



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0100786
(43) 공개일자 2013년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01) H05B 33/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7012439
(22) 출원일자(국제) 2011년10월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년05월14일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2011/001480
(87) 국제공개번호 WO 2012/049462
국제공개일자 2012년04월19일
(30) 우선권주장
1017467.0 2010년10월15일 영국(GB)

(71) 출원인
캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버
른 비지니스 파크 캄버른 빌딩 2020
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
일본 도쿄도 주오구 신가와 2초메 27-1
(72) 발명자
콘웨이 나타샤 엠 제이
영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버른 비지니
스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
지 리미티드
필로우 조나단
영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버른 비지니
스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
지 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

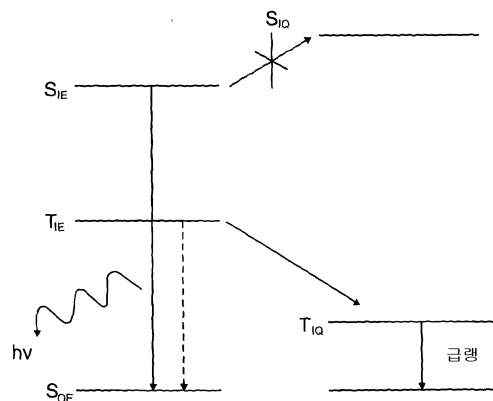
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 중합체 및 유기 발광 장치

(57) 요약

본 발명은 발광 조성물 및 이를 포함하는 장치, 형광 발광 물질 및 중합체의 골격에 공액결합 반복 단위 및 비-공액결합 반복 단위를 갖는 중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이고, 상기 공액결합 반복 단위는 이에 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액결합 통로를 제공하고; 상기 비-공액결합 반복 단위는 비-공액결합 반복 단위가 없는 중합체에 비해 중합체의 공액결합을 감소시키고; 발광 물질의 삼중항 여기 상태 에너지 수준은 비-공액결합 반복 단위의 삼중항 여기 상태 에너지 수준보다 더 높다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

파운즈 토마스

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

자콥손 프레드릭

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

닐슨 크리스찬 비

영국 런던 더블유14 9알엘 퀸스 클럽 가든스 헤버맨션 6

특허청구의 범위

청구항 1

형광 발광 물질을 포함하고 중합체의 골격 중 공액결합 반복 단위 및 비-공액결합 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 발광 조성물로서,

상기 공액결합 반복 단위가 이에 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액결합 통로를 제공하고;

상기 비-공액결합 반복 단위가 비-공액결합 반복 단위가 없는 중합체에 비해 중합체의 공액결합을 감소시키고;

발광 물질의 삼중항 여기 상태 에너지 수준이 비-공액결합 반복 단위의 삼중항 여기 상태 에너지 수준 보다 더 높은

발광 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

비-공액결합 반복 단위가 이에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액결합 통로를 제공하지 않는 발광 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

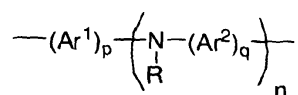
형광 발광 물질이 중합체의 반복 단위인 발광 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

형광 발광 중합체의 반복 단위가 하기 화학식 V의 반복 단위를 포함하는 발광 조성물:

화학식 V



상기 식에서,

Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고;

n 은 1 이상, 바람직하게 1 또는 2이고;

R 은 H 또는 치환기, 바람직하게 치환기이고;

p 및 q 는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

상기 화학식 V의 반복 단위의 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 2가 기에 의해 서로 연결될 수 있다.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

R 이 $\text{---}(\text{Ar}^3)_r\text{---}$ 이되, 상기 Ar^3 이 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고, 상기 r 이 1 이상인, 발광 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

비-공액결합 반복 단위가 인접한 반복 단위에 연결되어 인접한 반복 단위 사이에 교호하는 포화된 결합 및 불포화된 결합의 공액결합 통로가 없는 발광 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

비-공액결합 반복 단위가, 비-공액결합 반복 단위가 연결된 반복 단위 사이의 하나 이상의 통로 중에 하나 이상의 sp^3 혼성화된 탄소 원자를 포함하는 발광 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

비-공액결합 반복 단위가 하나 이상의 인접한 반복 단위의 평면에서 뒤틀린 발광 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

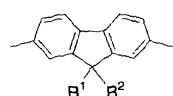
공액결합 반복 단위가 임의적으로 치환된 아릴렌 반복 단위를 포함하는 발광 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

공액결합 반복 단위가 하기 화학식 IV의 반복 단위를 포함하는 발광 조성물:

화학식 IV



상기 식에서,

R¹ 및 R²는 독립적으로 H 또는 치환기이고;

R¹ 및 R²는 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

비-공액결합 반복 단위가 페릴렌을 포함하지 않는 발광 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

비-공액결합 반복 단위가 형광 발광 물질을 포함하는 발광 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

형광 발광 물질이 제 3 항에 따른 반복 단위를 포함하고, 상기 R이 삼중항-급랭 기를 포함하는 발광 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

비-공액결합 반복 단위가 중합체 중 반복 단위의 총 몰수의 5 몰% 이상, 바람직하게 10 몰% 이상을 포함하는 발

광 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체가 2개 이상의 상이한 공액결합 반복 단위를 포함하는 발광 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체가 2개 이상의 상이한 비-공액결합 반복 단위를 포함하는 발광 조성물.

청구항 17

양극, 음극, 및 양극과 음극 사이의 발광 층을 포함하는 유기 발광 장치로서, 상기 발광 층이 제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 발광 조성물을 포함하는 유기 발광 장치.

청구항 18

공액결합 단위를 포함하는 단량체 및 비-공액결합 단위를 포함하는 단량체를 포함하는 중합체화 혼합물을 중합체화하는 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 발광 조성물의 형성 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

중합체화 혼합물이 발광 단위를 포함하는 단량체를 포함하는 방법.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서,

중합체화가 금속 삽입 중합체화이고, 이때 단량체가 각각 금속 삽입 중합체화에 참여할 수 있는 2개 이상의 이탈기를 포함하는 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

이탈기가 각각 독립적으로 할로젠, 바람직하게 브롬 또는 요오드; 보론산 또는 이의 에스터; 및 실폰산 또는 이의 유도체로부터 선택되는 방법.

청구항 22

비-공액결합 반복 단위가 없는 중합체에 비해, 형광 발광 물질, 및 중합체의 골격에 공액결합 반복 단위 및 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 발광 조성물에서 삼중항 여기를 급랭시키고 중합체의 공액결합을 감소시키는 중합체 중 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위의 용도로서,

상기 공액결합 반복 단위가 이에 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액결합 통로를 제공하고;

발광 물질의 삼중항 여기 상태 에너지 수준이 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위의 삼중항 여기 상태 에너지 수준보다 더 높은

용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 특히 유기 발광 장치에서 사용하기 위한, 전하 수송 및 발광 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 활성 유기 물질을 포함하는 전자 장치는 유기 발광 다이오드, 유기광전 장치(특히 유기 광전지 장치 및 유기 광 센서), 유기 트랜지스터 및 메모리 어레이 장치와 같은 장치에서 사용하기 위해 관심이 증가하고 있다. 유기 물질을 포함하는 장치는, 적은 중량, 낮은 전력 소비 및 가요성과 같은 장점을 제공한다. 게다가, 가용성 유기 물질의 사용은 장치 제조에서의 용액 가공, 예를 들어 잉크젯 인쇄 또는 스핀-코팅을 사용하는 것을 허용한다.

[0003] 도 1을 참고하여, 유기 발광 장치(OLED)는 양극(2), 음극(4), 및 발광 물질을 포함하는 양극과 음극 사이의 유기 발광 층(3)을 운반하는 기판(1)을 포함할 수 있다.

[0004] 작동시, 정공은 양극(2)을 통해 장치에 주입되고, 전자는 장치의 작동 동안 음극(4)을 통해 주입된다. 정공 및 전자는 발광 층에서 조합되어 광으로서 이의 에너지를 방출하는 여기를 형성한다. 장치로부터 방출된 광의 색은 적어도 부분적으로 발광 물질의 HOMO-LUMO 띠 간격(즉, 최고 점유된 분자 궤도 - 최저 비점유된 분자 궤도 띠 간격)에 따른다.

