



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0012813
(43) 공개일자 2012년02월10일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7027189

(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년04월15일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년11월15일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2010/000802

(87) 국제공개번호 WO 2010/119276

국제공개일자 2010년10월21일

(30) 우선권주장

0906588.9 2009년04월16일 영국(GB)

(71) 출원인

캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드

영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버튼 비지니스 파크 캄버튼 빌딩 2020

수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드

일본 도쿄도 주오구 신가와 2초메 27-1

(72) 발명자

필로우 조나단

영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버튼 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드

그리지 일라리아

영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버튼 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인

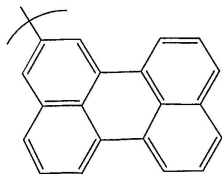
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 유기 발광 물질 및 소자

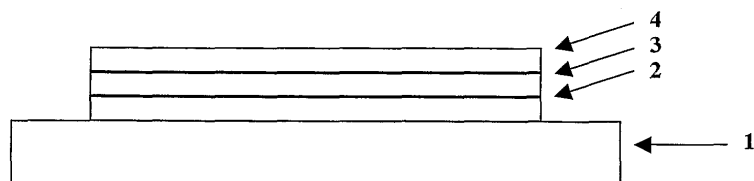
(57) 요약

본 발명은 발광성 반복 단위, 및 12개 초과 방향족 sp² 혼성 탄소 원자를 갖는 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위를 포함하는 전기발광 중합체에 관한 것으로, 이때 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위는 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함한다.

[화학식 I]



대표도 - 도1



(72) 발명자

험프리스 마틴

영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버른 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드

와버튼 이안

영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버른 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드

특허청구의 범위

청구항 1

발광성 반복 단위, 및

12개 초과 방향족 sp² 혼성 탄소 원자를 갖는 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위를 포함하는 전기발광 중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 16개 이상의 방향족 sp² 혼성 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 18개 이상의 방향족 sp² 혼성 탄소 원자, 및 가장 바람직하게는 20개 이상의 방향족 sp² 혼성 탄소 원자를 갖는, 전기발광 중합체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 페릴렌 단위를 포함하는, 전기발광 중합체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 치환된 것인, 전기발광 중합체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발광성 반복 단위가, 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위보다 좁은 밴드 갭(band gap)을 갖는, 전기발광 중합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

전자 수송 반복 단위 및/또는 정공 수송 반복 단위를 추가로 포함하는 전기발광 중합체.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가, 상기 발광성 반복 단위의 밴드 갭과 상기 전자 수송 반복 단위 및/또는 상기 정공 수송 반복 단위의 밴드 갭 사이의 중간 밴드 갭을 갖는, 전기발광 중합체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

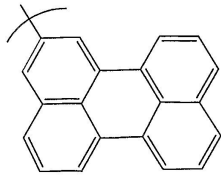
상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 상기 전기발광 중합체 주쇄에 측쇄(side chain)로서 공유결합된, 전기발광 중합체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함하는, 전기발광 중합체.

[화학식 I]

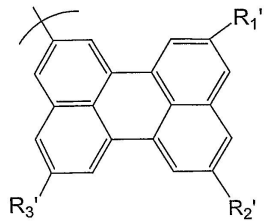


청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 하기 화학식 II의 구조 단위를 포함하는, 전기발광 중합체:

[화학식 II]



상기 식에서,

R₁', R₂' 및 R₃'은 각각 독립적으로 임의적 치환기를 나타낸다.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 상기 전기발광 중합체의 골격에 스페이서 기(spacer group)를 통해 연결된, 전기발광 중합체.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 스페이서 기가 페닐인, 전기발광 중합체.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

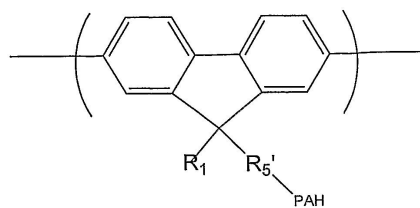
상기 스페이서 기가 알킬인, 전기발광 중합체.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기발광 중합체의 골격이 하기 화학식 IV의 반복 단위를 포함하는, 전기발광 중합체:

[화학식 IV]



상기 식에서,

R₁은 수소 또는 임의로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴 알킬을 나타내고;

R₅'는 스페이서 기이고;

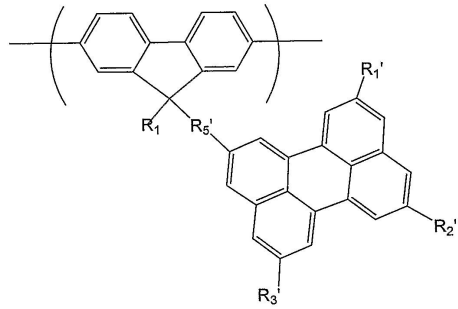
PAH는 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위를 나타낸다.

청구항 15

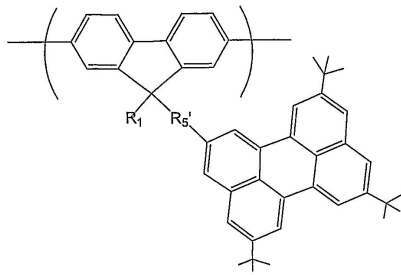
제 14 항에 있어서,

상기 화학식 IV의 반복 단위가 하기 화학식 V 내지 VIII로부터 선택되는, 전기발광 중합체:

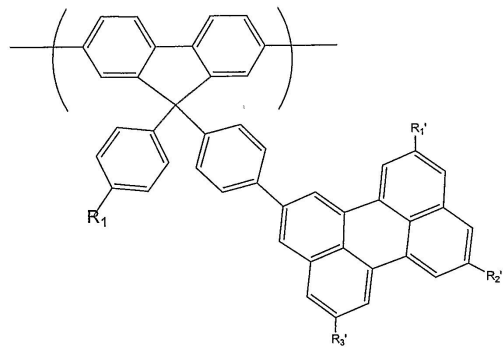
[화학식 V]



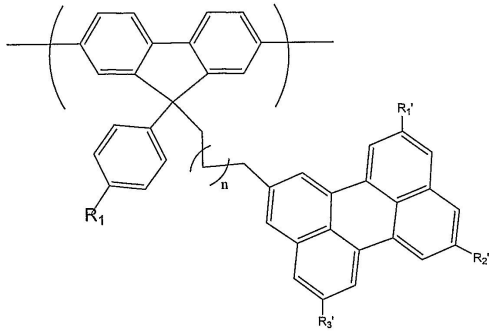
[화학식 VI]



[화학식 VII]



[화학식 VIII]



상기 식에서,

R_1' , R_2' 및 R_3' 은 각각 독립적으로 임의적 치환기를 나타내고;

R_1 은 수소 또는 임의로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴 알킬을 나타내고;

R_5' 는 스페이서 기이고;

n 은 1 내지 10의 정수이다.

청구항 16

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

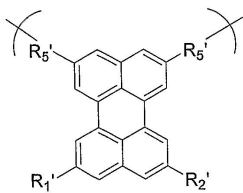
상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 상기 전기발광 중합체 주쇄 내에 제공되어 있는, 전기발광 중합체.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 하기 화학식 IX의 구조 단위를 포함하는, 전기발광 중합체:

[화학식 IX]



상기 식에서,

R_1' 및 R_2' 은 각각 독립적으로 임의적 치환기를 나타내고;

R_5' 는 스페이서 기이다.

청구항 18

제 13 항에 있어서,

상기 스페이서 기가 페닐인, 전기발광 중합체.

청구항 19

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

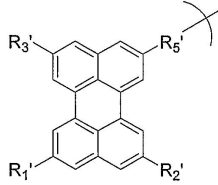
상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 상기 전기발광 중합체 주쇄의 말단 기로서 제공되어 있는, 전기발광 중합체.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 전기발광 중합체가 하기 화학식 XI의 구조 단위를 포함하는, 전기발광 중합체:

[화학식 XI]



상기 식에서,

R_1' , R_2' 및 R_3' 은 각각 독립적으로 임의적 치환기를 나타내고;

R_5' 는 스페이서 기이다.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 스페이서 기가 페닐인, 전기발광 중합체.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 상기 전기발광 중합체 내의 반복 단위의 총 몰의 10 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 2 몰% 미만, 및 가장 바람직하게는 1 몰% 이하의 농도로 제공되는, 전기발광 중합체.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

공액(conjugated) 주쇄를 포함하는 전기발광 중합체.

청구항 24

스즈키(Suzuki) 중합 또는 야마모토(Yamamoto) 중합을 이용하여, 각각 2개 이상의 반응성 기를 갖는 단량체들을 중합하는, 제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 정의된 전기발광 중합체의 제조 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 반응성 기가, 보론산 또는 보론산 에스터, 할로젠, 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트 등의 보론 유도체 기로부터 선택되는, 방법

청구항 26

애노드,

캐소드, 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 있는, 제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 정의된 전기발광 중합체를 포함하는 전기발광 층

을 포함하는 유기 발광 소자(OLED).

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 애노드로부터 상기 전기발광 층으로의 정공 주입을 보조하기 위한, 상기 애노드와 상기 전기발광 층 사이의 전도성 정공 주입 층을 포함하는, OLED.

청구항 28

OLED 층을 형성하기 위한 용액 처리공정(solution by solution processing)에 의해 용액으로부터 제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 정의된 전기발광 중합체를 침착시키는 단계를 포함하는, 제 26 항 또는 제 27 항에 정의된 OLED의 제조 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 용액 처리공정 기법이 스핀-코팅 또는 잉크젯 인쇄인, 방법.

청구항 30

제 26 항 또는 제 27 항에 정의된 OLED를 포함하는 광원(light source).

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 광원이 풀 컬러 디스플레이(full colour display)인, 광원.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 물질 및 이러한 물질을 함유하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전형적인 유기 발광 소자(OLED)는 기관, 기관 위에서 지지되는 애노드, 캐소드, 및 이들 애노드와 캐소드 사이에 위치하고 하나 이상의 유기 전기발광 물질을 포함하는 발광 층을 포함한다. 작동 시에, 정공은 애노드를 통해 소자로 주입되고, 전자는 캐소드를 통해 소자로 주입된다. 정공 및 전자는 발광 층에서 결합하여 여기자(exciton)를 형성하고, 이어서 방사성 붕괴를 거쳐 발광한다.

