



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월14일

(11) 등록번호 10-1888705

(24) 등록일자 2018년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/54 (2006.01) *C08G 61/02* (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7001917
 (22) 출원일자(국제) 2011년06월24일
 심사청구일자 2016년06월24일
 (85) 번역문제출일자 2013년01월24일
 (65) 공개번호 10-2013-0097708
 (43) 공개일자 2013년09월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2011/000950
 (87) 국제공개번호 WO 2011/161417
 국제공개일자 2011년12월29일
 (30) 우선권주장
 1010741.5 2010년06월25일 영국(GB)
 (뒷면에 계속)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020020083494 A*
 JP2005082483 A*
 US20100009362 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
 영국, 피이29 2엑스지, 캠브리지셔,
 고드맨체스터, 카디널 웨이, 카디널 파크 유닛 12
 수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
 일본 도쿄도 주오구 신가와 2초메 27-1
 (72) 발명자
 필로우 조나단
 영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼튼 비지니
 스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
 지 리미티드
 뷔나겔 토르스텐
 영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼튼 비지니
 스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
 지 리미티드
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 18 항

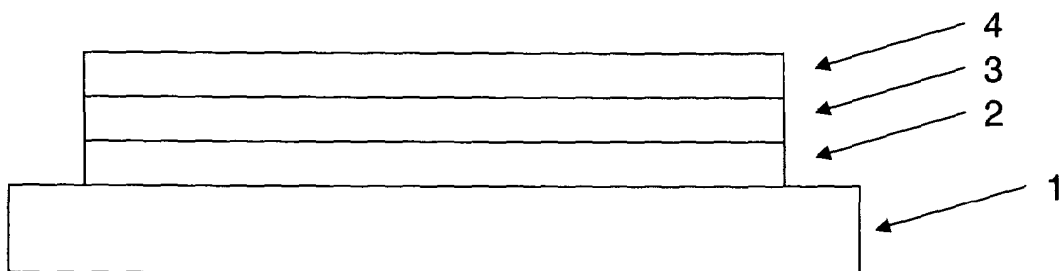
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 유기 발광 물질, 소자 및 방법

(57) 요약

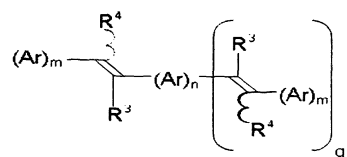
본 발명은, 유기 반도체 물질, 및 상기 유기 반도체 물질의 삼중항 에너지 준위보다 낮은 삼중항 에너지 준위를
 (뒷면에 계속)

대표도 - 도4



갖는 하기 화학식 I의 삼중항-수용 물질을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[화학식 I]



상기 식에서,

각각의 Ar은 독립적으로, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고, n은 1 내지 3이고; m은 1 내지 5이고; q는 0 또는 1이고; 각각의 R³은 H 또는 치환체이고; 각각의 R⁴는 H 또는 치환체이고; R⁴가 H가 아닌 경우, 동일한 탄소에 결합된 R⁴와 (Ar)_m은 직접 결합 또는 2가 기에 의해 연결될 수 있다. n 또는 m이 2 이상인 경우, 인접한 Ar 기들은 2가 기에 의해 연결될 수 있되, 단 q=0인 경우, R³은 H가 아니며 직접 결합 또는 2가 기에 의해 (Ar)_n에 연결된다.

(72) 발명자

핀타니 마르티나

영국 캠브리지서 씨비23 6디터블유 캠퍼튼 비지니
스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
지 리미티드

니엘센 크리스티안

영국 런던 더블유14 9알엘 퀸스 클럽 가든스 헤비
맨션스 6

(30) 우선권주장

1010742.3 2010년06월25일 영국(GB)

1010743.1 2010년06월25일 영국(GB)

1010745.6 2010년06월25일 영국(GB)

1101642.5 2011년01월31일 영국(GB)

명세서

청구범위

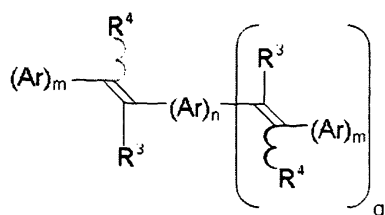
청구항 1

형광 발광 반복 단위체, 및

상기 형광 발광 반복 단위체의 삼중항 에너지 준위보다 낮은 삼중항 에너지 준위를 갖는 하기 화학식 I의 삼중항-수용(triplet-accepting) 반복 단위체

를 포함하는 형광 발광 중합체:

[화학식 I]



상기 식에서,

Ar은 각각 독립적으로, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고, 이때 적어도 하나의 Ar 기는 페닐이고,

n은 1이고;

m은 1 내지 5이고;

q는 0이고;

R³은 페닐이고;

R⁴는 H 및 치환체 중에서 선택되고;

R⁴가 H가 아닌 경우, 동일한 탄소에 결합된 R⁴와 (Ar)_m은 임의적으로, 직접 결합 또는 2가 기에 의해 연결되고, (Ar)_m들은 임의적으로, 직접 결합 또는 2가 기에 의해 연결되고;

m이 2 이상인 경우, 인접한 Ar 기들은 임의적으로 2가 기에 의해 연결되고;

R³은 직접 결합에 의해 (Ar)_n에 연결된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

인접한 Ar 기들, 또는 R⁴와 (Ar)_m을 연결하는 2가 연결 기가 -(CR⁵R⁶)_p-, -(SiR⁵R⁶)_p-, 0, NR⁵ 및 PR⁵ 중에서 선택되고, 여기서 R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로 H 및 치환체 중에서 선택되고, p는 1 내지 5인, 중합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

R⁵ 및 R⁶이 각각 독립적으로

H; 및

알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 임의적으로 O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 임의적으로 F로 대체될 수 있음); 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 및 헤테로아릴알킬(이들은 각각 임의적으로 할로젠, 시아노 또는 알킬로 치환될 수 있고, 이때 하나 이상의 비-인접 C 원자는 임의적으로 O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있음) 중에서 선택되는 치환체

중에서 선택되는, 중합체.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

p가 1 또는 2인, 중합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

모든 Ar 기가 페닐인, 중합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

R^4 가 페닐인, 중합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

R^3 과 $(Ar)_n$ 이 연결되어, 임의적으로 치환되는 플루오렌을 형성하는, 중합체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 Ar 기가,

할로젠;

시아노;

알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 임의적으로 O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있음); 및

$-(Ar^4)_z$ (이때, Ar^4 는 각각의 경우 독립적으로, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 중에서 선택되고; z는 1 이상이고; z가 1 초과인 경우, 복수개의 Ar^4 기들이 임의적으로 연결되어 Ar^4 기들의 직쇄 또는 분지쇄를 형성함)

중에서 선택되는 하나 이상의 치환체로 치환되는, 중합체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

z가 1, 2 또는 3인, 중합체.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 말단 Ar 기의 하나 이상의 메타-위치가,

할로겐;

시아노;

알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 임의적으로 O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있음); 및

$-(Ar^4)_z$ (이때, Ar^4 는 각각의 경우 독립적으로, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 중에서 선택되고; z 는 1 이상이고; z 가 1 초과인 경우, 복수개의 Ar^4 기들이 임의적으로 연결되어 Ar^4 기들의 직쇄 또는 분지쇄를 형성함)

중에서 선택되는 하나 이상의 치환체로 치환되는, 중합체.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

z 가 1, 2 또는 3인, 중합체.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

아민 반복 단위체를 포함하는 중합체.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

삼중항-수용 물질이 0.05몰% 이상의 양으로 존재하는, 중합체.

청구항 14

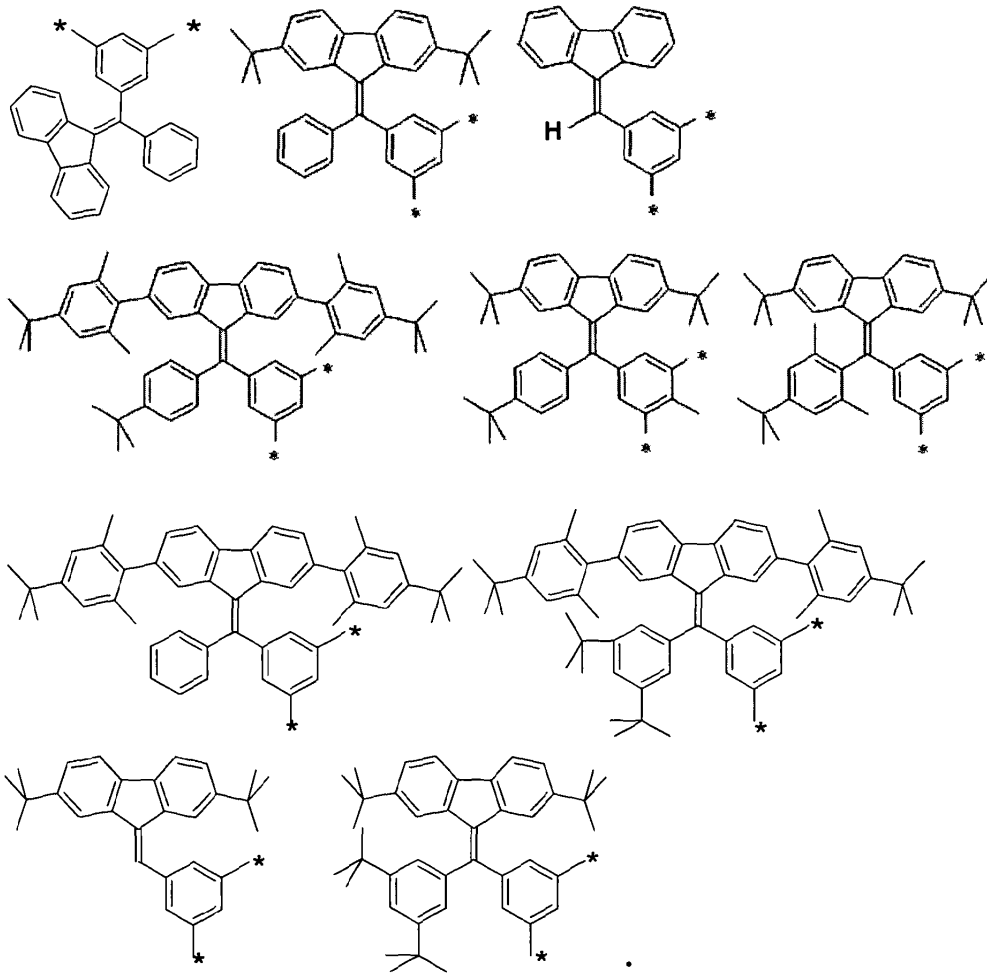
제 13 항에 있어서,

삼중항-수용 물질이 0.1몰% 이상의 양으로 존재하는, 중합체.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

삼중항-수용 반복 단위체가 하기 구조들 중 하나를 갖는, 중합체:



청구항 16

용매, 및 제 1 항에 따른 중합체를 포함하는 용액.

청구항 17

애노드;

캐소드;

상기 애노드와 캐소드 사이의 발광층; 및

상기 애노드와 캐소드 사이의, 전하 수송층 및 전하-차단층 중에서 선택된 하나 이상의 임의적인 층

을 포함하되, 상기 발광층 및 상기 하나 이상의 임의적인 층 중 적어도 하나가 제 1 항에 따른 중합체를 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 18

용매 및 중합체를 포함하는 용액을 침착하는 단계, 및

상기 용매를 증발시키는 단계

를 포함하는, 제 17 항에 따른 유기 발광 소자의 제조 방법으로서,

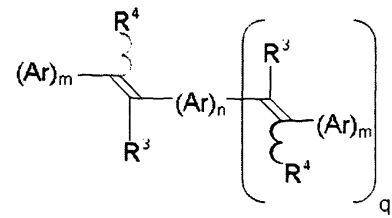
상기 중합체가,

형광 발광 반복 단위체, 및

상기 형광 발광 반복 단위체의 삼중항 에너지 준위보다 낮은 삼중항 에너지 준위를 갖는 하기 화학식 I의 삼중항-수용 반복 단위체

를 포함하는, 제조 방법:

[화학식 I]



상기 식에서,

Ar은 각각 독립적으로, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고, 이때 적어도 하나의 Ar 기는 페닐이고,

n은 1이고;

m은 1 내지 5이고;

q는 0이고;

R³은 페닐이고;

R⁴는 H 및 치환체 중에서 선택되고;

R⁴가 H가 아닌 경우, 동일한 탄소에 결합된 R⁴와 (Ar)_m은 임의적으로, 직접 결합 또는 2가 기에 의해 연결되고, (Ar)_m들은 임의적으로, 직접 결합 또는 2가 기에 의해 연결되고;

m이 2 이상인 경우, 인접한 Ar 기들은 임의적으로 2가 기에 의해 연결되고;

R³은 직접 결합에 의해 (Ar)_n에 연결된다.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 유기 발광 조성물, 이를 포함하는 소자, 상기 소자의 제조 방법 및 이를 위한 유기 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본원은, 2010년 6월 25일자로 출원된 영국 특허출원 제 1010741.5 호, 2010년 6월 25일자로 출원된 영국 특허출원 제 1010742.3 호, 2010년 6월 25일자로 출원된 영국 특허출원 제 1010745.6 호, 2010년 6월 25일자로 출원된 영국 특허출원 제 1010743.1 호, 및 2011년 1월 31일자로 출원된 영국 특허출원 제 1101642.5 호를 우선권으로 주장한다. 각각의 전술한 우선권-주장 출원의 내용은 그 전체를 본원에 참고로 인용한다.

[0003] 활성 유기 물질을 포함하는 전자 소자는 유기 발광 다이오드, 유기광전 소자, 유기 광센서, 유기 트랜지스터 및 메모리 어레이 소자와 같은 소자에서 사용하기 위해 관심이 증가하고 있다. 유기 물질을 포함하는 소자는, 저-중량, 저 전력 소비 및 가요성과 같은 장점을 제공한다. 게다가, 가용성 유기 물질을 사용하면, 소자 제조에서의 용액 가공, 예를 들어 잉크젯 인쇄 또는 스핀-코팅을 사용하는 것이 허용된다.

[0004] 전형적인 유기 발광 소자("OLED")는 예를 들어, 인듐-주석-옥사이드("ITO")와 같은 투명 애노드로 코팅된 유리 또는 가소성 기판 위에 제작된다. 하나 이상의 전기발광 유기 물질의 박막의 층이 제 1 전극 위에 제공된다. 마지막으로, 전기발광 유기 물질의 층의 위에 캐소드가 제공된다. 전하 수송층, 전하 주입층 또는 전하 차단층이 애노드와 발광층 사이 및/또는 캐소드와 발광층 사이에 제공될 수 있다.

[0005] 작동 중, 애노드를 통해 정공이 소자에 주입되며, 캐소드를 통해 전자가 소자에 주입된다. 정공 및 전자는 유

기 발광층에서 조합되어 여기자를 형성하고, 그다음 이 여기자는 방사성 감쇠를 겪어서 광을 방출한다.

[0006] 국제특허 공개공보 제 W090/13148 호에서, 유기 발광 물질은 공액결합 중합체, 예를 들어 폴리(페닐렌비닐렌)이다. 미국특허 제 4,539,507 호에서, 유기 발광 물질은 작은 분자 물질, 예를 들어 트리스-(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄("Alq₃")으로 공지된 부류의 물질이다.

[0007] 이러한 물질은 단일항 여기자의 방사성 감쇠에 의해 전기발광(형광)되지만, 스핀 통계학으로 보면 75%까지의 여기자는 삼중항 여기자이고, 이는 비-방사성 감쇠를 겪어서, 즉 형광 OLED의 경우 양자 효율은 25% 정도로 낮을 수 있다. 예를 들어, 문헌[Chem. Phys. Lett., 1993, 210, 61], 문헌[Nature (London), 2001, 409, 494], 문헌[Synth. Met., 2002, 125, 55] 및 그 내부의 참고 문헌을 참고한다.

[0008] 상대적으로 긴-수명을 갖는 삼중항으로 여기된 상태를 가질 수 있는 삼중항 여기자의 존재는, 삼중항-삼중항 또는 삼중항-단일항 상호작용의 결과로서 OLED 수명에 해로울 수 있음이 상정되어 왔다(OLED 수명의 문맥에서 본원에 사용되는 "수명"이란, 정전류에서의 OLED 휘도가 초기 휘도 값으로부터 선택된 백분율(예를 들어, 10% 또는 50%)로 떨어지는데 걸리는 시간의 길이를 의미하며, 삼중항 여기 상태의 수명의 문맥에서 본원에 사용되는 "수명"은 삼중항 여기자의 1/2 수명을 의미한다). 미국특허출원 제 2007/145886 호는 삼중항-삼중항 또는 삼중항-단일항 상호작용을 억제 또는 감소하기 위한 삼중항-퀸칭(quenching) 물질을 포함하는 OLED를 개시하고 있다.

[0009] 미국특허 제 5,121,029 호는 다이스티릴벤젠을 비롯한 발광 물질을 포함하는 전기발광 소자를 개시하고 있다.

[0010] 미국특허출원 제 2005/208322 호는 4,4'-비스(2,2' 다이페닐 비닐)-1,1'-바이페닐(DPVBi)로부터 발광되는, 발광층을 포함하는 OLED를 개시하고 있다.

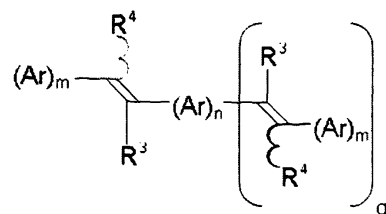
[0011] 문헌[Polymer(Korea) 2002, 26(4), 543-550]은 에미터로서 DPVBi와 블렌딩된 중합체 호스트를 개시하고 있다. OLED는 디스플레이 및 조명 제품에서 큰 잠재력을 나타낸다. 그러나, 이러한 소자의 성능을 개선시킬 필요가 있다.

발명의 내용

[0012] 본 발명자들은 OLED에서 효율적인 삼중항-수용(triplet-accepting) 및 퀸칭을 제공하는 화합물을 확인했다.

[0013] 제 1 양태에서, 본 발명은, 유기 반도체 물질, 및 상기 유기 반도체 물질의 삼중항 에너지 준위보다 낮은 삼중항 에너지 준위를 갖는 하기 화학식 I의 삼중항-수용 물질을 포함하는 조성물을 제공한다:

[0014] [화학식 I]



[0015]

[0016] 상기 식에서,

[0017] Ar은 각각 독립적으로, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고, n은 1 내지 3이고; m은 각각의 경우에 독립적으로 1 내지 5이고; q는 0 또는 1이고; R³은 각각 독립적으로 H 및 치환체 중에서 선택되고; R⁴는 각각 독립적으로 H 및 치환체 중에서 선택되고; R⁴가 H가 아닌 경우, 동일한 탄소에 결합된 R⁴와 (Ar)_m은 직접 결합 또는 2가 기에 의해 연결될 수 있고; R³이 H가 아닌 경우, 각각의 경우에 독립적으로 R³과 (Ar)_n은 직접 결합 또는 2가 기에 의해 연결될 수 있고; n 또는 m이 2 이상인 경우, 인접한 Ar 기들은 2가 기에 의해 연결될 수 있고, 단 q=0인 경우, R³은 H가 아니며 직접 결합 또는 2가 기에 의해 (Ar)_n에 연결된다.

