액으로부터 막을 형성한다. 상기 막은 적색 형광을 발광한다.

실시예 26. 정공(hole) 전달체를 함유하는 막

폴리머 23에 부가하여 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TPD) 5 mg을 첨가하는 것 이외에는 실시예 1의 방법을 반복한다. 얻어지는 막은 366 nm에서 조사될 때 적색 형광을 나타낸다.

실시예 27.

무수 염화니켈(II)(50 mg, 0.39 mmol), 트리페닐포스핀(750 mg, 286 mmol), 요오드화나트륨(150 mg, 1.0 mmol), 및 325 메쉬 활성화 아연 분말(1.2 g, 18 mmol)을 불활성 분위기 하에 무수 N-메틸-피롤리디논(NMP) 5 ml와 함께 25 ml 플라스크에 넣어 폴리(파라-벤조일모르폴린)31 31을 제조한다(본 명세서에 참고로 인용된 미국 특허 제5,227,457호, 실시예 XVII에 기재된 바와 같음). 이 혼합물을 50℃에서 약 10분간 교반하면 짙은 적색을 띠게 된다. 이어서 무수 NMP 10 ml 중의 2,5-디클로로벤조일모르폴린(HPLC 분석에 의한 순도 >99%) 3 g의 용액을 주사기로 첨가한다. 약 60시간 교반한 후, 얻어지는 점성 용액을 에탄올 중의 1 mol 염화수소 100 ml에 주입하여 과량의 아연 금속을 용해시키고 폴리머를 침전시킨다. 이 현탁액을 여과하고 아세톤을 사용하여 분말화 상태로 침전시켜 분리 및 건조 후 옅은 갈색 분말인 폴리파라벤조일모르폴린 2.2 g(수율 100%)를 얻는다. 산물의 고유 점도는 약 1.8 dL/g이다. 10 mg의 폴리머 31을 NMP 1.5 g에 용해한다. 별도로, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 15 mg 및 페난트롤린 6 mg을 NMP 1.5 g에 용해한다. 용액을 혼합하고 120℃에서 2분간 교반한다. 용액의 일부를 120-130℃에서 유리판 상에 도포하고, 건조될 때까지 고온을 유지한 다음 실온으로 냉각한다. 366 nm UV 방사선에 노축시키면 적색 형광이 관찰된다. 폴리머 3131만을 함유하는 용액으로부터 동일하게 제조된 막은 청색 형광을 발광한다.

실시예 28.

무수 비스(트리페닐포스핀) 염화니켈(II)(3.75 g; 5.7 mmol), 트리페닐포스핀(18 g; 68.6 mmol), 염화나트륨(2.0 g, 34.2 mmol), 및 325 메쉬 활성화 아연 분말(19.5 g; 298 mmol) 및 25. ml의 무수 NMP를 불활성 분위기 하에, 오븐 건조된 1리터 플라스크에 넣어 코폴리-{1,4-(벤조일페닐렌)}-{1,4-페닐렌}32 32를 제조한다(본 명세서에 참고로 인용된 미국 특허 제5,227,457호의 실시예 XVII에 기재된 바와 같음). 〔활성 아연 분말은 상업적으로 입수 가능한 325 메쉬 아연 분말을 디에틸에테르(무수) 중에 1몰 염화수소로 2-3회 세척하고, 진공 중에서 또는 불활성 분위기에서 약 100℃-120℃의 온도로 건조하여 얻어진다. 때때로 형성되는 큰 덩어리를 제거하여 높은 활성을 확보하기 위해, 상기 얻어지는 분말은 체로 쳐야한다(예로써, 150 메쉬 체이면 충분할 것임). 이 재료는 즉시 사용하거나 불활성 분위기 하에 산소와 수분을 배제하여 보관되어야 한다〕. 상기 혼합물을 약 15분간 교반하여 짙은 적색을 띠게 한다. 이어서 상기 플라스크에 2,5-디클로로벤조페논(45 g; 179 mmol) 및 1,4-디클로로-벤젠(2.95 g; 20 mmol)의 혼합물을 첨가한다. 상기 혼합물이 점성을 가질 때까지(약 30분간) 반응 혼합물을 격렬히 교반하면서 온도를 60℃-70℃로 유지한다. 반응 혼합물을 실온까지 철야 냉각한 후, 얻어지는 점성 용액을 에탄올 중의 1몰 염화수소 1.2리터에 주입하여 과량의 아연 금속을 용해시키고 폴리머를 침전시킨다. 이 현탁액을 여과하고 침전물을 아세톤으로 세척한 후 건조하여 수지 조제품을 얻는다. 순도를 높이기 위해, 상기 폴리머 조제품을 약 1.5리터의 NMP에 용해하고, 약 4리터의 아세톤에 넣어 응집시키고, 아세톤으로 연속 추출하고 건조하여 회백색의 분말 30 g(수율 89%)을 얻는다. 40℃에서 NMP 중 0.05몰 브롬화리튬에서의 고유 점도는 4.2 dL/g이다.

펜에틸알콜 중의 소듐 보로하이드라이드(폴리머3232의 벤조일기 각각에 대해 1.1 몰당량의 소듐 보로하이드라이드)를 이용하여 1.3 g의 폴리머3232를 환원하여 폴리머3333을 얻는다. 상기 소듐 보로하이드라이드 환원 반응으로부터 생성되는 알콜기를 에스테르화하기 위해 과량의 무수 아세트산으로 폴리머3333을 처리하여 폴리머3434를 얻는다.

폴리머3434의 층(두께 약 300 nm)을 약 500 nm 두께의 Baytron P (R) (Bayer사제)로 코팅된 투명 도전층인 산화인듐주석산화주석으로 코팅된 유리 기판 상에 스핀 도포한다. 캐소드로서 폴리머3434의 상층에 칼슘층을 증착시킨다. 마지막으로 상기 칼슘을 공기로부터 보호하기 위해 칼슘 상부에 마그네슘층을 증착시킨다. 산화인듐주석 양극과 칼슘 음극 사이에 전압을 인가하면 청색광이 방출된다.

실시예 29.