[0003] OLED에는 다른 층들이 존재할 수도 있는데, 예를 들어 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)/폴리스타이렌 설포네이트(PEDOT/PSS)와 같은 정공 주입 물질 층이 애노드와 발광 층 사이에 제공되어, 애노드로부터 발광 층으로 정공을 주입하는 것을 도울 수 있다. 또한, 정공 수송 층이 애노드와 발광 층 사이에 제공되어 발광 층으로 정공을 수송하는 것을 도울 수 있다.

[0004] 공액(conjugated) 중합체와 같은 전기발광 중합체는 차세대 정보 기술 기반 소비재를 위한 유기 발광 소자에 사용될 중요한 부류의 물질이다. 무기 반도체 및 유기 염료 물질과 달리, 이러한 중합체를 사용할 경우의 중요한 관심은 필름-형성 물질의 용액 처리공정을 이용한 저비용 소자 제조를 위한 범주에 관한 것이다. 전기발광 중합체의 추가의 이점은 이것이 스즈키 또는 야마모토 중합에 의해 용이하게 형성될 수 있다는 점이다. 이는 생성 중합체의 위치규칙성(regioregulatory)을 고도로 제어할 수 있게 한다.

[0005] 지난 십 년간 매우 효과적인 물질 또는 효과적인 소자 구조를 개발함으로써 유기 발광 소자의 발광(휘도) 효율을 개선하기 위해 많은 노력을 기울여왔다. 또한, 다시금 새로운 물질 또는 소자 구조를 개발함으로써 유기 발광 소자의 수명을 개선하기 위해 많은 노력을 경주하였다. 특별한 문제는 청색 유기 발광 물질의 낮은 수명이었다. 이하에서는 당해 분야에 공지되어 있는 발광 물질의 몇몇 예를 살펴본다.

[0006] 문헌["Synthesis of a segmented conjugated polymer chain giving a blue-shifted electroluminescence and improved efficiency" by P.L. Burn, A.B. Holmes, A. Kraft, D.D.C. Bradley, A.R. Brown and R. H. Friend, J.Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 32]은 주쇄 내에 공액 및 비-공액 서열을 갖고, 508 nm에서 최대 발광을

갖는 청록색 전기발광을 나타내는 발광 중합체의 제조를 기술하고 있다. 청색 발광은 2개의 공액 중합체에서 관찰되었다. 인듐-주석 산화물과 알루미늄 접촉부 사이에 개재된 폴리(p-페닐렌)은 문헌[G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich and G. Leising in Adv. Mater.. 1992, 4, 36]에서 공개되었다. 유사하게, 오모리(Y. Ohmori), 우치다(M. Uchida), 무로(K. Muro) 및 요시노(K. Yoshino)는 "폴리(알킬플루오렌)을 사용한 청색 전기발광 다이오드"를 문헌["Blue electroluminescent diodes utilizing poly(alkylfluorene)" in Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, L1941]에 보고하였다.

[0007] 문헌[Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 26, 27 December 1999, 4055-4057 "Reduction of molecular aggregation and its application to the high-performance blue perylene-doped organic electroluminescent device"]은 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(파라-페닐페놀레이토)알루미늄(III) 중의 도판트로서 페릴렌을 사용하여 제조된 전기발광 소자를 개시하고 있다.

[0008] 문헌[J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 437-443 "Attaching Perylene Dyes to Polyfluorene: Three Simple, Efficient Methods for Facile Color Tuning of Light-Emitting Polymers"]은 폴리플루오렌 쉘에 대해 페릴렌 염료가 (i) 주쇄 내의 공단량체, (ii) 쉘 말단에서의 말단캡핑 기, 또는 (iii) 펜던트 측기로서 결합한 것을 개시하고 있다.

[0009] 문헌[Polymer (Korea), 2004, 28(5), 367-373 "Electroluminescence characteristics of blue light emitting copolymer containing perylene and triazine moieties in the side chain"]은 중합체 측쇄에서 발광 및 전자 수송 단위로서, 페릴렌 및 트리아진 잔기를 함유하는 청색 발광 공중합체를 개시하고 있다.

[0010] 문헌[Chem. Commun., 2005, 2172-2174 "Selective Ir-catalysed borylation of polycyclic aromatic hydrocarbons: structures of naphthalene-2,6-bis(boronate), pyrene-2,7-bis(boronate) and perylene-2,5,8,11-tetra(boronate) esters"]은 피렌-비스(보로네이트) 및 페릴렌-테트라(보로네이트) 에스터를 생성하여 공액 시스템 및 광학 물질을 제조하는 것을 개시하고 있다.

[0011] WO 2005/043640은 유기 발광 소자에서 페릴렌 유도체를 유기 발광 물질과 블렌딩하여 소자의 수명을 조금 증가시킬 수 있음을 개시하고 있다. 그러나, 더 고농도의 페릴렌 유도체가 수명을 더욱 개선하지만 발광 스펙트럼에서는 상당한 적색 천이를 초래한다.

[0012] 이를 고려하면, 페릴렌 유도체와 같은 다환 방향족 탄화수소를 발광 중합체 내로 혼입시켜 발광 단위로서 작용하도록 하는 것이 공지되어 있음은 명백하다. 또한, 명백하게도, 유기 발광 소자에서 소자의 수명을 개선하기 위해 페릴렌 유도체를 유기 발광 물질과 블렌딩하지만, 수명은 발광 스펙트럼에서의 상당한 적색 천이의 회생하에 겨우 조금 증가하는 것으로 관찰된다고 알려져 있다.

발명의 내용

[0013] 본 발명의 실시양태의 목적은 유기 발광 소자의 수명을 훨씬 더 개선하면서 발광 스펙트럼을 상당히 변화시키지 않는 물질을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명자들은 놀랍게도 발광 중합체 내에 비-발광성 단위로서 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위(즉, 12개의 방향족 sp² 혼성 탄소 원자를 갖는 것)를 혼입시키는 것이, 이와 같은 단위를 발광 중합체와 단순히 블렌딩하는 것에 비해, 발광 중합체의 발광 스펙트럼에 상당한 변화를 유발하지 않고도 발광 중합체의 수명을 증가시킬 수 있음을 발견하였다.

[0015] 이러한 발견에 기초하여, 본 발명의 제 1 양태에 따르면, 발광성 반복 단위, 및 12개 초과 방향족 sp² 혼성 탄소 원자를 갖는 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위를 포함하는 전기발광 중합체가 제공된다. 바람직하게는, 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위는 16개 이상의 방향족 sp² 혼성 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 18개 이상의 방향족 sp² 혼성 탄소 원자, 및 가장 바람직하게는 20개 이상의 방향족 sp² 혼성 탄소 원자를 갖는다. 특징의 바람직한 실시양태에 따르면, 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위는 페릴렌 단위를 포함한다.

[0016] 거대한 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위를 전기발광 중합체에 혼입시키는 것이 왜 그 발광 스펙트럼을 상당히 변화시키지 않고도 그 전기발광 중합체의 수명을 개선하는지에 대한 몇 가지 가능한 설명이 있다. 이론에 구애됨에 없이, 한 가지 가능한 설명은 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위가 상기 중합체에 따른 개선된 전하 수송을 제공하는 큰 표면적을 갖는 강성 공액 시스템을 제공한다는 점이다. 이것이, 상기 단위들을 발광

물질과의 블렌드로서 단순히 혼합시키는 것보다 상기 단위들을 발광 중합체 내에 비-발광성 전하 수송 단위로서 혼입시키는 것이 왜 개선점을 제공하는지를 설명할 수도 있다. 상기 단위들을 상기 중합체에 혼입함으로써, 거대한 판상(plate-like) 단위는 면대면 배향으로 정렬되어, 블렌드 내에서 랜덤으로 배향되는 것과 달리, 상기 중합체의 길이에 따른 우수한 전하 수송을 제공할 수 있다. 다르게는, 또는 추가로, 상기 거대한 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위들을 전기발광 중합체 내로 혼입함으로써, 이들은 발광 단위들과 더욱 밀접하게 회합되며, 따라서 발광 단위로 전하를 수송하는 데 더욱 효과적으로 작용한다.

[0017] 또한, 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위들은 나머지 발광 중합체의 공액화에 거의 영향을 미치지 않도록 비교적 편재화된 밴드 갭을 가질 수 있으며, 따라서 발광 색에 있어서의 변화는 무시할만하다. 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위들로부터는 실질적으로 어떠한 발광도 없다. 이는 예를 들면 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위의 밴드 갭이 상기 발광 단위의 밴드 갭보다 더 크도록 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위 및 상기 발광 단위를 선택함으로써 보장될 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 유리한 효과는 본 발명의 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위들과 유사한 밴드 갭을 갖는 더 작은 전하 수송 단위들을 혼입하는 것에 의해 달성되지 않는다는 것을 본 발명자들이 입증해내었다. 이것은, 관찰된 유리한 효과에 책임 있는 것은 분명 거대한 판상 단위의 크기라고 앞서 기술한 가정을 뒷받침하는 것이다.

[0019] 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위들은, 반복 단위로서 전기발광 중합체의 주쇄 내에 및/또는 상기 중합체 주쇄에 현수된 하나 이상의 측쇄 내에 및/또는 상기 중합체 주쇄의 말단 캡핑 기로서 혼입될 수 있다. 놀랍게도, 상기 전기발광 중합체 내로 단지 소수의 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위들이 혼입되는 경우라도, 상당한 수명 증가가 관찰된다는 것이 확인되었다. 그러므로, 상기 전기발광 중합체 내 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위들의 농도는 상기 중합체의 반복 단위 총 몰의 10 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 2 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 1 몰% 이하, 및 심지어 0.5 몰% 미만일 수 있다. 따라서, 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위를 매우 소량 사용하여 발광 색상을 상당히 변화시키지 않고도 상당한 수명 증가를 제공할 수 있다.

[0020] 상기 발광 단위는 바람직하게는 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위들보다 더 작은 밴드 갭을 갖는 임의의 발광 단위들로부터 선택될 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 상기 전기발광 중합체는 전하 수송 반복 단위를 추가로 포함하며, 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위의 밴드 갭은 상기 전하 수송 반복 단위와 상기 발광성 반복 단위 사이의 중간 에너지이다. 이러한 구성에서, 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위는 전하를 상기 전하 수송 반복 단위로부터 상기 발광성 반복 단위로 수송하는 기능을 할 수 있다. 상기 전하 수송 반복 단위는 정공 수송 및/또는 전자 수송 반복 단위를 포함할 수 있다. 상기 전하 수송 반복 단위는 플루오렌계 반복 단위 및/또는 트리아릴 아민계 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0022] 하나의 실시양태에서, 상기 전기발광 중합체는 청색 발광성이다. 배경 기술 분야에서 앞서 언급한 바와 같이, 청색 발광 중합체의 낮은 수명은 본 발명의 특정 실시양태와 관련된 특별한 문제이다.

