



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0127201

(43) 공개일자 2006년12월11일

(21) 출원번호 10-2006-7019058

(22) 출원일자 2006년09월15일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년09월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/001328

(87) 국제공개번호 WO 2005/096408

국제출원일자 2005년01월18일

국제공개일자 2005년10월13일

(30) 우선권주장 60/553,397 2004년03월16일 미국(US)

(71) 출원인 다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 웨스트 살츠버그 로드 2200 피.오.박스 994

(72) 발명자 샬크 폴
미국 미시간주 48706 베이 시티 노쓰 알프 스트리트 407
스즈키 도시오
미국 미시간주 48640 미들랜드 스티어링 코트 1209
쉬 스허
미국 미시간주 48640 미들랜드 드레이크 스트리트 5601

(74) 대리인 이범래
장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 폴리실록산을 포함하는 정공 전달 물질

(57) 요약

본 발명은, 제1 대향면과 제2 대향면을 갖는 기관, 제1 대향면 위에 피복된 제1 전극층, 정공 전달층과 방출/전자 전달층을 포함하는, 제1 전극층 위에 피복된 발광 소자 및 발광 소자 위에 피복된 제2 전극층을 포함하는 유기 발광 다이오드에 관한 것으로, 정공 전달층과 방출/전자 전달층은 서로 직접 놓여 있고, 정공 전달층은, 실리콘 조성물을 도포하여 형성된 막을 경화시켜 제조한 경화된 폴리실록산을 포함하며, 실리콘 조성물은 화학식 R^1SiX_3 [여기서, R^1 은 $-Y-Cz$, $-(CH_2)_m-$, C_nF_{2n+1} 또는 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이고, Y는 2가 유기 그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다)이고, X는 가수분해성 그룹이다]의 하나 이상의 치환된 실란, 당해 치환된 실란을 포함하는 혼합물 및 화학식 SiX_4 의 하나 이상의 사관능성 실란으로부터 선택된 실란을 유기 용매의 존재하에 물과 반응시켜 제조한 폴리실록산(A) 및 유기 용매(B)를 포함한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

제1 대향면과 제2 대향면을 갖는 기판,

제1 대향면 위에 피복된 제1 전극층,

정공 전달층과 방출/전자 전달층을 포함하는, 제1 전극층 위에 피복된 발광 소자 및

발광 소자 위에 피복된 제2 전극층을 포함하는 유기 발광 다이오드로서,

정공 전달층과 방출/전자 전달층이 서로 직접 놓여 있고, 정공 전달층이, 실리콘 조성물을 도포하여 형성된 막을 경화시켜 제조한 경화된 폴리실록산을 포함하며, 실리콘 조성물이 화학식 R^1SiX_3 의 하나 이상의 치환된 실란, 당해 치환된 실란을 포함하는 혼합물 및 화학식 SiX_4 의 하나 이상의 사관능성 실란으로부터 선택된 실란을 유기 용매의 존재하에 물과 반응시켜 제조한 폴리실록산(A)[여기서, R^1 은 $-Y-Cz$, $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 또는 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이고, Y는 2가 유기 그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다)이고, X는 가수분해성 그룹이다] 및 유기 용매(B)를 포함하는, 유기 발광 다이오드.

청구항 2.

제1항에 있어서, 성분(A)의 실란이 화학식 R^1SiX_3 의 하나 이상의 치환된 실란[여기서, R^1 은 $-Y-Cz$, $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 또는 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이고, Y는 2가 유기 그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다)이고, X는 가수분해성 그룹이다]인, 유기 발광 다이오드.

청구항 3.

제1항에 있어서, 성분(A)의 실란이 화학식 R^1SiX_3 의 하나 이상의 치환된 실란 및 화학식 SiX_4 의 하나 이상의 사관능성 실란을 포함하는 혼합물[여기서, R^1 은 $-Y-Cz$, $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 또는 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이고, Y는 2가 유기 그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다)이고, X는 가수분해성 그룹이다]인, 유기 발광 다이오드.

청구항 4.

제1항에 있어서, 성분(A)의 유기 용매가 물과 비혼화성인, 유기 발광 다이오드.

청구항 5.

제1항에 있어서, 성분(A)의 유기 용매가 물과 혼화성인, 유기 발광 다이오드.

청구항 6.

제1항에 있어서, 폴리실록산 제조용 반응 혼합물이 하나 이상의 가수분해 촉매를 추가로 포함하는, 유기 발광 다이오드.

청구항 7.

제1항에 있어서, 실리콘 조성물이 화학식 $R^2_pSiX_{4-p}$ 의 하나 이상의 가교결합제(여기서, R^2 는 하이드로카빌 또는 할로젠-치환된 하이드로카빌이고, X는 가수분해성 그룹이며, p는 0 또는 1이다)를 추가로 포함하는, 유기 발광 다이오드.

청구항 8.

제1항에 있어서, 실리콘 조성물이 화학식 R^1SiX_3 의 하나 이상의 실란[여기서, R^1 은 $-Y-Cz$, $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 또는 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이고, Y는 2가 유기 그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다)이고, X는 가수분해성 그룹이다]을 추가로 포함하는, 유기 발광 다이오드.

청구항 9.

제1항에 있어서, 방출/전자 전달층이 형광 염료를 포함하는, 유기 발광 다이오드.

청구항 10.

제1항에 있어서, 정공 주입층 및 전자 주입층을 하나 이상 추가로 포함하는, 유기 발광 다이오드.

명세서**기술분야**

본 발명은 유기 발광 다이오드(OLED)에 관한 것이며, 보다 구체적으로는, 실리콘 조성물(당해 실리콘 조성물은 카바졸릴, 플루오로알킬 및 펜타플루오로페닐알킬로부터 선택된 그룹을 갖는 폴리실록산을 포함한다)을 도포하여 형성된 막을 경화시켜 제조한 경화된 폴리실록산을 포함하는 정공 전달층을 포함하는 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

배경기술

유기 발광 다이오드(OLED)는 시계, 전화기, 랩탑 컴퓨터, 호출기, 휴대 전화기, 디지털 비디오 카메라, DVD 플레이어 및 계산기와 같은 각종 소비재에서 유용하다. 발광 다이오드를 포함하는 디스플레이는 통상의 액정 디스플레이(LCD)보다 양호한 다수의 이점을 갖는다. 예를 들면, OLED 디스플레이는 LCD보다 얇고 전력 소모가 적으며 밝다. 또한, LCD와는 달리, OLED 디스플레이는 자가 발광형이어서 백라이트가 필요 없다. 또한, OLED 디스플레이는 밝은 빛에서도 시야각이 넓다. 배합된 이들 특성의 결과, OLED 디스플레이는 LCD 디스플레이보다 경량이고 보다 적은 공간을 차지한다.

OLED는 통상적으로 양극과 음극 사이에 개재된 발광 소자를 포함한다. 발광 소자는 통상적으로 정공 전달층, 발광층 및 전자 전달층을 포함하는 유기 박층 그룹을 포함한다. 그러나, OLED는 추가의 층, 예를 들면, 정공 주입층 및 전자 주입층을 포함할 수도 있다. 또한, 발광층은 형광 염료 또는 도판트를 함유하여 OLED의 전기발광 효율을 증대시키고 방출 색깔을 조절할 수 있다.

각종 유기 중합체를 OLED의 정공 전달층의 제조에 사용할 수 있지만, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트), 즉 PDOT:PSS가 바람직한 정공 전달 물질이다. PDOT:PSS를 포함하는 OLED는 통상적으로 작동 전압이 낮고 휘도가 높다. 그러나, PDOT:PSS를 포함하는 정공 전달층은 투명도가 낮고, 산도(acidity)가 높으며, 전기화학적 탈도핑화(도

판트가 정공 전달층으로부터 벗어남)에 민감하고, 전기화학적으로 분해되는 것을 포함하는 다수의 한계를 갖고 있다. 또한, PDOT:PSS는 정공 전달층의 제조에 사용되는 유기 용매 및 중합체 수성 에멀전에 불용성이어서, 제한된 안정성을 갖는다. 결과적으로, 위에서 언급한 한계를 뛰어넘는 정공 전달층을 포함하는 OLED가 필요하다.