무수 비스(트리페닐포스핀)염화니켈(II)(10 g; 15 mmol), 트리페닐포스핀(50 g; 0.19 mol), 요오드화나트륨(15 g; 80 mmol), 및 325 메쉬 활성화 아연 분말(60 g; 0.92 mol)을 불활성 분위기에서 병에 넣고, 질소를 격렬히 향류시키면서 무수 NMP 800 ml가 담긴 오븐 건조 2리터 플라스크에 주입하여 코폴리-{1,4-(벤조일페닐렌)}-{1,3-페닐렌}3535를 제조한다(본 명세서에 참고로 인용된 미국 특허 제5,654,392호에 기재된 실시예 16과 같음). 이 혼합물을 약 15분간 효반하여 짙은 적색을 띠게 한다. 이어서 2,5-디클로로벤조페논(127 g; 0.51 mol) 및 1,3-디클로로벤젠(11 ml; 96 mmol)을 플라스크에 첨가한다. 초기에 약간의 발열이 있은 후(모노머의 용해에 기인함), 반응 혼합물을 격렬히 교반하여 온도를 30분 이상 약 80-85℃로 올린다. 추가로 10-15분간 교반한 후, 반응 혼합물의 점도가 급격히 증가되면 교반을 정지한다. 반응 혼합물을 철야로 실온까지 냉각한 수, 얻어지는 점성 용액을 에탄올 중의 1몰 염화수소 6리터 속에 주입하여 과량의 아연 금속을 용해시키고 폴리머를 침전시킨다. 이 현탁액을 여과하고, 침전물을 에탄올에 이어 아세톤으로 연속 추출하고 건조하여 백색의 수지 조산물 93 g(수율 94%)을 얻는다. 순도를 높이기 위해 상기 폴리머 조산물을 메틸렌클로라이드 약 600 ml에 용해하고, 1.2 ㎛(표준) 폴리프로필렌 섬유 필터를 통해 가압 여과하고, 약 2리터의 아세톤에 넣어 응집시키고, 아세톤으로 연속 추출하고 건조하여 미세한 백색 분말 92 g(수율 93%)을 얻는다. 폴리스티렌에 상대적인 GPC 분자량은 150,000-200,000이다.

폴리머35352 g을 펜에틸알콜 중의 소듐 보로하이드라이드(폴리머3535의 벤조일기 각각에 대해 2 몰당량의 소듐 보로하이드라이드)를 사용하고 환원하여 폴리머3636을 얻는다. 소듐 보로하이드라이드 환원 반응으로부터 발생된 알콜기를 에스테르화하기 위해 과량의 무수 아세트산으로 폴리머3636을 처리하여 폴리머3737을 얻는다. 폴리머3737은 폴리스티렌에 상대적으로 150,000-200,000의 GPC 분자량을 갖는다. 폴리머37 37은 366 nm로 조사되면 청색 발광한다. 폴리머3636의 층(두께 약 250 nm)을 약 500 nm 두께의 Baytron P (R) (Bayer사제)로 코팅된 투명 도전층인 산화인듐주석으로 코팅된 유리 기판 상에 스핀 도포한다. 캐소드로서 폴리머3636의 상층에 칼슘층을 증착시킨다. 마지막으로 상기 칼슘을 공기로부터 보호하기 위해 칼슘 상부에 마그네슘층을 증착시킨다. 산화인듐주석 양극과 칼슘 음극 사이에 전압을 인가하면 청색광이 방출된다.

실시예 30.

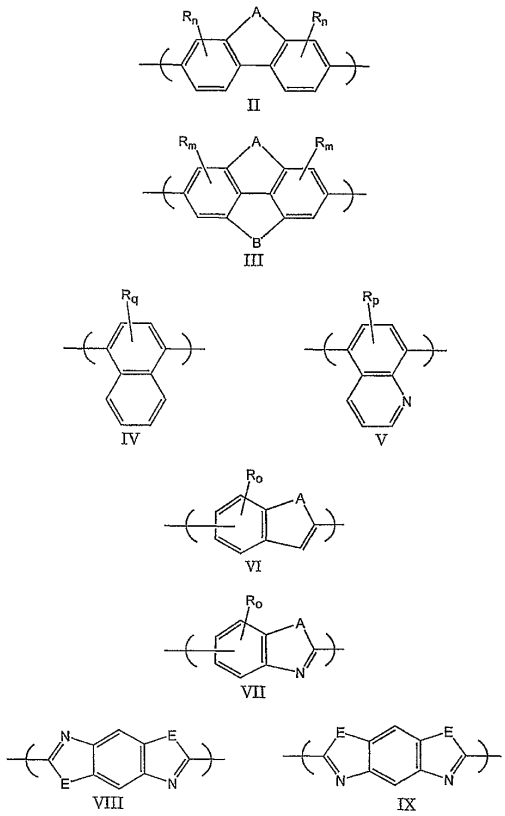
상기 실시예 28에서 제조된 폴리머37371 g을 $Eu(NO_3)_3$ · $6H_2O$ 0.4 g 및 NMP 15 ml 중의 페난트롤린 0.15 g과 혼합한다. 산화인듐주석 및 Baytron P (R) (Bayer사제)로 예비코팅된 유리판 상에 이 용액을 도포하여 약 200 nm 두께의 막을 얻는다. 이 막은 366nm로 조사되면 적색 형광을 발광한다. 상기 유리판 중 하나의 폴리머 37의 상면에마그네슘/은 캐소드를 증착시킨다. 제2의 유리판에 폴리머 37의 층에 100nm 두께의 2,4-디나프틸옥소디아졸층을 증착시키고, 이어서 마그네슘/은 캐소드를 증착시킨다. 애노드와 캐소드에 가로질러 두 소자 모두에 전압이 인가되면 적색광을 방출한다.

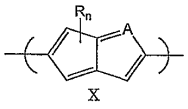
광발광 및 전계발광 조성물, 그러한 조성물의 제조 방법, 및 그 방법에 의해 제조되는 광발광 및 전계발광 소자의 실시예에 대한 상기 설명은 예시를 목적으로 한 것이다. 당업자에게 명백할 변경으로 인해 본 발명이 이상과 같은 특정 실시예에 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 범위는 후속되는 청구의 범위에서 정의된다.

(57) 청구의 범위

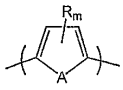
청구항 1.