[0005] 적합한 발광 물질은 소분자, 중합성 및 덴드리머성 물질을 포함한다. 층(3)에서 사용하기에 적합한 발광 중합체는 공액결합된 중합체(즉, 중합체 골격 중 인접한 반복 단위가 함께 공액결합된 중합체), 예를 들어 폴리(아릴렌 비닐렌), 예컨대 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및 폴리아릴렌, 예컨대 폴리플루오렌을 포함한다.

[0006] 다르게는 또는 추가적으로, 발광 층은 에너지가 호스트 물질로부터 발광 도판트로 이동된 반도체 호스트 물질 및 발광 도판트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 문헌[J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989]은 형광 발광 도판트로 도핑된 호스트 물질(즉, 광이 일중항 여기의 붕괴를 통해 방출된 발광 물질)을 개시하고, 문헌[Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 904]은 인광 발광 도판트로 도핑된 호스트 물질(즉, 광이 삼중항 여기의 붕괴를 통해 방출된 발광 물질)을 개시한다. 호스트로서 효과적으로 작용하기 위하여, 호스트가 사용될 발광 도판트보다 더 높은 호스트 물질의 적절한 여기 상태 에너지 수준(예를 들어, 형광 방출체에 대한 일중항 여기 상태 에너지 수준 S_1 및 인광 방출체에 대한 삼중항 여기 상태 에너지 수준 T_1)이 필요하다.

[0007] 발광 물질로서 또는 호스트 물질로서 공액결합된 중합체의 사용은 많은 유리한 특성, 예컨대 용액 코팅 또는 프린팅 기술, 예컨대 스핀-코팅 또는 잉크젯 프린팅에 의해 물질을 증착시킬 수 있는 중합체 용해도, 및 높은 전도성을 제공할 수 있다.

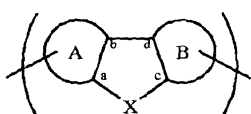
[0008] 그러나, 공액결합된 중합체의 인접한 반복 단위 사이의 공액결합은 반복 단위가 유도되는 단량체의 여기 상태 에너지 수준에 비해 중합체의 여기 상태 에너지 수준이 낮아지는 효과를 갖는데; 예를 들어, 다수의 플루오렌 단위를 함께 공액결합하여 단리된 반복 단위보다 더 낮은 여기 상태 에너지 수준으로 공액결합된 채를 생성한다. 따라서, 중합체의 골격을 따라 연장된 공액결합의 존재는 중합체로 달성할 수 있는 방출색을, 특히 눈에 보이는 스펙트럼의 단 파장(청색) 말단에서, 및/또는 중합체가 호스트로서 작용할 수 있는 발광 도판트의 범위를 제한할 수 있다.

[0009] 국제특허출원공개 제 2005/013386 호는 호스트 중합체 물질 및 발광 금속 착체를 포함하는 유기 발광 장치를 개시하고, 상기 중합체 물질은 부분적으로 또는 완전히 비-공액결합된 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0010] 국제특허출원공개 제 02/066537 호는 중합체 쇄 사이에 적층화를 줄이고 중합체의 공액결합을 감소시키기 위해 중합체 골격의 평면에서 뒤틀린 반복 단위를 포함하는 공액결합된 중합체를 개시한다.

[0011] 국제특허출원공개 제 02/26856 호는 하기 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체를 개시한다:

[0012] [화학식 I]



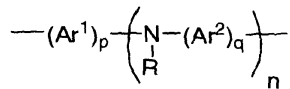
[0013]

[0014] 상기 식에서,

- [0015] X는 결합 b-d에 대한 결합 a-b와 결합 c-d 사이의 5° 이상의 비틀림 각이다.
- [0016] 별도로, 비교적 장기 삼중항 여기 상태를 가질 수 있는 삼중항 여기의 존재가 삼중항-삼중항 또는 삼중항-일중항 상호작용의 결과로서 OLED 수명에 유해할 수 있음이 가정되고 있다(본원에 사용된 OLED 수명은 초기 휘도 값으로부터 50% 까지 떨어지는 정전류에서 OLED의 휘도에 대해 취해진 시간의 길이를 의미한다).
- [0017] 미국 특허 제 2007/145886 호는 삼중항-삼중항 또는 삼중항-일중항 상호작용을 막거나 감소시키기 위한 삼중항-급랭 물질을 포함하는 OLED를 개시한다.

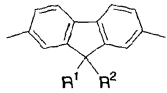
발명의 내용

- [0018] 본 발명의 제 1 양상은 형광 발광 물질을 포함하고 중합체의 골격에서 공액결합 반복 단위 및 비-공액결합 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 발광 조성물을 제공한다:
- [0019] 상기 공액결합 반복 단위는 이에 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액결합 통로를 제공하고;
- [0020] 상기 비-공액결합 반복 단위는 비-공액결합 반복 단위가 없는 중합체에 비해 중합체의 공액결합을 감소시키고;
- [0021] 발광 물질의 삼중항 여기 상태 에너지 수준은 비-공액결합 반복 단위의 삼중항 여기 상태 에너지 수준보다 더 높다.
- [0022] 임의적으로, 비-공액결합 반복 단위는 이에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액결합 통로를 제공하지 않는다.
- [0023] 임의적으로, 형광 발광 물질은 중합체의 반복 단위이다.
- [0024] 임의적으로, 중합체의 형광 발광 반복 단위는 하기 화학식 V의 반복 단위를 포함한다:
- [0025] [화학식 V]



- [0026]
- [0027] 상기 식에서,
- [0028] Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고;
- [0029] n은 1 이상, 바람직하게 1 또는 2이고;
- [0030] R은 H 또는 치환기, 바람직하게 치환기이고;
- [0031] p 및 q는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;
- [0032] 상기 화학식 V의 반복 단위의 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 2가 기에 의해 서로 연결될 수 있다.
- [0033] 임의적으로, R은 $-(\text{Ar}^3)_r$ 이고, 이때 Ar^3 은 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고, r은 1 이상이다.
- [0034] 임의적으로, 비-공액결합 반복 단위는 인접한 반복 단위에 연결되어 인접한 반복 단위 사이에 교호하는 포화된 결합 및 불포화된 결합의 공액결합 통로가 없다.
- [0035] 임의적으로, 비-공액결합 반복 단위는 비-공액결합 반복 단위가 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 통로에서 하나 이상의 sp^3 혼성화된 탄소 원자를 포함한다.
- [0036] 임의적으로, 비-공액결합 반복 단위는 하나 이상의 인접한 반복 단위의 평면에서 뒤틀린다.
- [0037] 임의적으로, 공액결합 반복 단위는 임의적으로 치환된 아릴렌 반복 단위를 포함한다.
- [0038] 임의적으로, 공액결합 반복 단위는 하기 화학식 IV의 반복 단위를 포함한다:

[0039] [화학식 IV]



[0040]

[0041] 상기 식에서,

[0042] R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 또는 치환기이고;

[0043] R^1 및 R^2 는 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0044] 임의적으로, 비-공액결합 반복 단위는 페릴렌을 포함하지 않는다.

[0045] 임의적으로, 비-공액결합 반복 단위는 형광 발광 물질을 포함한다.

[0046] 임의적으로, 형광 발광 물질은 화학식 V의 반복 단위를 포함하고, 이때 R은 삼중항-급랭 기를 포함한다.

[0047] 임의적으로, 비-공액결합 반복 단위는 중합체 중 반복 단위의 총 몰수의 5 몰% 이상, 바람직하게 10 몰% 이상을 포함한다.

[0048] 임의적으로, 중합체는 2개 이상의 상이한 공액결합 반복 단위를 포함한다.

[0049] 임의적으로, 중합체는 2개 이상의 상이한 비-공액결합 반복 단위를 포함한다.

[0050] 제 2 양상에서 본 발명은 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이의 발광 층을 포함하는 유기 발광 장치를 제공하고, 이때 상기 발광 층은 제 1 양상에 따른 발광 조성물을 포함한다.

[0051] 제 3 양상에서 본 발명은 공액결합 단위를 포함하는 단량체 및 비-공액결합 단위를 포함하는 단량체를 포함하는 중합체와 혼합물을 중합체화하는 단계를 포함하는 제 1 양상에 따른 발광 조성물의 형성 방법을 제공한다.