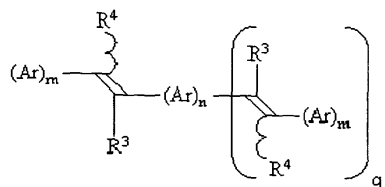
- [0018] 임의적으로, 유기 반도체 물질은 형광 발광 물질, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질, 정공 차단 물질 및 전자 차단 물질 중에서 선택된다.
- [0019] 임의적으로, 유기 반도체 물질은, 중합체, 임의적으로는 형광 발광 반복 단위체를 포함하는 발광 중합체이다.
- [0020] 또 다른 임의적인 양태에서, 상기 조성물은 유기 반도체 물질 및 삼중항-수용 물질의 블렌드를 포함한다.
- [0021] 또 다른 임의적인 양태에서, 삼중항-수용 물질은 유기 반도체 물질에 화학적으로 결합되거나, 또는 또 다른 성분이 존재하는 경우 상기 조성물의 또 다른 성분에 결합된다.
- [0022] 임의적으로, 삼중항-수용 물질은 중합체의 측쇄 기 또는 말단 기로서 결합되거나 중합체의 주쇄 내에 결합된다.
- [0023] 임의적으로, q 는 1이다.
- [0024] 임의적으로, 각각의 R^3 은 H이다.
- [0025] 임의적으로, 각각의 R^4 는 H 또는 $-(Ar)_n$ 이다.
- [0026] 임의적으로, q 는 0이다.
- [0027] 임의적으로, R^3 은 $(Ar)_n$ 이다.
- [0028] 임의적으로, n 은 1 또는 2이다.
- [0029] 임의적으로, 인접한 Ar 기들; R^4 와 $(Ar)_n$; 및 R^3 과 $(Ar)_n$ 을 연결하는 2가 연결 기는 $-(CR^5R^6)_p-$, $-(SiR^5R^6)_p-$, 0, NR^5 및 PR^5 중에서 선택되고, 여기서 R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 H 및 치환체 중에서 선택되고, p 는 1 내지 5, 바람직하게 1 또는 2이다.
- [0030] 임의적으로, 하나 이상의 Ar 기, 바람직하게 모든 Ar 기는 페닐이다.
- [0031] 임의적으로, R^3 및/또는 R^4 는 페닐이다.
- [0032] 임의적으로, q 는 0이고, n 은 1이고, R^3 은 페닐이고, R^3 과 $(Ar)_n$ 은 직접 결합에 의해 연결된다.
- [0033] 임의적으로, R^3 과 $(Ar)_n$ 은 연결되어 임의적으로 치환되는 플루오렌을 형성한다.
- [0034] 임의적으로, R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 H; 또는 하나 이상의 비-인접 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 치환될 수 있고 하나 이상의 H 원자가 F로 치환될 수 있는 알킬, 또는 각각 할로젠, 시아노 또는 알킬로 임의적으로 치환될 수 있고 하나 이상의 비-인접 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 치환될 수 있는, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬로 구성된 군 중에서 선택된 치환체 중에서 선택된다.
- [0035] 임의적으로, 하나 이상의 Ar 기는, 할로젠; 시아노; 하나 이상의 비-인접 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 치환될 수 있는 알킬; 및 $-(Ar^4)_z$ (이때 Ar^4 는 각각의 경우 독립적으로, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 중에서 선택되고; z 는 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이고; z 가 1 초과인 경우, 복수개의 Ar^4 기들이 연결되어 Ar^4 기들의 직쇄 또는 분지쇄를 형성할 수 있다) 중에서 선택된 하나 이상의 치환체로 치환된다. 임의적으로, 하나 이상의 말단 Ar 기의 하나 이상의 메타 위치는 하나 이상의 치환체로 치환된다.
- [0036] 임의적으로, 유기 반도체 물질은 아민을 포함한다.
- [0037] 임의적으로, 유기 반도체 물질은 아민 반복 단위체를 포함하는 중합체이다.
- [0038] 임의적으로, 삼중항-수용 물질은 유기 반도체 물질에 대해 0.05몰% 이상, 임의적으로 0.1몰% 이상의 양으로 존재한다.
- [0039] 제 2 양태에서, 본 발명은 용매, 및 본 발명의 제 1 양태에 따른 조성물을 포함하는 용액을 제공한다.
- [0040] 제 3 양태에서, 본 발명은, 애노드; 캐소드; 상기 애노드와 캐소드 사이의 발광층; 및 임의적으로, 상기 애노드

와 캐소드 사이의, 전하 수송층 및 전하-차단층 중에서 선택된 하나 이상의 층을 포함하되, 상기 발광층 및 하나 이상의 임의적인 층 중 하나 이상이 제 1 양태에 따른 조성물을 포함하는, 유기 발광 소자를 제공한다.

[0041] 제 4 양태에서, 본 발명은, 제 2 양태에 따른 조성물을 침착하는 단계 및 용매를 증발시키는 단계를 포함하는, 제 3 양태에 따른 유기 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0042] 제 4 양태에서, 본 발명은, 삼중항-수용 단위체 및 발광 물질을 포함하는 조성물에서 유기 반도체 물질에 의해 생성된 삼중항-여기자를 수용하기 위한 하기 화학식 I의 임의적으로 치환되는 물질의 용도를 제공한다:

[0043] [화학식 I]



[0044]

[0045] 상기 식에서, Ar, n, m, q, R³ 및 R⁴는 전술한 바와 같고; R⁴가 H가 아닌 경우, R⁴와 (Ar)_m은 직접 결합 또는 2가 기에 의해 연결될 수 있고; R³이 H가 아닌 경우, R³과 (Ar)_n는 직접 결합 또는 2가 기에 의해 연결될 수 있고; n 또는 m이 2 이상인 경우, 인접한 Ar 기들은 2가 기에 의해 연결될 수 있되, 단 q가 0인 경우, R³은 H가 아니고 (Ar)_n에 연결된다.

[0046] 제 5 양태의 물질은, 본 발명의 제 1 양태를 참고로 하여 기술된 바와 같을 수 있고, 제 1 양태를 참고로 하여 기술된 바와 같은 유기 반도체 물질을 갖는 조성물에서의 삼중항-흡수 물질로서 사용될 수 있다.

[0047] 임의적으로, 제 5 양태에 따르면, 조성물은 유기 반도체 물질 및 하기 화학식 I의 물질의 물리적 혼합물을 포함한다.

[0048] 임의적으로, 제 5 양태에 따르면, 화학식 I의 물질은 유기 반도체 물질에 화학적으로 결합된다.

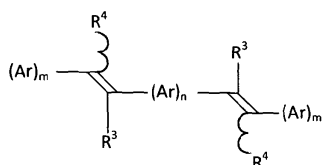
[0049] 임의적으로, 제 5 양태에 따르면, 유기 반도체 물질은 중합체이고 화학식 I의 물질은 중합체의 주쇄 내에 결합되거나 중합체의 측쇄 기 또는 말단 기로서 결합된다.

[0050] 임의적으로, 제 5 양태에 따르면, 화학식 I의 물질은 유기 반도체 물질에 의해 생성된 삼중항 여기자를 켄칭시킨다.

[0051] 임의적으로, 제 5 양태에 따르면, 화학식 I의 물질이 유기 반도체 물질로부터 삼중항-수용 단위체로 전달되는 삼중항 여기자의 삼중항-삼중항 소멸(annihilation)을 매개한다.

[0052] 제 6 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 Ia의 발광 단위체 및 중합체를 포함하는 발광 조성물을 제공한다:

[0053] [화학식 Ia]



[0054]

[0055] 상기 식에서,

[0056] Ar, n, m, R³ 및 R⁴는 전술한 바와 같고, n 또는 m이 2 이상인 경우, 인접한 Ar 기들은 2가 기에 의해 연결될 수 있다.

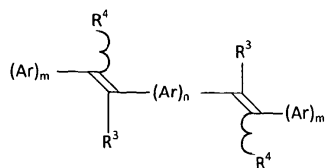
[0057] 임의적으로, 제 6 양태에 따르면, 상기 조성물은 중합체 및 화학식 I의 물질의 블렌드를 포함한다.

[0058] 임의적으로, 제 6 양태에 따르면, 화학식 I의 물질은 중합체의 주쇄 내에 결합되거나 중합체의 측쇄 기 또는 말단 기에 결합된다.

[0059] 제 7 양태에서, 본 발명은 제 6 양태에 따른 발광 조성물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0060] 제 8 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 Ia의 화합물을 제공한다:

[0061] [화학식 Ia]



[0062]

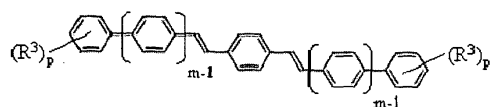
[0063] 상기 식에서, Ar, n, m, R³ 및 R⁴는 제 1 항 및 제 6 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같고, n 또는 m이 2 이상인 경우, 인접한 Ar 기들은 2가 기에 의해 연결될 수 있고 하나 이상의 말단 아릴 기는 가용화 치환체에 의해 치환된다.

[0064] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 화합물은 톨루엔에서 10 mg/ml 이상의 용해도를 갖는다.

[0065] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 하나 이상의 말단 아릴 기는 페닐이고, 상기 하나 이상의 상기 가용화 치환체는 상기 페닐의 메타 위치에 위치한다.

[0066] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 화합물은 하기 화학식 II이다:

[0067] [화학식 II]



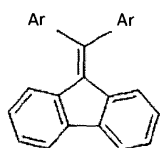
[0068]

[0069] 상기 식에서,

[0070] 하나 이상의 R³은 직쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 알콕시, 바람직하게는 알킬이다.

[0071] 제 9 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 VI의 구조를 가지며 임의적으로 하나 이상의 치환체에 의해 치환될 수 있는 화합물을 제공한다:

[0072] [화학식 VI]



[0073]

[0074] 상기 식에서, 각각의 Ar은 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타낸다.

[0075] 임의적으로, 제 9 양태에 따른 물질은, 제 1 양태에 대해 기술한 바와 같은 유기 반도체 물질을 포함하는 조성물에서 삼중항-흡수 물질로서 사용될 수 있다.

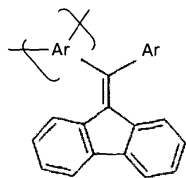
[0076] 임의적으로, 제 9 양태에 따르면, 하나 이상의 치환체는, 각각 독립적으로, 하나 이상의 비-인접 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 치환될 수 있고 알킬 기의 하나 이상의 H 원자가 F에 의해 치환될 수 있는 알킬; 및 -(Ar)_z(이때 Ar⁴는 각각의 경우 독립적으로, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 중에서 선택되고, z는 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이고, z가 1 초과인 경우, 복수개의 Ar⁴ 기들이 연결되어 Ar⁴ 기의 직쇄 또는 분지쇄를 형성할 수 있다) 중에서 선택될 수 있다.

[0077] 임의적으로, 제 9 항에 따르면, 각각의 Ar은 임의적으로 치환되는 페닐이다.

[0078] 제 10 양태에서, 본 발명은 제 9 양태에 따른 화합물을 포함하는 반복 단위체를 포함하는 중합체를 제공한다.

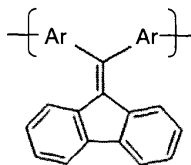
[0079] 임의적으로, 제 10 양태에 따라, 상기 반복 단위체는 하기 화학식 VIIa 또는 화학식 VIIb를 포함한다:

[0080] [화학식 VIIa]



[0081]

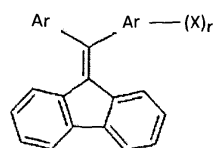
[0082] [화학식 VIIb]



[0083]

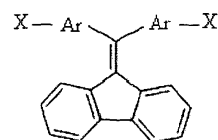
[0084] 임의적으로, 제 9 양태의 화합물은 금속 촉매작용 교차-커플링에 참여할 수 있는 하나 이상의 치환체로 치환된다. 임의적으로, 상기 치환체는 붕소산과 그의 에스터, 설폰산 에스터, 및 할로젠, 바람직하게는 브롬 또는 요오드 중에서 선택된다. 임의적으로, 상기 치환된 화합물은 하기 화학식 VIIIa 또는 화학식 VIIIb이다:

[0085] [화학식 VIIIa]



[0086]

[0087] [화학식 VIIIb]



[0088]

[0089] 상기 식에서,

[0090] 각각의 X는 독립적으로 금속-촉매작용 교차-커플링에 참여할 수 있는 하나 이상의 치환체를 나타내고,

[0091] r은 1 또는 2이다.

[0092] 제 11 양태에서, 본 발명은, 금속 촉매의 존재하에서, r이 2인 화학식 VIIIa의 화합물, 또는 화학식 VIIIb의 화합물을 중합하는 단계를 포함하는, 제 10 양태에 따른 중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0093] 제 1 양태에서의 발명은 화학식 I의 삼중항-수용 단위체가 실질적으로 어떠한 광도 방출하지 않는 조성물에 관한 것임을 알 것이다. 발광 물질의 S^1 에너지 준위로부터 삼중항-수용 물질의 S^1 준위로 단일항 여기자의 임의의 실질적인 이동을 예방하기 위해서, 발광 물질의 여기된 단일항 상태 에너지 준위(S^1)는 삼중항-수용 단위체의 상응하는 에너지 준위 이하, 바람직하게는 미만이다.

[0094] 화학식 I의 단위체가 발광 물질인, 본 발명의 제 2 양태의 경우에는 반대이다.

[0095] 본원에 사용된 "아릴" 및 "헤테로아릴"은 각각 접합되거나 비-접합된 아릴 및 에테로아릴을 둘다 포함한다.

[0096] 본원에 사용된 "삼중항-수용 단위체"는 발광 단위체로부터 삼중항 여기자를 수용할 수 있는 단위체를 의미한다. 효율적으로 작동하기 위해서, 상기 삼중항-수용 단위체는 발광 단위체보다 에너지 측면에서 낮은 삼중항 여기 상태 에너지 준위 T^1 를 갖는다.

[0097] 화학식 1의 화합물에서 이중 결합의 반대 말단에 부착된 R^3 및 R^4 는, 각각의 경우 화학식 1의 물결 모양 결합으

로 도시되는 바와 같이, 시스- 또는 트랜스-정렬일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0098]

- 도 1은 화학식 I의 화합물에 의한 삼중항 켄칭을 도시한 개략도이다.
- 도 2는 화학식 I의 화합물을 포함하는 제 1 삼중항-삼중항 소멸 기작을 도시한 개략도이다.
- 도 3은 화학식 I의 화합물을 포함하는 제 2 삼중항-삼중항 소멸 기작을 도시한다.
- 도 4는 본 발명의 실시양태에 따른 유기 발광 소자를 도시한다.
- 도 5는 비교예 소자의 전기발광 스펙트럼에 비해 본 발명의 예시적인 OLED의 전기발광 스펙트럼을 도시한다.
- 도 6은 비교예 소자에 비해 본 발명의 4개의 예시적인 OLED의 수명을 도시한다.
- 도 7은 비교예 소자에 비해 본 발명의 예시적인 OLED의 전류 밀도 대 전압을 도시한다.
- 도 8은 비교예 소자에 비해 본 발명의 예시적인 OLED의 외부 양자 효율 대 전압을 도시한다.
- 도 9는 실시예 소자 및 비교예 소자에 대한 외부 양자 효율 대 전압의 그래프이다.
- 도 10은 실시예 소자 및 비교예 소자의 삼중항 밀도를 도시한 그래프이다.
- 도 11은 실시예 소자의 시간별(time resolved) 전기발광의 그래프이다.
- 도 12는 실시예 소자 및 비교예 소자의 외부 양자 효율 대 시간의 그래프이다.
- 도 13은 2개의 실시예 소자 및 비교예 소자의 전기발광의 그래프이다.
- 도 14는 도 13의 실시예 소자 및 비교예 소자에 대한 전류 밀도 대 전압의 그래프이다.
- 도 15는 도 13 및 14에 대한 실시예 소자 및 비교예 소자에 대한 외부 양자 효율 대 전압의 그래프이다.
- 도 16은 도 13, 14 및 15의 실시예 소자 비교예 소자의 수명을 예시한 그래프이다.
- 도 17은 본 발명의 실시예 조성물의 광발광 스펙트럼을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0099]

본 발명은, (A) 화학식 I의 화합물이 삼중항-수용 물질인 조성물, 및 (B) 화학식 I의 화합물이 발광 물질인 조성물에 대해 하기에서 상세하게 설명한다.

[0100]

A. 화학식 I의 화합물에 의한 삼중항-수용

[0101]

본 발명의 발명자들은 소자 수명의 강화를 유발하는 경로에 의한 감쇠를 줄이거나 배제하기 위해서, 삼중항 여기자가 감쇠를 겪는 것을 유발할 수 있는 복수개의 경로를 확인하였다. 이는, 켄칭 과정에 의해 삼중항 여기자가 방사선 없이 감쇠되는 경로, 및 삼중항 여기자가 삼중항-삼중항 소멸을 겪어서, 비-방사선 켄칭 경로에 비해 우수한 소자 효율을 제공할 수 있는 지연된 형광을 유발하는 경로를 포함한다.

[0102]

어떠한 이론으로 구축하고자 하지는 않지만, 생성되는 것으로 여겨지는 삼중항 켄칭 및 지연된 형광의 기작은 하기와 같다.

[0103]

삼중항 켄칭

[0104]

도 1은 예시적인 OLED에 대한 제 1 에너지 전달 기작을 도시한다. 어떠한 의심도 피하기 위해서, 도 1을 포함하는 본원의 에너지 준위 다이어그램은 어떠한 척도로도 도시되지 않았다. 도 1은, 단일항 여기 상태 에너지 준위 S_{1E} 및 단일항 바닥 상태 에너지 준위 S_{0E} 를 갖는 발광 물질을 포함하는 OLED에 대한 에너지 전달을 도시한다. 형광 $h\nu$ 의 방출에 의한 에너지 S_{1E} 감쇠를 갖는 단일항 여기자는 도 1에서 S_{1E} 및 S_{0E} 사이의 직선 화살표에 의해 도시된다. 삼중항-삼중항 여기자 상호작용 또는 삼중항-단일항 여기자 상호작용은 발광 물질 상에 "초-여기된" 상태를 유발할 수 있다. 이론으로 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 발광 물질 상의 이러한 매우 에너지적인 "초-여기" 상태의 형성은 상기 물질의 작동 수명에 악영향을 미칠 수 있는 것으로 여겨진다. 그러나, T_{1E}

미만의 여기된 삼중항 상태 에너지 준위 T_{1A} 를 갖는 삼중항-수용 단위체를 제공함으로써, 삼중항 여기자가, 도 1에서 점선으로 도시한, 스핀-금지 과정인 T_{1E} 로부터 S_{0E} 로의 방사성 감쇠의 대안으로서 삼중항-수용 단위체로의 켄칭을 위해 전달되는 것이 가능해진다. S_1 및 T_1 준위는, 각각 형광 및 인광 스펙트럼들로부터 측정될 수 있다.

[0105] 삼중항-수용 단위체는, S_{1E} 로부터 S_{1A} 로의 단일항 여기자의 전달을 실질적으로 또는 완전히 억제하도록, 단일항 여기자 상태 에너지 준위인 S_{1E} 보다 높은 단일항 여기 상태 에너지 준위, S_1 를 갖는다. 바람직하게, S_{1A} 는 에너지를 기준으로 S_{1E} 보다 kT 이상 높다. 유사하게, T_{1E} 는, 에너지 기준으로 T_{1A} 보다 kT 이상 높다.

[0106] 삼중항-삼중항 소멸

[0107] 도 2는 예시적인 OLED에 대한 제 2 에너지 전달 기작을 도시한다.