하기 식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반복 단위를 포함하는 폴리머:

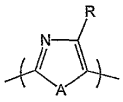




X



XI



XII

(상기 식에서, R은 H, D, F, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 아릴, 알킬케톤, 아릴케톤, 알킬에스테르, 아릴에스테르, 아미드, 카르복시산, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 및 폴리알칼렌옥시로부터 독립적으로 선택되고, R 기 중 임의의 2개는 브리지(bridging)될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6이고, A 및 B는 -O-, -S-, $-NR_1-$, $-CR_1R_2-$, $CR_1R_2CR_3R_4-$, $-N=CR_1-$, $-CR_1=CR_2-$, -N=N-, 및 -(CO)-로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 R_1 내지 R_4는 H, D, F, 알킬, 아릴, 알킬렌옥시, 폴리알킬렌옥시, 알콕시, 아릴옥시, 플루오로알킬, 및 플루오로아릴이고, R 기 중 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6, 및 r은 0-7이고, E는 O, NH 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택됨); 및

하나 이상의 발광성(luminescent) 금속 이온 또는 발광성 금속 이온 착체(complex)

를 포함하는 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 란탄족 금속 이온을 포함하는 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 폴리머가 코폴리머인 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 폴리머가 수지상(dendritic) 폴리머 또는 하이퍼브랜치드(hyperbranched) 폴리머인 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 폴리머가 구조 II의 반복 단위를 포함하는 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 세륨을 포함하는 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 유로퓸을 포함하는 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 테르븀을 포함하는 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서,

상기 폴리머가 코폴리머인 조성물.

청구항 10.

제9항에 있어서,

상기 반복 단위 중 하나가 구조 II를 갖는 조성물.

청구항 11.

제10항에 있어서,

구조 II를 갖는 상기 반복 단위 중 하나에 대하여 q는 0이고, A는 $-CR_1R_2-$이고, R_1 및 R_2는 알킬인 조성물.

청구항 12.

제11항에 있어서,

제2 반복 단위가 구조 II를 가지며, 이 때 q는 0이고, A는 $-CR_1R_2-$이고, R_1 및 R_2는 H, D, F, 알킬, 아릴, 알킬렌옥시, 폴리알킬렌옥시, 알콕시, 아릴옥시, 플루오로알킬, 및 플루오로아릴로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되는 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 무기 고체의 일부로서 존재하는 조성물.

청구항 14.

제13항에 있어서,

상기 무기 고체가 1 내지 1000 nm 범위의 물리적 치수를 가진 나노 크기의 분말인 조성물.

청구항 15.

제14항에 있어서,

상기 무기 고체가 반도체인 조성물.

청구항 16.

제15항에 있어서,

상기 반도체가 II-VI 반도체인 조성물.

청구항 17.

제1항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 크롬, 망간, 철, 코발트, 몰리브덴, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 및 우라늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 이온을 포함하는 조성물.

청구항 18.

제1항의 조성물을 포함하는 전계발광(electroluminescent) 소자.

청구항 19.

제13항에 있어서,

상기 무기 고체가 반도체인 조성물.

청구항 20.

제19항에 있어서,

상기 반도체가 II-VI 반도체인 조성물.

청구항 21.

제1항에 있어서,

상기 조성물이 20 nm 이하의 방출 밴드(emission band)를 갖는 조성물.

청구항 22.

제1항에 있어서,

상기 조성물이 10 nm 이하의 방출 밴드를 갖는 조성물.

청구항 23.

제1항에 있어서,

상기 조성물이 5 nm 이하의 방출 밴드를 갖는 조성물.

청구항 24.

제1항에 있어서,

상기 조성물이 3 nm 이하의 방출 밴드를 갖는 조성물.

청구항 25.

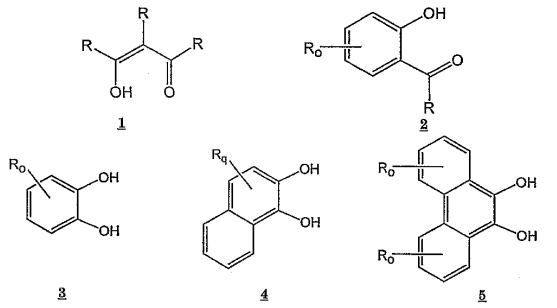
제1항에 있어서,

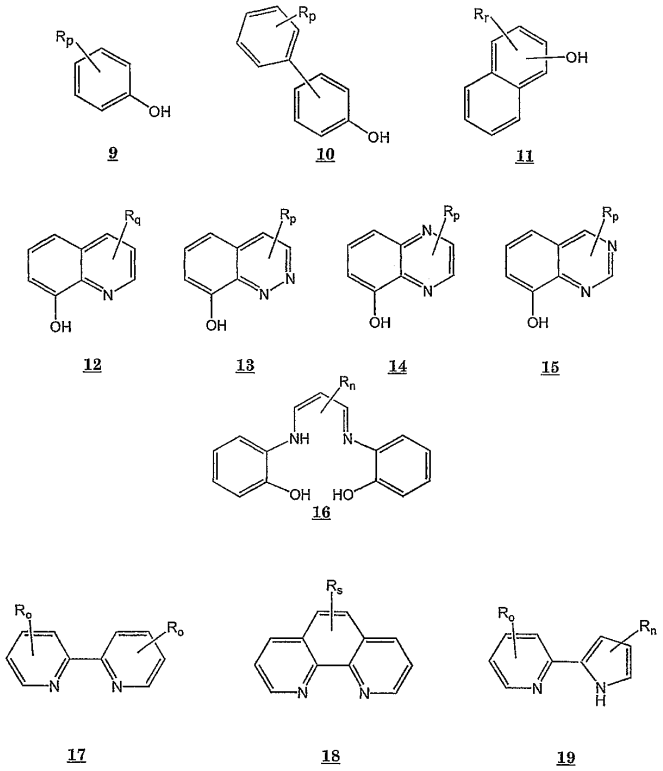
상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 분극성 리간드(polarizable ligand)인 조성물.

청구항 26.

제25항에 있어서,

상기 분극성 리간드가 하기 식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 조성물:





청구항 27.

제25항에 있어서,

상기 분극성 리간드가 폴리머 사슬의 일부인 조성물.