[0023] 본 발명의 목적상, "청색 발광"이라는 용어는 광-발광성 발광이 400 내지 500 nm, 바람직하게는 430 내지 500 nm 범위의 피크 파장을 갖는 것을 의미한다.

[0024] 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위는 바람직하게는 하나 이상의 치환기를 포함한다. 치환기의 예는 가용화(solubilizing) 기, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬 또는 알콕시; 전자 수송(withdrawing) 기, 예를 들어 불소, 나이트로 또는 시아노; 및 중합체의 유리 전이 온도(T_g)를 증가시키는 치환기; 및 아릴 기, 예를 들어 임의로 치환된 페닐, 비치환된 페닐, 또는 하나 이상의 알킬 또는 알콕시 기로 치환된 페닐을 포함한다. 바람직한 치환기는 t-부틸이다.

[0025] 적합하게 위치되는 경우, 치환기는 예를 들어 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위의 반응 부위를 차단함으로써 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위의 융합 방향족 고리를 보호하는 작용을 할 수 있다.

[0026] 임의로, 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위에 존재하는 치환기들은 직접 결합에 의하거나, 또는 연결 기 또는 연결 원자에 의해 함께 연결될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 이하에서는 도면을 참조하여 단지 예시하는 방식으로 본 발명을 기술할 것이다.

도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 유기 발광 소자를 나타낸다.

도 2는 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위가 혼입된 본 발명에 따른 다수의 중합체 및 비교를 위해 거대한 다환 방향족 탄화수소 단위가 존재하지 않는 상응하는 중합체가 혼입된 다수의 중합체에 대한 휘도 대 시간 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 3은 도 2의 중합체의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

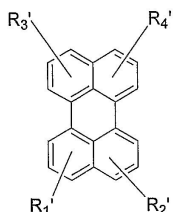
도 4는 중합체 단독(실선) 및 페릴렌과 블렌딩된 중합체(점선)에 대한 휘도 대 시간 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 5는 중합체 단독(실선) 및 비-발광성 페릴렌 유도체 단위가 혼입된 본 발명에 따른 중합체(점선)에 대한 휘도 대 시간 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 바람직한 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위는 하기 화학식 A의 구조 단위를 갖는다:

[0029] [화학식 A]



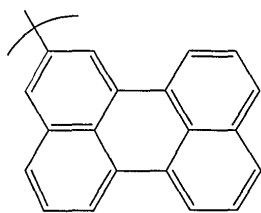
[0030]

상기 식에서,

[0032] R₁' 내지 R₄'는 독립적으로 알킬, 임의로 치환된 아릴, 알콕시, 티오에터 및 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의적 치환기이다. 바람직한 치환기는 알킬, 더욱 바람직하게는 분지형 알킬; 및 페닐, 더욱 바람직하게는 알킬-치환된 페닐이다. 치환기 R₁' 내지 R₄'는 2, 5, 8 및 11번 위치에 존재할 수 있다. R-기들 중 적어도 하나는 전기발광 중합체에 대한 연결기를 포함하여야 한다.

[0033] 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소가 상기 전기발광 중합체의 주쇄에 대한 측쇄로서 공유 결합하는 경우, 이는 하기 화학식 I의 구조 단위를 포함할 수 있다:

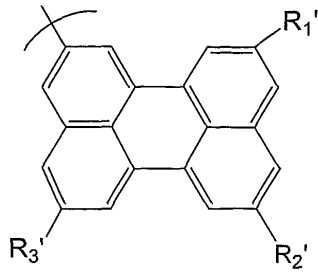
[0034] [화학식 I]



[0035]

[0036] 화학식 I의 구조 단위는, 예를 들어 하기 화학식 II에 나타난 바와 같이, C2, C5 및 C8 위치 중 임의의 하나 이상의 위치에서 치환될 수 있다:

[0037] [화학식 II]



[0038]

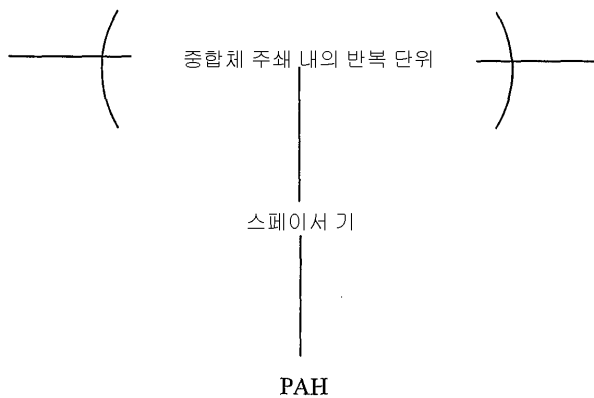
[0039] 상기 식에서,

[0040] R_1' , R_2' 및 R_3' 은 상기 정의된 바와 같이 각각 독립적으로 임의적 치환기를 나타낸다.

[0041] 하나의 바람직한 실시양태에서는, 치환기 R_1' , R_2' 및 R_3' 은 모두 존재한다. R_1' , R_2' 및 R_3' 은 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소의 융합된 고리를 보호하는 작용을 할 수 있다. 바람직하게는, R_1' , R_2' 및 R_3' 은 각각 t-부틸을 나타낸다.

[0042] 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소(PAH)는 하기 화학식 III의 반복 단위로 나타낸 바와 같이 스페이서 기를 통해 상기 전기발광 중합체의 주쇄에 연결될 수 있다:

[0043] [화학식 III]



[0044]

[0045] 스페이서 기는 공액 또는 비-공액화될 수 있다.

[0046] 공액 스페이서 기는, 예를 들어 페닐을 포함한다. 비-공액 스페이서 기는, 예를 들어 알킬을 포함한다.

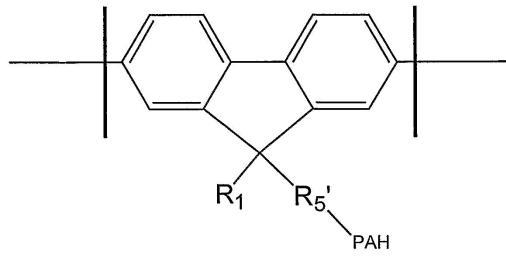
[0047] 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소는 또한 상기 중합체 주쇄에 직접 연결될 수도 있다.

[0048] 상기 전기발광 중합체의 주쇄는 하나 이상의 상이한 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0049] 하나의 실시양태에서, 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소가 결합되는 상기 중합체 주쇄 내의 반복 단위는 플루오렌, 더욱 바람직하게는 9,9-이치환된 플루오렌을 포함하는 것이 바람직하다. 플루오렌 단위는 전체적으로 반복 단위에 안정성을 제공한다.

[0050] 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소가 상기 전기발광 중합체에 결합되는 경우, 상기 전기발광 중합체는 하기 화학식 IV의 반복 단위를 포함할 수 있다:

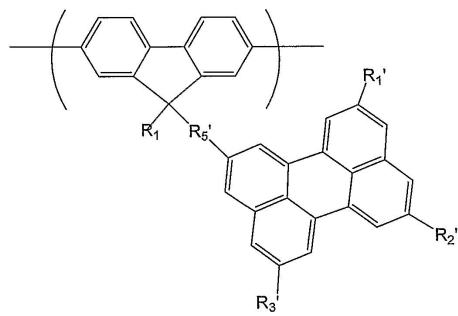
[0051] [화학식 IV]



[0052]

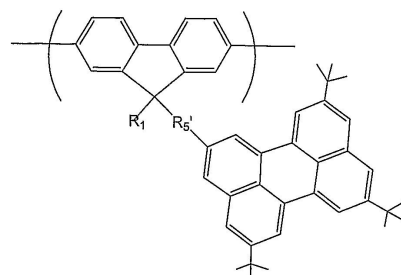
[0053] 화학식 IV를 갖는 바람직한 반복 단위는 하기 화학식 V 내지 VIII에 도시되어 있다:

[0054] [화학식 V]



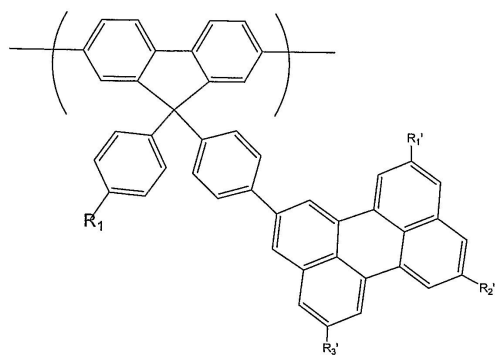
[0055]

[0056] [화학식 VI]



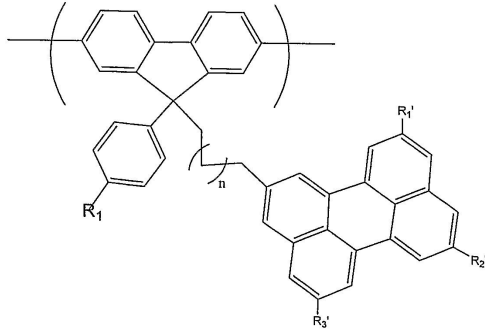
[0057]

[0058] [화학식 VII]



[0059]

[0060] [화학식 VIII]



[0061]

[0062] 상기 식에서,

[0063] R_1 , R_1' , R_2' 및 R_3' 은 상기 정의된 바와 같고;

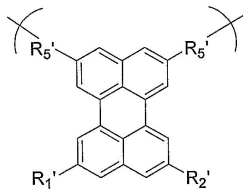
[0064] R_5' 는 스페이서 기, 바람직하게는 알킬렌, 아릴렌(특히 페닐렌), 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합, 특히 아릴 알킬이고;

[0065] n 은 1 내지 10의 정수이다.

[0066] 바람직하게는, R_1 은 임의로 치환된 C_4 - C_{20} 알킬 또는 아릴 기를 나타낸다.