[발명의 요약]

본 발명은

제1 대향면(opposing surface)과 제2 대향면을 갖는 기관,

제1 대향면 위에 피복(overlying)된 제1 전극층,

정공 전달층과 방출/전자 전달층을 포함하는, 제1 전극층 위에 피복된 발광 소자 및

발광 소자 위에 피복된 제2 전극층을 포함하는 유기 발광 다이오드에 관한 것으로,

여기서, 정공 전달층과 방출/전자 전달층은 서로 직접 놓여 있고; 정공 전달층은, 실리콘 조성물을 도포하여 형성된 막을 경화시켜 제조한 경화된 폴리실록산을 포함하며; 실리콘 조성물은 화학식 R^1SiX_3 의 하나 이상의 치환된 실란, 당해 치환된 실란을 포함하는 혼합물 및 화학식 SiX_4 의 하나 이상의 사관능성 실란으로부터 선택된 실란을 유기 용매의 존재하에 물과 반응시켜 제조한 폴리실록산(A)[여기서, R^1 은 $-Y-Cz$, $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 또는 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이고, Y는 2가 유기 그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다)이고, X는 가수분해성 그룹이다] 및 유기 용매(B)를 포함한다.

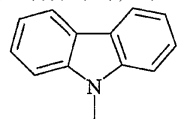
본 발명의 OLED는 작동 전압이 낮고 휘도가 높다. 또한, 경화된 폴리실록산을 포함하는 본 발명의 정공 전달층은 투명도가 높고 pH가 중성이다. 또한, 정공 전달층의 제조에 사용되는 실리콘 조성물 중의 폴리실록산은 유기 용매에 가용성이며, 당해 실리콘 조성물은 수분이 없어도 안정성이 양호하다.

본 발명의 유기 발광 다이오드는 개별 발광 장치로 유용하거나, 발광 어레이 또는 디스플레이, 예를 들면, 평판 디스플레이의 능동 소자로 유용하다. OLED 디스플레이는 시계, 전화기, 랩탑 컴퓨터, 호출기, 휴대 전화기, 디지털 비디오 카메라, DVD 플레이어 및 계산기를 포함하는 다수의 장치에 유용하다.

이들 특성, 측면 및 이점, 및 본 발명의 다른 특성, 측면 및 이점은 아래에 기재되어 있는 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면을 참조하면 더욱 잘 이해될 것이다.

발명의 상세한 설명

본원에서 사용되는 바와 같이, 지정된 부재에 대한 제1 전극층, 발광 소자, 및 제2 전극층의 위치를 언급할 때 사용하는 용어 "피복(overlying)"은 특정한 층이 부재 위에 직접 놓여있거나 하나 이상의 중간층과 함께 부재 위에 놓여있는 것을 의미하며, 도 1과 도 2에 도시된 바와 같이, OLED는 기관의 제1 전극층 아래에 위치한다. 예를 들면, OLED에서 기관의 제1 대향면에 대한 제1 전극층의 위치를 언급할 때 사용하는 용어 "피복"은 제1 전극층이 제1 대향면 위에 직접 놓여있거나, 하



나 이상의 중간층에 의해 제1 대향면으로부터 분리되어 있는 것을 의미한다. 또한, "N-카바졸릴"은 화학식의 그룹이다.

본 발명에 따르는 유기 발광 다이오드는

제1 대향면과 제2 대향면을 갖는 기관,

제1 대향면 위에 피복된 제1 전극층,

정공 전달층과 방출/전자 전달층을 포함하는, 제1 전극층 위에 피복된 발광 소자 및

발광 소자 위에 피복된 제2 전극층을 포함하며,

여기서, 정공 전달층과 방출/전자 전달층은 서로 직접 놓여 있고; 정공 전달층은, 실리콘 조성물을 도포하여 형성된 막을 경화시켜 제조한 경화된 폴리실록산을 포함하며; 실리콘 조성물은 화학식 R^1SiX_3 의 하나 이상의 치환된 실란, 당해 치환된 실란을 포함하는 혼합물 및 화학식 SiX_4 의 하나 이상의 사관능성 실란으로부터 선택된 실란을 유기 용매의 존재하에 물과 반응시켜 제조한 폴리실록산(A)[여기서, R^1 은 $-Y-Cz$, $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 또는 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이고, Y는 2가 유기 그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다)이고, X는 가수분해성 그룹이다] 및 유기 용매(B)를 포함한다.

기판은 제1 대향면과 제2 대향면을 갖는다. 또한, 기판은 강성 또는 가요성 물질일 수 있다. 또한, 기판은 전자기 스펙트럼의 가시 영역에서 빛에 대해 투과성이거나 불투과성일 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "투과성"은 전자기 스펙트럼의 가시 영역(약 400 내지 약 700nm)에서 특정한 부재(예를 들면, 기판 또는 전극층)의 투과율이 30% 이상 또는 60% 이상 또는 80% 이상임을 의미한다. 또한, 본원에서 사용되는 바와 같이, "불투과성"은 전자기 스펙트럼의 가시 영역에서 특정한 부재의 투과율이 30% 미만임을 의미한다.

기판의 예에는 반도체 재료, 예를 들면, 규소, 이산화규소 표면층을 갖는 규소 및 갈륨 비소; 석영; 용융 석영; 산화알루미늄; 세라믹; 유리; 금속박; 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 및 폴리에틸렌테레프탈레이트; 플루오로카본 중합체, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리비닐플루오라이드; 폴리아미드, 예를 들면, 나일론; 폴리이미드; 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 폴리(에틸렌 2,6-나프탈렌디카복실레이트); 에폭시 수지; 폴리에테르; 폴리카보네이트; 폴리설폰; 및 폴리에테르 설폰이 비제한적으로 포함된다.

제1 전극층은 OLED의 양극 또는 음극으로 작용할 수 있다. 제1 전극층은 가시광에서 투과성 또는 불투과성일 수 있다. 양극은 통상적으로 일함수가 높은(4eV 초과) 금속, 합금 또는 금속 산화물, 예를 들면, 산화인듐, 산화주석, 산화아연, 산화인듐 주석(ITO), 산화 인듐 아연, 알루미늄 도핑된 산화아연, 니켈 및 금으로부터 선택된다. 음극은 일함수가 낮은(4eV 미만) 금속, 예를 들면, Ca, Mg 및 Al; 위에서 기술한 바와 같은 일함수가 높은(4eV 초과) 금속, 합금 또는 금속 산화물; 또는 일함수가 높거나 낮은 하나 이상의 다른 금속, 예를 들면, Mg-Al, Ag-Mg, Al-Li, In-Mg 및 Al-Ca과 일함수가 낮은 금속과의 합금일 수 있다. 증발, 공증발, DC 마그네트론 스퍼터링 또는 RF 스퍼터링과 같은, OLED의 제조시 양극층 및 음극층을 증착하는 방법은 당해 기술분야에 잘 알려져 있다.

발광 소자층은 제1 전극층 위에 피복된다. 발광 소자는 정공 전달층과 방출/전자 전달층을 포함하며, 당해 정공 전달층과 방출/전자 전달층은 서로 직접 놓여 있고, 정공 전달층은 아래에 기술한 폴리실록산을 포함한다. 발광 소자의 방향은 OLED에서의 양극 및 음극의 상대적인 위치에 좌우된다. 정공 전달층은 양극과 방출/전자 전달층 사이에 위치하고, 방출/전자 전달층은 정공 전달층과 음극 사이에 위치한다. 정공 전달층의 두께는 통상적으로 2 내지 100nm, 또는 30 내지 50nm이다. 방출/전자 전달층의 두께는 통상적으로 20 내지 100nm, 또는 30 내지 70nm이다.

정공 전달층은 실리콘 조성물을 도포하여 형성된 막을 경화시켜 제조한 경화된 폴리실록산을 포함하며, 실리콘 조성물은 화학식 R^1SiX_3 의 하나 이상의 치환된 실란, 당해 치환된 실란을 포함하는 혼합물 및 화학식 SiX_4 의 하나 이상의 사관능성 실란으로부터 선택된 실란을 유기 용매의 존재하에 물과 반응시켜 제조한 폴리실록산(A)[여기서, R^1 은 $-Y-Cz$, $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 또는 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이고, Y는 2가 유기 그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다)이고, X는 가수분해성 그룹이다] 및 유기 용매(B)를 포함한다. 그렇지 않으면, m은 2 내지 7 또는 2 내지 5의 정수이다. 그렇지 않으면, n은 1 또는 2의 정수이다.

