

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷
C09K 11/06
H01L 51/20

(11) 공개번호 10-2005-0085622
(43) 공개일자 2005년08월29일

(21) 출원번호	10-2005-7010789
(22) 출원일자	2005년06월13일
번역문 제출일자	2005년06월13일
(86) 국제출원번호	PCT/IB2003/005782
국제출원일자	2003년12월05일
	(87) 국제공개번호 WO 2004/055129
	국제공개일자 2004년07월01일

(30) 우선권주장	02102754.5	2002년12월13일	유럽특허청(EPO)(EP)
	03102262.7	2003년07월23일	유럽특허청(EPO)(EP)
	1022660	2003년02월12일	네덜란드(NL)

(71) 출원인 코닌클리케 필립스 일렉트로닉스 엔.브이.
네델란드왕국, 아인드호펜, 그로네보드스베그 1

(72) 발명자
브루너, 클레멘스
네델란드, 앤엘-5656 아아 아엔트호벤, 프로프. 홀스트란 6
반 디켄, 알베르트
네델란드, 앤엘-5656 아아 아엔트호벤, 프로프. 홀스트란 6
보에르너, 헤르베르트, 에프.
네델란드, 앤엘-5656 아아 아엔트호벤, 프로프. 홀스트란 6
랑게벨트, 베아, 엠., 베.
네델란드, 앤엘-5656 아아 아엔트호벤, 프로프. 홀스트란 6
키겐, 니콜, 엠., 엠.
네델란드, 앤엘-5656 아아 아엔트호벤, 프로프. 홀스트란 6
바스티안센, 요란다, 요트., 아., 엠.
네델란드, 앤엘-5656 아아 아엔트호벤, 프로프. 홀스트란 6
데코크-반 브리멘, 마가레타, 엠.
네델란드, 앤엘-5656 아아 아엔트호벤, 프로프. 홀스트란 6

(74) 대리인 문경진

심사청구 : 없음

(54) 전자발광 디바이스

요약

전자발광 디바이스는, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물과 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하고, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물은 제 1 및 제 2 불포화 라디컬 자리와 제 1 라디컬 자리와 제 2 라디컬 자리를 서로 연결하는 불포화 원자의 최단 사슬을 갖는 다가(多價) 라디컬 서브유닛으로 이루어진 컨쥬게이트 유닛을 포함한다. 최단 사슬이 구성하는 불포화 원자의 수는 홀수 정수로, 1인 것이 바람직하다. 이러한 홀수 정수 서브유닛은 공여체 화합물에 최저 에너지

삼중상태 레벨을 제공하는데, 이 최저 에너지 삼중상태 레벨은 비교적 에너지가 높아서, 공여체 화합물이 적절한 수용체 화합물과 결합된 경우, EL 디바이스가 고효율로 광을 방출할 수 있도록 한다. 예를 들어, 매우 효율이 큰 녹색 광 방출 전자발광 디바이스는 이러한 방법으로 얻어진다.

명세서

기술분야

본 발명은, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물과 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스에 관한 것이다.

본 발명은 또한 이러한 콤비네이션에서 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물을 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

전자발광(EL) 디바이스는 그 전극에 적절한 전압 인가시 광을 방출하는 디바이스이다. 전자발광 디바이스가 전하 이동 및/또는 광 방출을 촉진하는 유기 물질을 갖는다면, 이를 일반적으로 유기 전자발광 디바이스라 부른다. 유기 전자발광 디바이스는, 방사 물질을 적절히 선택해서, 낮은 전압에서 임의의 색을 나타내도록 만들어질 수 있다. 또한, 이러한 유기 전자발광 디바이스는 방사성이 있고, 賦고, 가벼우며, 구부러질 수 있고/있거나 면적이 넓어서 이러한 디바이스가 디스플레이, 도로 표지 및 조명 용도에 적합하게 한다. 유기 전자발광 디바이스는 이후부터 소분자 전자발광 디바이스로도 불리는 비교적 저 분자량의 유기 화합물, 또는 이후부터 중합체 전자발광 디바이스라고도 불리는 고 분자량의 화합물을 포함할 수 있다.

유기 전자발광 디바이스에서, 광 방출은 들뜬 상태, 이 문맥에서 일반적으로 방사 물질에서 형성된 엑사이톤(excitation)이라고도 불리는 들뜬 상태의 이완(relaxation)을 통해 일어나는 것으로 일반적으로 생각된다.

바이어스(bias) 인가시 광 방출을 이루기 위해, 홀(hole)과 전자의 전하 이동, 엑사이톤의 형성과 광자의 방출에 의한 엑사이톤의 바닥 상태로의 봉괴 중 적어도 하나가 필요하다. 이러한 전하 이동과 광 방출이 서로 다른 종에서 일어나는 전자발광 디바이스가 이 자체로 이미 알려져 있다. 예를 들어, WO 01/41512호를 참조하라. 이러한 콤비네이션에서, 전하 이동 공여체 화합물(기술 분야에서 호스트 화합물이라고도 알려져 있는)은 전하 이동을 촉진하고, 인광 수용체 화합물(기술 분야에서 게스트 화합물이라고도 알려져 있는)은 광 방출을 촉진한다. 이러한 콤비네이션을 포함하는 EL 디바이스는, 삼중상태 엑사이톤을 얻고, 이는 다시 고효율을 이루는 약속을 지키는 EL 디바이스의 추정 능력 때문에 기술 분야에서 주목을 끌었다. 따라서, 수용체 화합물의 방출 레벨을 선택해서, 각각 적색, 황색 또는 오렌지색 광을 방출할 수 있지만, 또한 녹색 광 또는 이보다 주파수가 높은 청색과 같은 광을, 고효율로 방출할 수 있는 공여체와 수용체 화합물의 콤비네이션을 갖는 EL 디바이스를 제공할 필요성이 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은, 특히, 적어도 부분적으로, 이러한 필요성, 즉 수용체 화합물의 방출 레벨을 선택해서, 적색, 황색 또는 오렌지색 광을 고효율로 방출할 수 있을 뿐만 아니라, 녹색 광 또는 심지어 이보다 주파수가 높은 청색과 같은 광을 고효율로 방출할 수 있는 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물과 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스를 제공하는 필요성을 만족시키는 것이다.

이러한 목적 및 이와 다른 목적은, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체와 공여체 중합체에 분산된 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스를 통해 이루어지는데, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체는 하나 이상의 홀수 정수 컨쥬게이트 다가(多價) 라디칼 서브유닛을 포함하는 컨쥬게이트 사슬을 갖고, 각각의 홀수 정수 컨쥬게이트 다가라디칼 서브유닛은 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디칼 서브유닛을 컨쥬게이트 사슬의 각각의 제 1 및 제 2 인접 컨쥬게이트 서브유닛에 연결하는 제 1 및 제 2 불포화 라디칼 자리와, 제 1 라디칼 자리와 제 2 라디칼 자리를 연결하는 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 경로를 갖고, 이 최단 경로의 불포화 원자의 수는 홀수 정수이다.

이후, 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디칼 서브유닛을 컨쥬게이트 유닛의 각각의 제 1 및 제 2 인접 컨쥬게이트 서브유닛에 연결하는 제 1 및 제 2 불포화 라디칼 자리를 갖는 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디칼 서브유닛으로, 홀수 정수 컨쥬게

이트 다가 라디칼 서브유닛은 제 1 라디칼 자리와 제 2 라디칼 자리를 연결하는 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 경로를 갖고, 차단되지 않은 최단 경로의 불포화 원자의 수는 홀수 정수인, 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디칼 서브유닛은 줄여서 홀수 정수 서브유닛이라고 부른다. 이와 동일한 것은 필요한 변경을 가해서 짹수 정수 서브유닛에 적용된다.