[0108] 이러한 실시양태에 따르면, 2개의 삼중항-수용 단위체 사이의 상호작용에 의해 유발되는 삼중항-삼중항 소멸(TTA)은, $2 \times T_{1A}$ 이하의 에너지를 갖는 삼중항-삼중항 소멸 단일항 여기자를 유발하며, 여기서 T_{1A} 는 삼중항-수용 물질의 삼중항 여기 상태 에너지 준위를 나타낸다. 2개의 삼중항-수용 단위체 상에 형성된 이러한 단일항 여기자는, 에너지 측면에서 S_{1A} 및 S_{1E} 보다 높은 에너지 준위인 S_{nA} 를 갖고, 그래서 이것은 S_{1A} 로 전달되고, 그다음 S_{1E} 로 전달되고, 이로부터 광 $h\nu$ 가 지연된 형광으로 발광될 수 있다. 2개의 삼중항-수용 단위체 중 두 번째 위의 삼중항 여기자는 바닥 상태인 T_{0A} 로 감쇠될 수 있다.

[0109] 초기에, T_{1E} 에 형성된 삼중항 여기자는 T_{1A} 로 전달된다. T_{1E} 보다 낮은 에너지 준위인 T_{1A} 를 갖는 삼중항-수용 물질을 제공함으로써, T_{1E} 로부터 T_{1A} 까지의 여기자의 신속한 전달이 발생할 수 있다. 이러한 전달은, 스핀-금지 과정인, 도 1에서 점선 화살표로 표시한, T_{1E} 로부터 S_{0E} 로의 삼중항 여기자의 감쇠 속도에 비해 상대적으로 신속하다. T_{1E} 와 T_{1A} 사이의 에너지 갭은, T_{1A} 로부터 T_{1E} 로의 여기자의 역-전달(back-transfer)을 피하기 위해서, kT 보다 큰 것이 바람직하다. 유사하게, S_{1A} 와 S_{1E} 사이의 에너지 갭은, S_{1E} 로부터 S_{1A} 로의 여기자의 역-전달을 피하기 위해서, kT 보다 큰 것이 바람직하다.

[0110] 삼중항-삼중항 소멸과의 경쟁에서, T_{1A} 에서의 삼중항 여기자의 감쇠를 위한 경로는, 도 1을 참고하여 전술한 S_{0A} 로의 비-방사선(켄칭) 경로이다. S_{0A} 로의 감쇠보다 TTA의 가능성(probability)을 극대화하기 위해서 여러 가지의 조치를 취할 수 있으며, 특히 하기와 같다:

[0111] i) T_{1A} 위에서의 삼중항 여기자가 비교적 긴 수명 τ_{TA} 를 갖도록 삼중항-흡수 물질이 선택될 수 있다. 비교적 긴 수명은 S_{0A} 로의 감쇠 속도가 비교적 느림을 의미할 뿐만 아니라, TTA의 가능성이 비교적 높다는 점도 의미한다.

[0112] ii) 발광층 내 삼중항-흡수 물질의 농도는 비교적 높을 수 있다. 예를 들어, 1몰% 초과, 예를 들어 0.1 내지 10몰%의 범위, 또는 1 내지 10몰%의 범위일 수 있다.

[0113] iii) 2종 이상의 삼중항-수용 물질은, 예를 들어 화학식 II의 단위체와 관련하여 후술하는 바와 같이, 보다 근접하게 제공될 수 있다.

[0114] 상기 각각의 조치들은 단독으로 또는 함께 사용될 수 있다.

[0115] 도 3은 예시적인 OLED의 제 3 에너지 전달 기작을 도시한다.

[0116] 이러한 경우에, 삼중항-수용 단위체 상에 위치한 에너지 T_{1A} 의 삼중항 여기자와, 발광 물질 위에 위치한 에너지 T_{1E} 의 삼중항 여기자 사이에서 삼중항-삼중항 소멸이 발생한다. $T_{1E} + T_{1A}$ 이하의 에너지를 갖는 삼중항-삼중항 소멸 단일항 여기자(TTAS)를 유발함을 이해할 것이다. 이러한 단일항 여기자의 에너지 준위인 S_{nA} 는 S_{1E} 보다 높을 것이며, 이는 그의 에너지를 S_{1A} 로, 이로부터 S_{1E} 로, 이로부터 광 $h\nu$ 가 지연된 형광으로 방출될 수 있음을 이해할 것이다.

[0117] OLED 구동 중 형성된 켄칭 사이트를 통한 삼중항 켄칭을 피함으로써, 소자의 수명이 개선될 수 있다. 게다가, 안정한 지연된 형광을 제조하기 위해서 TTA를 사용함으로써, 모든 삼중항 여기자가 켄칭되는 소자(도 1에서 도

시한 바와 같음)에 비해 또는 지연된 형광의 밀도가 초기 OLED 구동 이후에 급격하게 강해질 수 있는 어떠한 삼중항-수용 단위체도 없는 소자에 비해, 효율을 개선시키는 것이 가능하다.

[0118] 전술한, 2개 또는 모든 3개의 삼중항-켄칭 기작 및 2개의 TTA 기작이 동일한 소자에서 발생하는 것이 가능하다는 점, 및 TTA의 2개의 기작 각각으로부터의 지연된 형광의 양이 발광 물질의 농도, 삼중항-수용 단위체의 농도, 및 발광 단위체 및 삼중항-수용 단위체 상의 삼중항 여기자의 여기 상태 수명과 같은 인자에 좌우될 것이라는 점이 이해될 것이다.

[0119] 삼중항-수용 단위체 위에 체류하는 삼중항 여기자의 긴 수명이 삼중항-수용 단위체 상에 체류하는 삼중항 여기자에 의한 소멸 또는 발광 물질 상에 체류하는 삼중항 여기자에 의한 소멸에 의해 TTA 생성 가능성을 증가시키는 작용을 할 수 있지만, TTA의 가능성을 추가로 증가시키기 위해서 또 다른 조치들이 사용될 수 있다.

[0120] 예를 들어, 삼중항-수용 단위체는, TTA의 가능성을 증가시키기 위해서, 근접하게, 임의적으로는 스페이서에 의해 분리되게 제공될 수 있다.

[0121] 다르게는 또는 추가로, 상기 삼중항-수용 단위체는, TTA의 가능성을 증가시키기 위해서, 높은 농도로 제공될 수 있다.

[0122] 발광 물질로부터 삼중항-수용 물질로의 삼중항 여기자의 전달을 위한 속도 상수는, 삼중항 여기자의 켄칭 전달을 위한 속도 상수보다 크도록 선택될 수 있다.

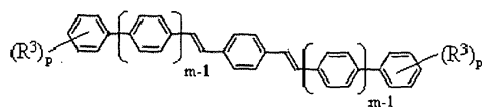
[0123] OLED의 발광층에서 삼중항-수용 물질을 사용하는 것 이외에, 또는 이의 대안으로서, 화학식 I의 삼중항-수용 물질은 전하 수송 또는 전하 차단 OLED 층에 제공될 수 있다. 예를 들어, 삼중항 여기자는 정공 수송층 내부에 형성될 수 있거나 정공 수송층으로 이동될 수 있어서, 전공 수송층의 정공 수송 물질의 열화를 유발할 수 있다. 화학식 I의 삼중항-수용 물질은 이러한 삼중항 여기자의 켄칭을 위한 정공 수송 물질에 제공될 수 있다. 설명한 목적을 위해서, 화학식 I의 삼중항-수용 물질 및 발광 물질을 포함하는 조성물은 하기에서 보다 상세하게 설명되지만, 삼중항-수용 물질은, OLED에 사용되는 경우 발광하지 않는 전하 수송 물질(예를 들어, 정공 수송 물질 또는 전자 수송 물질)과 함께 동등하게 사용될 수 있다.

[0124] 삼중항-수용 물질

[0125] 삼중항-수용 물질은, 발광 물질과 화학적으로는 결합되지 않고 물리적으로만 블렌딩되어 있는 화합물일 수 있고, 상기 발광 조성물은 하나 이상의 추가 성분들, 예를 들어 하나 이상의 전하 수송 물질, 특히 하나 이상의 정공 수송 또는 전자 수송 물질을 포함할 수 있다. 다르게는, 삼중항-수용 물질은 발광 물질에 또는 존재하는 경우 전술한 임의의 기타 성분들에 결합될 수 있다.

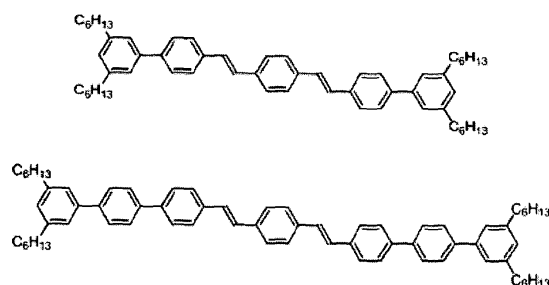
[0126] 삼중항-수용 물질이 발광 물질과 블렌딩되는 경우에, 바람직하게는 가용화 기로 치환된다. 예시적인 삼중항-수용 화합물은 하기 화학식 II의 화합물을 포함한다:

[0127] [화학식 II]



[0128]

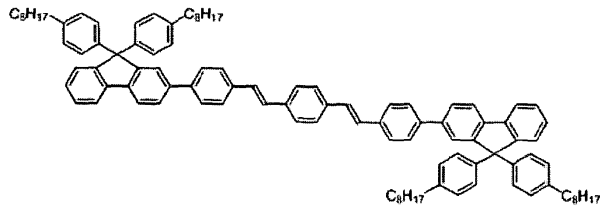
[0129] 상기 식에서, m은 전술한 바와 같고; p는 1 내지 5, 바람직하게는 1 또는 2이고; R³은 독립적으로 각각 H 또는 가용화 치환체이되, 단 하나 이상의 R³은 가용화 치환체이다. 바람직한 가용화 치환체는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 알콕시, 바람직하게는 알킬이다. 이러한 화합물 중 2종의 구체적인 예는 하기와 같다:



[0130]

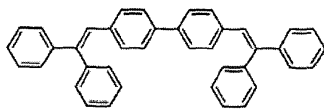
[0131] 말단 아릴 기의 메타 위치 내 가용화 치환체는 개선된 용해도를 위해 특히 유리할 수 있다.

[0132] 인접한 아릴 기는, 인접한 페닐기가 연결되어 플루오렌 단위체를 형성하는, 하기 예에서 도시한 바와 같이, 연결될 수 있다. 플루오렌 단위체의 브릿지 탄소 원자에는 화합물의 용해도, 유리 전이 온도 또는 기타 특성들을 조정하기 위해 치환체가 제공될 수 있다.



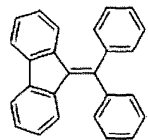
[0133]

[0134] 전술한 예에서, 이중 결합의 각각의 탄소 원자는 단지 하나의 치환체만을 보유한다. 그러나, 이러한 탄소 원자 중 하나 이상이 2개의 치환체들을 보유하며, 그 예는 하기에서 화합물 4,4'-비스(2,2' 다이페닐 비닐)-1,1'-바이페닐(DPVBi)에서 도시한 바와 같다:



[0135]

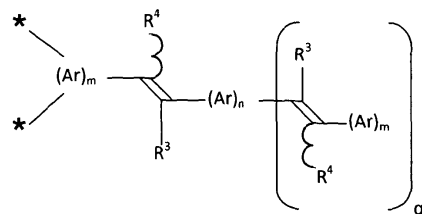
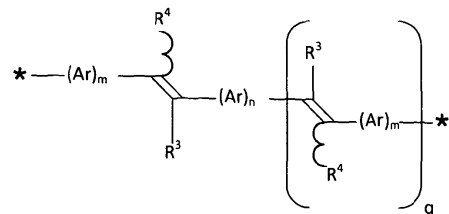
[0136] 예시적인 삼중항-수용 화합물은, 화학식 I의 q가 0인 경우에 하기 구조식을 갖는다:



[0137]

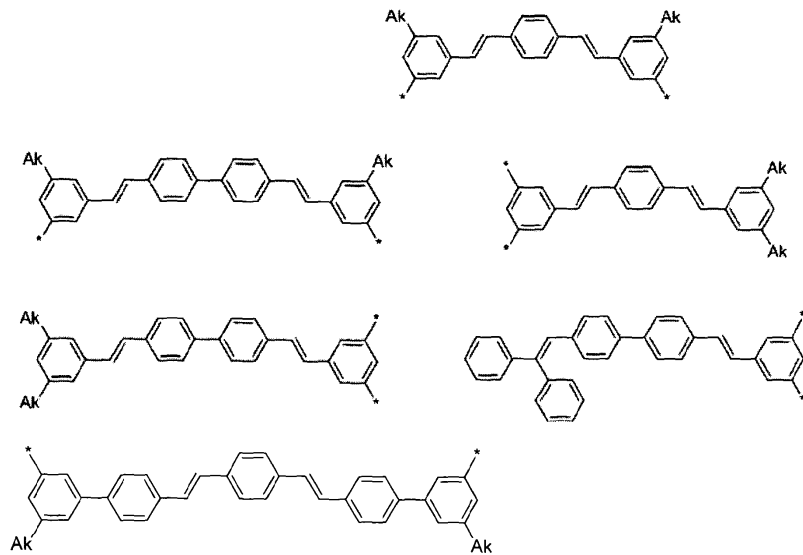
[0138] 이러한 화합물은 하나 이상의 치환체, 예를 들어 전술한 치환체 R⁵, 특히 하나 이상의 가용화 치환체, 예를 들어 알킬로 임의적으로 치환될 수 있다.

[0139] 발광 물질이 중합체인 경우에, 화학식 I의 단위체는 중합체의 주쇄내 반복 단위체의 형태로, 예를 들어, 하기 기술한 임의적으로 치환되는 반복 단위체 중 하나의 형태로 제공될 수 있다:

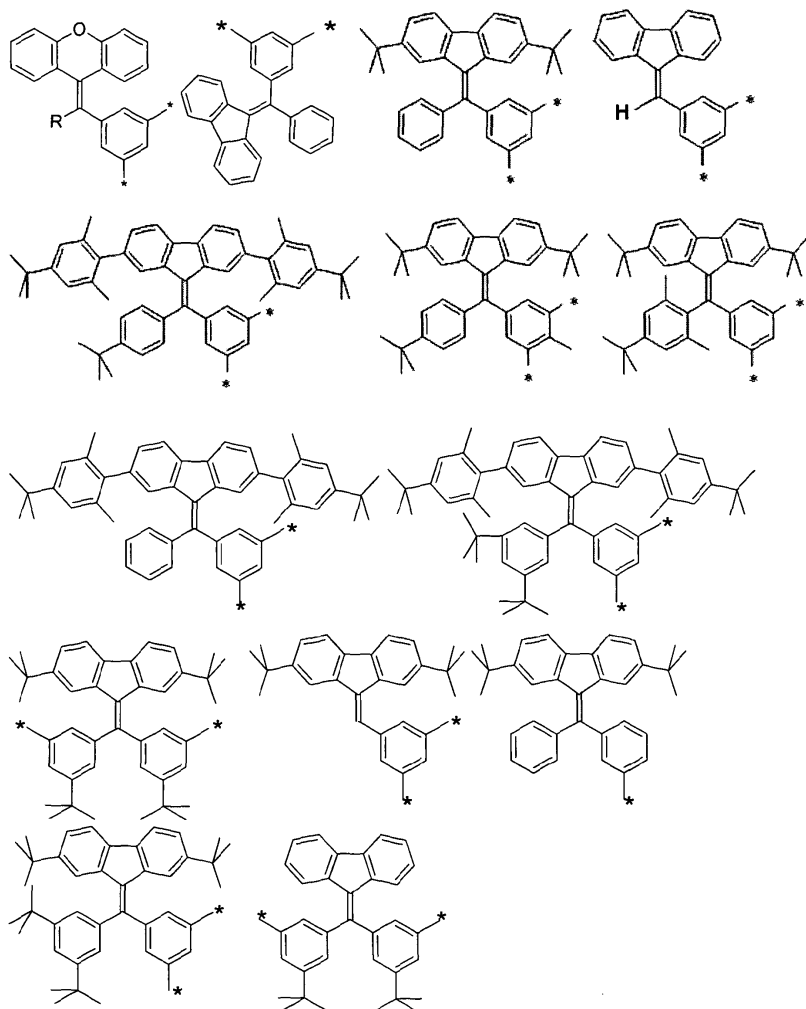


[0140]

[0141] 상기 식에서, *는 반복 단위체를 중합체 쇠에 연결하기 위한 연결점을 나타낸다. 예시적인 반복 단위체는 하기 단위체를 포함한다:



[0142]



[0143]

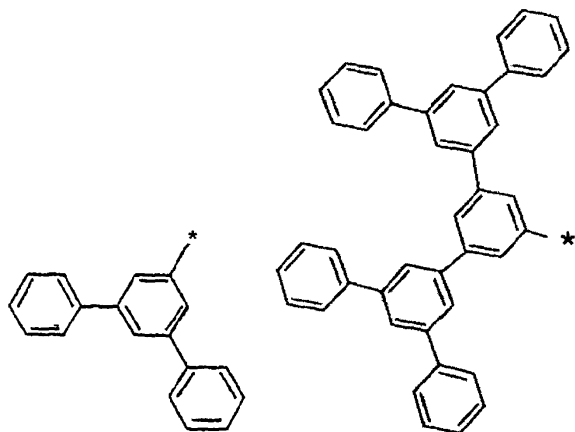
[0144]

상기 식에서, *는 반복 단위체를 중합체 쇠에 연결하기 위한 연결점을 나타내고, Ak는 알킬, 특히 분지쇄 또는 직쇄 C₁₋₁₀ 알킬이다. 특히 바람직한 알킬기는 n-부틸, t-부틸, n-헥실 및 n-옥틸이다. R은 H 또는 치환체, 임의적으로 알킬, 또는 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴, 예를 들어 하나 이상의 알킬기로 치환된 페닐이다.

[0145]

임의적으로 또는 다르게는, 삼중항-수용 물질이 하나 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예를 들어 하나 이상의 페닐 기로 치환될 수 있다. 여러개의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 연결되어 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기의 직

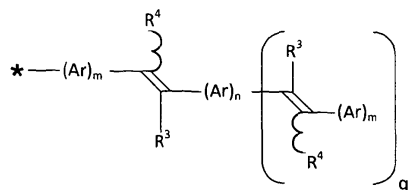
쇄 또는 분지쇄, 예를 들어 수지상(dendritic) 기를 형성할 수 있다. 예시적인 수지상 기는 하기 기를 포함하며, 이들 각각은 하나 이상 치환체 기, 예를 들어 하나 이상 C₁₋₂₀ 알킬 또는 C₁₋₂₀ 알콕시 기로 치환될 수 있다:



[0146]

[0147] 삼중항-수용 단위체는, 금속-촉매작용 교차-커플링 반응에 참여할 수 있는 이탈기로 치환된, 전술한 반복 단위체를 포함하는 단량체를 중합함으로써 발광 중합체의 주쇄 내에 결합될 수 있다. 예시적인 이탈기는, 스즈끼 또는 야마모토 중합 반응에 사용하기 위해서는 할로젠 및 붕소산 또는 그의 에스터기를 포함한다. 이러한 반응들은 하기에서 보다 상세하게 설명한다.

[0148] 다르게는 또는 추가로, 발광 물질이 중합체인 경우, 삼중항-수용 단위체가 중합체 말단기 또는 중합체 주쇄로부터 매달린 측쇄 기의 형태, 예를 들어 하기에서 설명한 바와 같은 임의적으로 치환되는 측쇄 기 또는 말단 기의 형태로 제공될 수 있다:

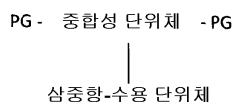


[0149]

[0150] 상기 식에서, *는 삼중항-수용 측쇄 기 또는 말단 기를 중합체에 연결하기 위한 연결점을 나타낸다.