청구항 28.

제27항에 있어서,

상기 폴리머 사슬이 공액(conjugated) 폴리머 사슬인 조성물.

청구항 29.

제1항에 있어서,

상기 폴리머가 가교된 폴리머인 조성물.

청구항 30.

제1항에 있어서,

상기 폴리머가 올리고머인 조성물.

청구항 31.

제1항에 있어서,

상기 폴리머가 분지상(branched) 폴리머인 조성물.

청구항 32.

제1항에 있어서,

상기 폴리머가 블록 코폴리머(block co-polymer)인 조성물.

청구항 33.

제1항에 있어서,

상기 폴리머가 랜덤 코폴리머(random co-polymer)인 조성물.

청구항 34.

제1항에 있어서,

상기 폴리머가 그래프트 코폴리머(graft co-polymer)인 조성물.

청구항 35.

제1항에 있어서,

상기 폴리머의 공액 길이가 비방향족(non-aromatic) 스페이서 기(spacer groups)로 제어되는 조성물.

청구항 36.

제35항에 있어서,

상기 스페이서 기가 -O-, -S-, -NR-, $-CR_1R_2-$, $(CH_2)_n-$, $-(CF_2)_n-$, 에스테르, 및 아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 37.

제35항에 있어서,

상기 공액 길이가 2 내지 50 공액 환(conjugated ring)인 조성물.

청구항 38.

제35항에 있어서,

상기 공액 길이가 3 내지 10 공액 환인 조성물.

청구항 39.

제36항에 있어서,

상기 공액 길이가 3 내지 6 공액 환인 조성물.

청구항 40.

제1항의 조성물을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 41.

제40항에 있어서,

상기 폴리머가 가교된 폴리머인 전계발광 소자.

청구항 42.

제1 전극,

하나 이상의 전하 수송 재료(charge transport material), 및

제1항의 조성물 및 제2 전극을 포함하는 전계발광층

을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 43.

제42항에 있어서,

상기 전극 중 하나 또는 2개 모두가 투명 전극인 전계발광 소자.

청구항 44.

제42항에 있어서,

상기 전극 중 하나 또는 2개 모두가 산화주석 또는 도핑된 산화주석인 전계발광 소자.

청구항 45.

제42항에 있어서,

상기 전하 수송 재료 중 하나가 별도의 층(distinct layer)으로 제공된 정공 수송 재료(hole transport material)인 전계발광 소자.

청구항 46.

제42항에 있어서,

정공 수송 재료를 포함하는 제1층, 및 전자 수송 재료를 포함하는 전계발광층인 두 층을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 47.

제42항에 있어서,

상기 전자 수송 재료가 별도의 층으로 제공되는 전계발광 소자.

청구항 48.

제42항에 있어서,

전자 수송 재료를 포함하는 제1층, 및 정공 수송 재료를 포함하는 전계발광층인 두 층을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 49.

제42항에 있어서,

전자 수송 재료의 층, 정공 수송 재료의 층, 및 상기 전자 수송 재료층과 상기 정공 수송 재료층 사이에 끼워진 전계발광층인 세 층을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 50.

제49항에 있어서,

상기 층들이 별개로 구분되지 않고 그레이드(grade) 형태인 전계발광 소자.

청구항 51.

제42항에 있어서,

정공 수송 재료 및 전자 수송 재료를 포함하되, 두 재료가 모두 상기 전계발광층에서 그레이디 형태인 전계발광 소자.

청구항 52.

제42항에 있어서,

방출 밴드가 20 nm 이하인 전계발광 소자.

청구항 53.

제42항에 있어서,

방출 밴드가 10 nm 이하인 전계발광 소자.

청구항 54.

제42항에 있어서,

방출 밴드가 5 nm 이하인 전계발광 소자.

청구항 55.

제42항에 있어서,

방출 밴드가 3 nm 이하인 전계발광 소자.

청구항 56.

제42항에 있어서,

상기 전계발광층이 1 내지 1000 nm 범위의 물리적 치수를 가진 나노 크기의 분말을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 57.

제42항에 있어서,

턴-온(turn-on) 전압이 15V 미만인 전계발광 소자.

청구항 58.

제42항에 있어서,

턴-온 전압이 10V 미만인 전계발광 소자.

청구항 59.

제42항에 있어서,

턴-온 전압이 5V 미만인 전계발광 소자.

청구항 60.

방향족 탄화수소 매트릭스, 및

방향족 리간드를 갖는 란탄족 금속 착체

를 포함하는 전계발광 조성물.

청구항 61.

제60항에 있어서,

상기 방향족 리간드가 디아릴기를 갖는 전계발광 조성물.

청구항 62.

제60항에 있어서,

상기 방향족 리간드가 2개의 환이 융합된 환형 기(ring group)를 갖는 전계발광 조성물.

청구항 63.

제60항에 있어서,

상기 방향족 리간드가 트리아릴기를 갖는 전계발광 조성물.

청구항 64.

제60항에 있어서,

상기 방향족 리간드가 3개의 환이 융합된 환형 기를 갖는 전계발광 조성물.

청구항 65.

제60항에 있어서,

상기 방향족 리간드가 폴리아릴기를 갖는 전계발광 조성물.

청구항 66.

제60항의 전계발광 조성물을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 67.

제1 전극,

하나 이상의 전하 수송층, 및

제60항의 전계발광 조성물 및 제2 전극을 포함하는 전계발광층

을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 68.

제67항에 있어서,

상기 전극 중 하나 또는 2개 모두가 투명 전극인 전계발광 소자.

청구항 69.

제67항에 있어서,

상기 전극 중 하나 또는 2개 모두가 산화주석 또는 도핑된 산화주석을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 70.

제67항에 있어서,

상기 층들 중 하나가 정공 수송층인 전계발광 소자.

청구항 71.

제67항에 있어서,

상기 층들 중 하나는 정공 수송층이고, 상기 층들 중 다른 하나는 형광 재료 및 전자 수송 재료를 포함하는 혼합층인 전계발광 소자.

청구항 72.

제67항에 있어서,

상기 층들 중 하나가 전자 수송층인 전계발광 소자.

청구항 73.