임의의 문자 화합물과 같이, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물은 삼중상태 또는 단일상태 종류일 수 있는 들뜬 상태(엑사이톤)를 갖는다. 보다 구체적으로, 최저 에너지 단일상태와 최저 에너지 삼중상태 들뜬 상태가 있다.

중합체와 같이 무질서하게 응축된 문자 물질은, 특정한 에너지 분포를 갖는 복수의 이러한 최저 상태를 갖고, 이 분포를 또한 상태 밀도라고도 부른다. 일반적으로, 컨쥬게이트 시스템의 크기가 증가하면, 최저 에너지 들뜬 상태(삼중상태와 단일상태 모두)의 에너지는 낮아지는 것으로 잘 알려져 있다.

놀랍게도 발명자는 하나 이상의 홀수 정수 서브유닛을 컨쥬게이트 사슬로 나누는 것이 이러한 컨쥬게이트 사슬의 최저 에너지 삼중상태(들)를 증가시킨다는 것을 발견했다. 이보다 더 놀랍게도, 최저 단일상태의 상태는 동일한 정도로 증가하지 않아서, 단일상태와 삼중상태 레벨 간격을 0.5 eV 이하의 값으로 감소시킨다.

공여체 화합물의 삼중상태 레벨의 에너지를 증가시키는 것은 색의 범위를 넓히고, 이 때문에 이러한 공여체 화합물은 매우 효율이 뛰어난 EL 디바이스를 얻는데 적절히 사용될 수 있다. 구체적으로, 발명자는, 공여체 화합물의 최저 삼중상태 레벨의 에너지가 광 방출이 일어나는 수용체 화합물의 레벨의 에너지와 대략 같거나 이보다 큰 경우 고효율을 얻을 수 있는 것으로 판단한다. 이러한 경우라면, 공여체 화합물에 형성된 삼중상태 엑사이톤은 수용체 화합물로 효과적으로 운반되어 이를 효과적인 광 방출을 위해 사용할 수 있도록 하고, 아마도 이보다 더 중요한 것은, 수용체 화합물에 형성되거나 이에 운반된 엑사이톤은 공여체 화합물로 다시 운반될 수 없다는 것이다. 공여체로부터 수용체로 운반하고, 수용체로부터 공여체로 다시 이동하지 못하게 하는 것은 효율을 향상시키는데, 이는 일반적으로 공여체 삼중상태 레벨로부터 방출의 양자 수득율이 일반적으로 매우 낮고, 수용체로부터 광 방출의 양자 수득율보다 훨씬 더 낮기 때문이다(이러한 전이가 금지되어 있기 때문에). 다른 한편 공여체 삼중상태 레벨로부터 무(無) 방사 붕괴(radiation-less decay)의 양자 수득율은 일반적으로 매우 높다.

매우 효율이 우수한 EL 디바이스를 얻기 위해, 공여체 화합물의 컨쥬게이트 사슬의 최저 에너지 삼중상태의 에너지는, 광 방출이 일어나는 인광 수용체 화합물의 레벨의 에너지보다 큰 것이 바람직하다. 공여체 삼중상태와 수용체 방출 레벨의 에너지는 일반적으로 공여체와 수용체 화합물의 인광 방출 스펙트럼을 각각 기록해서 측정될 수 있다. 스펙트럼의 최저 에너지 밴드가 복수의 서로 다른 서브피크 형태의 진동 프로그레션(vibronic progression)을 나타내거나, 하나의 최대 그리고 하나 이상의 별개의 쇼울더(shoulder)를 갖는 밴드라면, 에너지는 최고 에너지 서브피크 또는 쇼울더와 같게 된다. 이러한 특징을 갖지 않는 방출 밴드의 경우, 피크 최대는 삼중상태 레벨 또는 방출 레벨의 에너지로 간주된다.

본 발명의 문맥에서, "인광(phosphorescent)"이라는 용어는 넓은 의미로 그 수명이 일반적으로 약 50ns 이하인 형광 상태의 수명보다 실질적으로 더 긴 수명을 갖는 상태로부터의 광 방출을 나타낸다. 특히, "인광 수용체 화합물"이라는 용어는, 광 방출이 공여체 화합물의 최저 인광 상태보다 더 효율적인 인광 상태를 갖는 화합물을 나타낸다. "공여체 화합물의 최저 인광 상태"와 "공여체 화합물의 최저 삼중상태"라는 용어는 호환성 있게 사용될 수 있다.

절대 스케일에서, 명백하게 공여체 화합물의 특정한 컨쥬게이트 사슬에 따라, 하나 이상의 홀수 정수 서브유닛을 컨쥬게이트 사슬로 분할하는 것은 녹색 광의 광자 에너지(녹색 광의 파장은 약 500nm 내지 약 550nm)와 적어도 대략 같거나 이보다 큰 에너지를 갖는 삼중상태 레벨이 얻어지도록 한다. 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물은 전하 이동을 가능하게 한다. 홀 이동 공여체 화합물은 (주로) 홀을 운반한다. 전자 이동 공여체 화합물은 (주로) 전자를 운반한다. 기술 분야에서 반전도성(semi-conducting)으로 다소 잘못 불리기도 하는 양극성(bipolar) 공여체 화합물은 홀과 전자를 운반한다. 엑사이톤이 홀과 전자의 리콤비네이션을 통해 형성되고, 전하 이동 공여체 화합물이 이 자체로 홀만을 운반하거나 또는 전자만을 운반하면, 추가 화합물이 필요하고, 이 추가 화합물은 (반드시 그렇지는 않지만) 인광 수용체 화합물일 수 있는 공여체 화합물에 의해 운반되지 않은 전하 유형의 이동을 가능하게 한다.

공여체인 경우, 전하 이동 공여체 중합체는, 본 발명의 문맥에서, 공여체 중합체에 형성된 전하 및/또는 엑사이톤을 인광 수용체 화합물에 줄 수 있고, 이와 반대로, 인광 수용체 화합물이 수용체인 경우, 인광 수용체 화합물은, 본 발명의 문맥에서, 전하 이동 공여체 중합체로부터 이러한 전하 및/또는 엑사이톤을 수용할 수 있다. 홀 또는 전자 또는 엑사이톤 또는 그 콤비네이션이 운반되는지의 여부는, 사용된 특정 공여체와 수용체에 의존한다. 이동의 전체 효과는, 전극에 인가된 바이어스를 통해 공여체 화합물로 주입된 에너지(전기 전하 형태)가 수용체로 운반되고, 이 수용체는 다음으로 이렇게 운반된 에너지를 인광을 통해 방출한다는 것이다.

본 발명에 따라, 컨쥬게이트 사슬은 하나 이상의 홀수 정수 서브유닛을 포함한다. 홀수 정수 서브유닛은 단일 고리(monocyclic) 또는 융합된 여러 고리(polycyclic) 컨쥬게이트 다가 라디칼이다. 단일 고리 또는 융합된 여러 고리 컨쥬게이트 다가 라디칼은 방향족 화합물의 다가 라디칼을 포함한다.

한 가지 특별한 컨쥬게이트 사슬에서 하나 이상의 홀수 정수 서브유닛을 확인하기 위해, 다음 방법이 사용된다.