실리콘 조성물은, OLED의 배열에 따라, 제1 전극층, 제1 전극층 위에 피복된 층(예를 들면, 정공 주입층) 또는 방출/전자 전달층에 피복되어 막을 형성하며, 당해 실리콘 조성물은 아래에 기술한 성분(A)와 성분(B)를 포함한다.

성분(A)는 화학식 R^1SiX_3 의 하나 이상의 치환된 실란, 당해 치환된 실란을 포함하는 혼합물 및 화학식 SiX_4 의 하나 이상의 사관능성 실란으로부터 선택된 실란을 유기 용매의 존재하에 물과 반응시켜 제조한 하나 이상의 폴리실록산[여기서, R^1 은 $-Y-Cz$, $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 또는 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이고, Y는 2가 유기 그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다)이고, X는 가수분해성 그룹이다]이다.

당해 치환된 실란은 유기 용매의 존재하에 물과 반응하는 화학식 R^1SiX_3 의 화합물[여기서, R^1 은 $-Y-Cz$, $-(CH_2)_m-$, C_nF_{2n+1} 또는 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이고, Y는 2가 유기 그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다)이고, X는 가수분해성 그룹이다]이다.

Y로 표기한 2가 유기 그룹은 통상적으로 탄소수가 1 내지 10 또는 1 내지 6 또는 1 내지 4이다. 탄소 및 수소 이외에도, 2가 유기 그룹은 질소, 산소 및 할로젠과 같은 다른 원자를 함유할 수 있으며, 당해 2가 그룹은 아래에 기술한 바와 같이 폴리실록산의 제조에 사용되는 가수분해/축합 반응을 억제하지 않는다. Y로 표기한 2가 유기 그룹의 비제한적인 예에는 C_1-C_{10} 알킬렌, 예를 들면, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 2-메틸-1,3-프로판디일 및 페닐렌; 할로젠-치환된 하이드로카빌렌, 예를 들면, 클로로에틸렌 및 플루오로에틸렌; 알킬렌옥시알킬렌, 예를 들면, $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2-$ 및 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$; 및 카보닐옥시알킬렌, 예를 들면, $-(=O)O-(CH_2)_3-$ 이 포함된다.

R^1 으로 표기한, 화학식 $-Y-Cz$ 의 카바졸릴 그룹(여기서, Cz는 N-카바졸릴이고 Y는 2가 유기 그룹이다)의 비제한적인 예에는 화학식 $-CH_2-CH_2-Cz$, $-(CH_2)_3-Cz$, $-(CH_2)_4-Cz$, $-(CH_2)_6-Cz$ 및 $-(CH_2)_8-Cz$ 로 이루어진 그룹이 포함된다.

R^1 으로 표기한, 화학식 $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 의 플루오로알킬 그룹(여기서, m 및 n은 위에서 정의하고 예시한 바와 같다)의 비제한적인 예에는 화학식 $-CH_2-CH_2-CF_3$, $-(CH_2)_3-CF_3$, $-(CH_2)_4-C_2F_5$, $-(CH_2)_6-C_3F_7$ 및 $-(CH_2)_8-CF_3$ 으로 이루어진 그룹이 포함된다.

R^1 으로 표기한, 화학식 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ 의 펜타플루오로페닐알킬 그룹(여기서, m은 위에서 정의하고 예시한 바와 같다)의 비제한적인 예에는 화학식 $-CH_2-CH_2-C_6F_5$, $-(CH_2)_3-C_6F_5$, $-(CH_2)_4-C_6F_5$, $-(CH_2)_6-C_6F_5$ 및 $-(CH_2)_8-C_6F_5$ 로 이루어진 그룹이 포함된다.

본원에서 사용되는 바와 같이, "가수분해성 그룹"은 물과 반응하여 규소 결합된 $-OH$ (실란올) 그룹을 생성시킬 수 있는, 규소 결합된 그룹 X를 의미한다. X로 표기한 가수분해성 그룹의 비제한적인 예에는 $-Cl$, $-Br$, $-OR^2$, $-OCH_2CH_2OR^2$, $CH_3C(=O)O-$, $Et(Me)C=N-O-$, $CH_3C(=O)N(CH_3)-$ 및 $-ONH_2$ (여기서, R^2 는 하이드로카빌 또는 할로젠-치환된 하이드로카빌이다)가 포함된다.

R^2 로 표기한 하이드로카빌 및 할로젠-치환된 하이드로카빌 그룹은 통상적으로 탄소수가 1 내지 8 또는 3 내지 6이다. 탄소수가 3 이상인 어사이클릭 하이드로카빌 및 할로젠-치환된 하이드로카빌 그룹은 측쇄 또는 비측쇄 구조를 가질 수 있다. 하이드로카빌 그룹의 비제한적인 예에는 비측쇄 및 측쇄 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸에틸, 펜틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 헥실, 헵틸 및 옥틸; 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실; 페닐; 알크아릴, 예를 들면, 톨릴 및 자일릴; 아르알킬, 예를 들면, 벤질 및 페네틸; 알케닐, 예를 들면, 비닐, 알릴 및 프로페닐; 아릴알케닐, 예를 들면, 스티릴; 및 알키닐, 예를 들면, 에티닐 및 프로피닐이 포함된다. 할로젠-치환된 하이드로카빌 그룹의 비제한적인 예에는 3,3,3-트리플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐 및 디클로로페닐이 포함된다.

치환된 실란의 비제한적인 예에는 카바졸릴-치환된 실란, 예를 들면, $CzCH_2CH_2SiCl_3$, $CzCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $Cz(CH_2)_3SiCl_3$, $Cz(CH_2)_4SiCl_3$, $Cz(CH_2)_6SiCl_3$ 및 $Cz(CH_2)_8SiCl_3$ (여기서, Cz는 N-카바졸릴이다); 플루오로알킬-치환된 실란, 예를 들면, $CF_3(CH_2)_2SiCl_3$, $CF_3(CH_2)_3SiCl_3$, $CF_3(CH_2)_5SiCl_3$, $CF_3CF_2(CH_2)_3SiCl_3$, $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CH_2)_2Si(OAc)_3$ 및 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ (여기서, OAc는 아세톡시이다); 및 펜타플루오로페닐알킬-치환된 실란, 예를 들면, $C_6F_5CH_2CH_2SiCl_3$, $C_6F_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $C_6F_5(CH_2)_3SiCl_3$, $C_6F_5(CH_2)_4SiCl_3$, $C_6F_5(CH_2)_6SiCl_3$ 및 $C_6F_5(CH_2)_8SiCl_3$ 이 포함된다.

치환된 실란은 각각 화학식 R^1SiX_3 (여기서, R^1 및 X 은 위에서 정의하고 예시한 바와 같다)의 화합물인 단일 실란이거나 2가지 이상의 상이한 치환된 실란을 포함하는 혼합물일 수 있다.

플루오로알킬-치환된 실란 및 펜타플루오로페닐알킬-치환된 실란의 제조방법은 당해 기술분야에 잘 알려져 있으며, 이들 실란의 다수는 시판중이다. 카바졸릴-치환된 실란은 N-알케닐 카바졸, 예를 들면, 알릴 카바졸을 삼관능성 실란, 예를 들면, 트리클로로실란과 백금 촉매의 존재하에 반응시켜 제조할 수 있다(아래에 기술한 실시예 1 참조).

사관능성 실란은 화학식 SiX_4 (여기서, X 는 위에서 정의하고 예시한 바와 같다)의 화합물이다. 사관능성 실란의 비제한적인 예에는 화학식 $SiCl_4$, $SiBr_4$, $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(OCH_2CH_2OCH_3)_4$, $Si(OC_3H_7)_4$, $Si(OAc)_4$ 및 $Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_4$ (여기서, OAc는 아세트시이다)의 실란이 포함된다. 사관능성 실란은 각각 화학식 SiX_4 (여기서, X 는 위에서 정의하고 예시한 바와 같다)의 화합물인 단일 실란이거나 2가지 이상의 상이한 실란을 포함하는 혼합물 실란일 수 있다.

유기 용매는, 치환된 실란, 사관능성 실란, 폴리실록산 생성물, 또는 반응 혼합물의 다른 성분들과 본 발명의 방법의 조건 하에서 반응하지 않으며, 치환된 실란, 사관능성 실란 및 폴리실록산과 혼화성인 임의의 비극성 비양자성(aprotic) 유기 용매 또는 2극성 비양자성 유기 용매일 수 있다. 유기 용매는 물과 비혼화성 또는 혼화성일 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "물과 혼화성"이라는 것은, 유기 용매가 반응 혼합물 중의 물과 완전히 혼화됨을 의미한다.