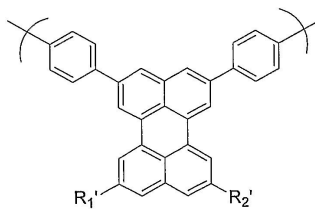
[0067] 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 상기 공액 중합체의 주쇄 내의 반복 단위로서 제공된 실시양태를 참조하면, 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위는 인접한 반복 단위에 직접적으로 결합되거나, 또는 스페이서 기를 통해 결합될 수 있다. 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위는 임의의 위치를 통해 결합되고, 임의의 위치에서 치환될 수 있다. 이 실시양태에 따른 바람직한 반복 단위는 하기 화학식 IX 및 X를 포함한다:

[0068] [화학식 IX]



[0069]

[0070] [화학식 X]



[0071]

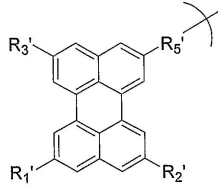
[0072] 상기 식에서,

[0073] R_1' , R_2' 및 R_5' 는 상기 정의된 바와 같다.

[0074] 화학식 IX 및 X는 8 및 11번 위치를 통한 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위의 연결을 예시하고 있지만, 상기 단위가 2, 5, 8 및 11번 위치 중 임의의 2개의 조합을 통해 연결되는 유사한 반복 단위가 제공될 수 있음을 알 수 있을 것이다.

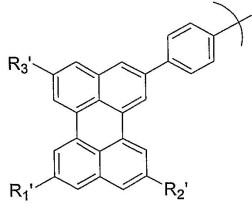
[0075] 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 상기 전기발광 중합체의 말단 기로서 공유 결합되는 실시양태를 참조하면, 바람직한 말단 기는 하기 화학식 XI 및 XII를 갖는다:

[0076] [화학식 XI]



[0077]

[0078] [화학식 XII]



[0079]

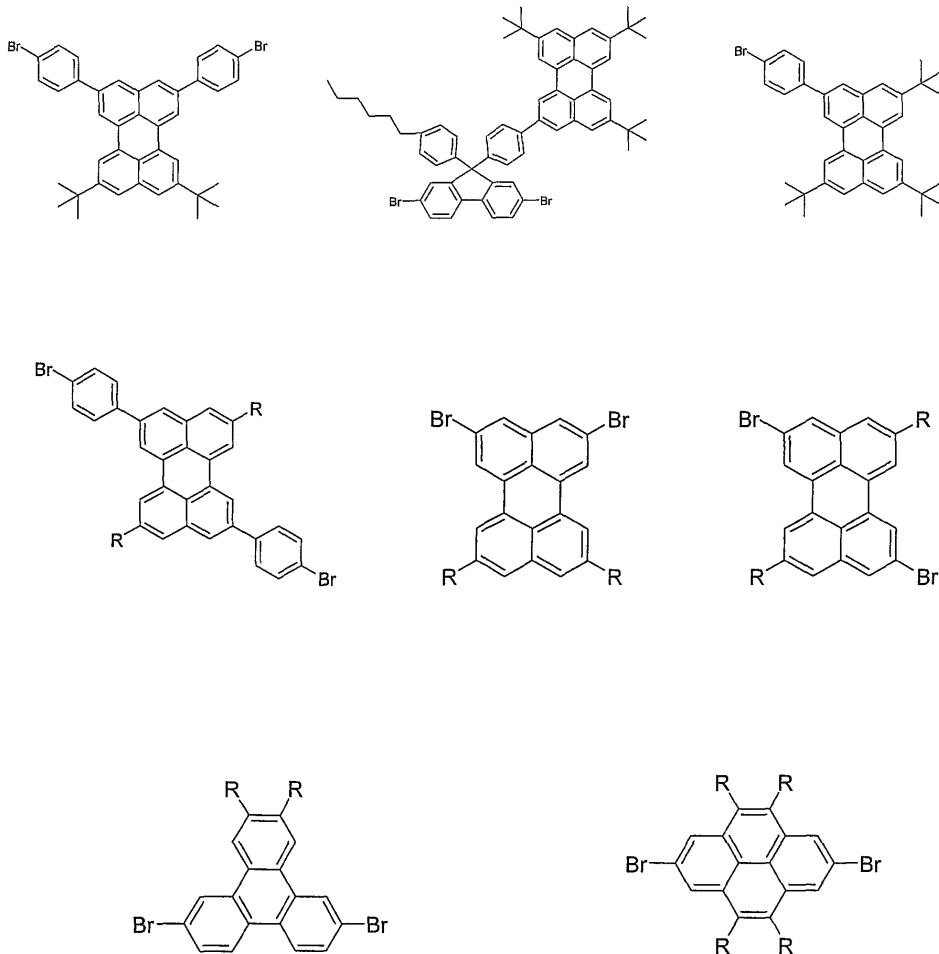
[0080] 상기 식에서,

[0081] R_1' , R_2' , R_3' 및 R_5' 는 상기 정의된 바와 같다.

[0082] 상기 중합체는 바람직하게는 선형 중합체이고, 상기 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 말단 기는 상기 중합체쇄의 하나 또는 양 말단에 존재한다.

[0083] 상기 중합체는 바람직하게는 상기 화학식 III 내지 X 중 하나를 갖는 반복 단위를 5 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2 몰%, 더욱더 바람직하게는 0.2 내지 0.5 몰% 함유한다.

[0084] 본 발명의 전기발광 중합체를 제조하기에 적합한 다환 방향족 탄화수소 단량체의 일부 예를 하기에 나타내었다:

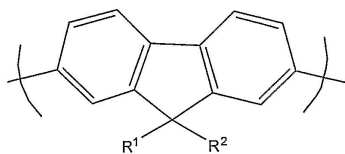


[0085]

[0086] 바람직한 전자 수송 반복 단위는 플루오렌을 포함한다. 본원에 사용된 "플루오렌"이라는 용어는 그 의미 내에 스피로플루오렌 및 인데노플루오렌을 포함한다. 전자 수송을 최적화하기 위해, 플루오렌 단위는 바람직하게는 당해 분야에 공지된 바와 같이 중합체 주쇄를 따라 3개 이상의 쇠에 연결된다.

[0087] 바람직한 전자 수송 반복 단위는 임의로 치환된 2,7-연결된 플루오렌, 가장 바람직하게는 하기 화학식 1을 포함한다:

[0088] [화학식 1]



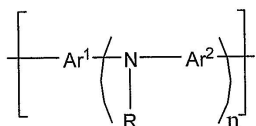
[0089]

[0090] 상기 식에서,

[0091] R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 또는 임의로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 임의로 치환된 C_4 - C_{20} 알킬 또는 아릴 기를 포함한다.

[0092] 바람직한 정공 수송 반복 단위는 아민, 특히 트리아릴아민, 바람직하게는 하기 화학식 2의 것을 포함한다:

[0093] [화학식 2]

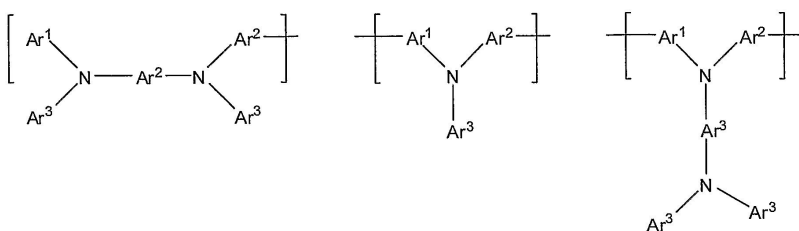


[0094]

[0095] 상기 식에서,

[0096] Ar^1 및 Ar^2 는 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, n 은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고, R 은 H 또는 치환기, 바람직하게는 치환기이다. R 은 바람직하게는 알킬, 또는 아릴 또는 헤테로아릴, 가장 바람직하게는 아릴 또는 헤테로아릴이다. 화학식 2의 단위에서 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 치환될 수 있다. 바람직한 치환기는 알킬 및 알콕시 기를 포함할 수 있다. 화학식 2의 반복 단위에서 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 2가 연결 원자 또는 기에 의해 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O, S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.

[0097] 화학식 2를 만족시키는 특히 바람직한 단위는 하기 화학식 3 내지 5의 단위를 포함한다:



[0098]

[0099] 상기 식에서,

[0100] Ar^1 및 Ar^2 는 위에서 정의된 바와 같고; Ar^3 은 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 존재하는 경우, Ar^3 에 바람직한 치환기는 알킬 및 알콕시 기를 포함한다.

[0101] 본 발명의 제 2 양태는 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 정의된 물질의 제조 방법을 제공한다.

[0102] 상기 공액 중합체의 제조에 바람직한 방법은, 예를 들어 WO 00/53656에 기재된 바와 같은 스즈키(Suzuki) 중합, 및 예를 들어 문헌[T. Yamamoto, "Electrically Conducting and Thermally Stable π -Conjugated

Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 기재된 바와 같은 야마모토(Yamamoto) 중합이다. 이들 중합 기법은 모두 "금속 삽입(metal insertion)"에 의해 작동하며, 이때 금속 착체 촉매의 금속 원자가 어떤 단량체의 아릴 기와 이탈 기 사이에 삽입된다. 야마모토 중합의 경우에는 니켈 착체 촉매가 사용되고, 스즈키 중합의 경우에는 팔라듐 착체 촉매가 사용된다.