사슬의 모든 단일 고리 또는 융합된 여러 고리 컨쥬게이트 라디칼을 확인한다. 불포화 원자를 포함하고, 포화 원자를 제외시킨다. 이렇게 확인된 각각의 라디칼을 그 원자가에 따라 1가 또는 다가 중 어느 하나로 분류한다. 각각의 다가 라디칼 중에서, 다가 라디칼의 두 개의 불포화 라디칼 자리가 라디칼을 컨쥬게이트 사슬의 각 인접 컨쥬게이트 서브유닛에 연결하는지, 그리고 만일 그렇다면, 다가 라디칼 중 어떤 두 개의 불포화 라디칼 자리가 라디칼을 컨쥬게이트 사슬의 각 인접 컨쥬게이트 서브유닛에 연결하는지를 확인한다. 이러한 모든 라디칼 자리 쌍에 대해, 라디칼 자리를 연결하는 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 경로를 찾고, 이렇게 얻어진 경로에 얼마나 많은 불포화 원자가 있는지를 (라디칼 자리는 계산하지 말고) 계산한다. 만일 홀수 숫자가 얻어지면, 서브유닛은 홀수 정수이다.

이 방법은 다음 조건을 가정해서 적용된다. 컨쥬게이트 사슬이 컨쥬게이트 사슬의 인접 컨쥬게이트 서브유닛에 연결되는 단일 고리 또는 융합된 여러 고리 컨쥬게이트 다가 라디칼을 포함하고, 이러한 서브유닛이 두 개의 π 전자를 5원자 방향족 헤테로고리에 정식으로 제공하는 하나의 비공유 전자쌍을 갖도록 혼성화된 -O-, -S- 또는 -N- 원자를 포함하는 5원자 방향족 헤�테로고리이거나 이를 포함하면, 이러한 -O-, -S- 또는 -N- 원자는, 이러한 서브유닛이 홀수 정수 서브유닛인지를 위해 무시된다. 보다 구체적으로, 5원자 방향족 헤�테로고리가 단일 고리이면, 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 경로는 이러한 원자를 포함하지 않는 반면, 5원자 방향족 헤�테로고리가 융합된 여러 고리의 일부이면, 원자는 단순히 포화 원자로 처리된다.

이 방법을 예시하기 위해, 2,5-티에닐렌 유닛은, 이것이 두 개의 π 전자를 5원자 방향족 헤�테로고리에 정식으로 제공하는 하나의 비공유 전자쌍을 갖도록 혼성화된 -S- 원자를 포함하는 단일 고리 5원자 방향족 헤�테로고리 2가 라디칼이다. 그래서, 2,5-티에닐렌 유닛이 홀수 정수인지를 결정하기 위해, -S- 원자가 무시되어 두 개의 불포화 탄소 원자 중 차단되지 않은 최단 경로에 이르게 하고, 2,5-티에닐렌 유닛이 홀수 정수가 되지 않도록, 보다 구체적으로 짹수 정수가 되도록 한다. 이와 유사하게, 2,5-옥사디아졸일 유닛과 2,5-트리아졸일 유닛은 짹수 정수 서브유닛이다.

추가 예시하기 위해, 3,6-플루오르에닐렌 유닛은 2가 라디칼로, 단일 고리도 아니고 융합된 여러 고리의 컨쥬게이트 서브유닛도 아닌데, 이는 제 9 위치의 탄소 원자가 포화되어 컨쥬게이트 서브유닛의 일부가 아니기 때문이다. 이는 3,6-플루오르에닐렌 유닛을 여러 고리 유닛으로 만드는데, 이 여러 고리 유닛은 융합되지 않고, 따라서 두 개의 단일 고리 페닐렌 서브유닛으로 더 나누어질 필요성이 있다. 플루오렌일렌(fluorenylene) 유닛의 라디칼 자리는 각각 제 3 위치와 제 6 위치로, 각 페닐렌 서브유닛의 최단 경로의 경로 길이는 홀수 정수이다. 그래서, 3,6-플루오렌일렌 유닛은 서로 연결된 두 개의 홀수 정수 서브유닛의 사슬이다.

더 추가로 예시하기 위해, 3,6-카바졸일(carbazolyl) 유닛 (질소 원자는 제 9 위치에 있는 것으로 간주됨)은 정식으로 융합된 여러 고리 2가 라디칼이다. 그러나, 이것은, 두 개의 π 전자를 5원자 방향족 헤�테로고리에 정식으로 제공하는 하나의 비공유 전자쌍을 갖도록 혼성화된 -N- 원자를 포함하는 5원자 방향족 헤�테로고리를 포함하기 때문에, 이 조건이 적용되고, 이 결과 -N- 원자는 포화 원자로 간주된다. 포화 원자로 간주되기 때문에, 3,6-카바졸일 유닛은 3,6-플루오렌일렌 유닛과 같게 되고, 따라서 홀수 정수 서브유닛이다.

상기 방법에 따라 홀수 정수 서브유닛으로 적합하지 않은 임의의 서브유닛은 홀수 정수 서브유닛이 아닌 것이 분명하다.

컨쥬게이트 사슬 중 적어도 하나, 바람직하게는 하나 이상, 또는 이보다 더 바람직하게는 모든 홀수 정수 서브유닛은, 길이 1, 3 또는 5 또는 이보다 많은 홀수 정수 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 경로를 갖는다. 바람직한 경로 길이는 1이다. 만일 경로 길이가 1이고 벤젠 고리로부터 유도되면, 서브유닛은 "메타(meta)" 서브유닛이라고도 불린다.

각각의 홀수 정수 서브유닛은 이에 연결된 인접한 컨쥬게이트 서브유닛을 갖는다. 일반적으로, 이러한 인접 서브유닛은 홀수 정부 서브유닛이거나 홀수 정부 서브유닛이 아닐 수 있다. 전형적으로, 높은 삼중상태 레벨을 얻기 위해, 홀수 정수가 아닌 서브유닛의 수에 상한선을 두는 것이 바람직하다. 그래서, 본 발명에 따른 전자발광 디바이스의 한 가지 구체적인 실시예에서, 컨쥬게이트 사슬은 하나 이상의 짹수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛을 갖고 하나 이상의 짹수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛은 두 개의 짹수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛이 서로 연결되지 않도록 컨쥬게이트 사슬에 결합된다.

이와 유사하게, 본 발명에 따른 전자발광 디바이스의 바람직한 실시예에서, 컨쥬케이트 사슬은 복수의 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디컬 서브유닛을 갖고, 두 개의 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디컬 서브유닛에 결합된 임의의 인접한 컨쥬케이트 서브유닛은 이 자체가 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디컬 서브유닛이다. 이러한 바람직한 실시예에서, 컨쥬케이트 사슬의 말단을 마무리하는 임의의 컨쥬케이트 서브유닛은 별개로 하고, 컨쥬케이트 사슬은 실질적으로 홀수 정수 서브유닛으로 이루어진다. 컨쥬케이트 사슬의 말단을 마무리하는 컨쥬케이트 서브유닛은 자명하게 다가 라디컬이 될 수 없고, 따라서 홀수 정수 종류의 다가 라디컬이 아니다.

일반적으로, 컨쥬케이트 시스템의 크기를 증가시키는 것은 (더 많은 불포화 원자를 첨가하는 것을 의미) 들뜬 상태 (삼중상태와 단일상태 모두)의 에너지를 낮춘다. 놀랍게도, 홀수 정수 서브유닛 형태의 불포화 원자를 첨가하는 것은 삼중상태 들뜬 상태의 에너지를, 적어도 예상된 만큼은 증가시키지 않는다. 홀수 정수 서브유닛의 능력은, 홀수 정수 서브유닛의 크기가 커져서, 이 자체가, 인접 컨쥬케이트 유닛과 임의의 상호작용 없이 저에너지 삼중상태 들뜬 상태를 도입할 경우 불리한 영향을 받는다.