[0052] 임의적으로, 중합체화 혼합물은 발광 단위를 포함하는 단량체를 포함한다.

[0053] 임의적으로, 중합체화는 금속 삽입 중합체화이고, 이때 단량체는 각각 금속 삽입 중합체화에 참여할 수 있는 2 개 이상의 이탈기를 포함한다.

[0054] 임의적으로, 이탈기는 각각 독립적으로 할로젠, 바람직하게 브롬 또는 요오드; 보론산 또는 이의 에스터; 및 설펜산 또는 이의 유도체로부터 선택된다.

[0055] 제 4 양상에서 본 발명은 비-공액결합 반복 단위가 없는 중합체에 비해, 형광 발광 물질을 포함하고 중합체의 골격에 공액결합 반복 단위 및 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 발광 조성물에서 삼중항 여기를 급랭시키고 중합체의 공액결합을 감소시키는 중합체 중 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위의 용도를 제공하고,

[0056] 상기 공액결합 반복 단위는 이에 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액결합 통로를 제공하고;

[0057] 상기 발광 물질의 삼중항 여기 상태 에너지 수준은 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위의 삼중항 여기 상태 에너지 수준보다 높다.

도면의 간단한 설명

[0058] 본 발명은 이제 하기 도면을 참조하여 구체적으로 기재될 것이다.

도 1은 유기 발광 장치를 도식적으로 도시한다.

도 2는 형광 OLED로부터 광의 방출 및 삼중항 여기의 급랭을 도시하는 에너지 전달 도표이다.

도 3은 비교 장치의 수명을 도시한다.

도 4는 비교 장치의 삼중항 밀도를 도시한다.

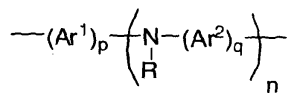
도 5는 비교 장치로부터 지연된 형광을 도시한다.

도 6은 비교 장치로부터 탈트래핑(de-trapping)된 펄스를 갖는 지연된 형광을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] 도 2는 발광 중합체(즉, 발광 반복 단위를 포함하는 중합체)를 포함하는 OLED에 대한 에너지 전달 기작을 도시하고, 이때 상기 발광 중합체는 일중항 여기 상태 에너지 수준 S_{IE} 및 일중항 기저 상태 에너지 수준 S_{OE} 를 갖는다. 의심의 소지를 없애기 위해, 에너지 수준은 임의의 축척으로 도시되지 않는다.
- [0060] 형광(hv)의 방출에 의한 에너지 S_{IE} 붕괴를 갖는 일중항 여기는 도 1에서 S_{IE} 와 S_{OE} 사이에 실선 화살표로 도시되지만, 이 공정이 스핀 금지이기 때문에 에너지 T_{IE} 를 갖는 삼중항 여기는 S_{OE} 에 방사적으로 붕괴하지 않을 수 있다. 따라서, 삼중항 여기는 구축될 수 있고 삼중항-삼중항 여기 상호작용 또는 삼중항-일중항 여기 상호작용은 발광 중합체 상에 "초여기" 상태를 생성할 수 있다. 어떠한 이론에 제한됨이 없이, 발광 중합체 상에 이들 높은 에너지 초여기 상태의 형성은 OLED 수명에 유해할 수 있다고 믿어진다. T_{IE} 보다 더 낮은 여기된 삼중항 상태 에너지 수준 T_{IQ} 를 갖는 삼중항 급랭 단위를 제공함으로써, 삼중항 수용 단위에 급랭시키기 위해 이동될 삼중항 여기가 가능하다.
- [0061] 그러나, 본 발명자들은 발광 중합체가 삼중항 급랭 물질과 배합되는 경우조차도 공액결합 단위 및 비-공액결합 단위를 함유하는 중합체를 포함하는 형광 OLED 조성물의 수명이 비-공액결합 단위가 없는 발광 중합체에 비해 유의하게 감소됨을 발견하였다.
- [0062] 더욱이, 본 발명자들은 비-공액결합 단위를 갖는 중합체를 포함하는 OLED가 상기 비-공액결합 단위가 없는 발광 중합체를 포함하는 OLED에 비해 비교적 높은 삼중항 여기 밀도를 가짐을 발견하였다.
- [0063] 어떠한 이론에 제한됨이 없이, 삼중항 여기는 공액결합된 중합체 쇠(텍스터(Dexter) 이동기에 의해 적용되는 삼중항 여기 확산)를 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있지만, 공액결합 중 단절에 도달할 경우, 중합체 쇠에 트래핑된다고 믿어진다. 따라서, 비-공액결합 단위를 포함하는 중합체 상의 삼중항 여기가 더 느린 확산물을 갖고 삼중항 급랭 물질이 발생할 가능성이 적기 때문에, 배합된 삼중항 급랭 물질을 비-공액결합 단위를 포함하는 중합체와 배합하는 단계는 비-공액결합 단위가 없는 중합체를 포함하는 OLED에 비해 OLED 수명을 증가시키는 효과가 없다.
- [0064] 삼중항 급랭 물질과 접하는 삼중항 여기의 가능성을 증가시키기 위해, 본 발명은 중합체 골격을 따라 공액결합을 감소시키거나 단절시키는 반복 단위를 포함하는 공액결합된 중합체를 제공하고, 삼중항 여기 급랭 부위를 제공한다. 어떠한 이론에 제한됨이 없이, 중합체의 비-공액결합 부위에서 삼중항 급랭 단위의 공급은 이들 부위에서 삼중항 여기의 감소된 이동도로 인해 비-공액결합 부위에서 구축될 수 있는 삼중항 여기를 급랭시키는 작용을 한다고 믿어진다.
- [0065] 발광 조성물
- [0066] 중합체는 공액결합 반복 단위 및 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위를 모두 포함한다. 중합체는 하나 이상의 발광, 전자 수송 및/또는 정공 수송 작용성을 제공할 수 있고, 하나 이상의 이들 작용을 제공하기 위해 추가 반복 단위를 포함할 수 있다. 다르게는, 하나 이상의 이들 작용은 중합체와 배합된 물질에 의해 제공될 수 있다.
- [0067] 예를 들어, 중합체는 예를 들어 국제특허출원공개 제 00/55927 호 및 미국 특허 제 6,353,083 호에 개시된 바와 같은 정공 수송 영역, 전자 수송 영역 및 방출 영역으로부터 선택된 2개 이상의 영역을 포함할 수 있고, 하나 이상의 작용은 단일 영역에 의해 수행될 수 있다. 특히, 단일 영역은 전하 수송 및 방출을 모두 할 수 있다.
- [0068] 각각의 영역은 단일 반복 단위를 포함할 수 있고, 예를 들어, 트리아릴아민 반복 단위는 정공 수송 영역일 수 있다. 다르게는, 각각의 영역은 반복 단위의 쇠, 예컨대 전자 수송 영역으로서 폴리플루오렌 단위의 쇠일 수 있다. 이러한 중합체 내의 영역은 각각 독립적으로 미국 특허 제 6,353,083 호에 따른 중합체 골격, 또는 국제특허출원공개 제 01/62869 호에 따른 중합체 골격으로부터 매달린 기를 따라 제공될 수 있다.
- [0069] 발광 물질
- [0070] 발광 물질은 공액결합 및 비-공액결합 반복 단위를 포함하는 중합체와 배합된 분리 물질일 수 있다. 다르게는, 발광 물질은 중합체의 반복 단위로서 제공될 수 있다.
- [0071] 발광 반복 단위의 예는 하기 화학식 V의 반복 단위를 포함한다:

[0072] 화학식 V



[0073]

[0074] 상기 식에서,

[0075] Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

[0076] n 은 1 이상, 바람직하게 1 또는 2이고;

[0077] R 은 H 또는 치환기, 바람직하게 치환기이고;

[0078] p 및 q 는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이다.

[0079] R 은 바람직하게 알킬 또는 $-(\text{Ar}^3)_r$ 이고, 이때 Ar^3 및 r 은 상기 기재된 바와 같다.

[0080] 임의의 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 독립적으로 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 바람직한 치환기는 상기 기재된 바와 같은 R^3 으로부터 선택된다.