제67항에 있어서,

상기 층들 중 하나는 전자 수송층이고, 상기 층들 중 다른 하나는 형광 재료 및 정공 수송 재료를 포함하는 혼합층인 전계발광 소자.

청구항 74.

제67항에 있어서,

상기 층들 중 하나는 정공 수송층이고, 상기 층들 중 다른 하나는 형광층이며, 상기 층들 중 또 다른 하나는 전자 수송층인 전계발광 소자.

청구항 75.

제73항에 있어서,

상기 혼합층이 그레이드형인 전계발광 소자.

청구항 76.

개별 분자(discrete molecule) 및 형광성 란탄족 금속 이온을 포함하는 분극성 매트릭스를 포함하는 조성물.

청구항 77.

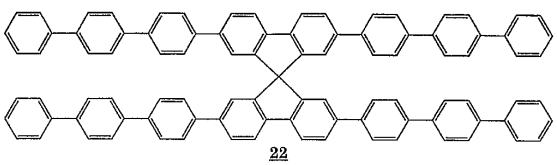
제76항에 있어서,

상기 분극성 매트릭스가 롱 암 스피로 화합물(long arm spiro compound)인 조성물.

청구항 78.

제76항에 있어서,

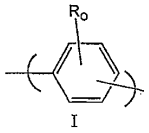
상기 분극성 매트릭스가 하기 식으로 표기되는 조성물:



22

청구항 79.

하기 식으로 표기되는 반복 단위를 포함하는 폴리머:



I

(상기 식에서, R은 H, D, F, Cl, Br, I, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 아릴, 알킬케톤, 아릴케톤, 알킬에스테르, 아릴에스테르, 아미드, 카르복시산, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 및 폴리알칼렌옥시로부터 독립적으로 선택되고, R 기 중 임의의 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6이고, A 및 B는 -O-, -S-, -NR$_1$-, -CR$_1$R$_2$-, CR$_1$R$_2$CR$_3$R$_4$-, -N=CR$_1$-, -CR$_1$=CR$_2$-, -N=N-, 및 -(CO)-로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 R$_1$ 내지 R$_4$는 H, D, F, 알킬, 아릴, 알킬렌옥시, 폴리알킬렌옥시, 알콕시, 아릴옥시, 플루오로알킬, 및 플루오로아릴이고, R 기 중 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6, 및 r은 0-7이고, E는 O, NH 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택됨); 및

하나 이상의 발광성 금속 이온 또는 발광성 금속 이온 착체

를 포함하고,

상기 폴리머가 약 30,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 80.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 약 50,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 81.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 약 60,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 82.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 약 100,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 83.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 약 150,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 84.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 약 200,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 85.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 최소한 1.8 dL/g의 고유 점도를 갖는 조성물.

청구항 86.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 최소한 4.2 dL/g의 고유 점도를 갖는 조성물.

청구항 87.

제79항에 있어서,

상기 o은 1이고, 상기 R은 -(C=O)NR_1R_2, -벤조일, -NR_1R_2, -OR_1, -CHR_1R_2, -페닐, -나프틸, 및 -2-벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 R_1 및 R_2는 앞에서 정의된 바와 동일한 조성물.

청구항 88.

제79항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 란탄족 금속 이온을 포함하는 조성물.

청구항 89.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 코폴리머인 조성물.

청구항 90.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 수지상 조성물 또는 하이퍼브랜치드 폴리머인 조성물.

청구항 91.

제79항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 세륨을 포함하는 조성물.

청구항 92.

제79항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 유로퓸을 포함하는 조성물.

청구항 93.

제79항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 테르븀을 포함하는 조성물.

청구항 94.

제79항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 무기 고체의 일부로서 존재하는 조성물.

청구항 95.

제94항에 있어서,

상기 무기 고체가 1 내지 1000 nm 범위의 물리적 치수를 가진 나노 크기의 분말인 조성물.

청구항 96.

제94항에 있어서,

상기 무기 고체가 반도체인 조성물.

청구항 97.

제96항에 있어서,

상기 반도체가 II-VI 반도체인 조성물.

청구항 98.

제79항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 크롬, 망간, 철, 코발트, 몰리브덴, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 및 우라늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 이온을 포함하는 조성물.

청구항 99.

제79항의 조성물을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 100.

제95항에 있어서,

상기 무기 고체가 반도체인 조성물.

청구항 101.

제95항에 있어서,

상기 반도체가 II-VI 반도체인 조성물.

청구항 102.

제101항에 있어서,

상기 조성물이 20 nm 이하의 방출 밴드를 갖는 조성물.

청구항 103.

제101항에 있어서,

상기 조성물이 10 nm 이하의 방출 밴드를 갖는 조성물.

청구항 104.

제79항에 있어서,

상기 조성물이 5 nm 이하의 방출 밴드를 갖는 조성물.

청구항 105.

제79항에 있어서,

상기 조성물이 3 nm 이하의 방출 밴드를 갖는 조성물.

청구항 106.

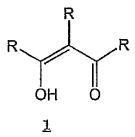
제79항에 있어서,

상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 분극성 리간드를 포함하는 조성물.

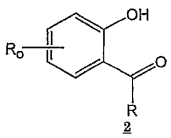
청구항 107.

제106항에 있어서,

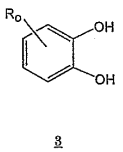
상기 분극성 리간드가 하기 식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 조성물:



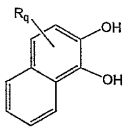
1



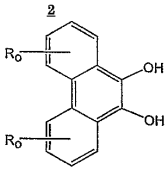
2



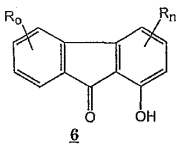
3



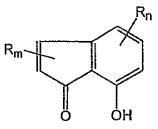
4



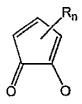
5



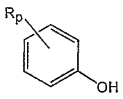
6



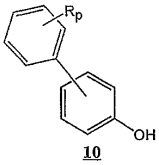
7



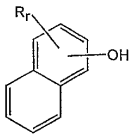
8



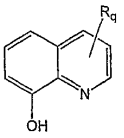
9



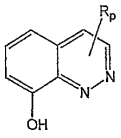
10



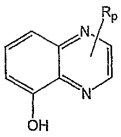
11



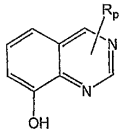
12



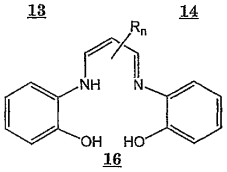
13



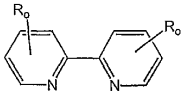
14



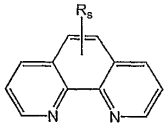
15



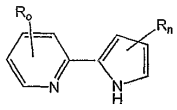
16



17



18



19

청구항 108.