유기 용매의 비제한적인 예에는 방향족 탄화수소, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌; 케톤, 예를 들면, 메틸 이소부틸 케톤(MIBK); 할로젠화 알칸, 예를 들면, 트리클로로에탄; 할로젠화 방향족 탄화수소, 예를 들면, 브로모벤젠 및 클로로벤젠; 1가 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올 및 2-프로판올; 2가 알콜, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜; 다가 알콜, 예를 들면, 글리세롤 및 펜타에리트리톨; 및 2극성 비양자성 용매, 예를 들면, N,N-디메틸포름아미드, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디메틸설폭사이드 및 아세토니트릴이 포함된다. 유기 용매는 각각 위에서 정의한 바와 같은 단일 유기 용매이거나 2가지 이상의 상이한 유기 용매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

반응 혼합물은 하나 이상의 가수분해 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 가수분해 촉매는, 물과 반응하지 않는 가수분해성 그룹을 함유하고 산 또는 염기를 형성시키는 유기실란의 가수분해에 촉매 작용을 하는데 통상적으로 사용되는 임의의 산성 촉매 또는 염기성 촉매일 수 있다.

산성 촉매의 비제한적인 예에는 무기 산, 예를 들면, 염산, 황산, 질산 및 플루오르화수소산; 및 유기 산, 예를 들면, 아세트산, 옥살산 및 트리플루오로아세트산이 포함된다. 산성 촉매는 단일의 산성 촉매이거나 2가지 이상의 상이한 산성 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

알칼리 촉매의 비제한적인 예에는 무기 염기, 예를 들면, 수산화암모늄; 및 유기 염기, 예를 들면, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 및 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드가 포함된다. 알칼리 촉매는 단일 알칼리 촉매이거나 2가지 이상의 상이한 알칼리 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

당해 반응은 오가노할로실란을 물과 접촉시키기에 적합한 임의의 표준 반응기에서 수행할 수 있다. 적합한 반응기에는 유리 및 테프론으로 라이닝된 유리 반응기가 포함된다. 바람직하게는, 당해 반응기에 교반(agitation), 예를 들면, 휘저음(stirring) 수단을 장착한다. 당해 반응은 대기압, 대기압 이하 또는 대기압 이상의 압력에서 수행할 수 있다. 또한, 바람직하게는, 당해 반응은 불활성 대기, 예를 들면, 질소 또는 아르곤 중에서 수행한다.

통상적으로, 실란(즉, 치환된 실란, 또는 치환된 실란 및 사관능성 실란을 포함하는 혼합물)과 유기 용매의 혼합물에 물을 가하고 이들 배합물을 혼합함으로써, 실란 및 물을 유기 용매의 존재하에 배합한다. 역첨가, 즉, 물과 유기 용매의 혼합물에 실란을 가할 수도 있다.

효과적인 교반 수단이 장착된 500ml 반응 용기에서, 실란과 유기 용매의 혼합물에 물을 가하는 속도는 통상적으로 0.5 내지 2ml/min이다. 첨가 속도가 지나치게 느린 경우, 반응 시간이 불필요하게 지연된다. 첨가 속도가 지나치게 빠른 경우, 분자량이 매우 큰 생성물이 형성될 수 있다.

당해 반응은 통상적으로 0 내지 60°C, 또는 실온(약 23°C) 내지 40°C에서 수행된다. 온도가 0°C 미만인 경우, 통상적으로 반응 속도가 매우 느리다.

실란, 물 및 유기 용매의 배합물을, 실란의 가수분해성 그룹이 완전히 가수분해되기에 충분한 시간 동안 혼합한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "완전 가수분해"는, 가수분해성 그룹의 총 몰수를 기준으로 하여, 가수분해성 그룹의 98mol% 이상이 가수분해됨을 의미한다. 혼합 시간은 다수의 인자, 예를 들면, 가수분해성 그룹 X의 유형, 실란의 구조 및 온도에 좌우된다. 혼합 시간은 통상적으로 수 분 내지 수 시간이다. 최적의 혼합 시간은 아래에 기술한 실시예에 제시되어 있는 방법을 사용하는 일반적인 실험으로 측정할 수 있다.

실란의 농도는, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0.5 내지 50%(w/w) 또는 0.5 내지 30%(w/w) 또는 2.5 내지 20%(w/w)이다. 반응 혼합물이 사관능성 실란을 함유하는 경우, 사관능성 실란의 농도는, 치환된 실란 및 사관능성 실란의 총 몰수를 기준으로 하여, 통상적으로 50mol% 이하 또는 30mol% 이하 또는 20mol% 이하이다.

반응 혼합물 중의 물의 농도는, 실란의 가수분해성 그룹이 가수분해되는 데 충분한 정도이다. 물의 농도는 가수분해성 그룹 X의 성질에 좌우된다. 예를 들면, 물의 농도는 실란의 가수분해성 그룹 1mol당 통상적으로 5 내지 50mole 또는 15 내지 40mol이다.

유기 용매의 농도는, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 40 내지 90%(w/w) 또는 40 내지 80%(w/w) 또는 50 내지 80%(w/w)이다.

가수분해 촉매를 사용하는 경우, 가수분해 촉매의 농도는 실란의 가수분해성 그룹 X의 가수분해에 촉매 작용을 하기에 충분한 정도이다. 예를 들면, 가수분해 촉매의 농도는, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0.1 내지 10%(w/w) 또는 0.1 내지 3%(w/w) 또는 0.1 내지 1%(w/w)이다. 가수분해 촉매의 농도가 0.1%(w/w) 미만인 경우, 가수분해성 그룹의 가수분해 속도가 시판용으로서 지나치게 느려질 수 있다. 산성 촉매의 농도가 10%(w/w)를 초과하는 경우, 촉매를 제거하기 위해 추가의 세척 단계가 필요할 수 있다.

성분(A)의 제조에 사용되는 유기 용매가 물과 비혼화성인 경우, 알코올을 충분한 양으로 가하여 폴리실록산을 침전시키고, 당해 반응 혼합물을 여과하여 폴리실록산을 수득함으로써, 폴리실록산을 반응 혼합물로부터 회수할 수 있다. 알코올은 탄소수가 통상적으로 1 내지 6 또는 1 내지 3이다. 또한, 알코올은 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 구조일 수 있다. 알코올의 하이드록시 그룹은 1차, 2차 또는 3차 지방족 탄소 원자에 부착될 수 있다. 알코올의 비제한적인 예에는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1-펜탄올 및 사이클로헥산올이 포함된다.

그렇지 않으면, 폴리실록산 함유 유기 상을 수성 상으로부터 분리시키고, 유기 상을 물로 세척하고, 휘발성 용매 및/또는 부산물을 제거함으로써, 폴리실록산을 반응 혼합물로부터 회수할 수 있다. 혼합물의 교반을 중단하고, 당해 혼합물을 2개 층으로 분리시키고, 유기 층을 제거함으로써, 유기 상을 수성 상으로부터 분리시킬 수 있다.

유기 상을 물과 혼합하고, 당해 혼합물이 2개 층으로 분리되게 하고, 수성 상을 제거함으로써, 유기 상을 세척할 수 있다. 유기 상은 각각 분량의 물을 사용하여 통상적으로 4 내지 10회 세척한다. 1회 세척당 물의 용적은 통상적으로 유기 상의 용적의 0.5 내지 1배이다. 혼합은 통상적인 방법, 예를 들면, 교반(stirring) 또는 진탕(shaking)으로 수행할 수 있다.

휘발성 용매 및/또는 부산물은 통상의 증발 방법으로 제거할 수 있다. 예를 들면, 당해 혼합물은 감압하에 가열하거나, 가열하고 질소와 같은 불활성 기체로 퍼징할 수 있다.