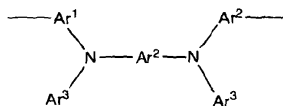
[0081] 화학식 V의 반복 단위 중 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 2가 연결 원자 또는 기에 의해 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O, S, 치환된 N 및 치환된 C를 포함한다.

[0082] 존재하는 경우, 2가 연결 기의 치환된 N 또는 치환된 C는 각각 독립적으로 $-\text{NR}^6$ 또는 $-\text{CR}_2^6$ -일 수 있다.

[0083] 일 바람직한 배열에서, R 은 Ar^3 이고, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 각각 독립적이고 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 임의적으로 치환된다.

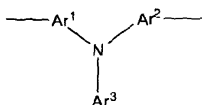
[0084] 화학식 1을 만족시키는 바람직한 단위는 하기 화학식 1 내지 3의 단위를 포함한다:

[0085] [화학식 1]



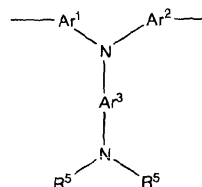
[0086]

[0087] [화학식 2]



[0088]

[0089] [화학식 3]



[0090]

[0091] 상기 식에서,

[0092] Ar^1 및 Ar^2 는 상기 정의된 바와 같고;

[0093] Ar^3 은 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이고;

[0094] R^5 는 각각 독립적으로 알킬 및 하나 이상의 알킬 기로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0095] 존재하는 경우, Ar^3 에 대한 임의의 치환기는 화학식 V에 대하여 상기 기재된 바일 수 있다.

[0096] 또 다른 바람직한 배열에서, 화학식 V의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 페닐 기가 각각 하나 이상의 알킬 기로 임의적으로 치환되는 페닐이다.

[0097] 또 다른 바람직한 배열에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 각각이 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있는 페닐이고, r 은 1이다.

[0098] 또 다른 바람직한 배열에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 각각이 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있는 페닐이고, r 은 1이고, Ar^1 및 Ar^2 는 0 또는 S 원자에 의해 연결된다.

[0099] 발광 물질로서 사용될 경우, 화학식 V의 단위의 아릴아민 반복 단위의 비는 약 30 몰% 이하일 수 있다.

[0100] 중합체는 임의적으로 청색 발광 중합체이고, 임의적으로 0.2 미만의 CIE(y) 값을 갖는 광발광 중합체이다.

[0101] 비-공액결합 삼중항 급팽 반복 단위

[0102] 비-공액결합 삼중항 급팽 반복 단위는 이러한 단위가 없는 중합체에 비해 중합체의 공액결합을 감소시키고, 하기 (i) 및 (ii) 중 하나 이상에 의해 제공될 수 있다:

[0103] (i) 비-공액결합 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 교호하는 포화된 결합 및 불포화된 결합, 특히 교호하는 단일 결합 및 이중 결합의 경로가 없도록 반복 단위의 원자를 통해 삼중항 급팽 반복 단위를 연결시키는 단계; 및

[0104] (ii) 반복 단위 및 하나 이상의 인접한 반복 단위의 pi 궤도가 동일한 평면에 있지 않도록 반복 단위와 하나 이상의 인접한 반복 단위 사이에 뒤틀림을 형성함으로써, 인접한 반복 단위의 pi 궤도의 중첩을 감소시키거나 제거하는 단계.

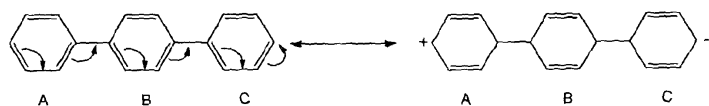
[0105] (i)에 대하여, 이는 하기 (a) 및/또는 (b)에 의해 달성될 수 있다:

[0106] (a) 공액결합 통로 중에 하나 이상의 비-공액결합 원자, 예컨대 하나 이상의 sp^3 혼성화된 탄소 원자를 제공하는 단계; 및/또는

[0107] (b) 비-공액결합 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 교호하는 포화된 결합 및 불포화된 결합의 경로가 없도록 인접한 반복 단위에 연결된 반복 단위를 통해 원자를 선택하는 단계.

[0108] (i)(b)에 대하여, 인접한 반복 단위의 공액결합에 대한 반복 단위의 연결 위치의 선택의 효과는 하기 반응식 1에 의해 예시된다:

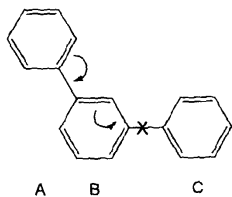
[0109] [반응식 1]



[0110]

[0111] 이 경우, 페닐 단위 B의 1,4 연결은 단위 A와 C 사이에 공액결합 통로를 제공하고, 3 단위의 공명 구조가 도식될 수 있다. 그러나, 연결이 1,3-위치를 통할 경우 단위 A와 C 사이에 교호하는 이중 및 단일 결합의 통로는 없다:

[0112] [반응식 2]



[0113]

[0114] 따라서, 반복 단위가 그 자체로 내부적으로 공액결합될 수 있으면서, 반복 단위가 연결되는 위치가, 반복 단위가 이에 연결된 반복 단위 사이에 공액결합 통로를 제공하는 공액결합 반복 단위인지 여부를 측정할 수 있는 것으로 이해될 것이다.

[0115] (ii)에 대하여, 이는 삼중항 급랭 반복 단위에 하나 이상의 치환기를 대체함으로써 삼중항 급랭 단위와 하나 이상의 인접한 반복 단위 사이에 입체 장애를 형성함으로써 뒤틀림을 유도하여 달성될 수 있다. 특히, 삼중항 급랭 단위의 연결 위치에 인접한 원자에서 위치된 하나 이상의 치환기는 삼중항 급랭 단위와 인접한 단위 사이에 뒤틀림을 유도할 수 있다. 치환기는 삼중항 급랭 단위 또는 인접한 단위에 제공될 수 있다. 일 배열에서, 하나의 치환기는 삼중항 급랭 단위의 연결 원자에 인접한 삼중항 급랭 단위의 하나의 원자상에 제공될 수 있고, 하나의 치환기는 인접한 단위의 연결 원자에 인접하는 인접한 단위의 원자상에 제공되어 2개의 치환기 사이에 입체 장애를 형성할 수 있다.

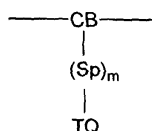
[0116] 비-공액결합 단위의 도입 시 중합체 공액결합에서 감소는 비-공액결합 단위를 포함하지 않는 중합체에 비해 하기 변화 중 임의의 하나에 의해 입증될 수 있다: 더 짧은 파장을 향한 중합체로부터 광발광 방출 피크의 이동, 임의적으로 중합체의 광발광 CIE(y) 값에서 0.01 이상의 감소; 또는 전자-단독 장치로 측정할 수 있는 전자 전류에서 감소.

[0117] 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위의 예는 인접한 반복 단위에 비-공액결합적으로 연결된 하나 이상의 일환형 또는 다환형 고리를 포함하고 임의적으로 하나 이상의 알케닐 또는 알킬닐 기를 포함하는 방향족 또는 헤테로방향족 화합물, 예를 들어 폴리방향족 탄화수소, 예컨대 안트라센 및 안트란트렌 및 이들의 유도체; 다이스티릴 아릴 및 이의 유도체, 예컨대 다이스티릴벤젠, 다이스티릴바이페닐, 스틸벤, 풀벤, 다이벤조풀벤, 환형 폴리엔을 포함하는 선형 폴리엔(2부터 6까지 알켄), 예컨대 사이클로옥타테트라엔 및 문헌[Handbook of Photochemistry, 2nd Edition, Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hug](본원에 참고로서 혼입됨)에 기재된 추가 물질을 포함한다. 상기 반복 단위는 각각 임의적으로 치환될 수 있고, 예를 들어 화학식 IV의 반복 단위를 참조하여 하기 기재된 바와 같이 하나 이상의 기 R¹로 치환된다. 예를 들어, 상기 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위는 각각 하나 이상의 알킬 기, 예컨대 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기로 치환될 수 있다.

[0118] 삼중항 급랭 반복 단위로서 사용하기 위한 주어진 임의의 반복 단위의 적합성은 단위가 방출체보다 낮은 삼중항 여기 상태 에너지 수준을 갖는지 여부에 따라 수 있음이 이해될 것이다.