따라서, 본 발명에 따른 전자발광 디바이스의 바람직한 실시예에서, 컨쥬케이트 사슬의 홀수 정수 서브유닛 각각은, 공여체 중합체가 에너지가 약 $20,000\text{ cm}^{-1}$ 이상인 최저 에너지 삼중상태 레벨을 가질 수 있도록 하기 위해 충분히 작은 크기를 갖는다. 에너지는 약 $21,000\text{ cm}^{-1}$ 이상인 것이 바람직하고, 약 $22,000\text{ cm}^{-1}$ 이상인 것이 더 바람직하다. 삼중상태 레벨의 에너지는, 필요한 경우 낮은 온도에서 (바람직하게는 고체 상태이지만 양자 수득율이 너무 작은 경우에는 용액 상태인 액체 질소 온도와 같은) 인광 방출 스펙트럼을 측정해서 결정된다. 이러한 유닛을 발견하기 위해 보다 더 적절한 성공 가능성은 서브유닛의 해당 컨쥬케이트 화합물의 삼중상태 레벨을 관찰하는 것이다. 다른 가능성은 제한된 수의 불포화 원자를 갖는 유닛을 선택하는 것이다.

홀수 정수 서브유닛의 크기를 제한하기 위해, 다른 바람직한 실시예에서, 컨쥬케이트 사슬의 하나 이상의 홀수 정수 서브유닛 각각의 불포화 원자 전체 개수는 20개 미만이다. 원자의 개수는 15개 미만인 것이 바람직하고, 또는 10개 미만이 될 수 있다.

컨쥬케이트 사슬이 홀수 정수 서브유닛이 아닌 인접 컨쥬케이트 서브유닛을 포함하면, 인접 유닛은 (또한) 지나치게 크지 않아야 한다.

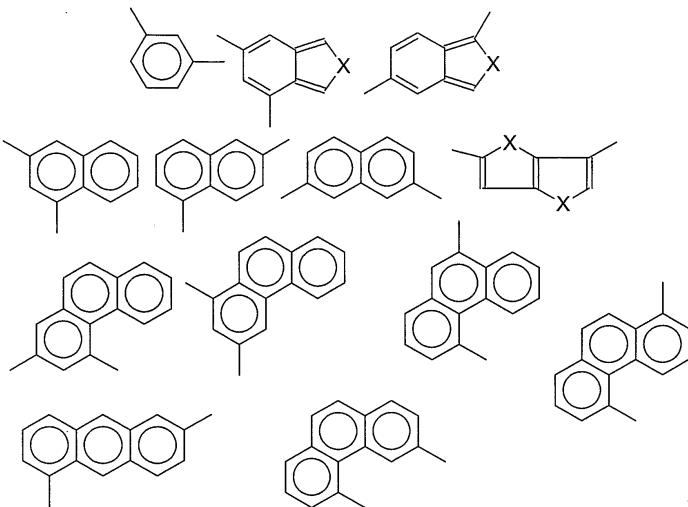
따라서, 본 발명에 따른 전자발광 디바이스의 바람직한 실시예에서, 컨쥬케이트 사슬은 홀수 정수 서브유닛이 아닌 인접한 컨쥬케이트 서브유닛을 포함하고, 이러한 인접한 컨쥬케이트 서브유닛 각각은, 공여체 중합체가 에너지가 약 $20,000\text{ cm}^{-1}$ 이상인 최저 에너지 삼중상태 레벨을 가질 수 있도록 하기 위해 충분히 작은 크기를 갖는다. 에너지는 약 $21,000\text{ cm}^{-1}$ 이상인 것이 바람직하고, 약 $22,000\text{ cm}^{-1}$ 이상인 것이 더 바람직하다.

이와 유사하게, 본 발명에 따른 전자발광 디바이스의 다른 바람직한 실시예에서, 컨쥬케이트 사슬은 홀수 정수 서브유닛이 아닌 인접 컨쥬케이트 서브유닛을 포함하고, 이러한 인접 컨쥬케이트 서브유닛 각각의 불포화 원자의 전체 개수는 20개 미만이다. 원자의 개수는 15개 미만인 것이 바람직하고, 또는 10개 미만이 될 수 있다.

넓은 의미에서, 본 발명에 따른 전자발광 디바이스는 하나 이상의 홀수 정수 서브유닛을 포함하는 칸쥬케이트 사슬이 있는 공여체 중합체를 갖는다.

홀수 정수 서브유닛의 특별한 실시예는, 선택적으로 하나 이상의 위치에서 치환되고 하나 이상의 불포화 CH 유닛이 N으로 치환될 수 있는 C_4-C_6 단일 고리 또는 C_6-C_{22} 융합 여러 고리 방향족 화합물로부터 유도된 홀수 정수 다가 라디컬을 포함한다.

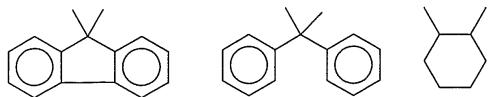
홀수 정수 서브유닛의 특정한 예는 다음 구조식을 갖는 것을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.



여기서, $-X-$ 는 $-O-$, $-S-$, $-NH$, $-CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-$ 를 나타내고, $-NH$, $-CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-$ 의 수소 원자 각각은 아래에 정의된 기 R^4 또는 R^5 와 같은 수소가 아닌 치환기로 선택적으로 치환된다.

특히, $-X-$ 는 $-CR'R'$ -이 될 수 있고, 여기서 $-CR'R'$ -은 탄소 원자가 스피로(spiro) 원자인 고리 구조를 나타낸다. 또한, $-X-$ 는 $-CR'R''CR'R'''-$ 이 될 수 있고, 여기서 $-CR'-CR'$ -은 고리 시스템, 즉 단일 고리 또는 여러 고리 (융합된 여러 고리와 같은), 포화 또는 방향족 또는 그 콤비네이션을 나타낸다.

특히, $-X-$ 는 아래에서 정의된 R^4 또는 R^5 와 같은 하나 이상의 치환기를 선택적으로 갖고 있는 다음 구조식을 가질 수 있다. C_1-C_{20} 디알킬메틸렌과 $-NR^1-$ 과 동일한 $-X-$ 이 또한 바람직한데, 여기서 R^1 은 C_1-C_{20} 알킬 또는 페닐과 같은 C_4-C_{12} 아릴이다.



컨쥬게이트 사슬은 홀수 정수가 유닛이 아닌 인접한 컨쥬게이트 유닛을 포함할 수 있다. 한 가지 예는 컨쥬게이트 사슬의 말단을 마무리하는 컨쥬게이트 서브유닛이다. 말단을 마무리하는 서브유닛은, 서브유닛을 이에 인접한 홀수 정수 서브유닛에 연결하는 오직 하나의 불포화 라디컬 자리를 갖는다는 점에서 1가 라디컬이다. 말단이 마무리된 컨쥬게이트 곁가지(conjugated side branch)는 다른 종류의 컨쥬게이트 1가 서브유닛이다.