성분(A)의 제조에 사용되는 유기 용매가 물과 혼화성인 경우, 교반(agitation)하면서 수-비혼화성 유기 용매를 반응 혼합물에 가하여 폴리실록산 함유 유기 상 및 수성 상을 생성시키고, 폴리실록산 함유 유기 상을 수성 상으로부터 분리시키고, 유기 상을 물로 세척함으로써, 폴리실록산을 반응 혼합물로부터 회수할 수 있다. 유기 상은, 위에서 기술한 바와 같이 수성 상으로부터 분리시키고 물로 세척할 수 있다. 안정제, 예를 들면, 에탄올과 같은 탄소수 1 내지 6의 알코올을 수-비혼화성 유기 용매 중의 폴리실록산 용액에 가하여 자가 안정성을 증대시킬 수 있다.

성분(A)는 각각 위에서 기술한 바와 같은 단일 폴리실록산이거나 2가지 이상의 상이한 폴리실록산을 포함하는 혼합물일 수 있다. 성분(A)의 농도는, 실리콘 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0.5 내지 10%(w/w) 또는 0.5 내지 7%(w/w) 또는 2 내지 5%(w/w)이다.

실리콘 조성물의 성분(B)는 하나 이상의 유기 용매이다. 유기 용매는 폴리실록산(성분(A)) 또는 실리콘 조성물의 다른 성분들과 반응하지 않으며 폴리실록산과 혼화성인 임의의 비극성 비양자성 또는 2극성 비양자성 유기 용매일 수 있다. 유기 용매의 정규 비점은 통상적으로 80 내지 200°C, 또는 90 내지 150°C이다.

유기 용매의 비제한적인 예에는 방향족 탄화수소, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌; 사이클릭 에테르, 예를 들면, 테트라하이드로푸란(THF) 및 디옥산; 케톤, 예를 들면, 메틸 이소부틸 케톤(MIBK); 할로겐화 알칸, 예를 들면, 트리클로로에탄; 및 할로겐화 방향족 탄화수소, 예를 들면, 브로모벤젠 및 클로로벤젠이 포함된다. 성분(B)는 각각 위에서 정의한 바와 같은 단일 유기 용매이거나 2가지 이상의 상이한 유기 용매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

성분(B)의 농도는, 실리콘 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 90 내지 99.5%(w/w) 또는 95 내지 98%(w/w)이다.

위에서 기술한 바와 같이, 성분(A)와 성분(B) 이외에도, 실리콘 조성물은 축합 촉매, 가교결합제 및 치환된 실란을 비제한적으로 포함하는 추가의 성분들을 함유할 수 있다.

실리콘 조성물은 하나 이상의 축합 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 축합 촉매는, 규소-결합된 하이드록시(실란올) 그룹의 축합을 촉진시켜 실록산(Si-O-Si) 결합을 생성시키는 데 통상적으로 사용되는 임의의 촉매일 수 있다. 축합 촉매의 비제한적인 예에는 주석(II) 및 주석(IV) 화합물, 예를 들면, 주석 디라우레이트, 주석 디옥토에이트 및 테트라부틸 주석; 및 티탄 화합물, 예를 들면, 티탄 테트라부톡사이드가 포함된다. 축합 촉매는 단일 축합 촉매이거나 2가지 이상의 상이한 축합 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

축합 촉매가 존재하는 경우, 축합 촉매의 농도는, 실리콘 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0.1 내지 10%(w/w) 또는 0.5 내지 5%(w/w) 또는 1 내지 3%(w/w)이다.

실리콘 조성물은 화학식 $R^2_pSiX_{4-p}$ 의 하나 이상의 가교결합제(여기서, R^2 는 하이드로카빌 또는 할로겐-치환된 하이드로카빌이고, X는 가수분해성 그룹이며, p는 0 또는 1이다)를 추가로 포함할 수 있다. R^2 및 X 그룹은 위에서 정의하고 예시한 바와 같다. 가교결합제의 비제한적인 예에는 클로로실란, 예를 들면, $SiCl_4$, CH_3SiCl_3 , $CH_3CH_2SiCl_3$ 및 $C_6H_5SiCl_3$; 브로모실란, 예를 들면, $SiBr_4$, CH_3SiBr_3 , $CH_3CH_2SiBr_3$ 및 $C_6H_5SiBr_3$; 알콕시 실란, 예를 들면, $CH_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$, $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$, $CH_3CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5CH_2Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$, $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$, $CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $CH_2=CHCH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $C_6H_5Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$, $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$ 및 $Si(OC_3H_7)_4$; 오가노아세톡시실란, 예를 들면, $CH_3Si(OAc)_3$, $CH_3CH_2Si(OAc)_3$, $CH_2=CHSi(OAc)_3$ 및 $Si(OAc)_4$; 오가노이미노옥시실란, 예를 들면, $CH_3Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$, $Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_4$ 및 $CH_2=CHSi[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$; 오가노아세트아미도실란, 예를 들면, $CH_3Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 및 $C_6H_5Si[NHC(=O)CH_3]_3$; 아미노 실란, 예를 들면, $CH_3Si[NH(S-C_4H_9)]_3$ 및 $CH_3Si(NHC_6H_{11})_3$; 및 오가노아미노옥시실란이 포함된다.

가교결합제는 위에서 기술한 바와 같은 단일 가교결합제이거나 2가지 이상의 상이한 가교결합제를 포함하는 혼합물일 수 있다. 또한, 삼관능성 및 사관능성 실란의 제조방법은 당해 기술분야에 잘 알려져 있으며, 이들 실란 중 다수는 시판중이다.

가교결합제를 사용하는 경우, 실리콘 조성물 중의 가교결합제의 농도는 실리콘 조성물의 경화(가교결합)에 충분한 정도이다. 가교결합제의 정확한 양은 목적하는 경화 정도에 좌우되며, 일반적으로 경화 정도는 폴리실록산(성분(A)) 중의 규소 원자의 몰 수에 대한, 가교결합제 중의 규소-결합된 가수분해성 그룹의 몰 수의 비로서 증가한다. 통상적으로, 가교결합제의 농도는, 폴리실록산 중의 규소 원자 1mol당 규소-결합된 가수분해성 그룹 5 내지 30mol을 제공하기에 충분한 정도이다. 가교결합제의 최적량은 일반적인 실험으로 용이하게 측정할 수 있다.

실리콘 조성물은 화학식 R^1SiX_3 의 하나 이상의 치환된 실란(여기서, R^1 및 X은 위에서 정의하고 예시한 바와 같다)을 추가로 포함할 수 있다. 화학식 R^1SiX_3 의 치환된 실란의 예는 위에서 기술한 바와 같다. 치환된 실란은 각각 위에서 기술한 바와 같은 단일 실란이거나 2가지 이상의 상이한 치환된 실란들의 혼합물일 수 있다.

치환된 실란이 존재하는 경우, 실리콘 조성물 중의 치환된 실란의 농도는, 실리콘 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0.1 내지 5%(w/w) 또는 0.1 내지 3.5%(w/w) 또는 0.1 내지 2.5%(w/w)이다.

본 발명의 실리콘 조성물은 통상적으로 성분(A), 성분(B) 및 임의의 성분들을 주위 온도에서 지정된 비율로 배합하여 제조할 수 있다. 혼합을 당해 기술분야에 알려진 임의의 기술, 예를 들면, 밀링, 블렌딩 및 교반(stirring) 기술을 사용하여, 배치 공정 또는 연속 공정에서 달성할 수 있다. 특별한 장치를 사용하여 성분들의 점도 및 최종 실리콘 조성물의 점도를 측정할 수 있다.

스핀 코팅, 침지, 분무, 브러싱(brushing) 및 프린팅과 같은 통상적인 방법을 사용하여, 실리콘 조성물을, OLED의 배열에 따라, 제1 전극층, 제1 전극층, 또는 방출/전자 전달층 위에 피복된 층에 도포하여 막을 형성시킬 수 있다.

막은 열에 노출시켜 경화시킬 수 있다. 경화 속도는 온도, 습도 및 치환된 실란의 구조를 포함하는 다수의 인자들에 좌우된다. 부분 경화된 폴리실록산은 일반적으로 규소-결합된 하이드록시(실란올) 그룹의 함량이 보다 완전히 경화된 폴리실록산보다 높다. 경화 정도는 경화 시간 및 온도를 제어하여 변화시킬 수 있다. 예를 들면, 통상적으로 실리콘 조성물은 약 50°C 내지 약 200°C의 온도에 0.5 내지 72시간 동안 노출시켜 경화시킬 수 있다.