[0119] 삼중항-급랭 작용성을 제공하는 기는 그 자체로 공액결합의 중단이 중합체 골격을 따라 형성되는 방식으로 중합체 골격 내로 삽입될 수 있다. 다르게는, 삼중항-급랭 기는 공액결합의 중단을 제공하는 중합체 골격, 예컨대 하기 화학식 II의 반복 단위에서 단위로부터 매달릴 수 있다:

[0120] [화학식 II]



[0121]

[0122] 상기 식에서,

[0123] CB는 공액결합 중단 단위이고;

[0124] Sp는 이격기, 예컨대 알킬 기이고;

[0125] TQ는 삼중항 급랭 기이고;

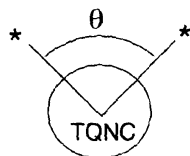
[0126] m 은 0 또는 1이다.

[0127] 예를 들어, 화학식 V의 반복 단위의 N 원자는 중합체 골격을 따라 공액결합에서 중단을 형성함으로써 이 단위는 임의의 적합한 삼중항 급랭 단위로 치환되어 비-공액결합 삼중항 급랭 단위를 형성할 수 있다. 치환기 $-(Sp)_m-$ TQC는 치환기 R로서 또는 화학식 V의 Ar^3 의 치환기로서 제공될 수 있다.

[0128] 삼중항 급랭 비-공액결합 반복 단위는 임의적으로 중합체 중에 반복 단위의 총 몰수의 5 몰% 이상, 임의적으로 10 몰% 이상을 포함한다. 하나의 임의적인 범위는 15 내지 50 몰%이다.

[0129] 삼중항 급랭 비-공액결합 반복 단위는 하기 화학식 4일 수 있다:

[0130] [화학식 4]



[0131]

[0132] 상기 식에서,

[0133] TQNC는 삼중항 급랭 비-공액결합 반복 단위이고;

[0134] *는 120° 내지 180°의 범위에서 반복 단위 θ 의 연결 결합을 나타낸다.

[0135] 공액결합 반복 단위

[0136] 공액결합 반복 단위는 이에 연결된 반복 단위가 공액결합적으로 연결되도록 이에 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액결합 통로를 제공한다. 보다 구체적으로, 공액결합 반복 단위는 각각 인접한 반복 단위의 불포화된 결합에 반복 단위를 공액결합할 수 있는 교호하는 이중 결합 및 단일 결합의 통로를 제공한다.

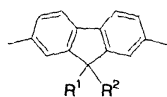
[0137] 공액결합 반복 단위는 하나 이상의 정공 수송, 전자 수송 및 발광 작용성을 제공할 수 있다.

[0138] 공액결합 반복 단위의 예는 임의적으로 치환된 폴리아릴렌 또는 폴리헤테로아릴렌, 예컨대 임의적으로 치환된 폴리플루오렌, 특히 2,7-연결된 플루오렌 반복 단위를 포함하는 중합체; 폴리인덴오픈플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리인덴오픈플루오렌; 및 폴리페닐렌, 특히 폴리-1,4-페닐렌을 포함한다. 물질의 또 다른 부류는 아릴렌 비닐렌, 예컨대 페닐렌 비닐렌이다. 이러한 중합체는 예를 들어, 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 이의 참고문헌에 개시되어 있다. 이들 반복 단위에 대한 치환기의 예는 알킬, 알콕시, 알킬티오, 다이알킬 아미노, 및 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기를 포함한다. 아릴렌 반복 단위의 공액결합된쇄, 예를 들어 플루오렌 반복 단위의쇄는 전자 수송 작용성을 제공할 수 있다. 하나 이상의 상이한 공액결합 반복 단위는 동일한 아릴렌 골격 단위를 포함하지만 상이한 치환기 및/또는 상이한 공액결합 아릴렌 골격 단위를 포함하는 중합체, 예를 들어 공액결합 반복 단위 중에 제공될 수 있다.

[0139] 공액결합 반복 단위는 임의적으로 중합체 중 반복 단위의 총 몰수의 50 내지 95 몰% 범위의 양으로 제공될 수 있고, 비-공액결합 반복 단위의 혼입 %는 공액결합 반복 단위가 존재하는 % 및 공액결합의 중단이 요구되는 정도에 따라 다를 수 있다.

[0140] 특히 바람직한 공액결합 아릴렌 반복 단위는 임의적으로 치환된 플루오렌, 예컨대 하기 화학식 IV의 반복 단위를 포함한다:

[0141] 화학식 IV



[0142]

[0143] 상기 식에서,

[0144] R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 또는 치환기이고;

- [0145] R^1 및 R^2 는 연결되어 고리를 형성할 수 있다.
- [0146] R^1 및 R^2 는 임의적으로 수소; 임의적으로 치환된 알킬(이때, 알킬 기의 하나 이상의 비-인접한 C 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 COO-로 대체될 수 있음); 및 임의적으로 치환된 $-(Ar^3)_r$ (이때, Ar^3 은 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고, r은 각각 독립적으로 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3임)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0147] R^1 또는 R^2 가 알킬을 포함하는 경우, 알킬 기의 임의적인 치환기는 F, CN, 니트로, 및 하나 이상의 기 R^4 로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴(이때, R^4 는 각각 독립적으로 하나 이상의 비-인접한 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있는 알킬이고, 알킬 기의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음)을 포함한다.
- [0148] R^1 또는 R^2 가 아릴 또는 헤테로아릴을 포함하는 경우, 아릴 또는 헤테로아릴 기는 각각 독립적으로 치환될 수 있다. 아릴 또는 헤테로아릴 기에 대한 바람직한 임의의 치환기는 하기로 이루어진 하나 이상의 치환기 R^3 을 포함한다:
- [0149] - 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접한 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 알킬 기의 하나 이상의 H 원자가 F, 또는 하나 이상의 기 R^4 로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 대체될 수 있음);
- [0150] - 하나 이상의 기 R^4 로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴;
- [0151] - NR^5 , OR^5 , SR^5 ; 및
- [0152] - 불소, 니트로 및 시아노.
- [0153] 이때, R^5 는 각각 독립적으로 알킬, 및 하나 이상의 알킬 기로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0154] 존재하는 경우, 화학식 IV의 반복 단위 중 치환된 N은 각각 독립적으로 NR^5 또는 NR^6 일 수 있고, 이때 R^6 은 알킬 또는 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 아릴 또는 헤테로아릴 기 R^6 에 대한 임의적인 치환기는 R^4 또는 R^5 로부터 선택될 수 있다.
- [0155] 치환기 R^1 및 R^2 외에 플루오렌 단위에 대한 임의적인 치환기는 바람직하게 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 하나 이상의 비-인접한 C 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-, 임의적으로 치환된 아릴, 임의적으로 치환된 헤테로아릴, 불소, 시아노 및 니트로로 대체될 수 있다.
- [0156] 일 바람직한 배열에서, 하나 이상의 R^1 및 R^2 는 임의적으로 치환된 C_{1-20} 알킬 또는 임의적으로 치환된 아릴 기, 특히 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐을 포함한다.
- [0157] 추가 반복 단위
- [0158] 추가 반복 단위는 하나 이상의 정공 수송, 전자 수송 및 발광 작용성을 제공하기 위해 공액결합 및 삼중항 급랭 비-공액결합 반복 단위를 포함하는 중합체에 제공될 수 있다.
- [0159] 정공 수송 및/또는 발광을 제공하기 위해 중합체 중에 포함하기에 적합한 추가 반복 단위는 아릴아민 반복 단위, 예를 들어 임의의 삼중항-급랭 기로 치환되지 않은 상기 기재된 화학식 V의 반복 단위를 포함한다.
- [0160] 선형 중합체를 형성하기 위해 함께 중합체화된 경우, 상기 기재된 비-공액결합 반복 단위, 공액결합 반복 단위 및 추가 반복 단위는 모두 오직 2개의 연결 위치를 갖는다. 그러나, 임의의 이들 반복 단위가 예를 들어 별모양의 중합체를 형성하기 위해 2개 이상의 연결 위치로 제공될 수 있음이 이해될 것이다. 단량체의 연결 위치의 최대 가능한 수는 치환된 중합가능한 이탈기의 수에 상응할 것이다.
- [0161] 상대적인 에너지 수준 및 측정