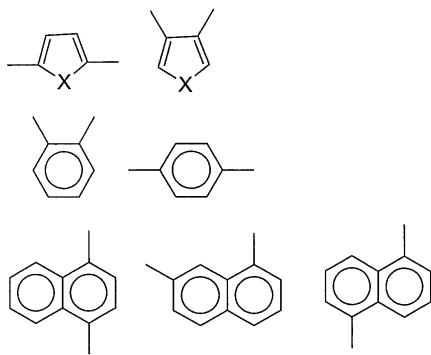
이러한 1가 라디컬의 특별한 실시에는 C_1-C_{11} 폴리엔, C_4-C_6 단일 고리 방향족 시스템 또는 C_8-C_{22} 융합된 여러 고리 방향족 탄화수소 및 그 콤비네이션의 1가 라디컬을 포함한다.

1가 컨쥬게이트 서브유닛의 예는, 비닐, 스티릴(styryl), 페닐, 나프틸, 펜안트릴(phenanthryl), 페닐페닐렌, 티에닐(thienyl), 피롤일(pyrrolyl), 옥사디아조일, 퓨란일(furanyl)을 포함한다.

인접한 컨쥬게이트 서브유닛은 또한 짹수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛일 수 있다. 바람직한 짹수 정수는 0, 2 및 4이고, 가장 바람직한 것은 2이다. 페닐렌의 경우, 사슬 길이가 0이면, 유닛은 또한 "오르쏘(ortho)"라고 불리고, 길이가 2이면, "파라(para)"라고 불린다.

짜수 정수 서브유닛의 구체적인 예는, C_4-C_6 단일 고리 방향족 시스템과 C_8-C_{22} 융합된 여러 고리 방향족 탄화수소의 짹수 정수 다가 라디컬이다.

짜수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛의 예는 다음 구조식을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.



여기서, $-X-$ 는 상기 의미를 갖는다. 치환기 $-X-$ 는 포화 유닛 또는 포화로 간주될 수 있는 유닛 (상기 표시 참조) 중 하나이기 때문에, 5원자 헤테로고리 2,5-2가 라디컬은 짹수 정수 서브유닛인 것을 주목해야 한다.

인접한 컨쥬케이트 서브유닛은 C_4-C_{20} 폴리엔과 같이 C_2-C_{20} 엔에서 유도된 다가 라디컬이다. 항상 임의의 컨쥬케이트 CH 유닛은 질소로 치환될 수 있기 때문에, 엔(ene)은 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 인접한 컨쥬케이트 서브유닛은 또한 단일 원자 컨쥬케이트 2가 라디컬 서브유닛, 즉 제 1 및 제 2 라디컬 자리가 하나의 동일한 불포화 원자인 2가 라디컬로, 그 예는 $-N(R^1)-$, $-C(R^1)=$, $-O-$ 및 $-S-$ 이다. 본 발명의 문맥에서, 이러한 서브유닛은 홀수 정수로 간주되지 않는다. 인접한 컨쥬케이트 서브유닛은 또한 짹수 정수, 1가, 엔-유도 또는 단일 원자 서브유닛의 임의의 콤비네이션일 수 있다.

구체적인 실시예와 예를 포함해서, 위와 같은 임의의, 그리고 모든 컨쥬케이트 서브유닛은 각각의 불포화 질소 원자로 치환된 하나 이상의 불포화 CH 원자를 가질 수 있다.

대안적으로 및/또는 추가로, 각각의 불포화 CH 원자의 수소 원자는 각 치환에서 서로 동일하거나 다른 치환기로 치환될 수 있다.

특히 이러한 각 치환기의 수소가 아닌 원자의 개수는 40개 미만, 바람직하게는 20개 미만, 더 바람직하게는 10개 미만이다. 보다 구체적으로, 이러한 치환기는 아래에서 정의된 기 R^4 또는 기 R^5 의 형태이다.

기 R^4 는, $-O-$, $-OC(=O)-$, $-C(=O)O-$, $-S-$, 2차 질소, 3차 질소, 4차 질소, $-CR^{45}=CR^{46}-$, $-C\equiv C-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)NR^{45}-$, $-NR^{45}C(=O)-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$ 또는 기 $-X^6-$ 로 1번 이상 선택적으로 차단되고/차단되거나, R^5 , R^7 , R^8 로 1번 이상 치환되고, 바람직하게는 수소가 아닌 원자의 전체 개수가 40개 미만, 더 낮게는 20개 미만, 또는 더욱 더 낮게는 12개 미만이라는 조건을 갖는, C_1-C_{20} 고리형 또는 비고리형 직선 또는 가지형 알킬을 나타낸다.

기 R^5 는 C_5-C_{30} 아릴로, 선택적으로, 하나 이상의 방향족 탄소 원자는 N, O 또는 S로 치환되고, 선택적으로, 하나 이상의 방향족 탄소 원자는 기 R^4 , R^7 , R^8 을 가지며, 바람직하게는 수소가 아닌 원자의 전체 개수가 40개 미만, 더 낮게는 20개 미만, 또는 더욱 더 낮게는 12개 미만이라는 조건을 갖는다.

기 R^7 은, $-CN$, $-CF_3$, $-CSN$, $-NH_2$, $-NO_2$, $-NCO$, $-NCS$, $-OH$, $-F$, $-PO_2$, $-PH_2$, $-SH$, $-Cl$, $-Br$, $-I$ 이다.

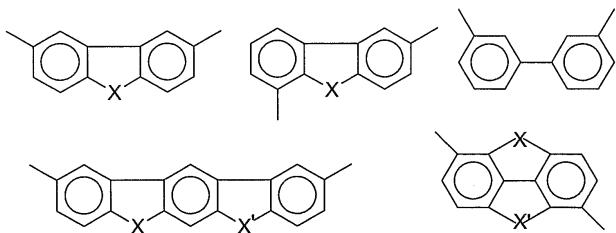
기 R^8 은, $-C(=O)R^{45}$, $-C(=O)OR^{45}$, $-C(=O)NR^{45}R^{46}$, $-NHR^{45}$, $-NR^{45}R^{46}$, $-N^{(+)}R^{45}R^{46}R^{47}$, $-NC(=O)R^{45}$, $-OR^{45}$, $-OC(=O)R^{45}$, $-SR^{45}$, $-S(=O)R^{45}$, $-S(=O)_2R^{45}$ 로, 여기서 같거나 서로 다른 R^{45} , R^{46} , R^{47} 은 H, R^4 또는 R^5 이다.

유닛 X^6 는 C_4-C_{30} 아릴렌으로, 여기서, 선택적으로, 하나 이상의 방향족 탄소 원자는 N, O 또는 S로 치환되고, 선택적으로, 하나 이상의 방향족 탄소 원자는 나머지 R^4 , R^7 , R^8 을 갖는다.

보다 좁은 의미에서, 본 발명은 특정한 종류의 홀수 정수 서브유닛, 즉 페닐렌 라디컬을 주성분으로 하는 서브유닛에 관한 것이다. 이러한 유닛에서, "메타"라는 용어가 적용된다. 구체적으로, 본 발명은, 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 중합체와 공여체 중합체에 분산된 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스에 관한 것으로, 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 중합체는 하나 이상의 페닐렌을 주성분으로 하는 서브유닛을 포함하는 컨쥬케이트 사슬을 포함하고, 페닐렌을 주성분으로 하는 각각의 서브유닛은 페닐렌을 주성분으로 하는 서브유닛을 컨쥬케이트 사슬의 각각의 제 1 및 제 2 인접 컨쥬케이트 서브유닛에 연결하는 제 1 및 제 2 라디칼 자리를 갖고, 제 1 및 제 2 불포화 라디칼 자리는 서로 메타 배열에 위치해 있다.