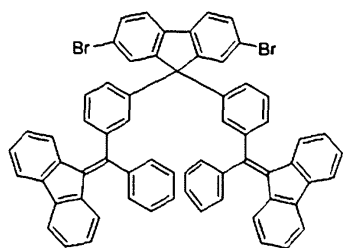
[0151] 측쇄 기 또는 말단 기는, *에서, 금속-촉매작용 교차-커플링 반응에 참여할 수 있는 적합한 이탈기, 예를 들어 할로젠 또는 붕소산 또는 그의 에스터로 치환된 화합물을, 중합체 상의 이탈기와 반응시킴으로써 형성될 수 있다.

[0152] 다르게는, 측쇄 기는, 하기에서 도시하는 바와 같이 이것을 단량체의 치환체로서 제공함으로써 발광 중합체에 혼입할 수 있다:



[0153]

[0154] 여기서, PG는 중합성 기, 예를 들어 전술한 바와 같은 이탈기 또는 중합성 이중 결합을 나타낸다. 스페이서 기, 예를 들어 알킬렌쇄는 중합성 단위체를 삼중항-수용 단위체로부터 분리할 수 있다. 예시적인 중합성 단위체는 임의적으로 치환되는 아릴렌, 예를 들어: 폴리플루오렌, 특히 2,7-연결된 9,9 다이알킬 폴리플루오렌 또는 2,7-연결된 9,9 다이아릴 폴리플루오렌; 폴리스피로플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리-9,9-스피로플루오렌; 폴리인덴오플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리인덴오플루오렌; 폴리페닐렌, 특히 알킬 또는 알콕시 치환된 폴리-1,4-페닐렌을 포함한다. 삼중항-수용 측쇄 기를 포함하는 중합체를 형성하기 위한 예시적인 단량체는 하기 화학식을 갖는다:



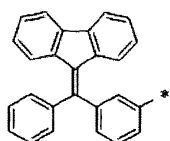
[0155]

[0156]

이러한 예에서, 플루오렌 단량체에는 2개의 삼중항-수용 단위체가 제공되지만, 플루오렌 단량체는 다르게는 플루오렌 9-위치에서 단지 하나의 삼중항-수용 단위체로만 치환될 수 있고, 다른 9-위치는 H 또는 치환체, 예를 들어 후술하는 바와 같은 R¹일 수 있다는 점을 이해할 것이다.

[0157]

예시적인 말단-캡핑 단위체는 하기 화학식을 갖는다:



[0158]

[0159]

전술한 바와 같은 TTA의 가능성 및 지연된 형광을 증가시키기 위해서, 복수개의 삼중항-수용 단위체들이 근접하게 제공될 수 있다. 예를 들어, 2개의 이러한 단위체들이, 하기 화학식 III을 갖는 임의적으로 치환되는 단위체에 제공될 수 있다:

[0160]

[화학식 III]

[0161]

TAU-스페이서-TAU

[0162]

상기 식에서, "TAU"는 화학식 I의 삼중항-수용 단위체를 나타내고, "스페이서"는 공액결합되거나 비-공액결합된 스페이서 기이다. 스페이서 기는 2개의 삼중항-수용 TAU 기를 분리하고 바람직하게는 이들의 전자 특성들(예를 들어 HOMO 및 LUMO)을 분리한다. 공액결합 및 오비탈 중첩의 정밀한 특성에 따라, 스페이서(Sp)는 임의적으로 하나 이상의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기, 예를 들어 치환된 페닐, 바이페닐 또는 플루오렌을 포함할 수 있다. 다르게는, Sp는 임의적으로, 비-공액결합된 연결기, 예를 들어 알킬, 또는 TAU 기들 사이에 공액결합 경로를 제공하지 않는 또 다른 분자 연결을 포함한다.

[0163]

화학식 II의 단위체는 발광 물질과 물리적으로 혼합된 개별적인 화합물일 수 있거나 이것은 발광 물질에 결합될 수도 있다. 발광 물질이 중합체인 경우, 화학식 II의 단위체는 전술한 바와 같은 주쇄 반복 단위체, 측쇄 기 또는 말단 기로서 결합될 수 있다.

[0164]

다르게는 또는 추가로, 삼중항-수용 단위체는, 하기 화학식 IIb의 반복 구조를 포함하는, 올리고머 또는 중합체, 또는 올리고머 또는 중합체의 성분일 수 있다:

[0165]

[화학식 IIb]

[0166]

(TAU-스페이서)_m

[0167]

상기 식에서, m은 2 이상이다. 이러한 올리고머 또는 중합체는 발광 물질과 혼합될 수 있거나, 중합체 골격(backbone) 내부에 제공될 수 있다.

[0168]

삼중항-수용 단위체를 발광 중합체에 결합시키는 것이 전술되어 있지만, 삼중항-수용 단위체는 존재하는 경우 조성물의 임의의 다른 성분에 동일한 방식으로 결합될 수 있음을 알 것이다.

[0169]

화학식 I의 삼중항-수용 단위체의 LUMO 준위는, 전자 트랩을 제공하도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 삼중항-수용 단위체가 전자 수송 물질 또는 전자 수송 기능을 포함하는 발광 물질과 함께 사용되는 경우, 상기 삼중항-수용 단위체는 발광 또는 전자-수송 물질보다 적어도 0.1 eV 낮은 LUMO 준위를 가질 수 있다. 예시적인 전자 수송 물질은 아릴렌 반복 단위체의 쇠, 예를 들어 하기에서 보다 상세하게 기술하는 바와 같은 플루오렌 반복 단위체의 쇠를 포함한다.

[0170]

화학식 I의 삼중항-수용 단위체의 농도는 발광 물질에 비해 임의적으로 0.05몰% 이상, 임의적으로 0.1몰% 이상,

또는 1몰% 이상, 예를 들어 0.1 내지 10몰% 또는 1 내지 10몰%이다. 보다 높은 농도의 삼중항-수용 물질은 TTA의 가능성을 증가시킨다. TTA의 가능성을 증가시키기 위해서, 삼중항-수용 물질 위에 체류하는 여기 상태의 삼중항의 수명은 임의적으로 1 마이크로초 이상이다. 삼중항 여기자의 수명은, 본원에서 그 내용을 참고로 인용하는 문헌[Handbook of Photochemistry, 2nd Edition, Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hug] 및 그의 참고문헌에서 기술한 바와 같이 단일분자 삼중항 수명을 측정하는 플래쉬 광분해에 의해 측정될 수 있는 그의 반감기이다.

[0171] 인광성 도판트와는 달리, 삼중항-수용 물질은, 흡수된 삼중항이 방사성 감쇠를 겪는 에너지적으로 선호가능한 경로를 제공하지 않으며, 그 결과 삼중항-수용 물질에 의해 흡수된 삼중항 여기자의 에너지 중 실질적으로 어떠한 것도 삼중항-수용 물질로부터의 발광의 형태로 삼중항-수용 물질로부터 손실되지 않음을 알 것이다.

[0172] 발광 물질, 예를 들어 공액결합된 발광 중합체의 중합체 골격 상의 삼중항 여기자의 밀도는, 하기에서 보다 상세하게 기술하는 바와 같이 쿼지(quasi)-연속성 웨이브(쿼지-cw) 여기상 흡수를 사용하여 측정될 수 있다.

[0173] 도 4는 본 발명의 실시양태에 따른 OLED의 구조를 도시한다. OLED는 투명한 유리 또는 플라스틱 기판(1), 애노드(2), 캐소드(4) 및 상기 애노드(2)와 캐소드(4) 사이에 제공된 발광층(3)을 포함한다. 추가 층들(도시하지 않음), 예를 들어 전하 수송층, 전하 주입층 또는 전하 차단층은 애노드(2)와 캐소드 사이에 배치될 수 있다.

[0174] 유기 반도체 물질

[0175] 적합한 유기 반도체 물질, 특히 전하 수송 및/또는 발광 물질은, 작은 분자, 중합체 및 수지상 물질, 및 이들의 조합물을 포함한다. 층(3) 또는 전하 수송 중합체에 사용하기에 적합한 발광 중합체는 폴리(아릴렌 비닐렌), 예를 들어 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및 폴리아릴렌, 예를 들어 폴리플루오렌, 특히 2,7-연결된 9,9 다이알킬 폴리플루오렌 또는 2,7-연결된 9,9 다이아릴 폴리플루오렌; 폴리스피로플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리-9,9-스피로플루오렌; 폴리인덴노플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리인덴노플루오렌; 폴리페닐렌, 특히 알킬 또는 알콕시 치환된 폴리-1,4-페닐렌을 포함한다. 이러한 중합체는, 예를 들어 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 그의 참고문헌에 개시되어 있다.

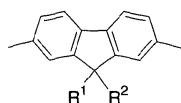
[0176] 적합한 발광 중합체는 발광 반복 단위체를 포함하는 발광 단독중합체일 수 있거나, 이것은 발광 반복 단위체 및 추가의 반복 단위체, 예를 들어 정공 수송 및/또는 전자 수송 반복 단위체(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 00/55927 호에 개시되어 있음)를 포함하는 공중합체일 수 있다. 각각의 반복 단위체는 중합체의 주쇄 또는 측쇄 내에 제공될 수 있다.

[0177] 본 발명에 따른 소자 내 전하 수송 및/또는 발광 물질로서 사용하기 위한 중합체는 바람직하게는, 예를 들어 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 그의 참고문헌에서 개시된 바와 같은 아릴렌 반복 단위체 중에서 선택된 반복 단위체를 포함한다.

[0178] 예시적인 제 1 반복 단위체는, 1,4-페닐렌 반복 단위체(예를 들어, 문헌[J. Appl. Phys. 1996, 79, 934]에 개시됨); 플루오렌 반복 단위체(유럽특허 제 0842208 호에 개시됨); 인덴노플루오렌 반복 단위체(예를 들어, 문헌[Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020]에 개시됨); 및 스피로플루오렌 반복 단위체(예를 들어, 유럽특허 제 0707020 호에 개시됨)를 포함한다. 이러한 반복 단위체 각각은 임의적으로 치환된다. 치환체의 예는 가용화기, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬 또는 알콕시; 전자 흡인 기, 예를 들어 불소, 니트로 또는 시아노; 및 중합체의 유리전이 온도(Tg)를 증가시키기 위한 치환체를 포함한다.

[0179] 특히 바람직한 중합체는 임의적으로 치환되는, 2,7-연결된 플루오렌, 가장 바람직하게는 화학식 IV의 반복 단위체를 포함한다:

[0180] [화학식 IV]



[0181]

[0182] 상기 식에서,

[0183] R¹ 및 R²는 독립적으로 H 또는 치환체이고, R¹ 및 R²는 연결되어 고리를 형성할 수 있다. R¹ 및 R²는 바람직하게는 수소; 임의적으로 치환되는 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체

될 수 있음), 예를 들어 C_{1-20} 알킬; 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기(예를 들어, 페닐), 또는 각각 독립적으로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기(예를 들어, 페닐기)의 직쇄 또는 분지쇄기, 예를 들어 후술할 화학식 (Ar³)_v의 기; 및 임의적으로 치환되는 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬로 구성된 군 중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, R¹ 및 R² 중 하나 이상은, 임의적으로 치환되는 C₄-C₂₀ 알킬 또는 아릴을 포함하고, 특히 페닐 기를 포함하고;

[0184] 각각의 경우 Ar³은 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 중에서 선택되고, r은 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이고,

[0185] R¹ 또는 R²가 하나 이상 아릴 또는 헤테로아릴 기를 포함하는 경우, 이러한 아릴 또는 헤테로아릴 기는,

[0186] 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 알킬 기의 하나 이상의 H 원자는 F, 또는 임의적으로 하나 이상의 R⁴ 기로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 대체될 수 있음),

[0187] 아릴 또는 헤테로아릴(이는 임의적으로 하나 이상의 R⁴ 기로 치환됨),

[0188] NR⁵, OR⁵, SR⁵,

[0189] 불소, 니트로 및 시아노

[0190] 로 구성된 R³의 기로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있고,

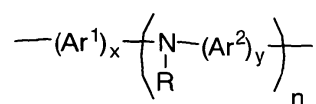
[0191] 각각의 R⁴는 독립적으로 알킬이고, 이때 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 알킬 기의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있고,

[0192] R⁵는 각각 독립적으로 알킬, 및 임의적으로 하나 이상의 알킬 기로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 구성된 군 중에서 선택된다.

[0193] R¹ 또는 R²가 아릴 또는 헤테로아릴인 경우, 바람직한 임의적 치환체는, 하나 이상의 비-인접 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있는 알킬 기를 포함한다.

[0194] 치환체 R¹ 및 R² 이외에, 플루오렌 단위체에 대한 임의적 치환체는, 바람직하게는 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있음), 임의적으로 치환되는 아릴, 임의적으로 치환되는 헤테로아릴, 알콕시, 알킬티오, 불소, 시아노 및 아릴알킬로 구성된 군 중에서 선택된다. 바람직하게, 상기 중합체는 전술한 바와 같은 아릴렌 반복 단위체 및 아릴아민 반복 단위체, 특히 화학식 V의 반복 단위체를 포함한다:

[0195] [화학식 V]



[0196]

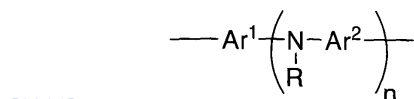
[0197] 상기 식에서,

[0198] Ar¹ 및 Ar²는 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고, R은 H 또는 치환체, 바람직하게는 치환체이고; x 및 y는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이다. R은 -(Ar³)_v일 수도 있으며, 여기서 각각의 경우 Ar³은 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 중에서 선택되고, v는 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이다. v가 1 초과인 경우, -(Ar³)_v는 Ar³ 기들의 직쇄 또는 분지쇄를 형성할 수 있다. R은 바람직하게는 알킬 또는 아릴 또는 헤테로아릴이고, 가장 바람직하게는 아릴 또는 헤테로아릴이다. R이 하나 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 기를 포함하는 경우를 포함하는, 화학식 1의 단위체에서의 아릴 또는 헤테로아릴 기 중 어떠한 것도 치환될 수 있다. 바람직한 치환체는 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, 치환된 N,

C=O 및 -COO-로 대체될 수 있음), 임의적으로 치환되는 아릴, 임의적으로 치환되는 헤테로아릴, 알콕시, 알킬티오, 불소, 시아노 및 아릴알킬 중에서 선택된다. 바람직한 치환체는 알킬 및 알콕시 기를 포함한다. 화학식 1의 반복 단위체에서 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 이중 연결 원자 또는 기에 의해 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O, S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.

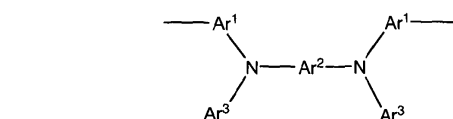
[0199] 각각의 경우, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 바람직하게는 페닐이고, 각각의 페닐은 전술한 바와 같은 하나 이상의 치환체로 독립적으로 치환될 수 있다. 예시적인 치환체는 알킬, 예를 들어 C_{1-20} 알킬이다.

[0200] 화학식 V의 반복 단위체는, x 및 y가 둘다 1인 하기 화학식을 가질 수 있다:

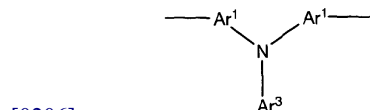


[0202] 화학식 1를 만족시키는 특히 바람직한 단위체는 화학식 1 내지 3의 단위체를 포함한다:

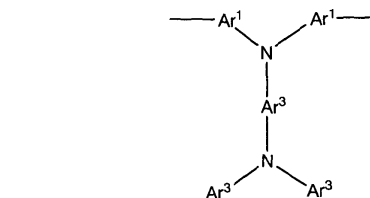
[0203] [화학식 1]



[0205] [화학식 2]



[0207] [화학식 3]



[0209] 상기 식에서, Ar^1 및 Ar^2 는 전술한 바와 같고; Ar^3 은, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴이다. 존재하는 경우, Ar^3 의 바람직한 치환체는 알킬 및 알콕시 기를 포함한다.

[0210] 화학식 V의 반복 단위체를 포함하는 중합체는, OLED의 층(3)에서의 발광 물질로서, 또는 OLED의 층(3) 또는 정공 수송층에 사용되는 정공 수송 물질로서 사용될 수 있다.

[0211] 중합체는 화학식 V의 상이한 반복 단위체를, 하나, 2개 또는 그 이상 포함할 수 있다. 예를 들어, 중합체는 화학식 V의 하나의 반복 단위체를 포함하여 정공 수송을 제공할 수 있고, 화학식 V의 또 다른 반복 단위체를 포함하여 발광을 제공할 수 있다.

[0212] 아릴아민 반복 단위체는 바람직하게는 30몰% 이하, 바람직하게는 20몰% 이하의 양으로 존재한다. 이러한 백분율은, 하나 초과 유형의 화학식 V의 반복 단위체가 사용되는 경우, 중합체 내에 존재하는 아릴아민 단위체의 총 개수에 적용된다.

[0213] 중합체는 전하 수송 또는 발광을 위해 헤테로아릴렌 반복 단위체를 포함할 수 있다.

[0214] 삼중항-수용 단위체를 전하 수송 또는 발광 물질에 결합하면, 결과적으로 전하 수송 또는 발광 물질과 삼중항-수용 물질을 혼합하는 경우에 비해 보다 효율적인 삼중항-수용이 유발될 수 있는데, 그 이유는 이러한 결합이 해당 혼합된 시스템에서는 유용하지 않는, 분자내 삼중항-수용 경로를 제공할 수 있기 때문이다. 전하 수송 및/또는 발광 중합체가 사용되는 경우, 삼중항-수용 단위체는 중합체의 임의의 반복 단위체에 결합될 수 있다.

예를 들어, 발광 중합체의 경우, 삼중항-수용 단위체는 중합체의 발광 반복 단위체 및/또는 존재할 수 있는 중합체의 임의의 기타 반복 단위체, 예를 들어 전자 수송 반복 단위체 및/또는 정공 수송 반복 단위체에 결합될 수 있다.

[0215] 게다가, 공정상의 이유에서 결합이 유리할 수 있다. 예를 들어, 화학식 I의 화합물이 낮은 용해도를 갖는 경우, 이것을 가용성 전하 수송 또는 발광 물질, 특히 가용성 전하 수송 또는 발광 중합체에 결합하면, 삼중항-수용 단위체가 전하 수송 또는 발광 물질에 의해 용액 중으로 수송되도록 하여, 용액 가공 기법을 사용한 소자 제조를 가능하게 한다. 게다가, 삼중항-수용 단위체가 비교적 휘발성인 물질인 경우, 소자 제작 중 삼중항-수용 물질의 증발 위험이 제거된다. 이것은 용액 가공 방법을 사용하여 형성된 OLED의 경우 특히 문제점인데, 그 이유는 용액의 침착에 의해 형성된 전하 수송층 및 발광층들이 소자 제작 과정의 일부로서(예를 들어, 용매를 증발시키기 위해서) 전형적으로 가열되며, 이는 휘발성 삼중항-수용 단위체의 증발의 개연성을 증가시키기 때문이다. 마지막으로, 삼중항-수용 단위체를 전하 수송 또는 발광 물질에 결합시키면 소자 성능에 악영향을 미칠 수 있는 용액-가공된 소자에서 상 분리 영향을 예방할 수 있다.