방출/전자 전달층은, OLED 디바이스에서 방출, 전자 전달, 전자 주입/전자 전달 또는 발광 물질로서 통상적으로 사용되는 임의의 저분자량 유기 화합물 또는 유기 중합체일 수 있다. 미국 특허공보 제5,952,778호, 제4,539,507호, 제4,356,429호, 제4,769,292호, 제6,048,573호 및 제5,969,474호에 예시되어 있는 바와 같이, 전자 전달층으로 사용하기에 적합한 저분자량 유기 화합물은 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 저분자량 화합물의 비제한적인 예에는 방향족 화합물, 예를 들면, 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 크리센 및 페릴렌; 부타디엔, 예를 들면, 1,4-디페닐부타디엔 및 테트라페닐부타디엔; 쿠마린; 아크리딘; 스틸벤, 예를 들면, 트랜스-스틸벤; 및 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예를 들면, 트리스(8-하이드록시퀴놀레이토)알루미늄(III), Alq_3 가 포함된다. 이들 저분자량 유기 화합물은 진공 증발 및 승화 기술을 포함하는 표준 박막 제조 기술로 증착시킬 수 있다.

미국 특허공보 제5,952,778호, 제5,247,190호, 제5,807,627호, 제6,048,573호 및 제6,255,774호에 예시되어 있는 바와 같이, 방출/전자 전달층으로 사용하기에 적합한 유기 중합체가 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 유기 중합체의 비제한적인 예에는 폴리(페닐렌 비닐렌), 예를 들면, 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌); 폴리-(2,5-디알콕시-1,4-페닐렌 비닐렌), 예를 들면, 폴리(2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌)(MEHPPV), 폴리(2-메톡시-5-(2-메틸펜틸옥시)-1,4-페닐렌비닐렌), 폴리(2-메톡시-5-펜틸옥시-1,4-페닐렌비닐렌) 및 폴리(2-메톡시-5-도데실옥시-1,4-페닐렌비닐렌); 폴리(2,5-디알킬-1,4-페닐렌 비닐렌); 폴리(페닐렌); 폴리(2,5-디알킬-1,4-페닐렌); 폴리(p-페닐렌); 폴리(티오펜), 예를 들면, 폴리(3-알킬티오펜); 폴리(알킬티에닐렌), 예를 들면, 폴리(3-도데실티에닐렌); 폴리(플루오렌), 예를 들면, 폴리(9,9-디알킬 플루오렌); 및 폴리아닐린이 포함된다. 또한, 유기 중합체의 예에는 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)(미국 미시간주 미들랜드 소재)에서 상품명 루메이션(LUMATION), 예를 들면, 루메이션 레드 1100 시리즈 라이트-에미팅 폴리머(LUMATION Red 1100 Series Light-Emitting Polymer), 루메이션 그린 1300 시리즈 라이트-에미팅 폴리머(LUMATION Green 1300 Series Light-Emitting Polymer) 및 루메이션 블루 BP79 라이트-에미팅 폴리머(LUMATION Blue BP79 Light-Emitting Polymer)로 시판중인 폴리플루오렌계 발광 중합체가 포함된다. 유기 중합체는 스핀 코팅, 침지, 분무, 브러싱 및 프린팅(예를 들면, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅)과 같은 통상의 용매 도포 기술로 도포할 수 있다.

방출/전자 전달층은 형광 염료를 추가로 포함할 수 있다. 미국 특허공보 제4,769,292호에 예시되어 있는 바와 같이, OLED 디바이스에 사용하기 적합한 형광 염료는 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 형광 염료의 비제한적인 예에는 쿠마린; 디시아노메틸렌피란, 예를 들면, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)4H-피란; 디시아노메틸렌티오피란; 폴리메틴; 옥사벤즈안트라센; 크산텐; 피릴륨 및 티아피릴륨; 카보스티릴; 및 페릴렌 형광 염료가 포함된다.

제2 전극층은 OLED의 양극 또는 음극으로 작용할 수 있다. 제2 전극층은 가시 영역에서 투과성 또는 불투과성일 수 있다. 양극과 음극 물질 및 이들의 형성 방법의 예는 제1 전극층에 대해 위에서 기술한 바와 같다.

본 발명의 OLED는 양극 및 정공 전달층 사이에 개재된 정공 주입층 및/또는 음극 및 방출/전자 전달층 사이에 개재된 전자 주입층을 추가로 포함할 수 있다. 정공 주입층의 두께는 통상적으로 5 내지 20nm 또는 7 내지 10nm이다. 정공 주입층으로 사용하기에 적합한 재료의 비제한적인 예에는 구리 프탈로시아닌이 포함된다. 전자 주입층의 두께는 통상적으로 0.5 내지 5nm 또는 1 내지 3nm이다. 전자 주입층으로 사용하기에 적합한 재료의 비제한적인 예에는 알칼리 금속 플루오라이드, 예를 들면, 리튬 플루오라이드 및 세슘 플루오라이드; 및 알칼리 금속 카복실레이트, 예를 들면, 리튬 아세테이트 및 세슘 아세테이트가 포함된다. 정공 주입층 및 정공 주입층은 통상의 기술, 예를 들면, 열 증발 기술로 형성시킬 수 있다.

도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따르는 OLED의 제1 양태는, 제1 대향면(100A)과 제2 대향면(100B)을 갖는 기판(100); 제1 대향면(100A) 위에 피복된 제1 전극층(102)(여기서, 제1 전극층(102)은 양극이다); 제1 전극층(102) 위에 피복된 발광 소자(104)(여기서, 발광 소자(104)는 정공 전달층(106) 및 정공 전달층(106) 바로 위에 위치한 방출/전자 전달층(108)을 포함하며, 정공 전달층(106)은 경화된 폴리실록산을 포함한다); 및 발광 소자(104) 위에 피복된 제2 전극층(110)(여기서, 제2 전극층(110)은 음극이다)을 포함한다.

도 2에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따르는 OLED의 제2 양태는, 제1 대향면(200A)과 제2 대향면(200B)을 갖는 기판(200); 제1 대향면(200A) 위에 피복된 제1 전극층(202)(여기서, 제1 전극층(202)은 음극이다); 제1 전극층(202) 위에 피복된 발광 소자(204)(여기서, 발광 소자(204)는 방출/전자 전달층(208) 및 방출/전자 전달층(208) 바로 위에 위치한 정공 전달층(206)을 포함하며, 정공 전달층(206)은 경화된 폴리실록산을 포함한다); 및 발광 소자(204) 위에 피복된 제2 전극층(210)(여기서, 제2 전극층(210)은 양극이다)을 포함한다.

본 발명의 OLED는 작동 전압이 낮고 휘도가 높다. 또한, 경화된 폴리실록산을 포함하는 본 발명의 정공 전달층은 투명도가 높고 pH가 중성이다. 또한, 정공 전달층의 제조에 사용되는 실리콘 조성물 중의 폴리실록산은 유기 용매에 가용성이며, 당해 실리콘 조성물은 수분이 없어도 안정성이 양호하다.

본 발명의 유기 발광 다이오드는 개별 발광 장치로 유용하거나, 발광 어레이 또는 디스플레이, 예를 들면, 평판 디스플레이의 능동 소자로 유용하다. OLED 디스플레이는 시계, 전화기, 랩탑 컴퓨터, 호출기, 휴대 전화기, 디지털 비디오 카메라, DVD 플레이어 및 계산기를 포함하는 다수의 장치에 유용하다.

실시에

본 실시예는 본 발명의 OLED를 보다 잘 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 청구의 범위에 기술된 사항으로 한정시키기 위한 것은 아니다. 별도의 언급이 없는 한, 기록된 모든 부 및 퍼센트는 중량 기준이다. 다음의 방법 및 재료를 본 실시예에서 사용하였다.

NMR 스펙트럼

베리언(Varian) 수는 400MHz NMR 분광기를 사용하여 폴리실록산의 핵 자기 공명 스펙트럼(²⁹Si NMR)을 취득하였다. 0.5oz. 유리 바이알 속에서 폴리실록산 0.5 내지 1.0g을 아세톤-d 2.5 내지 3ml에 용해시켰다. 당해 용액을 테프론 NMR 튜브에 옮겨 담고, 여기에 클로로포름-d(0.04M) 또는 아세톤-d 중의 Cr(acac)₃ 용액 3 내지 4ml를 가하였다.