홀수 정수 서브유닛의 사슬은 이들 각각의 제 1 및 제 2 라디칼 자리를 통해 개별 홀수 정수 서브유닛을 단순히 결합시켜 얻을 수 있다.

홀수 정수 서브유닛의 사슬의 예는 다음 구조식을 포함한다.



여기서, $-X-$ 와 $-X'$ -은 같거나 서로 다르고 앞에서 정의한 $-X-$ 와 같은 의미를 갖는다.

앞에서 정의한 $-X-$ 으로, 치환기 $-X-$ 는 포화 유닛 또는 포화로 간주될 수 있는 유닛 (상기 표시 참조) 중 하나이기 때문에, 컨쥬케이트 시스템의 일부가 아니라는 것을 주목해야 한다. 이를 고려해서, 도시된 사슬은 서로 결합된 2 또는 3 홀수 정수 서브유닛의 사슬이다. 이와 동일한 것이 $-X'$ -에 적용된다.

공여체 중합체의 여러 실시예가 적당하다. 본 발명의 문맥에서, "중합체"라는 용어는, "올리고머", "동종 중합체(homopolymer)", "공중합체(copolymer)", "삼원 공중합체(terpolymer)", "사원 공중합체(quaterpolymer)" 및 이보다 높은 동족체를 포함한다.

제 1 실시예에서, 중합체는 선형 사슬 중합체일 수 있다. 제 1 유형의 선형 사슬 중합체는 주 사슬 중합체이다. 주 사슬 중합체는 컨쥬케이트 사슬을 갖고, 이는 중합체 백본(backbone)의 일부이다. 주 사슬 중합체의 백본은 하나의 컨쥬케이트 사슬을 포함할 수 있지만, 컨쥬케이트 사슬이 포화 사슬과 공중합을 이룬 경우에는 복수의 컨쥬케이트 사슬을 또한 포함할 수 있다. 주 사슬 중합체의 각각의 컨쥬케이트 사슬은, 컨쥬케이트되거나 컨쥬케이트되지 않을 수 있는 겉가지를 가질 수 있다. 컨쥬케이트 겉가지의 예는 앞에서 1가 컨쥬케이트 서브유닛에 대해 기술되었다. 선형 사슬 중합체는 또한 포화 백본과, 하나 이상, 바람직하게는 모두가 하나 이상의 컨쥬케이트 사슬을 포함하는 복수의 겉사슬을 갖는 겉사슬 중합체일 수 있다. 고에너지 삼중 상태의 밀도를 증가시키기 위해, 겉사슬 중 상당한 분율이 약 0.2 이상, 약 0.5 이상 또는 약 0.7 이상의 분율과 같은 하나 이상의 홀수 정수 서브유닛을 갖는 컨쥬케이트 사슬을 포함하는 것이 바람직하다. 각 겉사슬은 이러한 컨쥬케이트 사슬을 포함하는 것이 가장 바람직하다.

공여체 중합체는 또한 가지형 단위체(branching monomer)를 포함하거나, 보다 구체적으로 교차결합, 약하게 교차결합되거나 (즉, 교차결합제의 양이 약 5 중량% 이하) 또는 강하게 교차결합될 수 있다 (즉, 교차결합제의 양이 5 중량% 이상). 교차결합 중합체는 교차결합 사이에 사슬을 갖는다. 각각의 이러한 사슬은 포화 또는 컨쥬케이트 사슬 또는 그 콤비네이션일 수 있다. 교차결합 사이에 있는 컨쥬케이트 사슬의 경우, 컨쥬케이트 사슬의 크기는 고에너지 삼중상태 레벨의 형성에 불리한 영향을 주지 않기 위해 충분히 작은 것이 바람직하다. 이는, 약 20개 미만과 같이 제한된 수의 불포화 원자를 갖는 컨쥬케이트 사슬을 선택해서 이루어질 수 있다.

다른 양상에서, 본 발명은 또한, 에너지가 약 $20,000 \text{ cm}^{-1}$ 이상인 최저 에너지 삼중상태 레벨과 에너지가 최저 에너지 삼중상태 레벨보다 최대 0.5 eV 더 높은 최저 에너지 단일상태 레벨을 갖는 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체와, 에너지가 약 $20,000 \text{ cm}^{-1}$ 이하인 인광 방출 레벨을 갖는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스에 관한 것이다.

보다 구체적으로, 본 발명은, 에너지가 약 $21,000 \text{ cm}^{-1}$ 이상인 최저 에너지 삼중상태 레벨과 에너지가 최저 에너지 삼중상태 레벨보다 최대 0.5 eV 더 높은 최저 에너지 단일상태 레벨을 갖는 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체와, 에너지가 약 $21,000 \text{ cm}^{-1}$ 이하인 인광 방출 레벨을 갖는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스에 관한 것이다.

훨씬 더 특정한 에너지는 $22,000 \text{ cm}^{-1}$ 이다. 에너지 차이는 약 0.4 eV 미만인 것이 바람직하고, 약 0.3 eV 미만인 것이 더 바람직하다.

에너지 차이는 고체 상태 즉발 형광(solid state prompt fluorescence)과 인광 방출 스펙트럼으로부터 얻어진 차이이다. 스펙트럼의 피크(특색이 없는, 쇼울더 또는 진동 프로그레스 피크)로부터 에너지를 얻는 방법이 앞에 정의되어 있다.

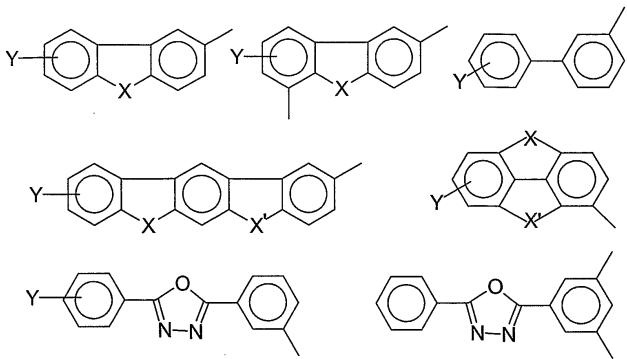
이러한 콤비네이션을 포함하는 EL 디바이스는, 에너지가 충분히 높은 최저 삼중상태 레벨을 갖고, 수용체로부터 공여체 삼중상태 레벨로 엑사이톤의 역 이동(back transfer)을 방지해서, 인광 수용체 화합물로부터 광 방출을 위해 더 많은 엑사이톤을 사용할 수 있게 한다. 이와 동시에, 0.5 eV 미만의 에너지 차이는 단일상태 레벨의 에너지가 비교적 낮게 한다. 비교적 낮은 단일 상태 레벨은 훌 및/또는 전자의 효율적인 주입에 유리하다. 결합된 효과는 매우 효율적인 전자발광 디바이스로, 이는 인광 수용체 화합물로부터의 방출 효율이 공여체 삼중상태 레벨보다 훨씬 더 크기 때문이다. 삼중상태 에너지가 $20,000 \text{ cm}^{-1}$ 이면, 녹색 광과 이보다 낮은 에너지를 갖는 광의 효율적인 방출이 얻어질 수 있는 반면, 에너지가 $21,000 \text{ cm}^{-1}$ 를 초과하면, 효율적인 녹색 및 가능하다면 청색 방출이 얻어질 수 있다. $22,000 \text{ cm}^{-1}$ 에서, 모든 색이 고효율로 방출될 수 있다. 또한, 삼중상태 공여체 레벨로부터 수용체 방출 레벨로 엑사이톤의 이동이 가능해서, 훌과 전자의 리컴비네이션을 통해 최저 삼중상태가 공여체 화합물에 형성되면, 광 방출의 효율을 향상시킨다. 약 10 Cd/A 또는 심지어 약 15 Cd/A 또는 약 20 Cd/A보다 훨씬 더 큰 효율로 녹색 광을 방출할 수 있는 중합체 EL 디바이스는 이러한 방식으로 낮은 전압에서 그리고 100 Cd/m^2 의 높은 밝기로 구현될 수 있다.