제106항에 있어서,

상기 분극성 리간드가 폴리머 사슬의 일부인 조성물.

청구항 109.

제118항에 있어서,

상기 폴리머 사슬이 공액 폴리머 사슬인 조성물.

청구항 110.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 가교된 폴리머인 조성물.

청구항 111.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 올리고머인 조성물.

청구항 112.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 분지상 폴리머인 조성물.

청구항 113.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 블록 코폴리머인 조성물.

청구항 114.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 랜덤 코폴리머인 조성물.

청구항 115.

제79항에 있어서,

상기 폴리머가 그래프트 코폴리머인 조성물.

청구항 116.

제79항에 있어서,

상기 폴리머의 공액 길이가 비방향족 스페이서 기로 제어되는 조성물.

청구항 117.

제116항에 있어서,

상기 스페이서 기가 -O-, -S-, -NR-, $-CR_1R_2-$, $(CH_2)_n-$, $-(CF_2)_n-$, 에스테르, 및 아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 118.

제116항에 있어서,

상기 공액 길이가 3 내지 50 공액 환인 조성물.

청구항 119.

제116항에 있어서,

상기 공액 길이가 3 내지 10 공액 환인 조성물.

청구항 120.

제116항에 있어서,

상기 공액 길이가 3 내지 6 공액 환인 조성물.

청구항 121.

제1 전극,

하나 이상의 전하 수송층, 및

제79항의 조성물 및 제2 전극을 포함하는 전계발광층

을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 122.

제121항에 있어서,

상기 전극 중 하나 또는 2개 모두가 투명 전극인 전계발광 소자.

청구항 123.

제121항에 있어서,

상기 전극 중 하나 또는 2개 모두가 산화주석 또는 도핑된 산화주석을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 124.

제121항에 있어서,

상기 전자 수송 재료 중 하나가 별도의 층으로 제공된 정공 수송 재료인 전계발광 소자.

청구항 125.

제121항에 있어서,

정공 수송 재료를 포함하는 제1층, 및 전계발광층인 두 층을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 126.

제121항에 있어서,

전자 수송 재료가 하나의 층으로 제공되는 전계발광 소자.

청구항 127.

제121항에 있어서,

전자 수송 재료를 포함하는 제1층, 및 정공 수송 재료를 추가로 포함하는 전계발광층인 두 층을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 128.

제121항에 있어서,

전자 수송 재료의 층, 정공 수송 재료의 층, 및 상기 전자 수송 재료층과 상기 정공 수송 재료층 사이에 끼워진 전계발광층인 세 층을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 129.

제128항에 있어서,

상기 층들이 별개로 구분되지 않고 그레이드 형태인 전계발광 소자.

청구항 130.

제121항에 있어서,

정공 수송 재료 및 전자 수송 재료를 포함하되, 두 재료가 모두 상기 전계발광층에서 그레이드 형태인 전계발광 소자.

청구항 131.

제121항에 있어서,

방출 밴드가 20 nm 이하인 전계발광 소자.

청구항 132.

제121항에 있어서,

방출 밴드가 10 nm 이하인 전계발광 소자.

청구항 133.

제121항에 있어서,

방출 밴드가 5 nm 이하인 전계발광 소자.

청구항 134.

제121항에 있어서,

방출 밴드가 3 nm 이하인 전계발광 소자.

청구항 135.

제121항에 있어서,

상기 전계발광층이 1 내지 1000 nm 범위의 물리적 치수를 가진 나노 크기의 분말을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 136.

제121항에 있어서,

턴-온 전압이 15V 미만인 전계발광 소자.

청구항 137.

제121항에 있어서,

턴-온 전압이 10V 미만인 전계발광 소자.

청구항 138.

제121항에 있어서,

턴-온 전압이 5V 미만인 전계발광 소자.

청구항 139.

-(R-분극성 리간드-R)-(Y)-로 표기되는 구조를 갖는 폴리머; 및

하나 이상의 발광성 금속 이온 또는 발광성 금속 이온 착체

를 포함하고,

상기 구조에서, R은 H, D, F, Cl, Br, I, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 아릴, 알킬케톤, 아릴케톤, 알킬에스테르, 아릴에스테르, 아민, 카르복시산, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 및 폴리알칼렌옥시로부터 독립적으로 선택되고, R 기 중 임의의 2개는 브리지될 수 있고, Y는 폴리머 반복 단위인

조성물.

청구항 140.