[0216] 발광 물질이 발광 반복 단위체 및 추가 반복 단위체, 예를 들어 화학식 V의 발광 아민 반복 단위체 및 화학식 IV의 플루오렌 반복 단위체를 포함하는 공액결합된 중합체인 경우, 삼중항-수용 단위체의 중합체 주쇄로의 공액 결합(예를 들어, 플루오렌 반복 단위체와의 공액결합)는, 삼중항-수용 단위체의 T_1 에너지 준위를 줄일 수 있고, 그 결과 에미터 단위체로부터 삼중항-수용 단위체로의 삼중항 여기자 전달의 에너지적 선호를 증가시킨다. 삼중항-수용 단위체의 T_1 에너지 준위의 이러한 감소는, 이러한 방식으로 공액결합되지 않은 삼중항-수용 단위체와 함께 사용하기에는 너무 낮은 T_1 준위를 갖는 발광 물질을 삼중항-수용 단위체와 함께 사용하는 것을 가능하게 할 수 있다.

[0217] 공액결합된 전하 수송 및 발광 중합체의 제조를 위해 바람직한 방법은, 금속 착체 촉매의 금속 원자가 단량체의 아릴 또는 헤테로아릴 기 및 이탈기 사이에 삽입되는, "금속 삽입"을 포함한다. 예시적인 금속 삽입은, 스즈키 중합(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 00/53656 호에서 기술함) 및 야마모토 중합(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]에서 기술함)이다. 야마모토 중합의 경우, 니켈 착체 촉매가 사용되고, 스즈키 중합의 경우, 팔라듐 착체 촉매가 사용된다.

[0218] 예를 들어, 야마모토 중합에 의한 선형 중합체의 합성에서, 2개의 반응성 할로젠 기를 갖는 단량체가 사용된다. 유사하게, 스즈키 중합의 방법에 따라, 하나 이상의 반응성 기가 붕소 유도 기, 예를 들어 붕소산 또는 붕소산 에스테리이고, 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드, 가장 바람직하게는 브롬이다.

[0219] 따라서, 본원 명세서 전반에 걸쳐서 설명한 반복 단위체는 적합한 이탈기를 보유하는 단량체로부터 유도될 수 있음을 이해할 것이다. 유사하게, 말단 기 또는 측쇄 기는 적합한 이탈기의 반응에 의해 중합체에 결합될 수 있다.

[0220] 스즈키 중합은 입체규칙적, 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하기 위해서 사용될 수 있다. 특히, 단독중합체 또는 랜덤 공중합체는, 하나의 반응성 기가 할로젠이고 다른 반응성 기가 붕소 유도체 기인 경우, 제조될 수 있다. 다르게는, 제 1 단량체의 반응성 기 둘다가 붕소이고 제 2 단량체의 반응성 기 둘다가 할로젠인 경우, 블록 또는 입체규칙적, 특히 AB 공중합체가 제조될 수 있다.

[0221] 할라이드의 대안으로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 또 다른 이탈기는 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함한다.

[0222] 발광층(3)은 발광 중합체 및 삼중항-수용 단위체 단독으로 구성될 수 있거나 이러한 물질들을 하나 이상의 추가 물질과 함께 포함할 수 있다. 특히, 발광 중합체는 정공 및/또는 전자 수송 물질로 블렌딩될 수 있거나, 다르게는, 예를 들어 국제특허 공개공보 제 WO 99/48160 호에서 개시한 바와 같이 정공 및/또는 전자 수송 물질에 공유 결합될 수 있다.

[0223] 발광 공중합체는, 예를 들어 국제특허 공개공보 제 WO 00/55927 호 및 미국특허 제 6,353,083 호에서 개시한 바와 같이, 발광 영역, 및 정공 수송 영역과 전자 수송 영역 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 정공 수송 영역 및 전자 수송 영역 중 단지 하나만 제공되는 경우, 전기발광 영역은 또한 정공 수송 및 전자 수송 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 전술한 아민 단위체는 정공 수송 및 발광 기능 둘다를 제공할 수 있다. 발광 반복 단위

체; 및 정공 수송 반복 단위체와 전자 수송 반복 단위체 중 하나 또는 둘다를 포함하는 발광 공중합체는, 미국 특허 제 6,353,083 호에서 개시한 바와 같이 중합체 주쇄에서 또는 중합체 골격에 매달린 중합체 측쇄 기에 상 기 단위체 등을 제공할 수 있다.

[0224] 발광 중합체는, 삼중항-수용 단위체에 대한 그의 S_1 및 T_1 에너지 준위가 전술한 바와 같은 경우, 임의의 색상의 광을 방출할 수 있지만, 발광 중합체는 바람직하게는 청색 발광 중합체, 특히 400 내지 500 nm, 바람직하게는 430 내지 500 nm의 범위의 피크 파장을 갖는 광발광성 발광을 갖는 물질이다.

[0225] 발광층(3)은 패턴화되거나 비패턴화될 수 있다. 패턴화된 층을 포함하는 소자는 예를 들어 조명 공급원으로서 사용될 수 있다. 백색 발광 소자는 이러한 목적을 위해 특히 적합하다. 패턴화 층을 포함하는 장치는, 예를 들어 능동 매트릭스 디스플레이 또는 수동 매트릭스 디스플레이일 수 있다. 능동 매트릭스 디스플레이인 경우, 패턴화된 발광층은 전형적으로 패턴화된 애노드 층과 미패턴화된 캐소드 층과 함께 사용된다. 수동 매트릭스 디스플레이인 경우, 애노드 층은 애노드 물질의 평행 스트라이프, 및 상기 애노드 물질에 대해 수직으로 배열된 전기발광 물질 및 캐소드 물질의 평행 스트라이프로 형성되며, 여기서 상기 전기발광 물질 및 캐소드 물질의 스트라이프는 전형적으로 포토리소그래피에 의해 형성된 절연 물질("캐소드 세퍼레이터")의 스트라이프로 분리된다.

[0226] B. 발광

[0227] 화학식 I의 단위체가 발광 물질로서 사용되는 경우, 상기 단위체는 단일항 여기자를 수용하는 호스트 물질, 예를 들어 중합체 호스트 물질과 함께 사용될 수 있으며, 여기서 화학식 I의 단위체의 S_1 준위는, 호스트보다 낮거나 또는 적어도 높지는 않다.

[0228] 화학식 I의 단위체는 그의 호스트 물질과 물리적으로 혼합되지만 화학적으로는 결합되지 않은 화합물일 수 있다. 다르게는, 화학식 I의 단위체는 그의 호스트 물질에 화학적으로 결합될 수 있다. 중합체 호스트 물질의 경우에, 화학식 I의 단위체는 중합체 주쇄 내 반복 단위체로서 제공될 수 있거나, 측쇄 기 또는 말단 기로서 중합체에 결합될 수 있다. 화학식 I의 적합한 발광 화합물, 반복 단위체, 측쇄 기 및 말단 기는 삼중항-수용 물질에 대해 전술한 바와 같다.

[0229] 이러한 경우의 적합한 호스트 물질은 플루오렌 단독중합체, 또는 플루오렌 단위체 및 화학식 I의 단위체에 비해 높은 S_1 준위를 갖는 하나 이상의 공동-반복 단위체를 포함하는 공중합체를 포함한다.

[0230] OLED의 적합한 물질, 과정 및 소자의 아키텍처는 하기에 보다 상세하게 기술되어 있다. 이러한 물질, 방법 및 소자의 아키텍처는, 단위체가 에미터 단위체로서 작용하거나 실질적으로 비-방출성 삼중항-수용 단위체로서 작용하는지 여부에 무관하게, 화학식 I의 단위체를 포함하는 임의의 OLED에 적용가능함이 이해될 것이다.

[0231] 정공 주입층

[0232] 전도성 유기 또는 무기 물질로 형성될 수 있는, 전도성 정공 주입층은, 애노드(2)와 발광층(3) 사이에 제공될 수 있어서, 애노드로부터 반도체 중합체의 층 또는 층들로의 정공 주입을 보조할 수 있다.

[0233] 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는, 임의로 치환된, 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 특히 전하-균형 다가 산으로 도핑된 PEDT, 예를 들어 폴리스티렌 설포네이트(PSS)(예를 들어, 유럽특허 제 0901176 호 및 유럽특허 제 0947123 호에 개시됨), 폴리아크릴산 또는 불소화된 설포산, 예를 들어 나피온(Nafion, 등록상표); 폴리아닐린(미국특허 제 5,723,873 호 및 미국특허 제 5,798,170 호에 개시됨); 및 임의적으로 치환되는 폴리티오펜 또는 폴리(티에노티오펜)을 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는, 전이 금속 옥사이드, 예를 들어 VO_x , MoO_x 및 RuO_x (문헌[Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753]에 개시됨)를 포함한다.

[0234] 전하 수송층

[0235] 정공 수송층은 애노드와 발광층 사이에 제공될 수 있다. 유사하게, 전자 수송층은, 캐소드와 발광층 사이에 제공될 수 있다.

[0236] 유사하게, 전자 차단층은 애노드와 발광층 사이에 제공될 수 있고, 정공 차단층은 캐소드와 발광층 사이에 제공될 수 있다. 수송층 및 차단층은 함께 사용될 수 있다. 그의 HOMO 및 LUMO 준위에 따라, 단일층이 정공 및 전자 중 하나를 수송하는 것 및 정공 및 전자 중 다른 하나를 차단하는 것 둘다 할 수 있다.

- [0237] 존재하는 경우, 애노드(2)와 발광층(3) 사이에 위치한 정공 수송층은, 바람직하게는 5.5eV 이하의 HOMO 준위, 보다 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5 eV의 HOMO 준위를 갖는다. HOMO 준위들은 예를 들어 순환전압전류법(cyclic voltammetry)으로 측정될 수 있다.
- [0238] 존재하는 경우, 발광층(3)과 캐소드(4) 사이에 위치한 전자 수송층은 바람직하게는 약 3 내지 3.5 eV의 LUMO 준위를 갖는다. 예를 들어, 0.2 내지 2nm 의 범위의 두께를 갖는 실리콘 모노옥사이드 또는 실리콘 다이옥사이드의 층 또는 기타 얇은 유전체층이 발광층(3)과 층(4) 사이에 제공된다.
- [0239] 전하 수송 물질로서 사용하기 위한 중합체는, 아릴렌 단위체, 예를 들어 전술한 화학식 IV의 플루오렌 단위체 및 기타 단위체들을 포함할 수 있다.
- [0240] 정공 수송 중합체는 아릴아민 반복 단위체, 특히 화학식 V의 반복 단위체, 예를 들어 전술한 화학식 1 내지 3의 반복 단위체를 포함할 수 있다. 이러한 중합체는 단독중합체일 수 있거나, 95몰% 이하, 바람직하게는 70몰% 이하의 양으로 아릴렌 반복 단위체를 포함하는 공중합체일 수 있다. 이러한 백분율은, 하나 초과와 유형의 화학식 V의 반복 단위체가 사용되는 경우, 중합체 내에 존재하는 아릴아민 단위체의 총 개수에 적용된다.
- [0241] 전하 수송 단위체는, 중합체 주쇄 또는 중합체 측쇄에 제공될 수 있다.
- [0242] 존재하는 경우, 전하 수송층은 전술한 바와 유사한 정렬로 전하 수송 물질 및 삼중항-흡수 물질을 포함할 수 있되, 이러한 경우 발광층(3)은 삼중항-수용 단위체를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.
- [0243] 캐소드
- [0244] 캐소드(4)는 전자들을 전기발광층에 주입하는 것을 허용하는 일함수를 갖는 물질 중에서 선택된다. 예를 들어, 캐소드와 전기발광 물질 사이의 부정적인 상호작용의 가능성과 같은 다른 인자들이 캐소드의 선택에 영향을 미친다. 캐소드는 알루미늄의 층과 같은 단일 물질로 구성될 수 있다.
- [0245] 다르게는, 이것은 복수개의 금속들, 예를 들어 저 일함수 물질 및 고 일함수 물질, 예를 들어 칼슘 및 알루미늄의 이중층(국제특허 공개공보 제 W0 98/10621 호에 개시됨); 바륨 원소(국제특허 공개공보 제 W0 98/57381 호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 국제특허 공개공보 제 W0 02/84759 호에 개시됨); 또는 금속 화합물의 박층, 특히 전자 주입을 보조하는 알칼리 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드(예를 들어 리튬 플루오라이드(국제특허 공개공보 제 W0 00/48258 호에 개시됨), 바륨 플루오라이드(문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시됨), 및 바륨 옥사이드)의 박층을 포함할 수 있다. 소자로의 전자의 효율적인 주입을 제공하기 위해서, 캐소드는 바람직하게는 3.5eV 미만, 보다 바람직하게는 3.2eV 미만, 가장 바람직하게는 3eV 미만의 일함수를 갖는다. 금속의 일함수는 예를 들어, 문헌[J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 발견할 수 있다.
- [0246] 캐소드는 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명 캐소드가 능동 매트릭스 소자를 위해 특히 유리한데, 그 이유는 이러한 소자내 투명 애노드를 통한 발광이 발광 픽셀 밑에 위치한 구동 회로에 의해 적어도 부분적으로 차단되기 때문이다. 투명 캐소드는 투명하도록 충분히 얇은 전자 주입 물질의 층을 포함할 것이다. 전형적으로, 이러한 층의 측면 전도도는 그의 두께의 결과로서 낮을 수 있다. 이러한 경우, 전자 주입 물질의 층은 인듐 주석 옥사이드와 같은 투명 전도 물질의 두꺼운 층과 함께 사용된다.
- [0247] 투명 캐소드 소자는 투명 애노드를 가질 필요가 없고(그렇지 않으면, 물론 완전히 투명한 소자가 바람직하다), 따라서 바닥-발광 소자를 위해 사용된 투명 애노드가 알루미늄의 층과 같은 반사 물질의 층으로 치환되거나 보충될 수 있음을 이해할 것이다. 투명 캐소드 소자의 예는, 예를 들어, 영국특허 제 2348316 호에 개시되어 있다.
- [0248] 밀봉처리
- [0249] OLED는 습기 및 산소에 대해 민감한 경향이 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는 습기 및 산소의 소자로의 진입을 예방하기 위해서 우수한 배리어 특성을 갖는다. 상기 기판은 일반적으로 유리지만, 특히 소자의 가요성이 바람직한 경우, 대안의 기판들이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기판은 교차하는 플라스틱 및 배리어 층의 기판을 개시하는 미국특허 제 6,268,695 호에서와 같이 플라스틱, 또는 유럽특허 제 0949850 호에서 개시하는 것과 같은 얇은 유리 및 플라스틱의 적층체를 포함할 수 있다.
- [0250] 상기 소자는 밀봉처리제(도시하지 않음)에 의해 밀봉처리되어 습기 및 산소의 유입을 예방한다. 적합한 밀봉처리제는, 유리 시트, 실리콘 다이옥사이드, 실리콘 모노옥사이드, 실리콘 니트라이드 또는 중합체와 유전체의 교

차 스택(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 01/81649 호에 개시됨) 또는 밀폐된 용기(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 01/19142 호에 개시됨)를 포함한다. 투명 캐소드 소자의 경우에, 투명 밀봉처리 층, 예를 들어 실리콘 모노옥사이드 또는 실리콘 다이옥사이드는 마이크론 수준의 두께로 침착될 수 있지만, 하나의 바람직한 실시양태에서, 이러한 층의 두께는 20 내지 300 nm이다. 기관 또는 밀봉처리제를 통해 침투할 수 있는 임의의 대기의 습기 및/또는 산소의 흡수를 위한 게터(getter) 물질은 상기 기관과 밀봉처리제 사이에 배치될 수 있다.

[0251] 용액 가공

[0252] 발광층(3)은 진공 증발 및 용매 내 용액으로부터의 침착을 비롯한 임의의 공정에 의해 침착될 수 있다. 발광층이 폴리아릴렌, 예를 들어 폴리플루오렌을 포함하는 경우에, 용액 침착을 위해 적합한 용매는, 모노- 또는 폴리-알킬벤젠, 예를 들어 톨루엔 및 자이렌을 포함한다. 특히 바람직한 용액 침착 기법은, 인쇄 및 코팅 기법, 바람직하게는 스핀-코팅 및 잉크젯 인쇄를 포함한다.

[0253] 스핀-코팅은, 전기발광 물질의 패턴화가 불필요한 장치, 예를 들어 조명 적용례 또는 단순 흑백 분절 디스플레이(simple monochrome segmented display)에 특히 적합하다.

[0254] 잉크젯 인쇄는 고 정보 콘텐츠 디스플레이, 특히 풀 칼라 디스플레이에 특히 적합하다. 소자는, 제 1 전극 위에 패턴화된 층을 제공하고 하나의 색상(흑백 소자의 경우에) 또는 여러개의 색상들(다중 색상, 특히 풀 칼라 소자의 경우에)의 인쇄를 위한 웰을 한정함으로써 잉크젯 인쇄될 수 있다. 패턴화된 층은 전형적으로, 예를 들어 유럽특허 제 0880303 호에서 기술한 바와 같은 웰을 정의하기 위해서 패턴화된 포토레지스트의 층이다.

[0255] 웰에 대한 대안으로서, 잉크는 패턴화된 층 내에 한정된 채널로 인쇄될 수 있다. 특히, 포토레지스트는 패턴화되어 채널을 형성할 수 있고, 웰과는 다르게 복수개의 픽셀 위로 연장되고 채널 말단에서 밀폐되거나 개방될 수 있다.

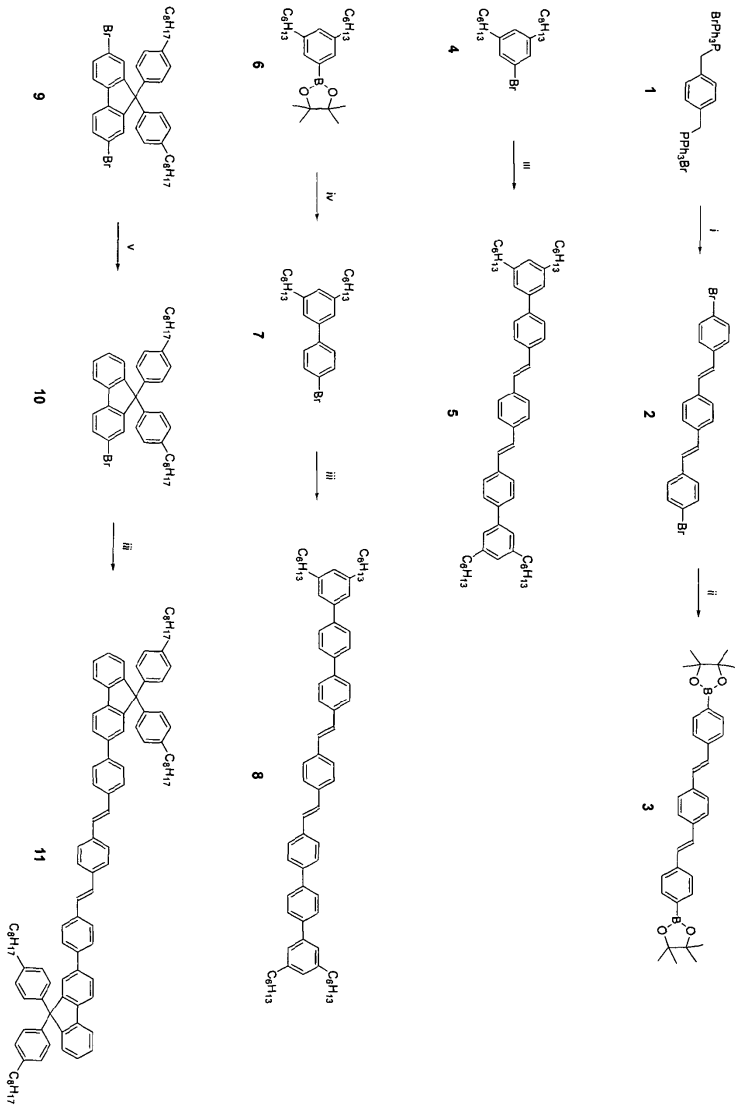
[0256] 다른 용액 침착 기법은 침지-코팅, 롤 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함한다.