분자량 측정

실온(약 23°C)에서 PLgel[폴리머 라보라토리즈, 인코포레이티드(Polymer Laboratories, Inc.) 제조] 5μm 컬럼, 에틸 아세테이트 이동 상(속도: 1ml/min) 및 굴절률 검출기를 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로, 폴리실록산의 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량(Mn 및 Mw)을 측정하였다. 폴리스티렌 표준 물질을 선형 회귀 보정용으로 사용하였다.

ITO-피복 유리 기판의 세척 방법

표면 저항이 30Ω/□인 ITO-피복 유리 슬라이드[타이완 타이페이에 소재한 머크 디스플레이 테크놀로지(Merck Display Technology) 제조]를 25mm 직사각형 기판으로 절단하였다. 이들 기판을 1% 알코녹스 분말 세척제(Alconox powdered cleaner)[알코녹스, 인코포레이티드(Alconox, Inc.) 제조]로 이루어진 용액이 함유된 초음파 배치에 10분 동안 담그고,

탈이온수로 세정하였다. 후속적으로, 이들 기판을 이소프로필 알콜, n-헥산 및 톨루엔 속에 각각 담그고, 이들 각각의 용액 속에서 10분 동안 초음파 교반시켰다. 이어서, 이들 유리 기판을 무수 질소 스트림하에 건조시켰다. 사용 직전에, 기판을 3분 동안 산소 플라즈마 처리하였다.

OLED에서 SiO의 증착

결정 저울 막 두께 모니터(crystal balance film thickness monitor)가 장착된 BOC 에드워즈 오토 306(BOC Edwards Auto 306) 고압 증착 시스템을 사용하여, 일산화규소(SiO)를 열 증발시켜 증착시켰다. 기판을 소스(source) 위에 위치한 회전형 샘플 홀더에 놓고, 적합한 마스크로 차폐시켰다. 소스는, 산화알루미늄 도가니 속에 SiO 샘플을 넣어 제조하였다. 당해 도가니를 나선형 텅스텐 와이어 속에 넣었다. 진공 챔버의 압력을 2.0×10^{-6} mbar로 떨어트렸다. 기판을 해당 압력에서 30분 이상 아웃개스(outgas)시켰다. 샘플 홀더를 회전시키면서, 소스를 텅스텐 필라멘트를 통해 가열하여 SiO 막을 증착시켰다. 증착 공정 동안, 증착 속도(0.1 내지 0.3nm/sec) 및 막의 두께를 모니터링하였다.

OLED에서 LiF, Ca 및 Al막의 증착

결정 저울 막 두께 모니터가 장착된 BOC 에드워즈 모델 E306A 피복 시스템을 사용하여, 리튬 플루오라이드, 칼슘 및 알루미늄 막을 최초 진공 10^{-6} mbar하에서 열 증발시켜 증착시켰다. 소스는, 산화알루미늄 도가니 속에 금속을 넣고 도가니를 나선형 텅스텐 와이어 속에 넣어 제조하거나, 금속을 텅스텐 바스켓(basket)에 직접 넣어 제조하였다. 상이한 금속들로 이루어진 다층이 필요한 경우, 회전하여 각각의 금속을 증착시키는 터릿(turret) 속에 적합한 소스들을 넣었다. 증착 공정 동안, 증착 속도(0.1 내지 0.3nm/sec) 및 막의 두께를 모니터링하였다.

더 다우 캐미칼 캄파니(미국 미시간주 미들랜드 소재)에서 제조한 루메이션 블루 BP79 라이트-에미팅 폴리머는 가시 스펙트럼 영역에서 청색 광을 방출하는 폴리플루오렌 중합체이다.

실시예 1

트리클로로실란(4.47g), 알릴 카바졸(5.52g) 및 무수 톨루엔(5.5g)을 자석 교반 바가 포함된 1구 유리 플라스크 속에서 질소하에 배합하였다. 무수 톨루엔 중의 0.31% 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 및 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 0.19% 백금 착물로 이루어진 용액 0.015g을 당해 혼합물에 가하였다. 당해 혼합물을 질소하에 60°C에서 1시간 동안 가열하고, 60°C에서 10분 동안 무수 질소로 흘려성(flushing)시켰다. 당해 혼합물을 약 220°C에서 진공하에 증류시켜 무색 유체인 3-(N-카바졸릴)프로필트리클로로실란을 제조하였으며, 이를 실온으로 냉각시켜 투명한 무색 결정물을 생성시켰다.

유리 바이알에서, 분량의 3-(N-카바졸릴)프로필트리클로로실란(0.5g)을 톨루엔(9.5g)에 용해시켰다. 당해 용액을 2중 연마된 실리콘 웨이퍼에 적가하고, 용매를 무수 질소 스트림하에 증발시켜 박막(4μm)을 생성시켰다. 당해 박막의 FTIR 스펙트럼은 카바졸 환이 1598, 1484, 1452, 750 및 722/cm에서 흡수하고, Si-Cl이 564, 589 및 696/cm에서 흡수하는 특성을 보여주었다. Si-OH 또는 Si-O-Si 흡수는 보이지 않았다. 당해 박막을 0.5시간 동안 대기(30% RH)에 노출시킨 후에는, Si-Cl 흡수가 거의 부재하였으며, Si-O-S 흡수 영역은 중심이 1050/cm으로 넓었고, SiOH 흡수 영역은 중심이 3400/cm으로 넓었다. 당해 박막을 100°C에서 60분 동안 가열한 후에는, FTIR 스펙트럼에서 SiOH 흡수가 약하게 관찰되었다.

실시예 2

실시예 1에서 제조한 3-(N-카바졸릴)프로필트리클로로실란(10g), 톨루엔(10g) 및 탈이온수(10g)를 자석 교반 바가 포함된 1구 유리 플라스크 속에서 배합하였다. 당해 혼합물을 격렬하게 2시간 동안 교반하였는데, 최초로 상당한 열이 발생하였다. 교반을 중지한 후에, 당해 혼합물을 2개 상으로 분리시켰다. 수성 상을 제거하고, 유기 상을 탈이온수(30ml)로 세척하여 산을 제거하였다. 세척액의 pH가 6을 초과할 때까지 이와 같은 세척 단계를 반복하였다. 유기 혼합물을 진공하에 실온에서 건조시켜 갈색 고형물인 폴리실록산을 수득하였다. 폴리실록산의 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 각각 2110 및 2780이었다. ²⁹Si NMR로 측정된 폴리실록산의 조성은 $[Cz(CH_2)_3Si(OH)O_{2/2}]_{0.56}[Cz(CH_2)SiO_{3/2}]_{0.44}$ 이었다.

실시예 3

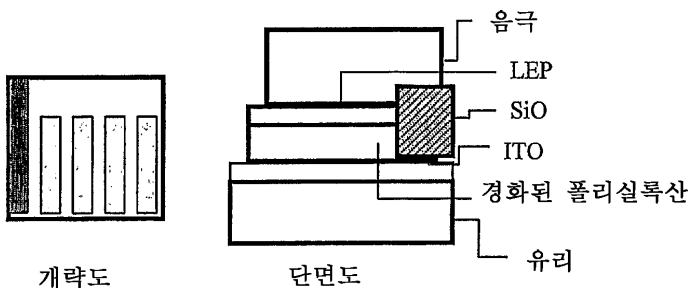
3,3,3-트리플루오로프로필트리클로로실란(10g), 메틸 이소부틸 케톤(10g) 및 탈이온수(10g)를 자석 교반 바가 포함된 유리 플라스크 속에서 배합하였다. 당해 혼합물을 2시간 동안 격렬하게 교반하였으며, 최초에 상당한 열이 발생하였다. 교반을 중지한 후에, 당해 혼합물을 2개 상으로 분리시켰다. 수성 상을 제거하고, 유기 상을 탈이온수(30ml)로 세척하여 산을 제거하였다. 세척액의 pH가 6을 초과할 때까지 이와 같은 세척 단계를 반복하였다. 유기 혼합물을 진공하에 실온에서 건조시켜 갈색 고형물인 폴리실록산을 수득하였다. 폴리실록산의 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 각각 2110 및 2780이었다. ^{29}Si NMR로 측정된 폴리실록산의 조성은 $[\text{F}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_{0.34}[\text{F}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_{0.66}$ 이었다.