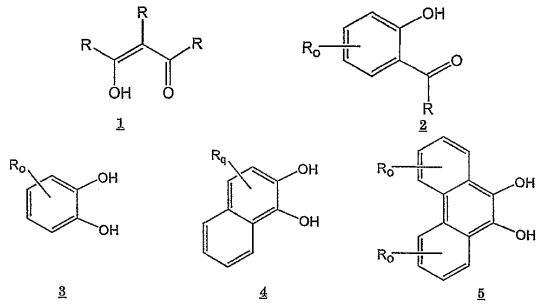
제139항에 있어서,

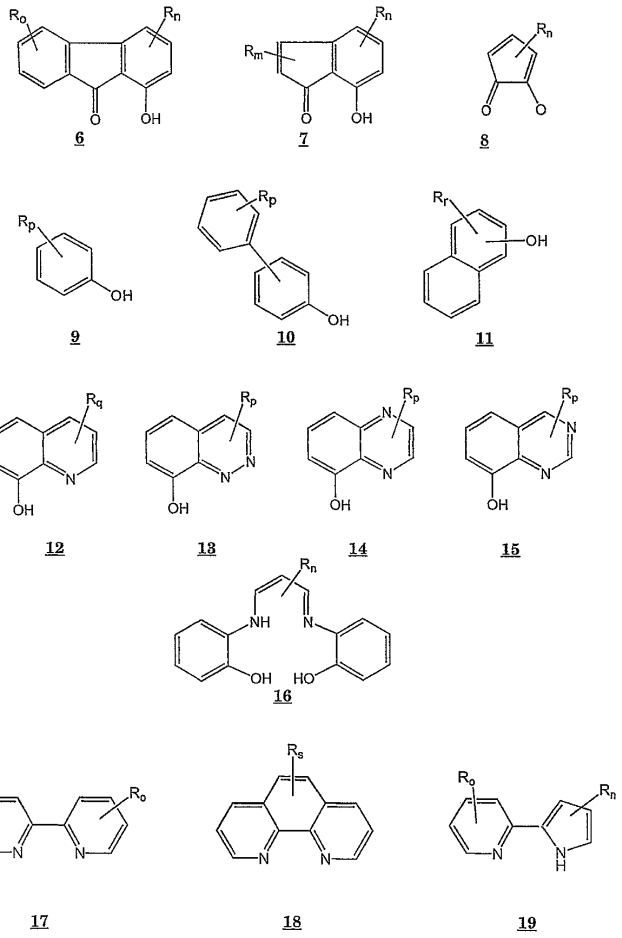
상기 발광성 금속 이온 또는 상기 발광성 금속 이온 착체가 크롬, 망간, 철, 코발트, 몰리브덴, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 및 우라늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 이온을 포함하는 조성물.

청구항 141.

제139항에 있어서,

상기 분극성 리간드가 하기 식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 조성물:

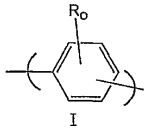




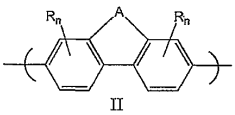
청구항 142.

제139항에 있어서,

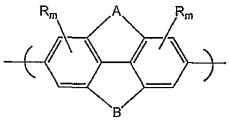
상기 Y가 하기 식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 조성물:



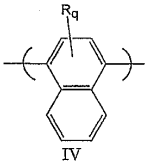
I



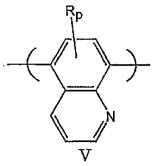
II



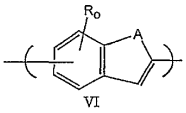
III



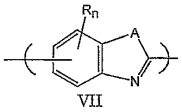
IV



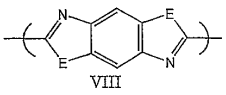
V



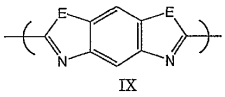
VI



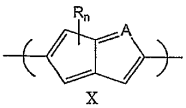
VII



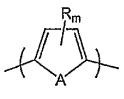
VIII



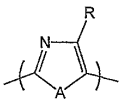
IX



X



XI

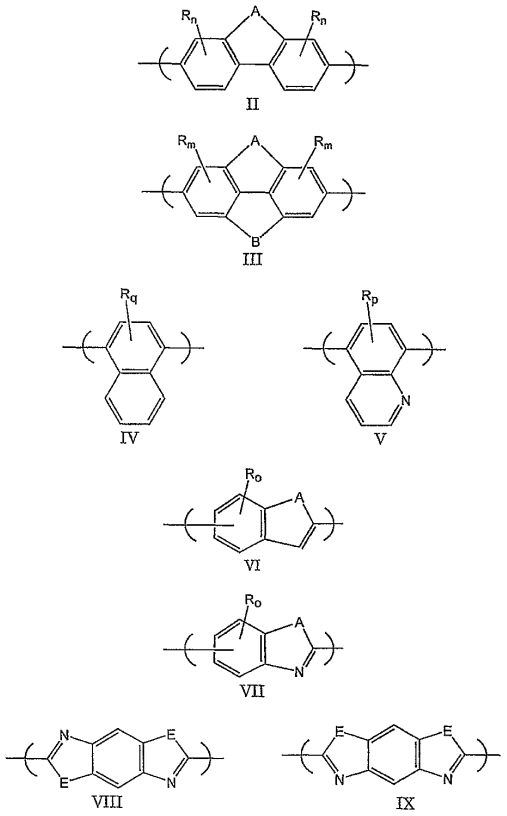


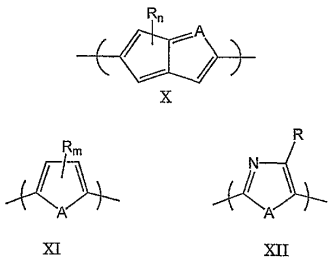
XII

(상기 식에서, Y 반복 단위(들) 상의 R은 H, D, F, Cl, Br, I, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 아릴, 알킬케톤, 아릴케톤, 알킬에스테르, 아릴에스테르, 아미드, 카르복시산, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 및 폴리알칼렌옥시로부터 독립적으로 선택되고, Y 반복 단위 R 기 중 임의의 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6이고, A 및 B는 -O-, -S-, $-NR_1-$, $-CR_1R_2-$, $CR_1R_2CR_3R_4-$, $-N=CR_1-$, $-CR_1=CR_2-$, -N=N-, 및 -(CO)-로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 R_1 내지 R_4는 H, D, F, Cl, Br, I, 알킬, 아릴, 알킬렌옥시, 폴리알킬렌옥시, 알콕시, 아릴옥시, 플루오로알킬, 및 플루오로아릴이고, R 기 중 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6, 및 r은 0-7이고, E는 O, NH 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택됨).

청구항 143.

하기 식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반복 단위를 포함하는 폴리머:





(상기 식에서, R은 H, D, F, Cl, Br, I, 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 아릴, 알킬케톤, 아릴케톤, 알킬에스테르, 아릴에스테르, 아미드, 카르복시산, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 및 폴리알칼렌옥시로부터 독립적으로 선택되고, R 기 중 임의의 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6이고, A 및 B는 -O-, -S-, -NR_1-, -CR_1R_2-, $CR_1R_2CR_3R_4$-, -N=CR_1-, -CR_1=CR_2-, -N=N-, 및 -(CO)-로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 R_1 내지 R_4는 H, D, F, 알킬, 아릴, 알킬렌옥시, 폴리알킬렌옥시, 알콕시, 아릴옥시, 플루오로알킬, 및 플루오로아릴이고, R 기 중 2개는 브리지될 수 있고, m은 0-2, n은 0-3, o는 0-4, p는 0-5, q는 0-6, 및 r은 0-7이고, E는 O, NH 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택됨); 및

하나 이상의 발광성 금속 이온 또는 발광성 금속 이온 착체

를 포함하는 조성물.