[0257] OLED의 다중층들이 용액 가공에 의해 형성되는 경우, 당업계의 숙련자라면 인접 층들의 상호혼합을 예방하는 기법들을 알고 있으며, 예를 들면 하나의 층을 가교결합한 후에 후속적인 층을 침착시키거나 또는 제 1 층 형성 물질이 제 2 층 침착에 사용되는 용매에 용해되지 않도록 인접 층들의 물질을 선택하는 것이다.

[0258] 물질 실시예

[0259] 화학식 I의 화합물은 하기 합성 방법에 따라 제조되었다:

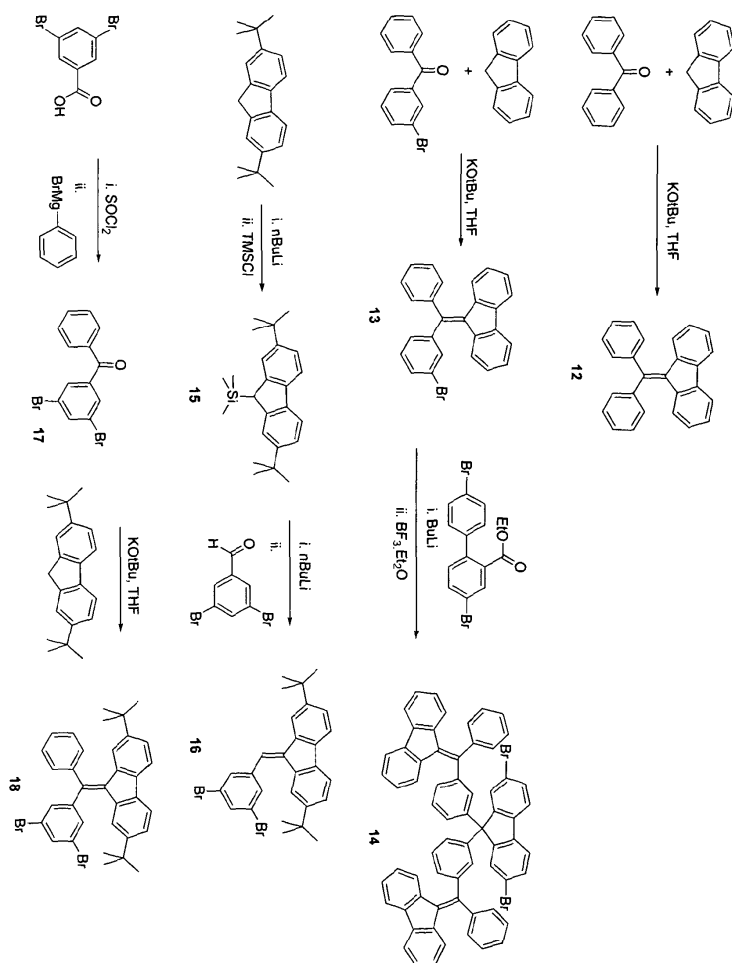
[0260] [반응식 1]



i. 4-브로모벤조일리튬아이드, NaOtBu, THF, ii. BuLi, IPB, THF, iii. 3, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Et₃NOH, 톨루엔, iv. 1-브로모-4-요오도벤젠, Pd(PPh₃)₄, Ag₂CO₃, THF, v. BuLi, H₂O, THF

삼중항 켄칭 물질(12), 중합체의 삼중항-켄칭 말단 기 또는 측쇄 기를 형성하기 위한 반응성 화합물(13), 및 삼중항-켄칭 반복 단위체를 형성하기 위한 단량체(14, 16 및 18)는 하기 방법에 따라 제조하였다:

[0263] [반응식 2]



[0264]

[0265] 화합물 2

[0266] 건조 테트라하이드로푸란(1000ml) 내 p-자일렌비스(트라이페닐포스포늄 브로마이드)(81.3g, 103mmol) 및 p-브로모벤조일알데하이드(38.3g, 207mmol)의 빙냉 용액에, 나트륨 3급-부톡사이드(22.0g, 229mmol)를 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하면서 실온으로 승온시켰다. 수성 후처리 및 환류하는 톨루엔 내 요오드에 의한 처리 이후에, 표제 화합물이 황색 고체(20.3g, 46mmol)로서 단리되었다.

[0267] 화합물 3

[0268] -78°C 로 냉각된 건조 테트라하이드로푸란(200ml) 내 화합물 2(4.40g, 10mmol)의 용액에 n-부틸 리튬(헥산내 2.5M, 12ml, 30mmol)을 첨가하고 그다음 아이소프로폭시붕소산 피나콜 에스터(5.60g, 30mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 승온시키고 산으로 키텅하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카, 톨루엔)는 표제 화합물을 황색 고체(2.95g, 5.5mmol)로 제공하였다.

[0269] 화합물 5

[0270] 톨루엔(75ml) 내 화합물 3(1.21g, 2.3mmol), 화합물 4(1.80g, 5.5mmol) 및 비스(트라이페닐포스핀)팔라듐(II) 다이클로라이드(0.088g, 0.13mmol), 및 테트라에틸 암모늄 하이드록사이드(물내 20중량%, 15ml, 20mmol)의 용액을 밤새 환류하면서 교반하였다. 수성 후처리 이후에, 컬럼 크로마토그래피(실리카, 헥산/톨루엔) 및 재결정화하여 표제 화합물을 황색 고체(0.44g, 0.6mmol)로 수득하였다.

[0271] 화합물 7

[0272] 건조 테트라하이드로푸란(200ml) 내 화합물 6(10.0g, 27mmol) 및 1-브로모-4-요오도벤젠(11.4g, 40mmol), 은 카보네이트(14.8g, 54mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(3.11g, 2.7mmol)의 용액을 밤새 환류하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카, 헥산)로 표제 화합물을 무색 오일(4.07g, 10mmol)로서 수득하였다.

- [0273] 화합물 8
- [0274] 화합물 3(2.47g, 4.6mmol) 및 화합물 7(4.05g, 10mmol)을 사용하여 화합물 5에 대해 기술한 절차에 따라, 표제 화합물을 황색 고체(2.0g, 2.2mmol)로서 수득하였다.
- [0275] 화합물 10
- [0276] -78℃로 냉각된 건조 테트라하이드로푸란(300ml) 내 화합물 9(20.0g, 29mmol)의 용액에 n-부틸 리튬(헥산내 2.5M, 11.5ml, 29mmol)을 첨가하고, 그다음 물(10ml, 555mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 승온시켰다. 컬럼 크로마토그래피(실리카, 헥산/톨루엔)은 표제 화합물을 무색 오일(6.0g, 9.7mmol)로서 제공하였다.
- [0277] 화합물 11
- [0278] 화합물 3(1.84g, 3.4mmol) 및 화합물 10(4.67g, 7.1mmol)을 사용하여 화합물 5에 대해 기술한 절차에 따라, 표제 화합물을 황색 고체(0.84g, 0.6mmol)로서 수득하였다.
- [0279] 화합물 12
- [0280] 건조 테트라하이드로푸란(500 ml)을, 질소 하에서 플루오렌(10.00 g, 60.16 mmoles) 및 칼륨 3급-부톡사이드(7.43 g, 66.18 mmoles)의 혼합물에 첨가하고 5분 동안 실온에서 교반하였다. 그다음, 벤조페논(10.96 g, 60.16 mmoles)을 고체로서 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 질소하에서 추가로 20시간 동안 교반하였다. 그다음, 수성 암모늄 클로라이드(포화, 200 ml)를 첨가하고, 색상이 연해질 때까지 교반하였다. 다이에틸 에터(100 ml)를 첨가하고, 수성 층을 분리하고, 다이에틸 에터(2 x 100 ml)로 추출하였다. 유기층을 모아 물(3 x 200 ml)로 세척하고, 무수 마그네슘 설페이트 위에서 건조시키고, 증발시켰다. 조질의 생성물(16.0g)을 다이클로로메탄:헥산(100 : 200 ml)으로, 그다음 다이클로로메탄:아세토니트릴(100 : 200 ml)로 2회 재결정화하고, 그다음 진공 하에서 건조시켜, 9-(다이페닐메틸렌)-9H-플루오렌(7.34 g)의 백색 결정을 수득하였다.
- [0281] 화합물 13
- [0282] 플루오렌(31.83 g, 191.5 mmol) 및 3-브로모벤조페논(50.00 g, 191.5 mmol)을 사용하여 화합물 12에 대해 기술한 절차에 따르고, 그다음 다이클로로메탄:헥산으로부터 재결정화하여, 표제 화합물을 회백색 결정 고체(62.11 g, 162 mmol)로서 수득하였다.
- [0283] 화합물 14
- [0284] 질소 하에서 건조 테트라하이드로푸란(200 ml) 내 화합물 13(30.00 g, 73.29 mmoles)의 용액을 아세톤/드라이아이스 욕에서 -70℃ 미만으로 냉각시키고 그다음 n-부틸 리튬(헥산 중 2.5M, 28.0 ml, 70.1 mmoles)을 적가하였다. 반응 혼합물을 90분 동안 -70℃ 미만에서 교반하고, 그다음 건조 테트라하이드로푸란(40 ml) 내 에틸 4,4'-다이브로모바이페닐-2-카복실레이트(11.79 g, 31.9 mmoles)의 용액을 적가하고, 실온으로 승온시키면서 반응 혼합물을 추가로 40시간 동안 교반하였다. 그다음, 수성 암모늄 클로라이드(포화, 50 ml)를 첨가하고 20분 동안 교반하였다. 그다음, 다이에틸 에터(200 ml)를 첨가하고, 수성 층을 분리하고 다이에틸 에터(2 x 50 ml)로 추출하였다. 유기층들을 모아 물(3 x 100 ml)로 세척하고, 무수 마그네슘 설페이트 위에서 건조시키고, 그다음 증발시켰다. 조질의 중간체를 질소하에서 건조 다이클로로메탄(200 ml)에 용해시키고, 나트륨 클로라이드/빙욕 내에서 냉각시켰다. 붕소 트라이플루오라이드 에터레이트(38 ml)를 적가하고, 어두운 용액을 밤새 교반하여, 실온으로 승온시켰다. 그다음, 반응 혼합물을 얼음/물(500 ml)에 붓고 수성 칼륨 포스페이트(200 ml 중 20 g)를 첨가하고 1시간 동안 교반하였다. 수성층을 분리하고 다이클로로메탄(2 x 50 ml)으로 추출하고, 유기층을 모아 물(2 x 100 ml)로 세척하고, 무수 마그네슘 설페이트 위에 건조시키고, 그다음 증발시켜 주황색 오일을 수득하였다. 이것은 헥산으로 2번 마쇄하고, 그다음 톨루엔:아세토니트릴로부터 재결정화하여 표제 화합물(20.5 g, 20.9 mmoles)을 수득하였다.
- [0285] 화합물 15
- [0286] n-부틸 리튬(95 ml, 헥산내 2.5 M, 238 mmoles)을, 빙욕에서 질소하에서 건조 다이에틸 에터(1.4 L) 내 2,7-다이-3급-부틸플루오렌(66.3 g, 238 mmoles)의 용액에 적가하고, 그다음 20분 동안 교반하였다. 클로로트라이메틸실란(40ml, 과량)을 첨가하고, 실온으로 점차적으로 승온시키면서 6시간 동안 교반하였다. 물(500 ml)을 첨가하고, 유기층을 분리하고, 물(3 x 100 ml)로 세척하고, 무수 마그네슘 설페이트 위에서 건조시키고, 증발시켜, 주황색 고체를 수득하였다. 고온 헥산으로부터 재결정화하여 표제 화합물(60.7g, 73%)을 수득하였다.

[0287] 화합물 16

[0288] n-부틸 리튬(7.4 ml, 헥산내 2.5 M, 18 mmols)을, 질소하에서 0℃에서 건조 다이에틸 에터(100 ml) 내 2,7-다이-3급-부틸-9-트라이메틸실릴플루오렌(7.11 g, 20.2 mmols)의 용액에 서서히 첨가하고, 15분 동안 교반하였다. 다이브로모벤즈알데하이드(4.87 g, 18.4 mmols)를 첨가하고, 반응물을 2시간 동안 밤새 교반하였다. 물(50 ml)을 첨가하고, 유기층을 분리하고, 물(3 x 30 ml)로 세척하고, 무수 마그네슘 설페이트 위에서 건조시키고, 증발시켜, 주황색 오일을 수득하였다. 헥산, 아세토니트릴 및 프로판-2-올로부터 재결정화하여 표제 화합물을 수득하였다.

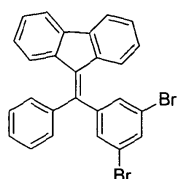
[0289] 화합물 17

[0290] 티오닐 클로라이드(100 ml)를 3,5-다이브로모벤조산(50.0g, 178 mmols)에 첨가하고 6시간 동안 환류하에서 가열하였다. 그다음, 과량의 티오닐 클로라이드를 증류에 의해 제거하고, 나머지 갈색 고체를 건조 테트라하이드로푸란(1 L)에 용해시키고, 아세톤/드라이아이스 욕에서 질소하에서 -70℃ 미만으로 냉각하였다. 페닐 마그네슘 브로마이드 용액(179 ml, 테트라하이드로푸란 내 1M, 179 mmols)을 찬 반응 혼합물에 적가하고 그다음, 4시간 동안 교반하면서 온도를 실온으로 올렸다. 물(200 ml)을 조심스럽게 첨가하고, 그다음 다이에틸 에터(200 ml)를 첨가하였다. 수성층을 분리하고 다이에틸 에터(2 x 50 ml)로 추출하고, 그다음 유기층을 모아 물(3 x 100 ml)로 세척하고, 마그네슘 설페이트로 건조시키고, 증발시켰다. 메탄올에 의해 마쇄하여 백색 고체를 수득하고, 헥산으로부터의 재결정화한 후 표제 화합물(23.66g)을 수득하였다.

[0291] 화합물 18

[0292] 2,7-다이-3급-부틸플루오렌(19.37 g, 69.6 mmol) 및 3,5-다이브로모벤조페논(23.66 g, 69.6 mmol)을 사용하여 화합물 12에 대해 기술한 절차에 따르고, 그다음 헥산으로부터 재결정화하고, 실리카 상에서의 컬럼 크로마토그래피(5% 다이클로로메탄:헥산으로 용리함)하고 다이클로로메탄:메탄올로부터 재결정화하여, 표제 화합물을 황색 고체(0.90 g)로서 수득하였다.

[0293] 화합물 19



[0294]

[0295] 화합물 19은 후술하는 바와 같이, 앞에서 설명한 중간체 17의 반응에 의해, 화합물 18과 관련하여 전술한 방법을 사용하여 제조하였다.

[0296] 칼륨 3급-부톡사이드(39.16 g, 342 mmols)를 질소하에서 건조 테트라하이드로푸란(400 ml)에서 플루오렌(58.0 g, 342 mmols)의 용액에 첨가하고 완전히 용해될 때까지 실온에서 교반하였다. 그다음, 반응 혼합물을 -75℃ 까지 냉각시키고, 건조 테트라하이드로푸란(350 ml) 내 3,5-다이브로모벤조페논(116.3 g, 342 mmols)의 용액을 적가하되, 온도는 -70℃ 미만으로 유지하고, 그다음 실온으로 승온시키면서 밤새 교반하였다. 그다음, 반응물을 냉각시키고, 수성 암모늄 클로라이드(포화, 250 ml)를 첨가하고 20분 동안 0℃에서 교반하고, 그다음 테트라하이드로푸란을 진공하에서 제거하였다. 물(1L)을 첨가하고, 다이클로로메탄(3 x 250 ml)으로 추출하고, 유기 분획을 모아 물(3 x 300 ml)로 세척하고, 마그네슘 설페이트에서 건조시키고 증발시켜 갈색 오일을 수득하였다. 컬럼 크로마토그래피(헥산 + 증가하는 다이클로로메탄)으로 정제하고, 그다음 헥산으로 마쇄하고, 다이클로로메탄:메탄올로 재결정화하여 목적하는 생성물을 연황색 고체(38.2 g)로 수득하였다.

[0297] 소자 실시예 1 - 삼중항-수용

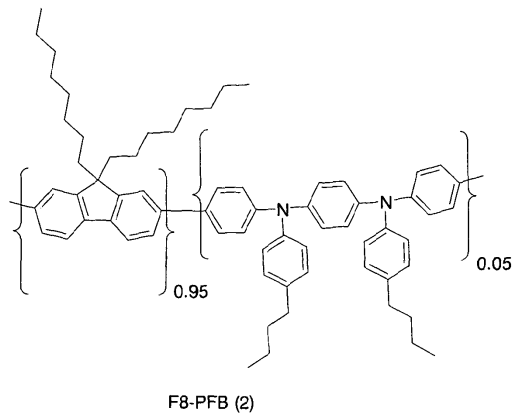
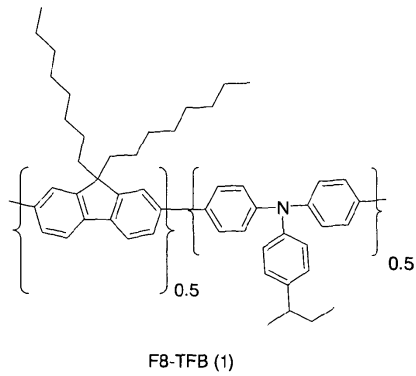
[0298] 하기 구조를 갖는 소자를 제조하였다:

[0299] ITO / HIL / HTL / EL / MF / Al

[0300] 여기서, ITO는 인듐-주석 옥사이드 애노드이고; HIL은 플렉스토닉스 인코포레이티드(Plextronics Inc.)에서 시판 중인 정공 주입 물질로부터 형성된 정공-주입층이고; HTL은 화학식 IV의 플루오렌 반복 단위체 및 화학식 V의 아민 반복 단위체를 포함하는 중합체의 정공 수송층이고; EL은, 0.25몰%의 DPVBi와 블렌딩된, 화학식 IV의 플루오렌 반복 단위체 및 화학식 V의 아민 반복 단위체를 포함하는 발광층이고; MF는 금속 플루오라이드이고;

MF/A1의 이중층은 소자를 위한 캐소드를 형성한다.