- [0162] 도 2에 대하여, 발광 물질이 삼중항 여기가 발광 물질로부터 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위로 이동될 수 있도록 하기 위해 사용될 삼중항-급랭 비-공액결합 반복 단위보다 더 높은 T_1 수준을 가짐이 이해될 것이다.
- [0163] 바람직하게, 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위로부터 발광 물질로 여기의 후방-이동을 방지하기 위해 발광 물질의 T_1 수준은 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위의 T_1 수준보다 적어도 더 높은 kT 이다.
- [0164] 마찬가지로, 발광 물질의 S_1 수준은 바람직하게 삼중항 급랭 반복 단위보다 적어도 더 낮은 kT 이다.
- [0165] 삼중항 급랭 단위의 T_1 및 S_1 수준은 각각 단량체의 형광 및 인광 스펙트럼으로부터 측정될 수 있다. 삼중항 급랭 단위의 비-공액결합 특성은 이들 값이 중합체 내로 단위의 도입시 유의하게 변화하지 않을 것임을 의미한다. 마찬가지로, 중합체의 T_1 및 S_1 수준은 이들의 형광 및 인광 스펙트럼으로부터 측정될 수 있다. 측정 기술은, 예를 들어 문헌[Y.V. Romaovskii et al, Physical Review Letters, 2000, 85 (5), p1027] 및 문헌[A. van Dijken et al, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126, p7718]에 기재된 바와 같이 당업자에게 공지되어 있다. 추가적으로 또는 다르게는, 삼중항 급랭 단위로서 사용하기에 적합한 많은 물질의 삼중항 에너지 수준은 문헌[Handbook of Photochemistry, 2nd Edition, Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hug]에서 발견될 수 있다.
- [0166] 중합체 합성
- [0167] 중합체를 제조하기에 바람직한 방법은 금속 삽입 중합체화를 포함하고, 이때 목적 반복 단위의 형성을 위해 금속 착체 촉매의 금속 원자는 아릴 또는 헤테로아릴 기와 단량체의 이탈기 사이에 삽입된다. 금속 삽입 방법의 예는 예를 들어, 국제특허출원공개 제 00/53656 호에 기재된 바와 같은 스즈키(Suzuki) 중합반응 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) 중합반응이다. 야마모토 중합반응의 경우, 니켈 착체 촉매가 사용되고; 스즈키 중합반응의 경우, 팔라듐 착체 촉매가 사용된다.
- [0168] 예를 들어, 야마모토 중합반응에 의한 선형 중합체의 합성에서, 2개의 반응성 할로젠 기를 갖는 단량체가 사용된다. 유사하게, 스즈키 중합반응의 방법에 따라, 하나 이상의 반응성 기는 보론 유도체 기, 예컨대 보론산 또는 보론산 에스테리이고 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드이고, 가장 바람직한 할로젠은 브롬이다.
- [0169] 따라서, 본원의 전반에 걸쳐 예시된 반복 단위가 적합한 이탈기를 운반하는 단량체로부터 유도될 수 있음이 이해될 것이다. 마찬가지로, 끝 기 또는 측 기는 적합한 이탈기의 반응에 의해 중합체에 결합될 수 있다.
- [0170] 스즈키 중합반응은 위치규칙적인, 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 특히, 호모중합체 또는 랜덤 공중합체는 하나의 반응성 기가 할로젠이고 다른 반응성 기가 보론 유도체 기인 경우 제조될 수 있다. 다르게는, 블록 또는 위치규칙적인 공중합체는 제 1 단량체의 반응성 기 모두가 보론이고 제 2 단량체의 반응성 기 모두가 할로젠인 경우 제조될 수 있다.
- [0171] 할라이드에 대한 대안으로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈기는 설폰산 및 설폰산 에스테르, 예컨대 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함하는 기를 포함한다.
- [0172] 중합체 조정
- [0173] 비-공액결합 반복 단위, 공액결합 반복 단위 및 추가 반복 단위의 비는 예컨대 방출색 또는 일중항 또는 삼중항 여기 상태 에너지 수준을 포함하는 중합체의 하나 이상의 특성을 조정하기 위해 선택될 수 있다. 반면에, 가능한 한 높은 중합체의 전도성을 유지하는 것이 바람직하다. 바람직하게, 중합체의 광발광 효율은 삼중항 급랭 비-공액결합 반복 단위가 없는 상응하는 중합체의 50% 이상, 바람직하게 70% 이상이다.
- [0174] 정공 주입 층
- [0175] 전도성 유기 또는 무기 물질로부터 형성될 수 있는 전도성 정공 주입 층은 양극으로부터 반도체 중합체의 층내로 정공 주입을 돕기 위해 양극(2)과 발광 층(3) 사이에 제공될 수 있다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는 임의적으로 치환된 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시테오펜)(PEDT), 특히 전하-균형 폴리산, 예컨대 유럽 특허 제 0901176 호 및 유럽 특허 제 0947123 호에 개시된 폴리스티렌 설포네이트(PSS)로 도핑된 PEDT, 폴리아크릴산 또는 플루오르화된 설폰산, 예를 들어 나피온(Nafion: 등록상표); 미국 특허 제 5723873 호 및 미국 특허 제

5798170호에 개시된 폴리아닐린; 및 임의적으로 치환된 폴리티오펜 또는 폴리(티에노티오펜)을 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는 전이 금속 옥사이드, 예컨대 문헌[Journal of Physics D: Applied Physics(1996), 29(11), 2750-2753]에 개시된 VOx, MoOx 및 RuOx를 포함한다.

[0176] 전하 수송 층

[0177] 정공 수송 층은 양극과 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 마찬가지로, 전자 수송 층은 음극과 발광 층 사이에 제공될 수 있다.

[0178] 유사하게, 전자 차단 층은 양극과 발광 층 사이에 제공될 수 있고, 정공 차단 층은 음극과 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 수송 및 차단 층은 조합하여 사용될 수 있다. 이의 HOMO 및 LUMO 수준에 따라, 단일 층은 정공 및 전자 중 하나를 수송하고 정공 및 전자 중 다른 하나를 차단할 수 있다.

[0179] 존재하는 경우, 양극(2)과 발광 층(3) 사이에 위치한 정공 수송 층은 바람직하게는 5.5 eV 이하, 더욱 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5 eV의 HOMO 수준을 갖는다. 예를 들어, HOMO 수준은 순환 전압 전류법에 의해 측정될 수 있다.

[0180] 존재하는 경우, 발광 층(3)과 음극(4) 사이에 위치한 전자 수송 층은 바람직하게는 약 3 내지 3.5 eV의 LUMO 수준을 갖는다. 예를 들어, 일산화 규소 또는 이산화 규소의 층, 또는 0.2 내지 2 nm의 두께를 갖는 다른 박 유전체 층은 발광 층(3)과 층(4) 사이에 제공된다.

[0181] 정공 수송 층은 화학식 V의 정공 수송 반복 단위를 포함하는 중합체를 함유할 수 있고; 마찬가지로, 전자 수송 층은 화학식 IV의 전자 수송 반복 단위를 포함하는 중합체를 함유할 수 있다.

[0182] 음극

[0183] 음극(4)은 발광 층내로 전자의 주입을 허용하는 일함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 다른 요소는 음극의 선택, 예컨대 음극과 발광 물질 사이의 불리한 상호작용의 가능성에 영향을 끼친다. 음극은 단일 물질, 예컨대 알루미늄의 층으로 이루어질 수 있다. 다르게는, 음극은 다수의 금속, 예를 들어 낮은 일함수 물질 및 높은 일함수 물질의 이중 층, 예컨대 국제특허출원공개 제 98/10621 호에 개시된 바와 같은 칼슘 및 알루미늄; 국제특허출원공개 제 98/57381 호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 국제특허출원공개 제 02/84759 호에 개시된 바와 같은 원소 바륨; 또는 금속 화합물의, 특히 전자 주입을 돕기 위한 알칼리 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드, 예를 들어 국제특허출원공개 제 00/48258 호에 개시된 바와 같은 리튬 플루오라이드 박층; 문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바와 같은 바륨 플루오라이드; 및 바륨 옥사이드를 포함할 수 있다. 장치내로 전자의 효율적인 주입을 제공하기 위해, 음극은 바람직하게는 3.5 eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일함수를 갖는다. 금속의 일함수는, 예를 들어 문헌[Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 발견될 수 있다.