청구항 144.

제143항에 있어서,

상기 폴리머가 약 50,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 145.

제143항에 있어서,

상기 폴리머가 약 60,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 146.

제143항에 있어서,

상기 폴리머가 약 100,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 147.

제143항에 있어서,

상기 폴리머가 약 150,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 148.

제143항에 있어서,

상기 폴리머가 약 200,000 Dalton보다 큰 분자량을 갖는 조성물.

청구항 149.

제143항에 있어서,

상기 폴리머가 최소한 1.8 dL/g의 고유 점도를 갖는 조성물.

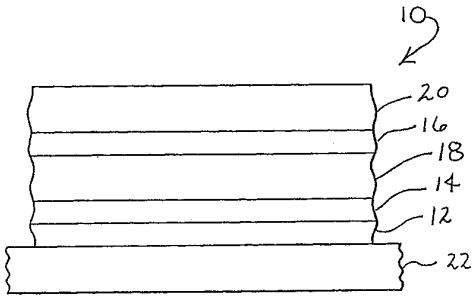
청구항 150.

제143항에 있어서,

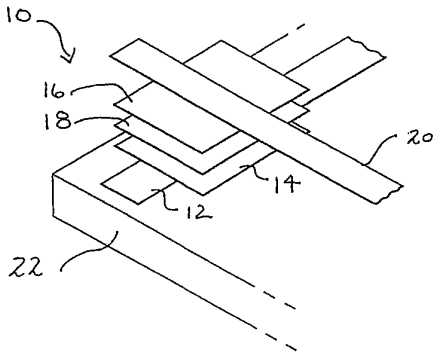
상기 폴리머가 최소한 4.2 dL/g의 고유 점도를 갖는 조성물.

도면

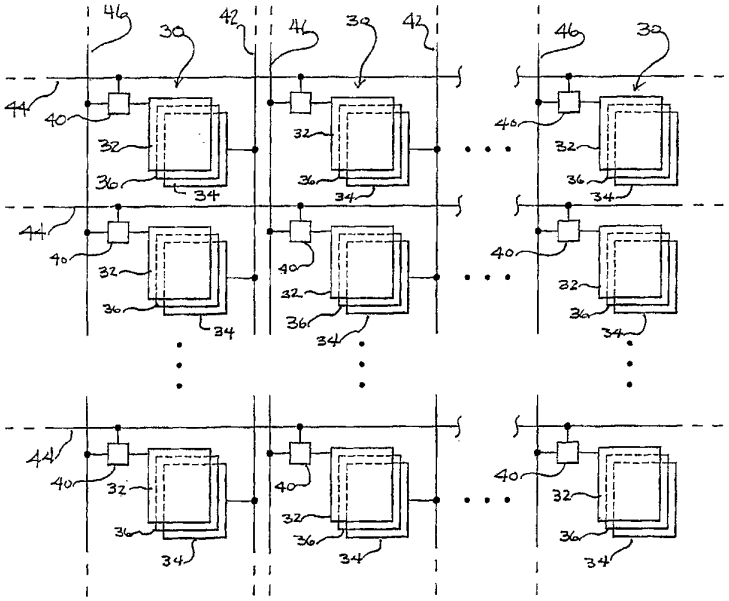
도면 1



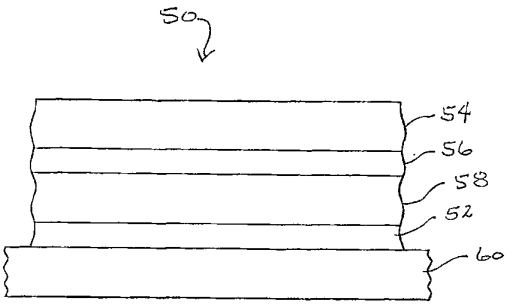
도면 2



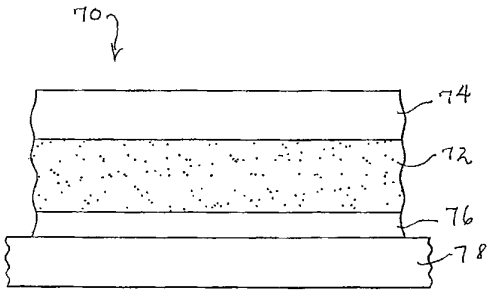
도면 3



도면 4



도면 5



专利名称(译)	聚合物基质电致发光材料和电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020030011875A	公开(公告)日	2003-02-11
申请号	KR1020027016668	申请日	2001-06-12
[标]申请(专利权)人(译)	马克斯덴的鼻子的激光炮		
申请(专利权)人(译)	马克斯덴的鼻子的激光炮		
[标]发明人	MARROCCO MATTHEWL III 마로코매튜엘3세 MOTAMEDI FARSHAD J 모타메디파르샤드제이		
发明人	마로코매튜엘.,3세 모타메디파르샤드제이.		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08K3/24 C08L65/00 H01L51/00 H01L51/30 B82B3/00		
CPC分类号	C08G61/10 C08G61/12 C08G61/122 C08G61/124 C08G61/125 C08G61/126 C08G73/18 C08G73/22 C08K3/24 C08L65/00 C08L79/04 C09D5/22 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1466 H01L51/0035 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0089 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5036 H05B33/14 Y10T428/25 C08G2261/12 C08G2261/1523 C08G2261/312 C08G2261/52 C08G2261/95 C09D5/24 C09D165/00 C09D165/02 C09K2211/1425 C09K2211/145 C09K2211/182 H01L51/0004 H01L51/5008 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5206 H01L51/5234 H01L51/56 H01L2251/306		
代理人(译)	专利法的优美		
优先权	60/211108 2000-06-12 US		
其他公开文献	KR100889514B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了光致发光和电致发光组合物，其包含含有芳族重复单元和发光金属离子或发光金属离子络合物的基质。公开了制备这种组合物的方法，以及由此形成的电致发光器件（10）。©KIPO & WIPO 2007