- [0301] 소자 실시예 2 내지 4 - 삼중항-수용
- [0302] 3개의 추가 소자를 전술한 바와 같이 제조하되, 단 DPVBi는 0.5, 1 및 3몰% (각각 소자 2, 3 및 4)의 농도로 제공하였다.
- [0303] 도 5에서 도시한 바와 같이, 소자(3)는, 어떠한 삼중항-수용 화합물도 존재하지 않는 비교예 소자(A)와 사실상 동일한 전기발광 스펙트럼(B)을 가지며, 이는 삼중항-수용 화합물의 S_1 에너지 준위가 중합체의 발광 단위체보다 높다는 것을 나타낸다.
- [0304] 도 6에서 도시한 바와 같이, T_{90} 수명(즉, 정전류에서 그의 원래 휘도의 90% 이하까지 소자의 휘도가 떨어지는데 걸린 시간)은 모든 경우에 비교예 소자(C)보다 실시예 소자 1 내지 4의 경우에 보다 길고, 수명 감쇠 곡선은, 휘도가 평평해지기 전에 먼저 뚜렷하게 떨어진 비교예 소자(C)의 곡선에 비해 상당히 평평하다.
- [0305] 도 7은 소자 3(파선) 및 비교예 소자(직선)에 대해, 전압에 대한 전류 밀도가 사실상 동일함을 나타낸다.
- [0306] 도 8은 비교예 소자(직선, F)에 대해 소자(3)(파선, E)를 비교할 때, 외부 양자 효율에서의 강하를 나타낸다. 이것은, 삼중항이 켄칭되어 결과적으로 발광 중합체 상에 체류하는 삼중항의 어떠한 삼중항-삼중항 소멸도 존재하지 않지만, 효율은 전술한 바와 같이 삼중항-삼중항 소멸을 유발함으로써 회복될 수 있다는 점이 본 발명의 경우에 예상된다.
- [0307] 소자 실시예 5
- [0308] 소자는 소자 실시예 1에서와 같이 형성되되, 여기서 HTL은 50:50몰 공중합체 F8-TFB(폴리-(9,9-다이옥틸플루오렌-N-(4-(2-부틸)페닐)-다이페닐아민))를 포함하고, EL는, 삼중항 켄칭 첨가제 DPVBi(4,4'-비스(2,2' 다이페닐비닐)-1,1'-바이페닐)와 블렌딩된(1몰% 비), 95:5 몰 공중합체 F8-PFB(폴리-(9,9'-다이옥틸플루오렌-코-비스-N, N'-(4-부틸페닐)-비스-N, N'-페닐-1,4-페닐렌다이아민))를 포함한다.
- [0309] DPVBi는 스펙트럼의 적색-녹색 부분에서 삼중항 에너지를 갖는다(문헌[Chen, P. et al. White organic light-emitting devices with a bipolar transport layer between blue fluorescent and orange phosphorescent emitting layers. Appl. Phys. Lett. 91, 023505-3 (2007)]; 문헌[Schwartz, G., Fehse, K., Pfeiffer, M., Walzer, K. & Leo, K. Highly efficient white organic light emitting diode comprising an interlayer to separate fluorescent and phosphorescent regions, Applied Physics Letters 89, 083509 (2006)]; 및 문헌[Romanovskii, Y.V. et al. Phosphorescence of pi-conjugated oligomers and polymers. Phys. Rev. Lett. 84, 1027-1030 (2000)] 참조).
- [0310] DPVBi는 또한 발광 중합체에 비해 높은 단일항 에너지(3.2eV)를 가져서, 이러한 분자는 발광성 단일항 상태에 영향을 미치지 않으면서 중합체 삼중항을 수용할 것이며, 이것은 이러한 작은 분자의 중합체로의 혼입이 소자 광발광의 스펙트럼 또는 강도 중 어떠한 것에도 영향을 미치지 않는다는 점의 관찰에 의해 확인된다.



[0311]

[0312]

단일항 및 삼중항 여기자의 동력학은, 시간별 전기발광 뿐만 아니라 쿼지-cw 및 시간별 여기 상태 흡광도를 사용하여 연구되었다. 여기된 상태의 흡수 기법은 다른 곳에서도 기술되어 있고(문헌[King, S., Rothe, C. & Monkman, A. Triplet build in and decay of isolated polyspirobifluorene chains in dilute solution. J. Chem. Phys. 121, 10803-10808 (2004)], 및 문헌[Dhoot, A.S., Ginger, D.S., Beljonne, D., Shuai, Z. & Greenham, N.C. Triplet formation and decay in conjugated polymer devices. Chemical Physics Letters 360, 195-201 (2002)] 참조) 폴리플루오렌의 삼중항 상태는 삼중항 상태를 원인으로 하는 780nm에서의 피크를 갖는 강한 여기 상태 흡광도 특징부와 함께 이러한 기법에 의해 잘 특징화되어 왔다(문헌[King, S., Rothe, C. & Monkman, A. Triplet build in and decay of isolated polyspirobifluorene chains in dilute solution. J. Chem. Phys. 121, 10803-10808 (2004)] 및 문헌[Rothe, C, King, S.M., Dias, F. & Monkman, A.P. Triplet exciton state and related phenomena in the beta-phase of poly(9,9-dioctyl)fluorene. Physical Review B 70, (2004)] 참조). 폴리플루오렌 삼중항 집단의 프로브(probe)는 780nm에서 수행될 수 있고, 당분야의 숙련자라면 이러한 물질의 여기 상태 흡광도 특징부에 기초하여 다른 발광 물질의 이러한 프로브를 어떻게 변형하는지 이해할 것이다.

[0313]

도 9는 소자 실시예 5의 외부 양자 효율(EQE)(다이아몬드) 및 삼중항 켄칭 첨가제가 없는 비교예 소자의 외부 양자 효율(사각형)을 나타낸다. 삼중항 켄칭 첨가제를 갖는 소자는 높은 전압에서, 약 20%인 피크 EQE에서의 상당한 감소를 나타낸다. 소자의 전기발광 스펙트럼에서의 어떠한 변화도 없이 효율 손실이 발생하는데, 따라서, 단일항 에너지로부터 예상되는 바와 같이, 첨가제는 단일항 여기자를 켄칭하지 않으면서 소자의 발광에도 참여하지 않음이 예상되었다. 어떠한 이론에 의해 구속하고자 하는 것도 아니지만, 효율 손실은 발광 중합체로부터 삼중항의 켄칭에 의해 유발되는 TTA 성분의 제거에 기인하는 것으로 여겨진다.

[0314]

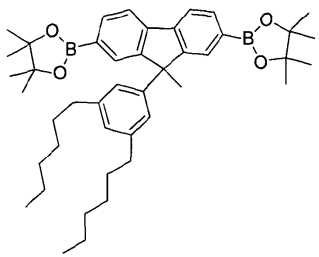
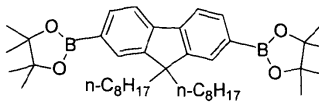
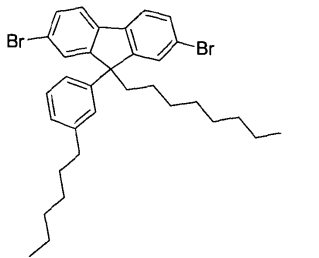
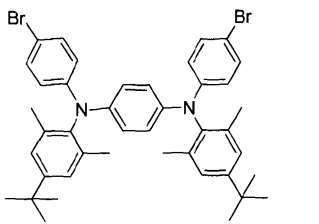
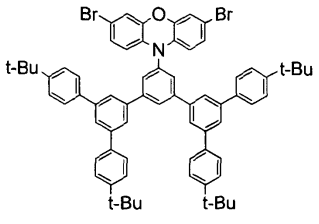
중합체 골격 상의 삼중항 여기자의 밀도는, 전술한 바와 같은 쿼지-cw 여기 상태 흡광도를 사용하여 측정된다.

[0315]

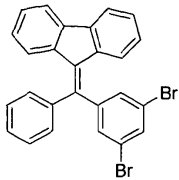
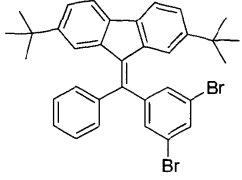
도 10은, 삼중항 켄처를 포함하는 중합체 골격 상의 삼중항의 밀도(다이아몬드, 원) 및 삼중항 켄처를 포함하지 않는 중합체 골격 상의 삼중항의 밀도(사각형)를 도시하며, 첨가제를 포함하는 소자에서, 플루오렌 골격 상의 삼중항의 밀도가 약 10의 지수만큼 감소하여, 첨가제가 모든 소자 구동 전압에서 중합체로부터의 삼중항들을 켄칭하는데 매우 효과적임을 나타낸다. 공액결합된 중합체 내 삼중항 여기 상태 흡광도의 흡광계수의 문헌값은 10^{-16} 내지 10^{-15} cm^2 이며, 이는 50mAcm⁻²의 전형적인 구동 전류에서 표준 소자에서 10^{16} 내지 10^{17} cm^{-3} 의 삼중항 밀

도를 제공하며, 감쇠는 그의 상호간의 2분자성 소멸에 의해 지배되어, 발광 단일항 여기자를 생산한다.

- [0316] 도 11은 시간별 전이 삼중항 흡수(■) 및 그의 제곱(●)에 비해, 소자 실시예 2의 턴오프 동안 시간별 전기발광(□, ○)을 나타냈다. 점선은 동일한 기울기이다. 점선은 샘플의 기울기이다. 또한, 200ns 동안의 -10v의 역 바이어스 펄스가, 소자의 전류가 커진 후, 250ns 동안 소자에 적용되는 경우, 전기발광 턴 오프(turn off)에 대한 영향을 나타낸다.
- [0317] 전류가 중단된 후에, 소자의 RC 시간 상수에 대해 유사한 시간비율로 초기에 휘도가 빠르게 감쇠되고, 이어서 EL에서의 잔류 신호(총 원래 전기발광의 약 30%에 해당)가 수 마이크로초 내에 감쇠된다. 일반적으로, OLED에서의 느린 일시적 방출은, 깊은 트랩으로부터 또는 계면 전하층들 또는 TTA로부터의 전하의 재조합의 결과이다(문헌[Kondakov, D.Y. Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives. J. Appl. Phys. 102, 114504-5 (2007)], 문헌[Sinha, S., Rothe, C., Guentner, R., Scherf, U. & Monkman, A.P. Electrophosphorescence and Delayed Electroluminescence from Pristine Polyfluorene Thin Film Devices at Low Temperature. Physical Review Letters 90, 127402 (2003)], 및 문헌[Sinha, S., Monkman, A.P., Guntner, R. & Scherf, U. Space-charge-mediated delayed electroluminescence from polyfluorene thin films. Appl. Phys. Lett. 82, 4693-4695 (2003)] 참조).
- [0318] 2개의 기작들을 구별하기 위해서, 소자 전류가 중단된 후, 10v 역 바이어스 펄스를 100ns 동안 적용하여, 동일한 일시적 전기발광 트레이스(trace)를 측정하였으며, 이 펄스는 휘도 감쇠에 대한 임의의 포획된 전하의 기여를 제거하거나 적어도 상당히 교란시킬 것이다. 상기 데이터는, 단일한 여기자의 전기장 쉐딩으로 인하여 역 바이어스 펄스 동안 발광이 약간 쉐딩되지만, 역 바이어스 펄스 이후의 EL의 감쇠는 표준 감쇠 형태에 비해 변하지 않는다는 점을 보여준다. 따라서, 포획된 전하의 재조합은 잔류 휘도 신호에 대한 상당한 기여자가 아니라고 결론낼 수 있다(문헌[Popovic, Z.D. & Aziz, H. Delayed electroluminescence in small-molecule-based organic light-emitting diodes: Evidence for triplet-triplet annihilation and recombination-center-mediated light-generation mechanism. J. Appl. Phys. 98, 013510-5 (2005)] 참조). 게다가, 삼중항 밀도를 포함하는 잔류 휘도의 형태를 비교해 보면(도 11에 도시함), 2개의 관찰 사항이 있는데, 첫째는, 삼중항 감쇠 시간비율이 EL의 감쇠와 유사하다는 것이지만, 보다 중요하게는, 잔류 발광의 감쇠의 대략적인 기울기가 삼중항 밀도의 제곱의 기울기와 매우 유사하다는 점이다. 이러한 관찰은, EL의 잔류 감쇠가 2분자의 삼중항-삼중항 소멸 반응(이는 발광성 단일항 여기자를 유발한다)에 기인한 것이라는 점의 강한 증거이다. 삼중항 여기자 밀도는 10v 역 바이어스 펄스의 적용에 의해 그다지 쉐딩되지 않으며, 그 이유는, 고유한 큰 여기자 결합 에너지로 인하여 전기장에 대해 삼중항이 단일항보다 상당히 안정하기 때문임에 주목하는 것이 중요하다(문헌[Rothe, C, King, S.M. & Monkman, A.P. Electric-field-induced singlet and triplet exciton quenching in films of the conjugated polymer polyspirobifluorene. Phys. Rev. B 72, 085220 (2005)] 및 문헌[Deussen, M., Scheidler, M. & Bassler, H. Electric-Field-Induced Photoluminescence Quenching in Thin-Film Lighting-Emitting-Diodes Based on Poly(Phenyl-P-Phenylene Vinylene). Synth. Met. 73, 123-129 (1995)] 참조).
- [0319] 도 12는 삼중항 쉐딩 첨가제를 포함하거나(점선) 및 삼중항 쉐딩 첨가제를 포함하지 않는(실선) 전기발광 감쇠를 도시하며, 수명에 대한 영향이 명백하며, T90의 측면에서 약 5배 개선되었으며 최종 소자 수명에 대해 3배 이상 개선되었음을 나타낸다. 수명 테스트 동안의 소자의 효율을 도시한 도 5의 하부 패널은, TTA 기여로부터의 여분 효율의 신장이 수명 테스트 초기에 손실된다는 점, 및 그 이후에 2개의 소자들의 감쇠는 뚜렷하게 유사하다는 점을 보여준다.
- [0320] 수명 시간 측면에서 이러한 획득에 대한 대가는, TTA의 완전한 제거로부터의 EQE에서의 20% 강하인데, 이보다는 초기 감쇠의 이러한 안정화가 더욱 중요하다. 추가 양태에서, 고 효율 및 수명시간 둘다는, 전술한 바와 같이 안전한 TTA를 사용함으로써 달성될 수 있다.
- [0321] 소자 실시예 6 - 삼중항-수용
- [0322] 청색 발광 중합체는, 국제특허 공개공보 제 WO 00/53656 호에서 기술한 방법을 사용하여 하기 단량체의 스즈키 중합에 의해 제조되었다:

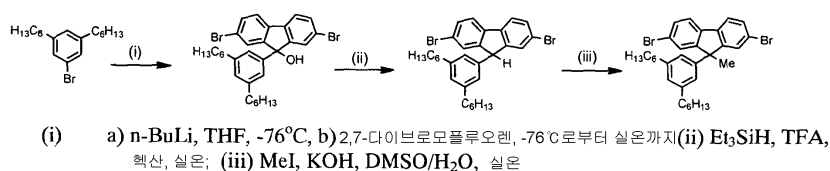
단량체	비교예 중합체 1몰%	중합체 실시에 1 몰%	중합체 실시에 2 몰%
	36	36	36
	14	14	14
	44	43.65	43.65
	5	5	5
	1	1	1

[0323]

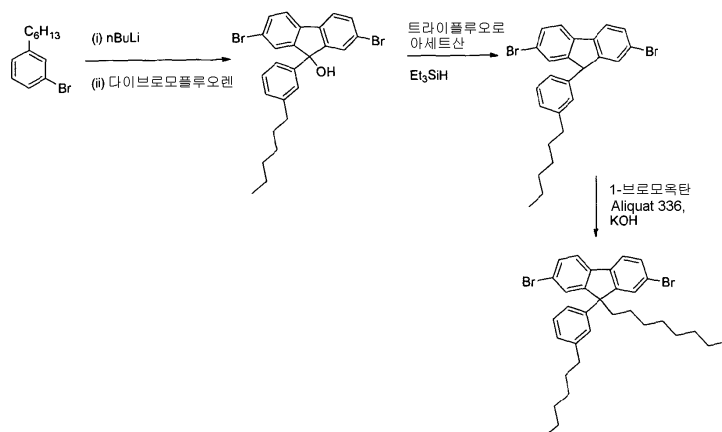
 삼중항 켄칭 단량체(1)	0	0.35	0.
 삼중항 켄칭 단량체(2)	0	0	0.35

비대칭적으로 치환된 플루오렌-함유 단량체는 하기와 같은 반응식 3 및 4에 따라 제조되었다:

[반응식 3]



[반응식 4]



펜옥사진계 단량체는 국제특허 공개공보 제 WO 2010/001982 호에서 개시한 방법에 따라 제조하였다.

하기 구조를 가진 소자가 이러한 중합체로 형성되었다:

ITO / HIL / HTL / LE / 캐소드

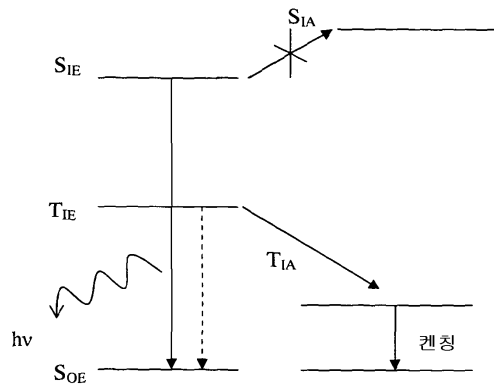
상기 식에서, HIL은 정공-주입 물질을 포함하는 정공-주입층이고, HTL은 화학식 IV의 플루오렌 반복 단위체 및 화학식 V의 아민 반복 단위체를 포함하는 발광 중합체를 스핀-코팅함으로써 형성된 정공-수송층이고, LE은 중합체 실시예 1, 중합체 실시예 2 또는 비교예 중합체 1를 스핀-코팅함으로써 형성된 발광층이고; 캐소드는 발광층에 접촉된 금속 플루오라이드 층 및 상기 금속 플루오라이드의 층 위에 형성된 알루미늄 층을 포함한다.

도 13을 보면, 중합체 실시예 1(파선)에서 및 중합체 실시예 2(점선)에서의 삼중항 켄칭 반복 단위체 1 및 2의 존재가 비교예 중합체 1(실선)에 비해 중합체의 발광에 약간 영향을 미치거나 전혀 영향을 미치지 않음을 나타낼 수 있으며, 이는 삼중항 켄칭 반복 단위체 1 및 2가 실질적으로 비-발광성임을 나타낸다.

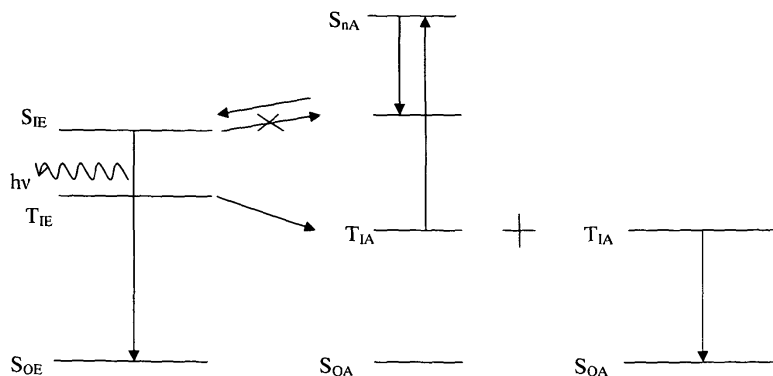
- [0335] 도 14를 참고하면, 비교예 중합체 1, 중합체 실시예 1 및 중합체 실시예 2의 전류 밀도는 유사하다.
- [0336] 도 15를 참고하면, 비교예 중합체 1에 비해, 중합체 실시예 1 및 중합체 실시예 2에 대한 외부 양자 효율(EQE)에서의 강하가 관찰되었다. 이것은, 본 발명의 경우 삼중항들이 켄칭되어 발광 중합체 상에 체류하는 삼중항들의 어떠한 삼중항-삼중항 소멸도 유발하지 않음이 예상되지만, 전술한 바와 같이 삼중항-삼중항 소멸을 유발함으로써 효율이 보존될 수 있다.
- [0337] 도 16을 보면, 반감기(즉, 정전류에서 소자의 휘도가 초기 휘도로부터 50%까지 떨어지는데 걸리는 시간)가 측정되었다. 중합체 실시예 1(점선) 및 중합체 실시예 2(파선)를 함유하는 소자의 반감기는 비교예 중합체 1(실선)을 함유하는 소자에 비해 약 2배 또는 2배 초과이다.
- [0338] 화학식 I의 화합물로부터의 발광
- [0339] 도 17은 호스트 중합체 단독의 광발광성 스펙트럼(실선) 및 DPVBi와의 조성물로서의 호스트 중합체의 광발광성 스펙트럼(파선)을 나타낸다. 이러한 조성물은 발광 물질이 DBVBi인 발광 소자에 사용될 수 있다.
- [0340] 본 발명은 구체적인 예시적 실시양태의 측면에서 기술하고 있지만, 본원에서 개시된 특징부들의 다양한 개질, 변형 및/또는 조합이, 하기 특허청구범위에서 설명하는 발명의 범주로부터 벗어나지 않으면서 당업계의 숙련자들에게 명백할 것임을 알 것이다.