- [0103] 예를 들어, 야마모토 중합에 의한 선형 중합체의 합성에서는, 두 개의 반응성 할로젠 기를 가진 단량체가 사용된다. 유사하게, 스즈키 중합 방법에 따르면, 적어도 하나의 반응성 기는 보론 유도체 기, 예컨대 보론산 및 보론산 에스테리이고 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 불소 및 요오드, 가장 바람직하게는 브롬이다.
- [0104] 따라서, 본원 전반에 걸쳐 예시된 바와 같은 아릴 기를 포함하는 반복 단위 및 말단 기는 적합한 이탈 기를 수반하는 단량체로부터 유도될 수 있음을 알 수 있을 것이다.
- [0105] 스즈키 중합은 위치규칙적(regioregular), 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 특히, 단독 중합체 또는 랜덤 공중합체는 하나의 반응성 기가 할로젠이고 다른 반응성 기가 보론 유도체 기인 경우에 제조될 수 있다. 다르게는, 블록 또는 위치규칙적(특히, AB) 공중합체는 제 1 단량체의 반응성 기 둘 다가 보론이고, 제 2 단량체의 반응성 기 둘 다가 할로젠인 경우에 제조될 수 있다.
- [0106] 할라이드에 대한 대안으로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈 기는 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트 등의 기를 포함한다.
- [0107] 따라서, 제 2 양태는, 스즈키 중합 또는 야마모토 중합을 이용하여, 각각 2개 이상의 반응성 기를 갖는 단량체들을 중합하는, 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 정의된 물질의 제조 방법을 제공한다. 바람직하게는, 반응성 기는 보론산 또는 보론산 에스테르, 할로젠, 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트와 같은 보론산 유도체 기로부터 선택된다.
- [0108] 본 발명의 제 3 양태는, 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 정의된 물질을 함유하는 유기 발광 소자(OLED)를 제공한다. 전형적으로 상기 물질은 단독으로 또는 하나 이상의 다른 물질과 조합되어 소자의 층에 포함될 것이다. 상기 소자는, 예를 들어 하나 이상의 다이오드로 구성될 수 있다.
- [0109] 도 1을 참조하면, 본 발명의 제 3 양태에 따른 OLED의 구조는 투명 유리 또는 플라스틱 기판(1), 애노드(2) 및 캐소드(4)를 포함한다. 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 정의된 발광 물질을 포함하는 전기발광 층(3)은 애노드(2)와 캐소드(4) 사이에 제공된다.
- [0110] 실제 소자에서, 상기 전극들 중 하나 이상은, 광이 흡수(광반응성 소자의 경우) 또는 방출(OLED의 경우)될 수 있도록 반투명하다. 애노드가 투명한 경우, 이는 전형적으로 인듐 주석 산화물을 포함한다.
- [0111] 애노드(2)와 캐소드(3) 사이에는 추가의 층들, 예를 들어 전하 수송 층, 전하 주입 층 또는 전하 차단 층이 위치할 수 있다.
- [0112] 특히, 애노드(2)와 전기발광 층(3) 사이에 제공되어 애노드로부터 반도체성 중합체의 층 또는 층들 내로의 정공 주입을 돕는 전도성 유기 또는 무기 물질로부터 형성될 수 있는 전도성 정공 주입 층을 제공하는 것이 바람직하다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 특히 전하-균형화 폴리산 예컨대 EP 0901176 및 EP 0947123에 개시된 바와 같은 폴리스타이렌 설포네이트(PSS), 폴리아크릴산 또는 불화된 설포산 예컨대 나피온(Nafion[®]); US 5723873 및 US 5798170에 개시된 바와 같은 폴리아닐린; 및 폴리(티에노티오펜)으로 도핑된 PEDT를 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는 전이 금속 산화물 예를 들어 문헌[Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753]에 개시된 바와 같은 VOx, MoOx 및 RuOx을 포함한다.
- [0113] 존재하는 경우, 애노드(2)와 전기발광 층(3) 사이에 위치한 정공 수송 층은 바람직하게는 5.5 eV 이하, 더욱 바람직하게는 4.8 내지 5.5 eV의 HOMO 준위를 갖는다. HOMO 준위는, 예를 들면 순환 전류전압법에 의해 측정될 수 있다.
- [0114] 존재하는 경우, 전기발광 층(3)과 캐소드(4) 사이에 위치한 전자 수송 층은 바람직하게는 약 3 내지 3.5 eV의 LUMO 준위를 갖는다.
- [0115] 전기발광 층(3)은 발광 물질 단독으로 구성되거나 또는 하나 이상의 추가 물질과 조합된 발광 물질을 포함할 수

있다. 특히, 발광 물질은, 예를 들어 WO 99/48160에 개시된 바와 같은 정공 및/또는 전자 수송 물질과 블렌딩되거나, 또는 반도체성 호스트 매트릭스에 발광성 도판트를 포함할 수 있다. 다르게는, 발광 물질은 전하 수송 물질 및/또는 호스트 물질과 공유 결합될 수 있다.

- [0116] 캐소드(4)는 전기발광 층으로의 전자 주입을 허용하는 일 함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 캐소드와 전기발광 물질 사이의 상호 부작용의 가능성과 같은 다른 인자가 캐소드의 선택에 영향을 미친다. 캐소드는 알루미늄 층과 같은 단일 물질로 구성될 수 있다. 다르게는, 이는 복수 개의 금속, 예를 들어 낮은 일 함수 물질과 높은 일 함수 물질의 이중 층, 예컨대 칼슘과 알루미늄의 이중 층(WO 98/10621 참조); 바륨 원소(WO 98/57381, 문헌 [Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 WO 02/84759 참조); 또는 전자 주입을 보조하는 금속 화합물의 박층, 특히 알칼리 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드, 예를 들어 리튬 플루오라이드(WO 00/48258 참조); 바륨 플루오라이드(문헌 [Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001] 참조); 및 바륨 옥사이드를 포함할 수 있다. 소자 내로 전자를 효율적으로 주입하기 위해, 캐소드는 바람직하게는 3.5 eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일 함수를 갖는다. 금속의 일 함수는, 예를 들어 문헌 [Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 찾을 수 있다.
- [0117] 캐소드는 불투명 또는 투명할 수 있다. 투명 캐소드는 능동 매트릭스 소자에 특히 유리한데, 그 이유는 이와 같은 소자에서 투명 애노드를 통한 발광이 발광 픽셀 아래에 위치한 구동 회로에 의해 적어도 부분적으로 차단되기 때문이다. 투명 캐소드는 충분히 투명할 정도로 얇은 전자 주입 물질 층을 포함할 것이다. 전형적으로, 이 층의 측방향 전도성은 그의 얇기로 인해 낮을 것이다. 이 경우, 상기 전자 주입 물질 층은 보다 두꺼운 층의 투명 전도성 물질(예컨대, 인듐 주석 산화물)과 함께 사용된다.
- [0118] 투명 캐소드 소자는 투명 애노드를 가질 필요는 없으며(물론, 완전 투명한 소자를 필요로 하지 않는 한), 따라서 배면-발광 소자에 사용되는 투명 애노드는 알루미늄 층과 같은 반사성 물질 층으로 대체 또는 보충될 수 있다. 투명 캐소드 소자의 예는, 예를 들어 GB 2348316에 개시되어 있다.
- [0119] 광학 소자는 수분과 산소에 민감한 경향이 있다. 따라서, 기판은 수분과 산소가 소자 내로 침투하는 것을 방지하는 양호한 차단 특성을 갖는 것이 바람직하다. 기판은 통상적으로 유리이지만, 다른 기판을 사용할 수도 있으며, 특히 소자의 유연성이 요구되는 경우에 그러하다. 예를 들어, 기판은, 플라스틱과 장벽 층을 교대배치시킨 기판을 개시한 US 6268695에 기재된 플라스틱, 또는 EP 0949850에 개시된 얇은 유리와 플라스틱의 라미네이트를 포함할 수 있다.
- [0120] 상기 소자는 수분과 산소의 침투를 방지하기 위해 캡슐화재(미도시)에 의해 캡슐화된 것이 바람직하다. 적합한 캡슐화재는 유리 시트, 적절한 장벽 특성을 갖는 필름(예컨대, WO 01/81649에 개시된 바와 같은 중합체와 유전체의 교호적 스택), 또는 기밀 용기(예컨대, WO 01/19142 참조)를 포함한다. 상기 기판 또는 캡슐화재를 투과할 수 있는 임의의 대기 수분 및/또는 산소를 흡수하기 위한 게터 물질(getter material)이 상기 기판과 상기 캡슐화재 사이에 위치할 수 있다.
- [0121] 도 1의 실시양태는 본 발명에 따른 소자를 도시하며, 여기서 상기 소자는, 우선 기판 위에 애노드를 형성하고, 그 다음 전기발광 층 및 캐소드를 침착함으로써 형성되지만, 본 발명의 소자는 우선 기판 위에 캐소드를 형성하고, 그 다음 전기발광 층 및 애노드를 형성함으로써 형성될 수도 있음을 알 것이다.
- [0122] 본 발명의 제 4 양태는 본 발명의 제 3 양태와 관련하여 정의된 OLED의 제조 방법을 제공한다. 바람직하게는, 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 정의된 발광 물질은 OLED의 층을 형성하기 위한 용액 처리공정에 의해 용액으로부터 (임의로 하나 이상의 추가 물질과 함께) 침착된다.
- [0123] 폴리아릴렌, 특히 폴리플루오렌에 적합한 용매는 모노- 또는 폴리-알킬벤젠, 예를 들어 톨루엔 및 자일렌을 포함한다. 특히 바람직한 용액 침착 기법은 스핀-코팅 및 잉크젯 인쇄 기법이다.
- [0124] 스핀-코팅은 전기발광 물질의 패턴화가 불필요한 소자, 예를 들어 조명 용도 또는 단색 영역으로 된 디스플레이에 특히 적합하다.
- [0125] 잉크젯 인쇄는 고급 정보 콘텐츠 디스플레이, 특히 풀 컬러 디스플레이에 특히 적합하다. OLED의 잉크젯 인쇄는, 예를 들어 EP 0880303에 기재되어 있다.
- [0126] 다른 용액 침착 기법으로는 딥-코팅, 롤 인쇄 및 스크린 인쇄가 포함된다.
- [0127] 다층 OLED를 용액 처리공정에 의해 형성하는 경우, 숙련자라면 예를 들어 후속 층의 침착 또는 인접 층 물질의 선택 전에 하나의 층을 가교결합시켜 인접 층들의 상호혼합을 방지함으로써, 이들 층 중 제 1 층을 형성하는 물

질이 제 2 층을 침착시키는 데 사용되는 용매에 용해되지 않도록 하는 기법을 알고 있을 것이다.

[0128] 본 발명의 제 5 양태는 본 발명의 제 3 양태와 관련하여 정의된 소자를 포함하는 광원, 예를 들어 풀 컬러 디스플레이를 제공한다.