삼중상태 공여체 레벨의 에너지는 적어도 약 1 kT 인 것이 바람직하고, 역 이동을 효과적으로 방지하기 위해 수용체 방출 레벨보다 3kT 더 높은 것이 더 바람직하다.

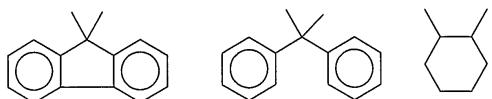
"인광"이라는 용어는, 일반적으로 수명이 약 50 ns 이하인 형광 상태의 수명보다 실질적으로 더 긴 수명을 갖는 상태로부터의 광 방출을 나타낸다.

한 가지 특별한 실시예에서, 공여체 화합물과 수용체 화합물은 서로 결합되어 하나의 결합된 공여체 수용체 중합체를 형성한다.

본 발명은 공여체 중합체에 유용할 뿐만 아니라, 저 분자량 공여체 화합물의 경우에도 유리할 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물과 이 공여체 화합물에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스에 관한 것으로, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물은 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위 R을 포함한다.



이 식에서, Y는 단일 결합 또는 수소이고, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 -O-, -S-, -NH-, -CH₂- 또는 -CH₂CH₂-이거나, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 -CR'R'-이거나 (-CR'R'-은 탄소 원자가 스피로 원자인 고리 구조를 나타냄), 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 -CR'HCR'H-이거나 {-CR'-CR'-은 고리 시스템, 즉 단일 고리 또는 여러 고리 (융합된 여러 고리와 같은), 포화 또는 방향족 또는 그 콤비네이션을 나타냄}, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위이다.



이 식에서, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 C₁-C₂₀ 디알킬메틸렌 또는 -NR¹-이고 (R¹은 폐닐과 같은, C₁-C₂₀ 알킬 또는 C₄-C₁₂ 아릴), 하나 이상의 방향족 CH 단위는 각각의 질소 원자로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 수소가 아닌 각각의 치환기로 치환될 수 있다.

불확실한 점을 피하기 위해, 본 발명의 이러한 양상에 따른 콤비네이션의 특별한 실시예가, 필요한 변경을 가해서, 본 발명의 다른 양상의 경우에 논의된 특징을 포함시켜 얻어진다. 특히, 공여체 화합물은 기 R⁴ 또는 R⁵와 같이 수소가 아닌 치환기를 포함할 수 있다.

공여체 화합물은 중합체 또는 저 분자량 화합물일 수 있다. 본 발명의 문맥에서, 저 분자량은 전공 또는 유기 증기상 증착법을 통해 층 형태로 증착될 수 있다는 것을 의미한다.

공여체 중합체 또는 화합물은 전하 이동과 다른 기능성을 제공하는 유닛을 갖고, 수용체 화합물에 전하 및/또는 엑사이톤을 제공하는 능력을 가질 수 있다. 이 방식으로 도입될 수 있는 기능성은, 전자 또는 홀 주입 접촉부로부터 전자 또는 홀을 수용하는 증가된 능력, 홀, 전자 및/또는 엑사이톤을 차단하거나 포획하는 능력 및 증가된 홀 및/또는 전자 이동성을 제공하는 능력을 포함한다. 이러한 추가 기능성을 제공하는 것은 이 자체만으로 기술 분야에서 이미 잘 알려져 있고, 일반적으로 적절한 컨쥬게이트 유닛을 제공해서 구현된다. 예를 들어, 전자 이동과 주입 기능성은 옥사디아졸일 부분(oxadiazolyl moiety)을 갖는 컨쥬게이트 유닛을 포함시켜 제공될 수 있는 반면, 홀 주입과 이동 능력은 테트라페닐디아민 부분(tetraphenyldiamine moiety)과 같은 방향족 치환기가 있는 아민 부분을 포함시켜 도입될 수 있다. 엑사이톤 차단 기능성은 바토쿠프로인(bathocuproin)으로부터 유도된 유닛을 포함시켜 도입될 수 있다.

공여체 화합물과 특히 본 발명과 함께 사용된 공여체 중합체는 종래 방법을 사용해서 합성될 수 있다. 합성에 관한 상세한 내용을 위해서는, 본 출원이 우선권을 주장하고, 합성에 관해서 본 발명에 참조문서로 포함되어 있는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)을 참조하라.

콤비네이션은, 삼중상태 방출제(triplet emitter) 또는 삼중상태 수용체(triplet acceptor)라고도 불리는 인광 수용체 화합물을 포함한다. 이러한 화합물은 이 자체만으로 기술 분야에서 이미 잘 알려져 있다. 이러한 화합물을 전자발광 디바이스에 사용하는 것은, 공여체 화합물에 형성된 삼중상태 엑사이톤을 얻는 능력 때문에, 고 효율을 이루는데 유리한 것으로 추정된다.

큰 스판 케도 결합(spin-orbit coupling)을 갖는 화합물은 효과적인 삼중상태 방출제를 위한 우수한 후보물질이다. 일반적으로, 스판 케도 결합은 화합물에 Br, Ru, Rh, Pd, In, I, Hf, Ta, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Zn 및 Bi와 같은 하나 이상의 중원자(heavy atom) 또는 La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 및 Tm과 같은 희토류 금속을 포함시켜 증가한다. 반면, Br과 I는 공유 결합 치환기로 편리하게 도입될 수 있고, 다른 원소는 리간드와 착화합물을 이룬 해당 이온 형태로 적절하게 포함될 수 있다(여기서, 리간드는 유기 부문이다). 이러한 착화합물은 이들의 순수한 광 방출과 높은 방출 효율 때문에 기술 분야에서 이미 잘 알려져 있고, 특히 포피린(porphyrine)과 프탈로시아닌(phtalocyanine) 착화합물을 포함한다. Pt와 Ir 착화합물이 바람직하다.

적절한 인광 수용체 화합물의 예는, US 6,303,238, US 6,310,360, WO 00/70655, WO 01/41512 및 WO 01/39234에 기재된 화합물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 또한, Lamanski 등의 Inorg. Chem. 40 (2001) 페이지 1704와, Lamanski 등의 J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 페이지 4304는, 오렌지 적색 방출제인 이리듐(III) 비스(2-페닐퀴놀일-N,C²) 아세틸아세토네이트, 적색 방출제인 이리듐(III) 비스(2-(2'-벤조티에닐)페리디네이토-N,C³)(아세틸아세토네이트), 이리듐(III) 비스(2-(2'-티에닐)페리디네이토-N,C³)(아세틸아세토네이트), 이리듐(III) 비스(2-4-디페닐옥사졸레이토-1,3-N,C²)(아세틸아세토네이트), 이리듐(III) 비스(3-(2-벤조티아졸일)-7-(디에틸아미노)-2H-1-벤조페란-2-온에이토-N',C⁴)(아세틸아세토네이트), 이리듐(III) 비스(2-(2-나프틸)벤조티아졸레이토-N,C²)(아세틸아세토네이트) 및 이리듐(III) 비스(2-페닐 옥사졸리네이토-N,C²)(아세틸아세토네이트)을 기재하고 있다. 시판되고 있는 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포피린 백금(II)을 또한 사용할 수 있다.