도면

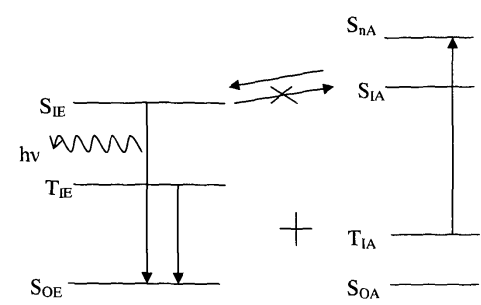
도면1



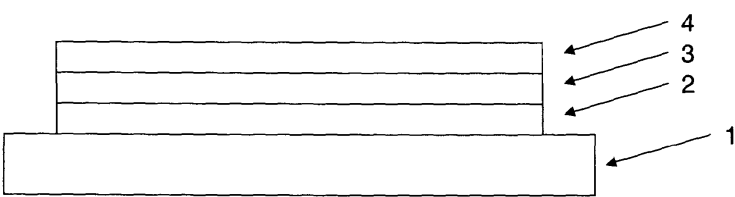
도면2



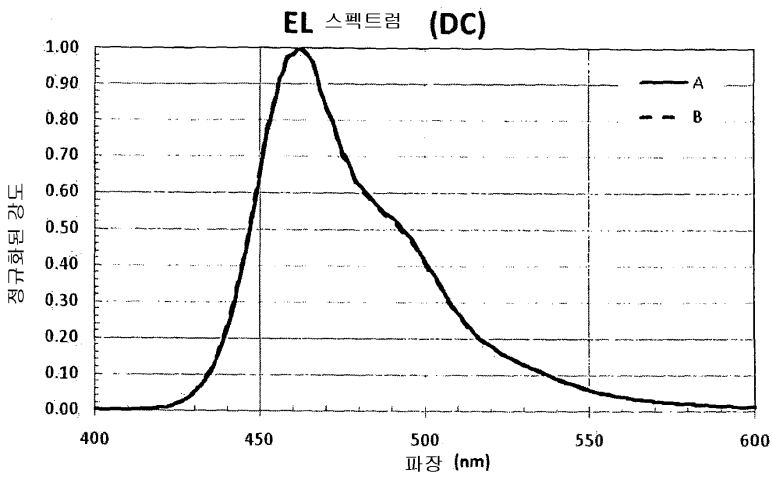
도면3



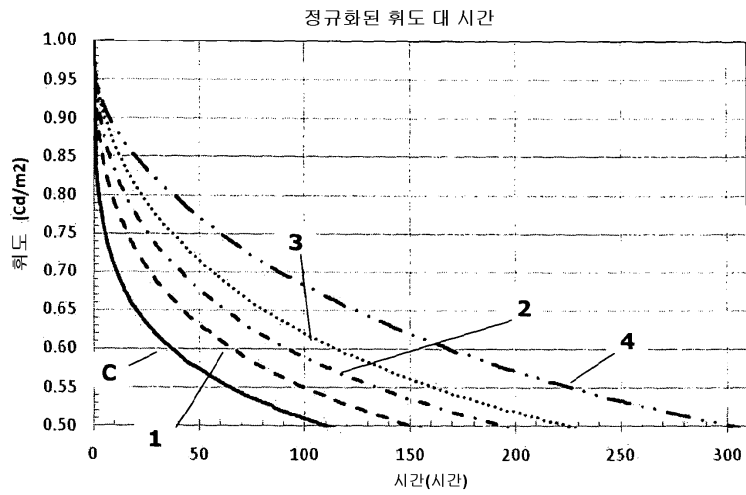
도면4



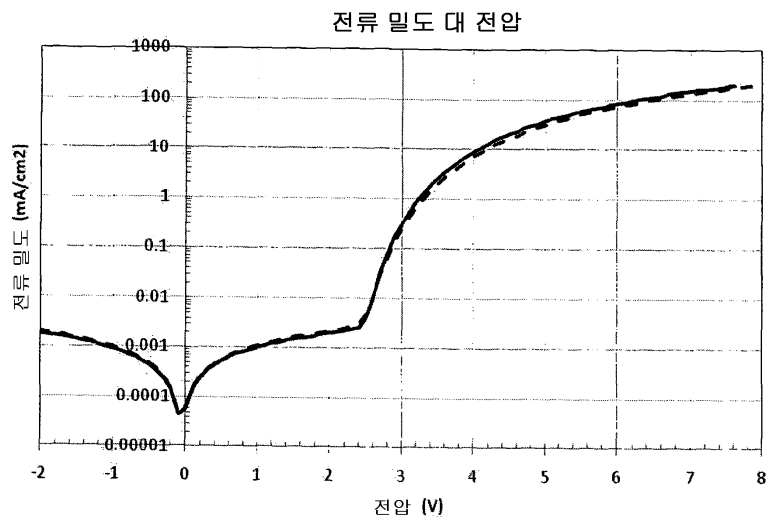
도면5



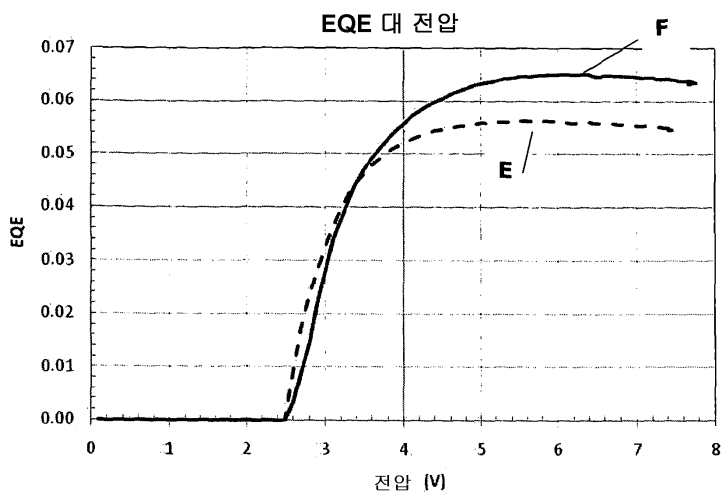
도면6



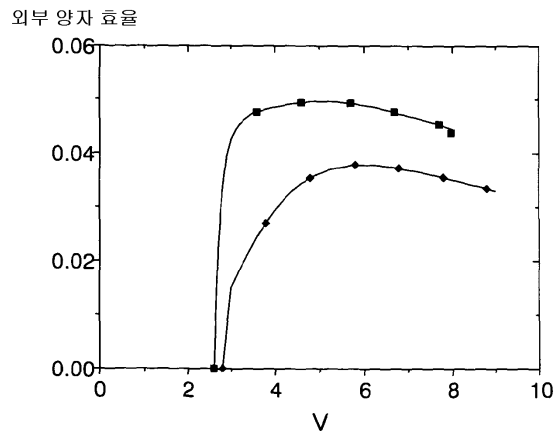
도면7



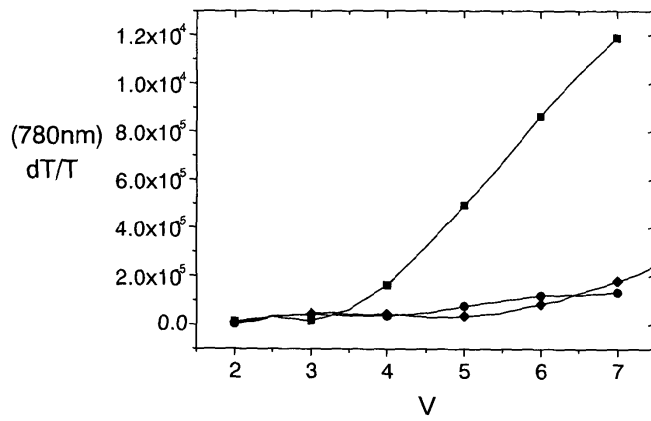
도면8



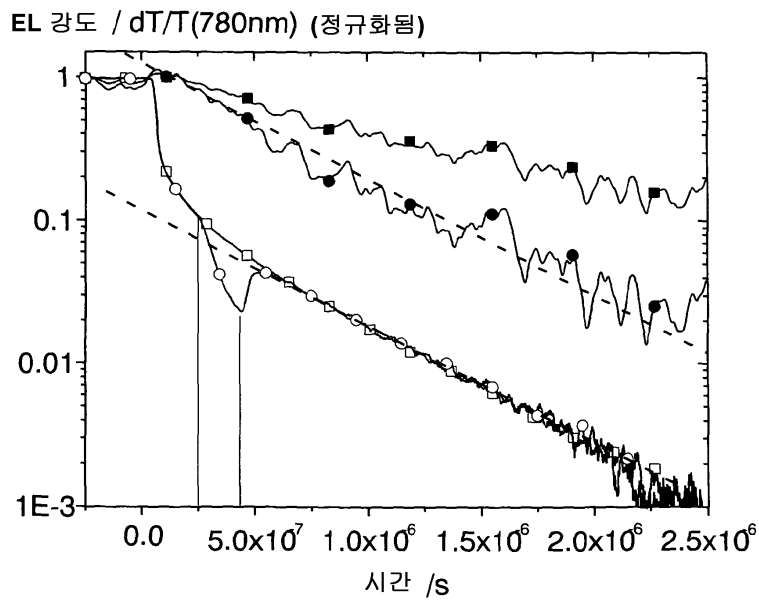
도면9



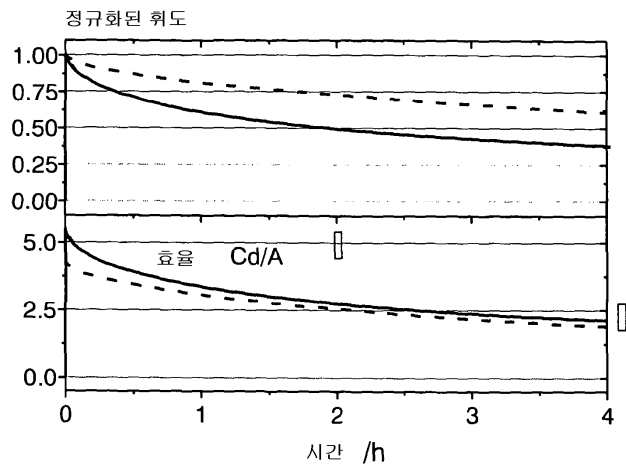
도면10



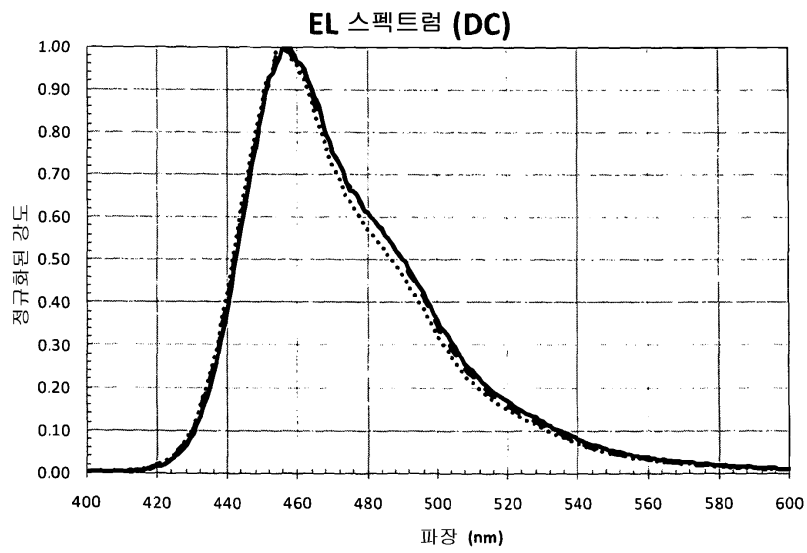
도면11



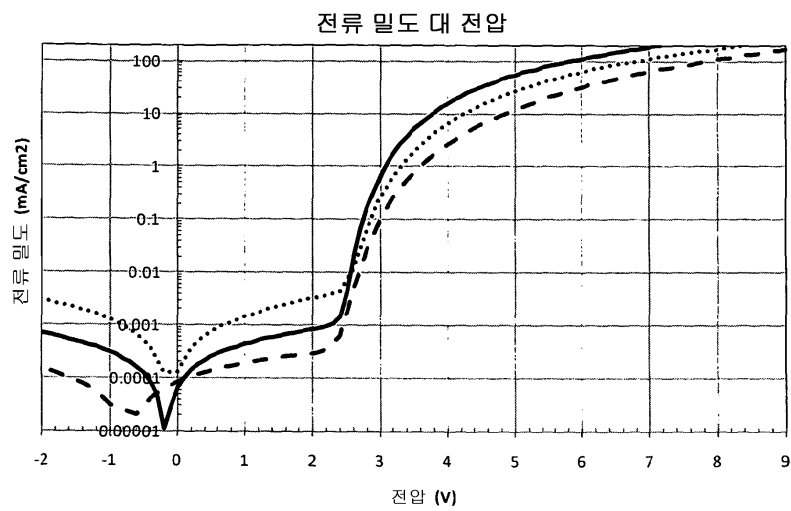
도면12



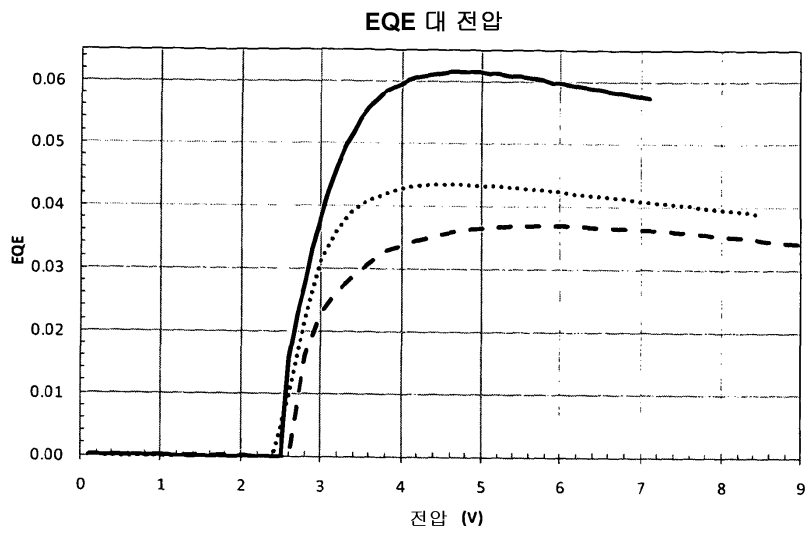
도면13



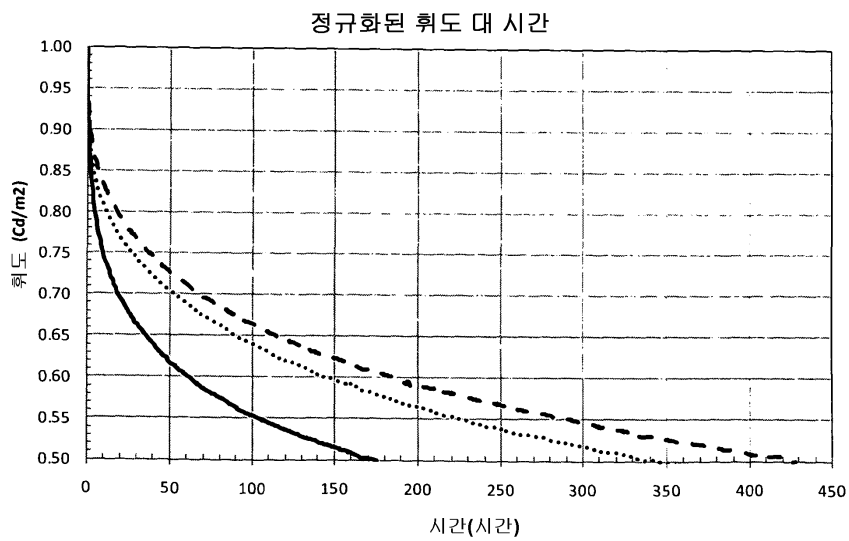
도면14



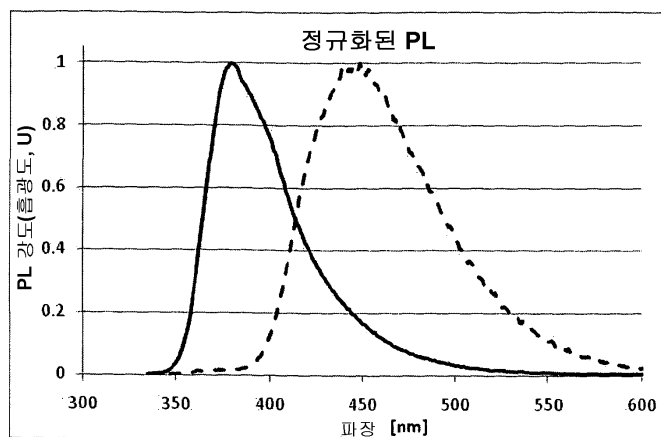
도면15



도면16



도면17



专利名称(译)	有机发光材料，装置和方法		
公开(公告)号	KR101888705B1	公开(公告)日	2018-08-14
申请号	KR1020137001917	申请日	2011-06-24
[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	PILLOW JONATHAN 필로우조나단 BUNNAGEL TORSTEN 뷔나겔토르스텐 PINTANI MARTINA 핀타니마르티나 NIELSEN CHRISTIAN 니엘센크리스티안		
发明人	필로우조나단 뷔나겔토르스텐 핀타니마르티나 니엘센크리스티안		
IPC分类号	H01L51/54 C08G61/02 C08G73/02 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0039 H01L51/0043		
优先权	2010010743 2010-06-25 GB 2010010742 2010-06-25 GB 2010010741 2010-06-25 GB 2010010745 2010-06-25 GB 2011001642 2011-01-31 GB		
其他公开文献	KR1020130097708A		

摘要(译)

本发明涉及包含以下化学式I的三重态的组合物，其具有低于有机半导体材料和有机半导体材料的三重态能级的三重态能级。[化学式I]显示其中每个Ar在上式中独立地任意取代的芳基或杂芳基；n为1~3，m为1~5，q为0或1，R₃为H或取代基，R₄为H或取代基，不为R₄H；对于R₄和(Ar)_m的组合，直接偶合或2可以通过基团连接到相同的碳上。n或m为2或更大；Ar₂可以由小组连接；然而q=0；并且R₃不是H并且直接耦合或2连接到(Ar)_n的基团。