[0129] 제 5 양태에 따라, 전기발광 층(3)은 패턴화되거나 또는 비-패턴화될 수 있다. 비-패턴화된 층을 포함하는 소자는, 예를 들면 조명원으로 사용될 수 있다. 백색 발광 소자가 특히 이러한 목적에 적합하다. 패턴화된 층을 포함하는 소자는, 예를 들면 능동형 매트릭스 디스플레이 또는 수동형 매트릭스 디스플레이일 수 있다. 능동형 매트릭스 디스플레이의 경우, 패턴화된 전기발광 층은 전형적으로 패턴화된 애노드 층과 비-패턴화된 캐소드 층과 함께 사용된다. 수동형 매트릭스 디스플레이의 경우, 애노드 층은 애노드 물질의 평행 스트라이프, 및 상기 애노드 물질에 수직으로 배열된 전기발광 물질과 캐소드 물질의 평행 스트라이프로 형성되며, 이때 전기발광 물질과 캐소드 물질의 스트라이프는 전형적으로 포토리소그래피에 의해 형성된 절연 물질의 스트라이프("캐소드 분리막")에 의해 분리된다.

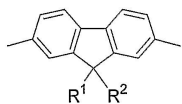
[0130] 제 3 양태에 따른 소자를 참조하면, 하기의 일반적 개념을 공액 중합체와 관련하여 논할 수 있다.

[0131] 전기발광 및/또는 전자 수송 중합체는 폴리(아릴렌 비닐렌), 예를 들어 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및 폴리아릴렌을 포함한다.

[0132] 중합체는 바람직하게는 예를 들어 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 여기에 인용된 참조문헌에 개시된 바와 같은 아릴렌 반복 단위로부터 선택되는 제 1 반복 단위를 포함한다. 예시적인 제 1 반복 단위는 문헌[J. Appl. Phys. 1996, 79, 934]에 개시된 바와 같은 1,4-페닐렌 반복 단위; EP 0842208에 개시된 바와 같은 플루오렌 반복 단위; 예를 들어 문헌[Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020]에 개시된 바와 같은 인데노플루오렌 반복 단위; 예를 들어 EP 0707020에 개시된 바와 같은 스피로플루오렌 반복 단위를 포함한다. 이들 각각의 반복 단위는 임의로 치환된다. 치환기의 예는 가용화 기 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬 또는 알콕시; 전자 수용 기 예컨대 불소, 나이트로 또는 시아노; 및 중합체의 유리 전이 온도(T_g)를 증가시키는 치환기를 포함한다.

[0133] 특히 바람직한 중합체는 임의로 치환된 2,7-연결된 플루오렌, 가장 바람직하게는 하기 화학식 6의 반복 단위를 포함한다:

[0134] [화학식 6]



[0135]

[0136] 상기 식에서,

[0137] R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, 또는 임의로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, R¹ 및 R² 중 적어도 하나는 임의로 치환된 C₄-C₂₀ 알킬 또는 아릴 기를 포함한다.

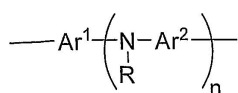
[0138] 중합체는 소자의 어느 층에 사용되는지와 공-반복 단위의 성질에 따라 정공 수송, 전자 수송 및 방출 기능 중 하나 이상을 제공할 수 있다.

[0139] 특히,

[0140] - 플루오렌 반복 단위의 단독중합체, 예를 들어 9,9-다이알킬플루오렌-2,7-다이일의 단독중합체를 사용하여 전자 수송 기능을 제공할 수 있다.

[0141] - 트리아릴아민 반복 단위, 특히 하기 화학식 7의 반복 단위를 포함하는 공중합체:

[0142] [화학식 7]

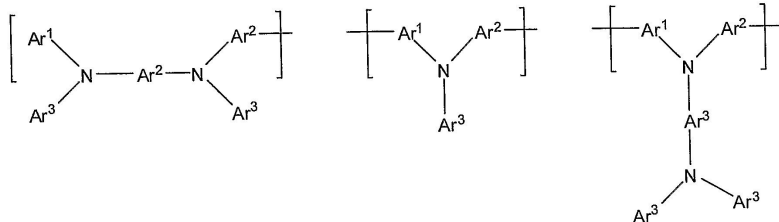


[0143]

[0144] 상기 식에서,

[0145] Ar^1 및 Ar^2 는 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고, R은 H 또는 치환기, 바람직하게는 치환기이다. R은 바람직하게는 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴, 가장 바람직하게는 아릴 또는 헤테로아릴이다. 상기 화학식 7의 단위에서 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 치환될 수 있다. 바람직한 치환기는 알킬 및 알콕시 기를 포함할 수 있다. 상기 화학식 7의 반복 단위에서 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 2가 연결 원자 또는 기에 의해 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O, S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.

[0146] 화학식 7을 만족시키는 특히 바람직한 단위는 하기 화학식 8 내지 10의 단위를 포함한다:



[0147] 8 9 10

[0148] 상기 식에서,

[0149] Ar^1 및 Ar^2 는 위에서 정의된 바와 같고; Ar^3 은 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 존재하는 경우, Ar^3 에 바람직한 치환기는 알킬 및 알콕시 기를 포함한다.

[0150] 이러한 유형의 특히 바람직한 정공 수송 중합체는 제 1 반복 단위와 트라이아릴아민 반복 단위의 공중합체이다.

[0151] 전기발광 중합체는, 예를 들어 WO 00/55927 및 US 6353083에 개시된 바와 같이, 전기발광 영역, 및 정공 수송 영역과 전자 수송 영역 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 정공 수송 영역 및 전자 수송 영역 중 단지 하나가 제공되는 경우라면, 상기 전기발광 영역이 정공 수송 및 전자 수송 기능 중 다른 기능을 제공할 수 있다. 다르게는, 전기발광 중합체는 정공 수송 물질 및/또는 전자 수송 물질과 블렌딩될 수 있다. 정공 수송 반복 단위, 전자 수송 반복 단위 및 발광성 반복 단위 중 하나 이상을 포함하는 중합체는 중합체 주쇄 또는 중합체 측쇄에 상기 단위들을 제공할 수 있다.

[0152] 이와 같은 중합체 내의 상이한 영역은 US 6353083에서와 같이 상기 중합체 골격을 따라 제공되거나, 또는 WO 01/62869에서와 같이 상기 중합체 골격으로부터의 펜던트 기로서 제공될 수 있다.

[0153] 본 발명의 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 함유 중합체는 인광성 발광자(emitter)용 호스트 물질로서 사용될 수 있으며, 이 경우 중합체/인광성 발광자 조성물의 발광은 인광성 물질의 발광 색으로 전이될 것이다.

[0154] 바람직한 인광성 발광자는 임의로 치환된 하기 화학식 25의 착체를 포함하는 금속 착체를 포함한다:

[0155] [화학식 26]

[0156] $ML_q^1 L_r^2 L_s^3$

[0157] 상기 식에서,

[0158] M은 금속이고; L^1 , L^2 및 L^3 은 각각 배위 기이고; q는 정수이고; r 및 s는 각각 독립적으로 0 또는 정수이고; (a. q) + (b. r) + (c. s)의 합은 M에 가능한 배위 자리의 개수와 같다(여기서, a는 L^1 에 대한 배위 자리의 개수이고, b는 L^2 에 대한 배위 자리의 개수이고, c는 L^3 에 대한 배위 자리의 개수이다).

[0159] 중원소(heavy element) M은 강한 스핀-궤도 커플링을 유도하여 삼중항 또는 그 초과 상태에서부터의 신속한 계간 전이(intersystem crossing) 및 발광을 허용한다(인광). 적합한 중금속 M은 하기 금속들을 포함한다:

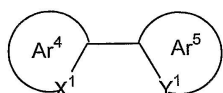
[0160] - 란타넘 계열 금속, 예를 들어 세륨, 사마륨, 유로퓸, 터븀, 디스프로슘, 툴륨, 어븀 및 네오디뮴; 및

[0161] - d-블록 금속, 특히 2열 및 3열 금속들, 즉 39 내지 48번 및 72 내지 80번 원소, 구체적으로 루테튬, 로튬, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금.

[0162] f-블록 금속에 적합한 배위 기는 산소 또는 질소 도너(donor) 시스템, 예를 들어 카복실산, 1,3-다이케토네이트, 하이드록시 카복실산, 쉬프(Schiff) 염기 예컨대 아실 페놀 및 이미노아실 기를 포함한다. 공지된 바와 같이, 발광성 란타나이드 금속 착체는, 상기 금속 이온의 제 1 여기 상태보다 높은 삼중항 여기 에너지 준위를 갖는 감응성(sensitizing) 기를 필요로 한다. 발광은 금속의 f-f 전이로부터 일어나므로 발광 색상은 금속의 선택에 의해 결정된다. 날카로운 발광 부분은 일반적으로 협소해서, 디스플레이 용도에 유용한 순순한 색상을 방출시킨다.

[0163] d-블록 금속들은 삼중항 여기 상태로부터의 발광에 특히 적합하다. 이들 금속들은 탄소 또는 질소 도너를 갖는 유기금속성 착체, 예를 들어 하기 화학식 27의 포르피린 또는 2배위자 리간드를 형성한다:

[0164] [화학식 27]

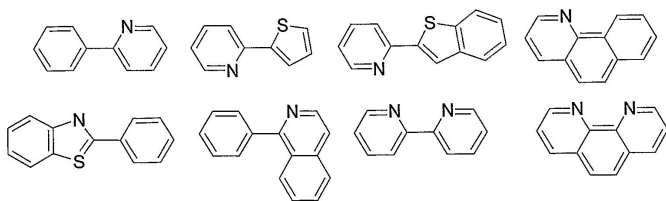


[0165]

[0166] 상기 식에서,

[0167] Ar^4 및 Ar^5 는 동일하거나 상이할 수 있고 독립적으로 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고; X^1 및 Y^1 은 동일하거나 상이하고 독립적으로 탄소 또는 질소로부터 선택되고; Ar^4 및 Ar^5 는 함께 융합될 수 있다. X^1 이 탄소이고 Y^1 이 질소인 리간드가 특히 바람직하다.

[0168] 2배위자 리간드의 예를 하기에 예시한다:



[0169]

[0170] Ar^4 및 Ar^5 은 각각 하나 이상의 치환기를 포함할 수 있다. 이들 치환기 중 둘 이상을 연결하여 고리, 예를 들어 방향족 고리를 형성할 수 있다. 특히 바람직한 치환기는 WO 02/45466, WO 02/44189, US 2002-117662 및 US 2002-182441에 개시된 바와 같은 착체의 발광을 청색-천이시키는 데 사용될 수 있는 불소 또는 트라이플루오로 메틸; JP 2002-324679에 개시된 바와 같은 알킬 또는 알콕시 기; WO 02/81448에 개시된 바와 같은 발광성 물질로서 사용될 때 착체에 정공 수송을 보조하는 데 사용될 수 있는 카바졸; WO 02/68435 및 EP 1245659에 개시된 바와 같은 추가의 기를 부착시키기 위한 리간드를 작용화하도록 제공될 수 있는 브롬, 염소 또는 요오드; 및 WO 02/66552에 개시된 바와 같은 금속 착체의 용액 가공성을 수득하거나 증진시키는 데 사용될 수 있는 덴드론(dendron)을 포함한다.