[0184] 음극은 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명한 음극은 상기 장치에서 투명한 양극을 통한 방출이 방출 픽셀 아래에 위치한 드라이브 전기 회로망에 의해 적어도 부분적으로 차단될 수 있기 때문에 능동 매트릭스 장치에 대해 특히 유리하다. 투명한 음극은 투명하기에 충분히 얇은 전자 주입 물질의 층을 포함할 수 있다. 전형적으로, 상기 층의 측면 전도성은 이의 얇은 두께의 결과로서 낮을 것이다. 이 경우에, 전자 주입 물질의 층은 투명한 전도성 물질, 예컨대 인듐 주석 옥사이드의 더 두꺼운 층과 결합하여 사용된다.

[0185] 투명한 음극 장치는 투명한 양극을 가질 필요가 없고(물론 완전하게 투명한 장치를 목적하지 않는 한), 따라서 하면(bottom) 방출 장치에 사용된 투명한 양극은 반사 물질의 층, 예컨대 알루미늄의 층으로 대체되거나 보강될 수 있음이 이해될 것이다. 투명한 음극 장치의 예는 예를 들어 영국특허 제 2348316 호에 개시되어 있다.

[0186] 캡슐화

[0187] 유기 광전자 장치는 습기 및 산소에 민감한 경향이 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는 장치내로 습기 및 산소의 진입을 막기 위한 우수한 장벽 특성을 갖는다. 기판은 통상적으로 유리이지만, 다른 기판이 사용될 수 있고, 특히 장치의 가요성이 바람직할 수 있다. 예를 들어 기판은 교호적인 플라스틱 및 장벽 층의 기판을 개시하는 미국 특허 제 6268695 호에서와 같이 플라스틱, 또는 유럽 특허 제 0949850 호에 개시된 바와 같이 박 유리 및 플라스틱의 라미네이트를 포함할 수 있다.

[0188] 장치는 습기 및 산소의 진입을 막기 위해 캡슐화제(나타내지 않음)로 캡슐화될 수 있다. 적합한 캡슐화제는 유리 한장, 적합한 장벽 특성을 갖는 필름, 예컨대 이산화 규소, 일산화 규소, 규소 니트라이드, 또는 예를 들어

국제특허출원공개 제 01/81649 호에 개시된 바와 같은 중합체 및 유전체의 교호 스택 또는 예를 들어 국제특허출원공개 제 01/19142 호에 개시된 바와 같은 밀폐 용기를 포함한다. 투명한 음극 장치의 경우에, 투명한 캡슐화 층, 예컨대 일산화 규소 또는 이산화 규소는 μm 수준의 두께로도 증착될 수 있으나, 일 바람직한 양태에서 상기 층의 두께는 20 내지 300 nm의 범위이다. 기관 또는 캡슐화제를 통해 스며들 수 있는 임의의 대기의 습기 및/또는 산소의 흡수를 위한 흡착 물질이 기관과 캡슐화제 사이에 배치될 수 있다.

[0189] 용액 가공

[0190] 용액 가공을 위한 중합체의 조성물을 형성하기 위한 적합한 용매는 많은 통상의 유기 용매, 예컨대 모노- 또는 폴리-알킬벤젠, 예컨대 톨루엔 및 자일렌을 포함한다.

[0191] 스핀-코팅 및 잉크젯 프린팅과 같은 프린팅 및 코팅 기술을 포함하는 용액 증착 기술이 특히 바람직하다.

[0192] 스핀-코팅은 전자발광 물질의 패턴화가 불필요한 장치(예를 들어 조명 기구 또는 단순 모노크롬 세그먼트화 디스플레이)에 특히 적합하다.

[0193] 잉크젯 프린팅은 고급 정보 콘텐츠 디스플레이, 특히 전색 디스플레이에 특히 적합하다. 장치는 제 1 전극 상에 패턴화된 층을 제공하고 단색(모노크롬 장치의 경우) 또는 다중 색(다색, 특히 전색 장치의 경우)의 프린팅을 위한 웰을 한정함으로써 잉크젯 프린팅될 수 있다. 패턴화된 층은 전형적으로 예를 들어 유럽 특허 제 0880303 호에 기재된 바와 같은 웰을 한정하기 위해 패턴화된 포토레지스트의 층이다.

[0194] 웰에 대한 대안으로서, 잉크는 패턴화된 층내에 한정된 채널로 프린팅될 수 있다. 특히, 포토레지스트는 웰과는 달리, 채널을 형성하기 위해 패턴화될 수 있고, 다수의 픽셀 상에 확장되고 채널 말단에서 개폐될 수 있다.

[0195] 다른 용액 증착 기술은 침지 코팅, 롤 프린팅 및 스크린 프린팅을 포함한다.

[0196] 비교 실시예 1

[0197] OLED 수명에 대한 비-공액결합 단위의 효과

[0198] 도 3은 하기 구조를 갖는 OLED를 위한 시간에 대한 휘도의 플롯이다:

[0199] ITO / HIL / HTL / LEP / MF / Al

[0200] 상기 구조에서,

[0201] ITO는 인듐 주석 옥사이드이고;

[0202] HIL은 플렉스트로닉스 인코포레이티드(Plextronics Inc)로부터 시판중인 정공 주입 물질의 층이고;

[0203] HTL은 상기 기재된 바와 같은 플루오렌 반복 단위 및 아민 반복 단위를 포함하는 정공 수송 중합체이다.

[0204] LEP는 상기 기재된 바와 같은 플루오렌 반복 단위 및 5 몰% 미만의 아민 반복 단위를 포함하는 발광 중합체(중합체 A)이고, 음극은 불화 금속(MF) 층 및 알루미늄 층으로부터 형성된 이중층 음극이다.

[0205] 중합체 A는 비-공액결합 반복 단위(아민 방출 단위의 적은 % 외에)를 함유하지 않는다. 상응하는 중합체 B 및 C는 각각 하기 비-공액결합 반복 단위를 5 및 15 몰%로 포함하여 제조된다.

[0206] 비-공액결합 단위의 도입에 의해 중합체 중에 공액결합을 감소시키는 청색-이동 효과를 예시하는 중합체 A, B 및 C에 대한 CIE(y) 값은 각각 0.161, 0.161 및 0.148이다. 그러나, 도 3을 참고로 하여, 비-공액결합 반복 단위의 농도의 증가로 수명이 감소됨을 알 수 있다.

[0207] 비교 실시예 2

[0208] 삼중항 여기 밀도에 대한 비-공액결합 단위의 효과

[0209] 상기 기재된 바와 같은 비-공액결합 반복 단위의 상이한 양을 갖는 중합체 A 및 C에 대하여 삼중항 밀도를 측정하였다.

[0210] 도 4로부터, 비-공액결합 반복 단위를 함유하는 중합체 C의 장치에 대해 삼중항 밀도가 훨씬 더 높음을 알 수 있고, 이는 비-공액결합 반복 단위가 삼중항 여기의 증강을 야기함을 시사한다.

[0211] 비교 실시예 3

- [0212] 삼중항-급랭 물질과 비-공액결합 반복 단위를 포함하는 중합체의 배합의 효과

[0213] 도 5는 중합체 A(이는 아민 방출 단위의 적은 % 외에 비-공액결합 반복 단위를 함유하지 않음), 중합체 C(이는 비-공액결합 반복 단위를 15 몰%로 함유함) 및 삼중항 급랭 물질과 배합된 중합체 C를 함유하는 장치로부터 지연된 형광을 도시한다.

[0214] OLED로부터 지연된 형광의 강도는 지연된 형광이 삼중항-삼중항 소멸로부터 발생하기 때문에 OLED의 삼중항 밀도에 상관될 수 있다. 도 5로부터, 중합체 C를 형성하기 위해 중합체 A 내로 비-공액결합 반복 단위의 도입이 지연된 형광에서 유의한 증가를 야기함을 알 수 있다. 더욱이, 삼중항 급랭 물질과 중합체 C의 배합은 지연된 형광의 강도에 대한 효과가 거의 없고, 이는 삼중항 급랭 물질과 비-공액결합 단위를 포함하는 중합체의 배합이 삼중항 밀도에 대한 효과가 거의 없음을 시사한다.