실시예 4

알릴 카바졸(10g), 트리클로로실란(6.3g) 및 메틸 이소부틸 케톤(20g)을 자석 교반 바가 포함된 유리 플라스크 속에서 질소하에 배합하였다. 무수 톨루엔 중의 0.31% 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 및 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산의 0.19% 백금 착물로 이루어진 용액(0.04g)를 당해 혼합물에 가하였다. 당해 혼합물을 1시간 동안 60°C로 가열하고, 당해 플라스크 속에 3,3,3-트리플루오로프로필트리클로로실란(5.01g)을 가하였다. 격렬하게 교반하면서, 당해 혼합물에 탈이온수(20ml)를 적가하였다. 적가를 완료한 후에, 추가의 탈이온수(30ml)를 당해 혼합물에 가하였다. 1시간 동안 교반한 후에, 당해 혼합물을 2개 상으로 분리시켰다. 수성 상을 제거하고, 유기 상을 탈이온수(50ml)로 세척하였다. 세척액의 pH가 6을 초과할 때까지 이와 같은 세척 단계를 반복하였다. 이어서, 유기 혼합물을 진공하에 실온에서 건조시켜 갈색 고형물인 폴리실록산을 수득하였다. 폴리실록산의 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 각각 1530 및 1910이었다. ^{29}Si NMR로 측정된 폴리실록산의 조성은 $[\text{Cz}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_{2/2}\text{F}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_{0.55}[\text{Cz}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}\text{F}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SiO}_{3/2}]_{0.45}$ 였다.

실시예 5

4개의 OLED(아래에 도시한 도면 참조)를 다음과 같이 제조하였다: 미리 세척한 ITO-피복 유리 기판(25mm × 25mm)의 제 1 엣지(edge)를 따라, 일산화규소(100nm)를 직사각형 개구부(6mm × 25mm)를 갖는 마스크를 통과시켜 열증착시켰다. 3M 스카치 브랜드 테이프(5mm × 25mm)를 기판의 제 2 엣지를 따라 SiO 증착물에 대해 수직으로 붙였다. 체멧 테크놀로지 모델 KW-4A(CHEMAT Technology Model KW-4A) 스�핀 코팅기를 사용하여, 1-메톡시-2-프로판올 중의 실시예 4의 2% 폴리실록산과 0.2% 테트라아세톡시실란으로 이루어진 용액을 ITO 표면 위에 스�핀 코팅(1000rpm, 20초)하여, 두께 40nm의 정공 전달층을 생성시켰다. 당해 복합체를 오븐 속에서 질소하에 50°C에서 1시간, 100°C에서 0.5시간, 130°C에서 1시간, 200°C에서 1.5시간 동안 가열하였다. 자일렌 중의 1.5중량% 루메이션 블루 BP79 라이트-에미팅 폴리머로 이루어진 용액을 정공 전달층 위에 스�핀 코팅(2250rpm, 40초)하여, 두께 50nm의 방출/전자 전달층을 생성시켰다. 당해 복합체를 오븐 속에서 질소하에 100°C에서 30분 동안 가열하고, 실온으로 냉각하도록 두었다. 테이프를 기판으로부터 제거하여 양극(ITO)을 노출시킨 후에, 리튬 플루오라이드(1nm), 킬슘(50nm) 및 알루미늄(150nm)을 4개의 직사각형 개구부(3mm × 16mm)를 갖는 마스크를 통과시켜 발광 중합체 층과 SiO 증착물 위에 차례로 증착시켜 4개의 음극을 형성시켰다. 이들 4개의 OLED는 각각 청색광을 발광하였으며, 1cd/m²에서 작동 전압이 약 4.4V이고, 10V에서 휘도가 약 6770cd/m²이며, 최대 발광 효율이 2.7cd/A이었다.



실시예 6

톨루엔 중의 3% 3-(N-카바졸릴)프로필트리클로로실란, 실시예 4의 3% 폴리실록산 및 0.6% 테트라아세톡시실란으로 이루어진 용액을 사용하여 정공 전달층을 제조하였고; 메시틸렌 중의 루메이션 블루 BP79 라이트-에미팅 폴리머의 1.5%

용액을 사용하여 방출/전자 전달층을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 5와 같은 방법으로 4개의 OLED를 제조하였다. 이들 4개의 OLED는 각각 청색광을 발광하였으며, 1cd/m²에서 작동 전압이 약 2.8V이고, 10V에서 휘도가 약 12000cd/m²이며, 최대 발광 효율이 5.9cd/A이었다.

실시예 7

메틸 이소부틸 케톤 중이 실시예 3의 5% 폴리실록산으로 이루어진 용액을 ITO 표면 위에 스핀 코팅(4200rpm, 20초)하여 두께 40nm의 정공 전달층을 제조하였고; 당해 복합체를 오븐에서 질소하에 50℃에서 1시간, 100℃에서 0.5시간, 130℃에서 1시간 동안 가열하였으며; 메시틸렌 중의 1.5중량% 루메이션 블루 BP79 라이트-에미팅 폴리머로 이루어진 용액을 정공 전달층 위에 스핀 코팅(2250rpm, 40초)하여 두께 50nm의 방출/전자 전달층을 형성시킨 것을 제외하고는, 실시예 5와 같은 방법으로 4개의 OLED를 제조하였다. 이들 4개의 OLED는 각각 청색광을 발광하였으며, 1cd/m²에서 작동 전압이 약 3.4V이고, 10V에서 휘도가 약 4400cd/m²이며, 최대 발광 효율이 1.6cd/A이었다.

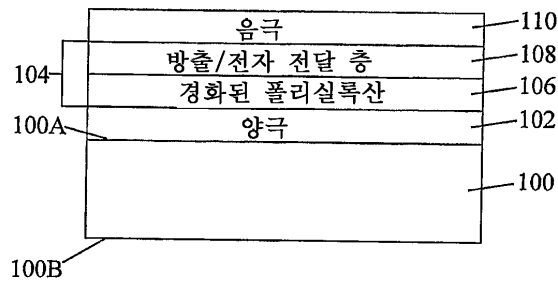
도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따르는 OLED의 제1 양태의 단면을 도시한 것이다.

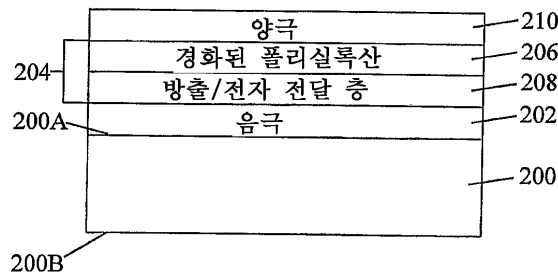
도 2는 본 발명에 따르는 OLED의 제2 양태의 단면을 도시한 것이다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	一种包含聚硅氧烷的空穴传输材料		
公开(公告)号	KR1020060127201A	公开(公告)日	2006-12-11
申请号	KR1020067019058	申请日	2005-01-18
[标]申请(专利权)人(译)	道康宁公司		
申请(专利权)人(译)	道康宁公司		
当前申请(专利权)人(译)	道康宁公司		
[标]发明人	SCHALK PAUL 샬크폴 SUZUKI TOSHIO 스즈키도시오 XU SHIHE 쉬스허		
发明人	샬크폴 스즈키도시오 쉬스허		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0034 H01L51/0062 H01L51/0094 H01L51/5048		
代理人(译)	李贝尔 李昌勋		
优先权	60/553397 2004-03-16 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及涂覆在具有第一相对侧和第二相对侧的基板上的发光器件，以及包括涂覆在第一相对表面上部的第一电极层的第一电极层，以及空穴传输层和发射/电子传输层和包括涂覆在发光器件顶部的第二电极层的有机发光二极管和空穴传输层和发射/电子传输层包括聚硅氧烷(A)和有机溶剂(B)它直接放置并且空穴传输层包括硬化的聚硅氧烷，其使硅氧烷组合物固化薄膜涂层形成和制造它并使硅氧烷与硅烷反应，其中硅氧烷组合物选自化学式为R₁SiX₃的至少一种取代硅烷[此处R₁为-Y-Cz，-(CH(SB)₂(/SB))_m-C_nF_{2n+1}或-(CH(SB)₂(/SB))_m-C₆F₅(此处Cz是N-咔唑基。对于Y，2是有机基团并且m是2到10的固定数.n是1到3的固定数.X是水解性基团，和至少一种化学式SiX₄的四官能硅烷和在有机溶剂中经历并包括取代硅烷与水的混合物并制造。有机发光二极管，OLED，聚硅氧烷，空穴传输事。