[0171] 발광성 덴드리머는 전형적으로 하나 이상의 덴드론에 결합된 발광성 코어(core)를 포함하며, 이때 각각의 덴드론은 소정의 분지점 및 둘 이상의 수지상(dendritic) 분지를 포함한다. 바람직하게는, 상기 덴드론은 적어도 부분적으로 공액화되고, 상기 코어 및 수지상 분지들 중 적어도 하나는 아릴 또는 헤테로아릴 기를 포함한다.

[0172] d-블록 원소들과 함께 사용하기에 적합한 다른 리간드는 다이케토네이트, 특히 아세틸아세토네이트(acac); 트라이아릴포스핀 및 피리딘을 포함한다(이들 각각은 치환될 수 있다).

[0173] 주족(main group) 금속 착체는 리간드 기반 발광 또는 전하 이동 발광을 보여준다. 이들 착체의 경우, 발광 색상은 금속뿐만 아니라 리간드의 선택에 의해 결정된다.

[0174] 상기 호스트 물질과 금속 착체는 물리적 블렌드의 형태로 조합될 수 있다. 다르게는, 상기 금속 착체는 상기 호스트 물질에 화학 결합될 수 있다. 중합체성 호스트의 경우, 상기 금속 착체는, 예를 들어 EP 1245659, WO 02/31896, WO 03/18653 및 WO 03/22908에 개시된 바와 같이 중합체 골격에 부착된 치환기로서 화학 결합되거나, 중합체 골격에 반복 단위로서 혼입되거나, 또는 중합체의 말단-기로서 제공될 수 있다.

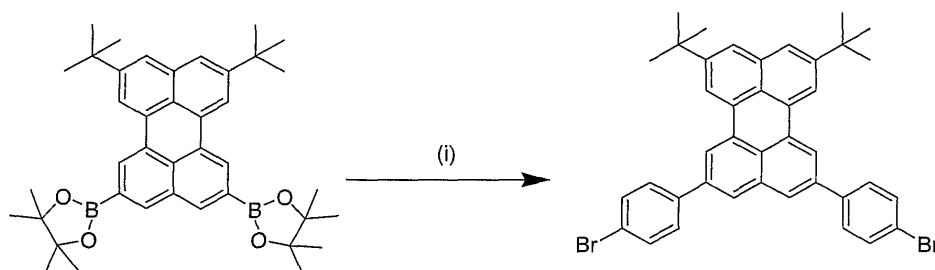
[0175] 넓은 범위의 형광성 저분자량 금속 착체가 공지되어 있고 유기 발광 소자에서 증명되었다(예컨대, 문헌 [Macromol. Sym. 125 (1997) 1-48], US-A 5,150,006, US-A 6,083,634 및 US-A 5,432,014 참조). 또한, 비-발

광성 다환 방향족 탄화수소 단위 또는 말단 기(들)를 포함하는 중합체는 이와 같은 발광자용 호스트 물질로서 사용될 수 있다. 2가 또는 3가 금속에 적합한 리간드는 옥시노이드, 예를 들어 산소-질소 또는 산소-산소 공여 (donating) 원자, 일반적으로 치환기 산소 원자를 가진 고리 질소 원자, 또는 치환기 산소 원자를 가진 치환기 질소 원자 또는 산소 원자, 예를 들어 8-하이드록시퀴놀레이트 및 하이드록시퀴놀-10-하이드록시벤조(h)퀴놀리네이트(II), 벤즈아졸(III), 쉬프 염기, 아조인돌, 크롬 유도체, 3-하이드록시플라본, 및 카복실산, 예를 들어 살리실레이트 아미노 카복실레이트 및 에스터 카복실레이트를 포함한다. 임의적 치환기는 발광 색상을 변화시킬 수 있는 (헤테로) 방향족 고리 상에 할로젠, 알킬, 알콕시, 할로알킬, 시아노, 아미노, 아미도, 설폰닐, 카보닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 포함한다.

[0176] 실시예

[0177] 단량체 실시예 1

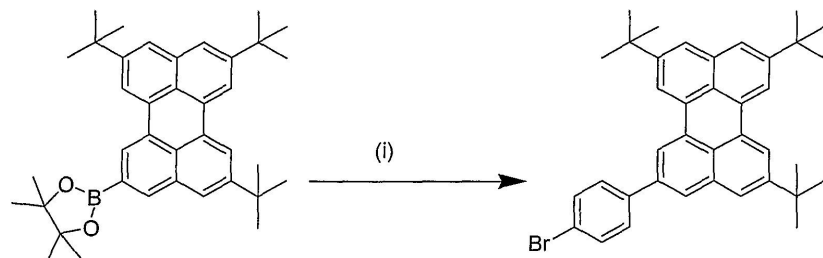
[0178] 주쇄 페틸렌 반복 단위를 형성하기 위한 단량체를 하기 반응식에 따라 제조하였다.



[0179] (i) 3 당량 1-I-4-Br-C₆H₄, 0.2 당량 Pd(PPh₃)₄, 4 당량 Ag₂CO₃, 무수 THF, 2시간 환류. 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 이어서 승화시키고, 재결정화 반복.

[0181] 단량체 실시예 2

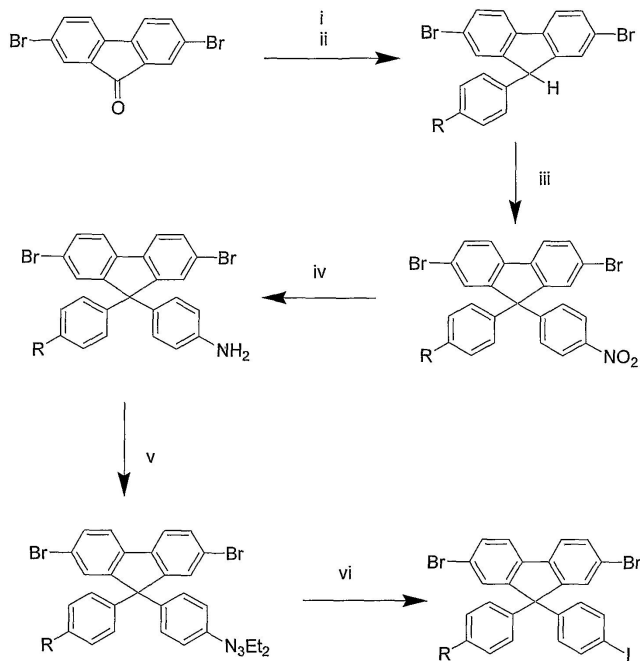
[0182] 중합체의 말단-캡핑 기를 형성하기 위한 말단-캡핑 반응성 물질을 하기 반응식에 따라 제조하였다.



[0183] (i) 10 당량 1-I-4-Br-C₆H₄, 0.1 당량 Pd(PPh₃)₄, 2 당량 Ag₂CO₃, 무수 THF, 3시간 환류. 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 이어서 승화시키고, 재결정화 반복.

[0185] 단량체 실시예 3

[0186] 펜던트 페릴렌 기를 포함하는 단량체를 하기 개시된 방법에 따라 제조하였다.



[0187]

[0188] i) 8 당량 HexPh, 2 당량 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 실온 45°C, 3시간.

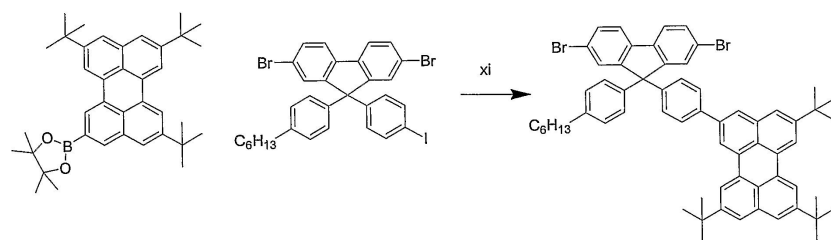
[0189] ii) 0.2 당량 나트륨 3-머캅토프로판 설펜산, 45°C, 6시간. HexPh을 증류로 제거. 생성물을 메탄올로 침전시키고, IPA/톨루엔으로부터 2회 재결정.

[0190] iii) 1.2 당량 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 1.5 당량 K_2CO_3 , DMF, 6시간. 물로 침전시키고, 건조시킴.

[0191] iv) 3.75 당량 SnCl_2 , EtOH, 환류, 12시간. 2/3 EtOH을 제거하고, pH를 수성 NaOH를 사용하여 10으로 올림. 톨루엔으로 수성 후처리를 하고, 5 부피 당량 핵산을 사용하여 톨루엔으로부터 침전시킴.

[0192] v) 6M HCl/MeCN에 용해시키고, 0°C로 냉각시킴. 1.05 당량 NaNO_2 (수성)를 적가함. 1시간 동안 0°C에서 교반함. 0°C에서 2 당량 K_2CO_3 , 2 당량 NEt_3 용액에 천천히 첨가. 2시간 동안 0°C에서 교반함. 실온으로 가운시키고, CHCl_3 로 추출함. 컬럼크로마토그래피로 정제함.

[0193] vi) 과량의 MeI, 2 당량 I_2 80°C 8시간. 감압 하에 MeI 제거하고, CHCl_3 로 추출하고, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 로 세척함. 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 이어서 톨루엔/메탄올로부터 결정화 반복.



[0194]

[0195] vii) 0.2 당량 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2.5 당량 Cs_2CO_3 , 무수 DMF, 실온, 16시간. 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, $n\text{-BuOAc/MeOH}$ 로부터 재결정화 반복.