[0215] 도 6은 임의의 트래핑된 전하를 방출하기 위해 탈트래핑 펄스를 갖는 지연된 형광의 측정을 도시한다. 도 6은 도 5와 매우 유사하며, 이는 도 5에서 도시된 지연된 형광이 탈트래핑된 전하의 재조합에 기인하지 않고 사실상 삼중항-삼중항 소멸에 기인함을 시사한다.

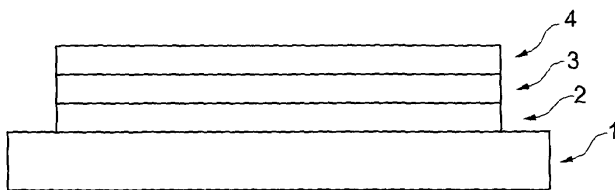
[0216] **실시예 1**

[0217] 비-공액결합 삼중항 급랭 반복 단위의 15 몰%가 중합체 내에 혼입된 것을 제외하고 OLED를 상기 비교 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다.

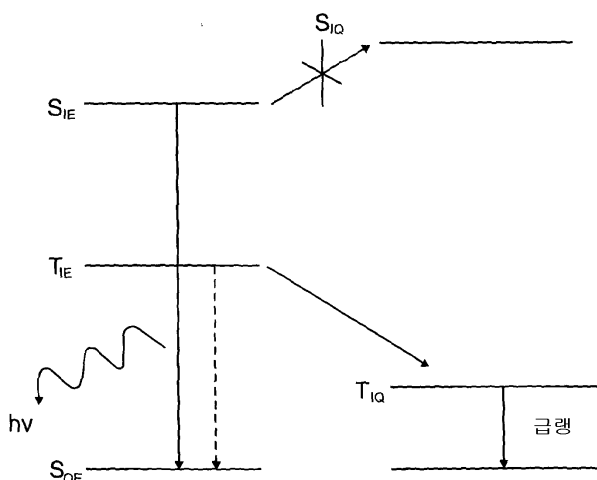
[0218] 본 발명이 특정 예시적인 실시양태에 관하여 기재되었지만, 본원에 개시된 특징의 다양한 개질, 변형 및/또는 조합이 하기 청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 벗어나지 않고 당해 분야의 숙련자에게 명백할 수 있음이 이해될 것이다.

도면

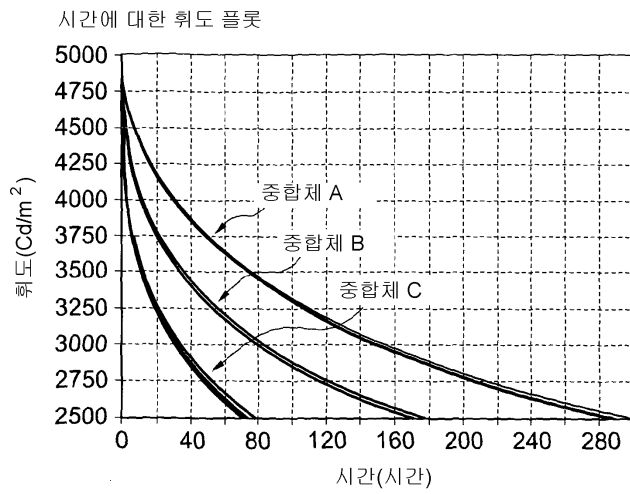
도면1



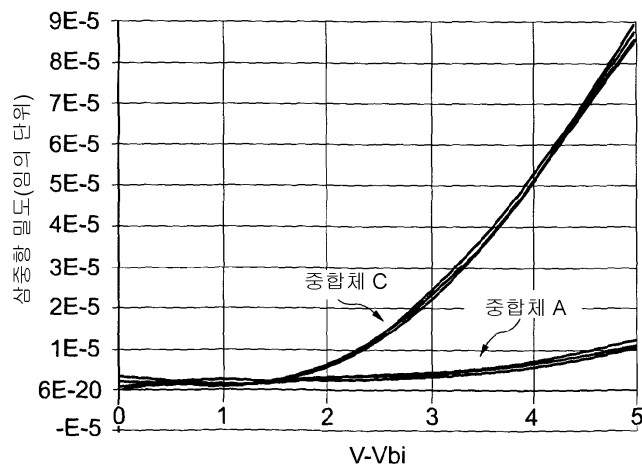
도면2



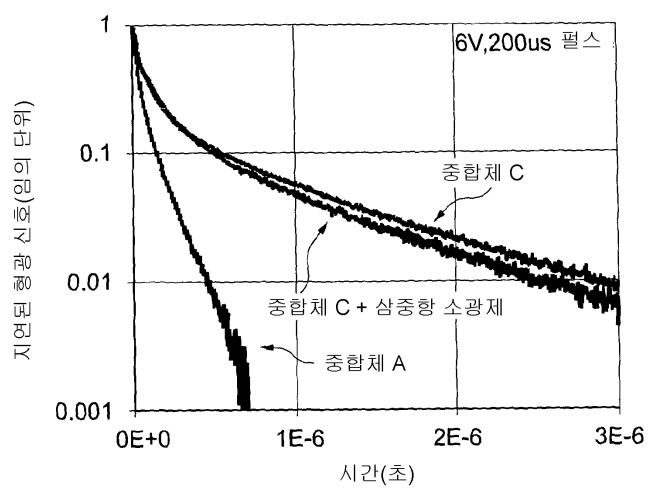
도면3



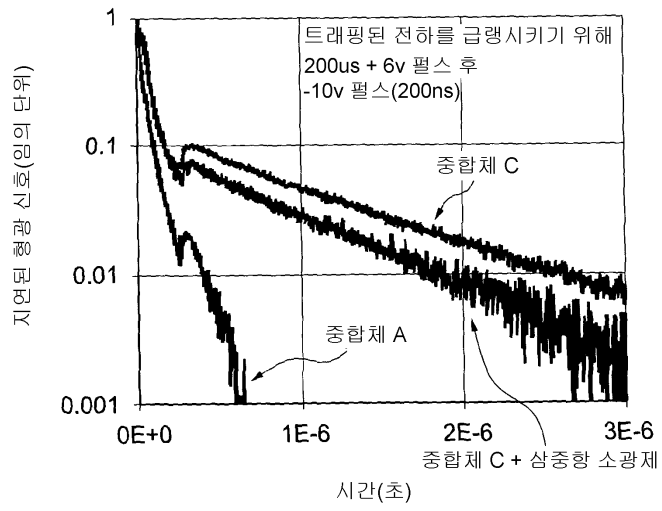
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	聚合物和有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020130100786A	公开(公告)日	2013-09-11
申请号	KR1020137012439	申请日	2011-10-13
[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 수미토모케미칼컴퍼니리미티드		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司 수미토모케미칼컴퍼니리미티드		
[标]发明人	CONWAY NATASHA M J 콘웨이나타샤엠제이 PILLOW JONATHAN 필로우조나단 POUNDS THOMAS 파운즈토마스 JAKOBSSON FREDRIK 자콥손프레드릭 NIELSEN CHRISTIAN B 닐슨크리스찬비		
发明人	콘웨이나타샤엠제이 필로우조나단 파운즈토마스 자콥손프레드릭 닐슨크리스찬비		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/20		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/5012 C09K2211/1425 C09K11/06 H01L51/0043 H01L51/0039 C09K2211/1433 C09K2211/1416 H01L51/5004		
优先权	2010017467 2010-10-15 GB		
其他公开文献	KR101947195B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含发光组合物的组合物和包含该组合物的装置，发光材料和在聚合物主链中具有共轭重复单元和非共轭重复单元的聚合物，在单元之间提供一个或多个共轭耦合通道;非共轭重复单元在没有非共轭重复单元的情况下减少聚合物与聚合物的共轭;发光材料的三重激发态能级高于非共轭重复单元的三重激发态能级。 专利文献10-2013-0100786