[0196] 중합체 실시예 1

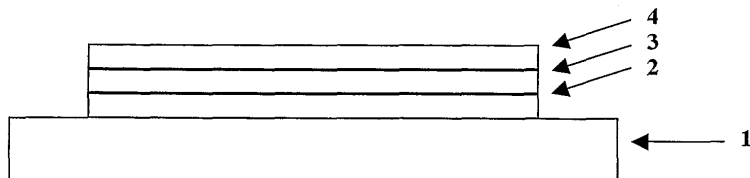
[0197] 발광 단위, 화학식 6의 플루오렌 단위, 화학식 7의 아민 반복 단위, 및 단량체 실시예 1의 단량체로부터 유도된 주쇄 다환 방향족 탄화수소를 포함하는 중합체를 WO 00/53656에 기재된 스킴 중합에 의해 제조하였다.

[0198] 중합체 실시예 2

- [0199] 발광 단위, 화학식 6의 플루오렌 단위, 화학식 7의 아민 반복 단위, 및 단량체 실시예 2의 단량체로부터 유도된 측쇄 다환 방향족 탄화수소를 포함하는 중합체를 WO 00/53656에 기재된 스킴 중합에 의해 제조하였다.
- [0200] 중합체 실시예 3
- [0201] 발광 단위, 화학식 6의 플루오렌 단위, 화학식 7의 아민 반복 단위, 및 단량체 실시예 3의 물질로부터 유도된 말단 캡핑 기를 포함하는 중합체를 WO 00/5366에 기재된 스킴 중합에 의해 제조하였다.
- [0202] 비교 목적으로, 상기 거대한 다환 방향족 탄화수소를 화학식 7의 아민으로 대신한 것을 제외하고는, 중합체 실시예 1에 상응하는 중합체를 제조하였다.
- [0203] 소자 성능
- [0204] 도 2는 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 혼입된 본 발명에 따른 다수의 중합체(위쪽 그룹의 선들) 및 비교를 위해 거대한 비-발광성 다환 방향족 탄화수소 단위가 혼입되지 않은 상응하는 중합체(아래쪽 그룹의 선들)에 대한 휘도 대 시간 곡선을 나타낸 그래프이다. 이 그래프로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 중합체는 비교 실시예에 비해 상당히 더 긴 수명을 가짐을 알 수 있다.
- [0205] 도 3은 상기 중합체의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 이 그래프로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 중합체 및 비교 실시예 중합체의 발광 스펙트럼에는 현저한 차이가 없음을 알 수 있다.
- [0206] 도 4는 중합체 단독(실선) 및 페릴렌과 블렌딩된 중합체(점선)에 대한 휘도 대 시간 곡선을 나타낸 그래프이다. 도 5는 중합체 단독(실선) 및 비-발광성 페릴렌 유도체 단위가 혼입된 본 발명에 따른 중합체(점선)에 대한 휘도 대 시간 곡선을 나타낸 그래프이다. 도 4 및 5에서, 상기 중합체는 전자 수송 단위, 정공 수송 단위 및 발광자 단위를 함유한다. 소자 구조는 애노드/정공 주입 층/정공 수송 층/전기발광 층/캐소드의 층상 구조를 포함한다. 이들 그래프로부터 알 수 있는 바와 같이, 페릴렌 유도체가 단량체로서 또는 블렌드로 도입되는 경우, 그것이 중합체의 수명을 개선함을 알 수 있다. 그 영향은 블렌드에 비해 공중합체에서 더 뚜렷하다는 것이 밝혀졌다.

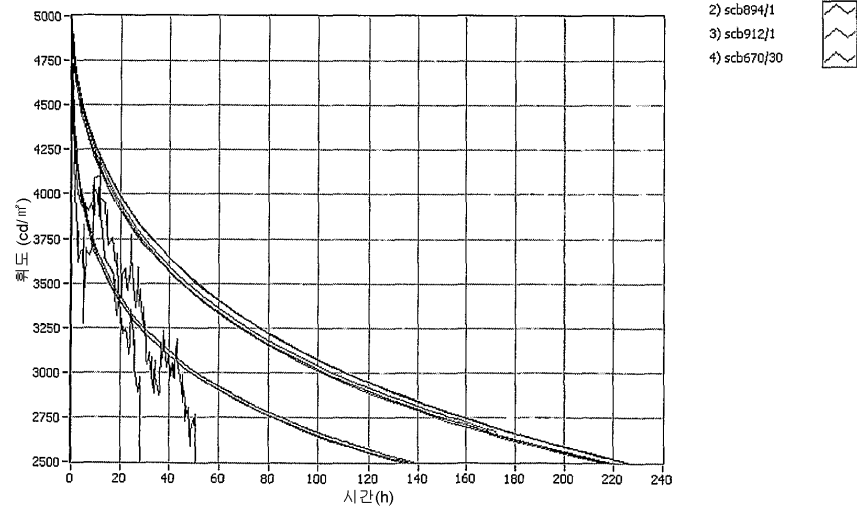
도면

도면1



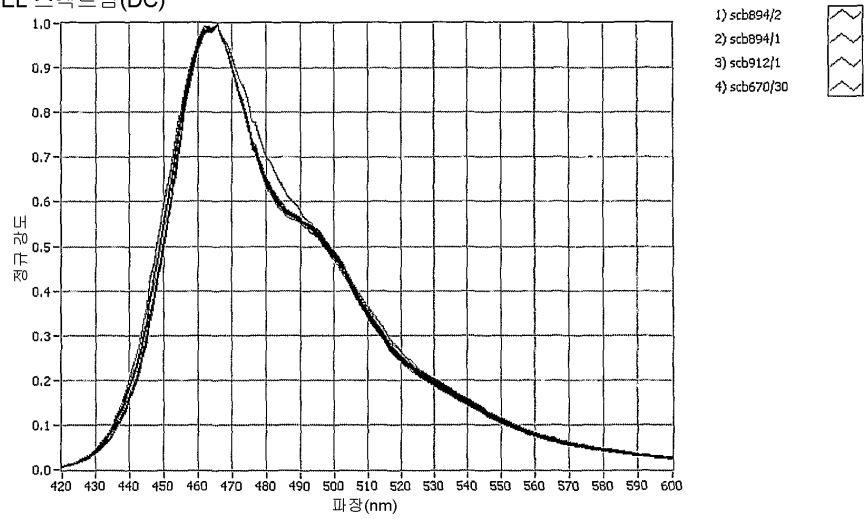
도면2

휘도 vs 시간

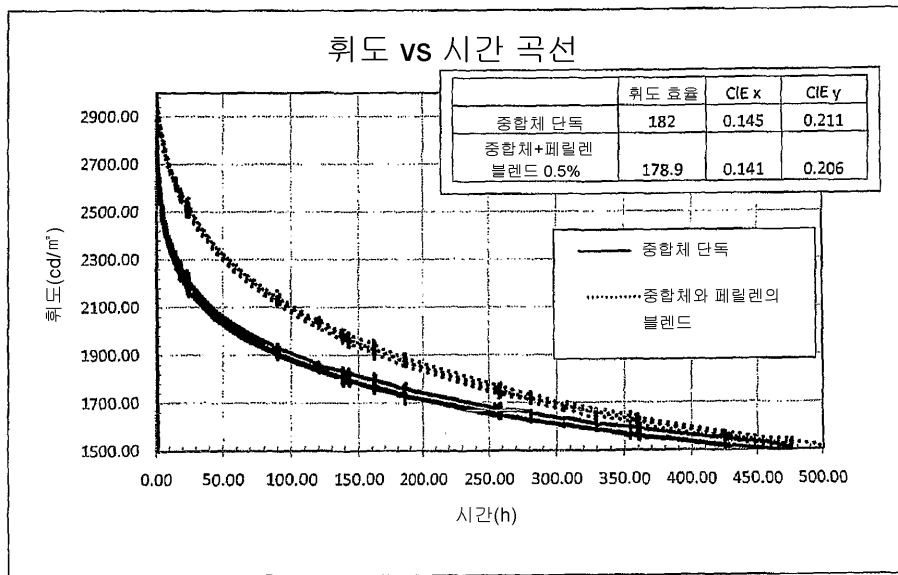


도면3

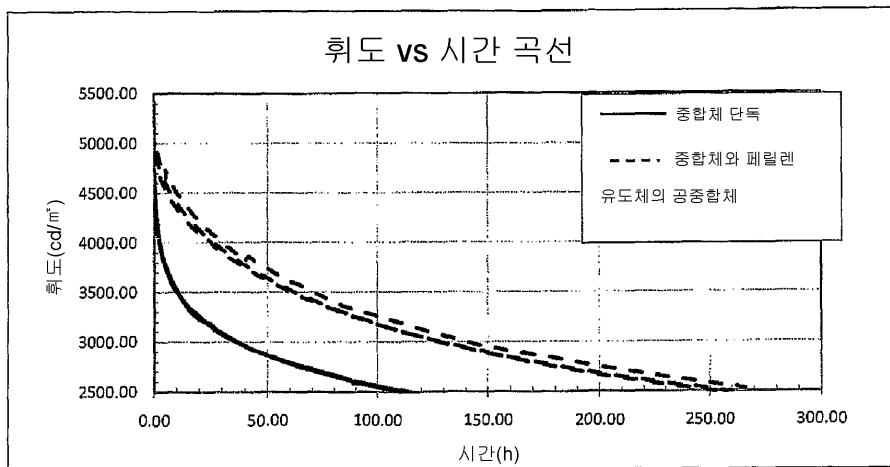
EL 스펙트럼 (DC)



도면4



도면5



	휘도 효율	CIE x	CIE y
중합체 단독	171.1	0.142	0.194
쇄 내의 중합체와 페릴렌 유도체	179.5	0.142	0.204

专利名称(译)	有机发光材料和器件		
公开(公告)号	KR1020120012813A	公开(公告)日	2012-02-10
申请号	KR1020117027189	申请日	2010-04-15
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司 住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司 住友化学有限公司		
[标]发明人	PILLOW JONATHAN GRIZZI ILARIA HUMPHRIES MARTIN WARBURTON IAN		
发明人	PILLOW, JONATHAN GRIZZI, ILARIA HUMPHRIES, MARTIN WARBURTON, IAN		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1425 H01L51/5012 H05B33/14 H01L51/0039 C09K2211/1433 C09K2211/1416 C09K11/06 H01L51/0003		
优先权	2009006588 2009-04-16 GB 2010000802 2010-04-15 GB		
其他公开文献	KR101601349B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种电致发光聚合物，其配备有特定光度的多环芳烃单元，其芳香族sp²混合碳原子大于发光度重复单元和12，此时，特定光度多环芳烃单元包括结构单元化学式I的化学式[化学式I]图像的存在（专业参考）。