화학식이 M³⁺ CL⁻₃ UL인 착화합물이 특히 중요한데, 이 식에서 M = Eu 또는 Tb이고, CL⁻은 (2Z)-3-하이드록시-1,3-디페닐프롭-2-엔-1-온 또는 (4Z)-5-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸헵트-4-엔-3-온 또는 (3Z)-1,1,1-트리플루오로-4-하이드록시-4-(2-티에닐)부트-3-엔-2-온의 짹 염기와 같은 이온의 전하를 보상하는 음전하를 띤 리간드이며, UL은 4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린, 1,10-펜안트롤린 또는 2,2'-바이페리딘 또는 그 콤비네이션과 같은 전하를 띠지 않은 리간드이다.

방출제는 Cao 등에 의해 J. Mater. Chem 2003, 제 13권, 50 페이지에 기재되어 있다.

중합체 EL 디바이스에 사용되어야만 한다면, 하나 이상의 리간드에 알킬 또는 알콕시와 같은 용해화 기(solubilizing group)를 제공해서 용해도를 향상시키고 이에 따라 박막 형성 능력을 향상시키는 것이 현명할 수 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 전자발광 디바이스의 전극에 바이어스 전극이 인가된 경우, 공여체는 전하 형태로 에너지를 얻고, 에너지는 다음에 적어도 부분적으로 인광 수용체 화합물로 운반되고 인광 수용체 화합물에 의해 수용되며, 이로부터 에너지는 광의 광자 방출에 의해 방출된다. 에너지는 홀, 전자 및/또는 엑사이톤(광자) 형태로 제공될 수 있다. 에너지의 전달이 진행되는 서로 다른 경로를 생각할 수 있다. 어떤 경로를 따라 에너지의 전달이 실제 진행되는가 하는 것은 본 발명에 불가결한 것이 아니다. 에너지를 모으고 방출하는 것이 일어날 수 있는 일반적인 경로는, 홀과 전자를 공여체 화합물에 주입하고, 홀과 전자의 리콤비네이션을 통해 공여체 화합물에 엑사이톤을 형성하며, 수용체 화합물에 엑사이톤을 운반하고, 광자의 방출 하에서 인광 수용체 화합물 위에 있는 엑사이톤을 붕괴시키는 것이다. 엑사이톤 대신, 홀이나 전자가 인광 수용체 화합물로 운반될 수 있고, 다음으로 이 홀이나 전자는 엑사이톤을 형성하는데, 이 때 전자 또는 홀은 각각 인광 수용체 화합물에 이미 존재하거나 인광 수용체 화합물로 나중에 제공된다. 모든 경로에서, 공여체 화합물은 에너지의 공여체로 작용하고, 광 방출 화합물은 에너지의 수용체로 작용한다.

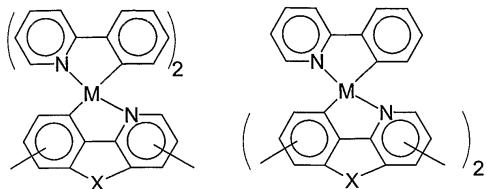
엑사이톤의 효율적인 이동은, 공여체 들뜬 상태 레벨이 수용체 레벨보다 높은 에너지, 바람직하게는 약간 더 높은 에너지(약 1 내지 3배의 kT)를 갖는 것을 필요로 한다. 수용체의 광 흡수 스펙트럼과 공여체의 광 방출 스펙트럼의 스펙트럼 중첩이 있는 경우 효율적인 이동이 이루어진다. 만일 홀이 효율적으로 이동되어야 한다면, 홀 수용체 레벨은 그 에너지가 홀 공여체 레벨보다 높아야만 한다(이는 산화 전위를 전기화학적으로 측정해서 쉽게 검사할 수 있다). 만일 전자가 효율적으로 운반되려면, 전자 수용체 레벨은 그 에너지가 전자 공여체 레벨보다 낮아야만 한다(이는 환원 전위를 전기화학적으로 측정해서 쉽게 검사할 수 있다). 엑사이톤, 홀 및 전자의 효율적인 이동은, 일반적으로 약 1nm 미만의 밀접한 근접성(close proximity)과, 수용체 분자에 대해 공여체의 유리한 배향(orientation)을 필요로 한다.

원칙적으로 공여체와 수용체의 임의의 중량비가 사용될 수 있는데, 예를 들어 수용체 화합물은 30 중량% 또는 심지어 50 중량% 이상 존재할 수 있다. 비교적 적은 양이 사용될 경우, 수용체는 15 중량% 미만 또는 심지어 약 10 중량% 미만 포함된다.

특히 유리한 실시예에서, 공여체 화합물 또는 중합체 및 수용체 화합물은 서로 결합되어 하나의 통합된 공여체 수용체 화합물을 형성한다.

이러한 배열을 갖는 것은 수용체에 대한 공여체의 이동을 방지해서, 임의의 응집과 상 분리 현상을 방지한다. 합성의 관점에서, 공여체와 수용체의 결합은 어려울 수 있지만, 원칙적으로는 간단하다. 수용체와 공여체 모두는 일반적으로 컨쥬게이트 유닛을 포함한다. 이러한 유닛은 공여체 화합물의 합성에 관해 앞에서 참조된 방법을 사용해서 서로 결합될 수 있다.

통합된 공여체/수용체 화합물의 특별한 실시예는, 인광 수용체가 금속 리간드 착화합물인 실시예이다 (리간드는 공여체 화합물의 컨쥬게이트 유닛의 일부임). 이러한 점에서 특히 적합한 리간드는 폐닐파리딜, 바이파리딜 및 펜안트롤린으로부터 유도된 리간드이다. 예는 다음 구조식을 포함한다.



이 식에서, $-X-$ 는 앞에서 정의된 것과 같고 M은 앞에서 정의된 금속 이온이로, $M = \text{Ir}^{\text{III}}$ 이 바람직하다. 두 번째 화학식에 따른 유닛은 특히 안정한 시스템을 생성하는 교차결합을 제공한다. 이러한 유닛은 앞에서 정의된 홀수 정수 및 짝수 정수 서브유닛, 특히, 2가 라디칼 리간드와 이러한 서브유닛 사이의 구조적인 유사성을 고려해서 앞에서 제시된 화학식의 유닛과 편리하게 결합될 수 있다.

통합된 공여체 수용체 화합물은 진공 또는 유기 증기상 증착법에서 사용하기 위한 저 분자량 화합물 또는 습식 증착법에서 사용하기 위한 고 분자량 화합물일 수 있다. 공여체와 수용체 유닛은 포화 원자에 의해 분리되거나 컨쥬게이트 원자에 의해 결합될 수 있다. 공여체 및/또는 수용체는 결사슬 중합체의 펜던트 기(pendant group)이거나, 선형 주사슬 중합체의 백본에서 결합될 수 있다.

본 발명의 콤비네이션은 추가 화합물을 포함할 수 있다. 명백하게, 이 콤비네이션은 방출된 광, 특히 백색 광의 색을 조절하기 위해 복수의 인광 수용체 화합물을 포함할 수 있다. 다른 추가 화합물의 예는, 홀 이동과 주입 화합물, 전자 이동과 주입 화합물, 홀, 전자 및/또는 엑사이톤 차단 또는 포획 화합물을 포함하고, 이러한 화합물은 기술 분야에서 이 자체만으로 이미 알려져 있다. 단일상태 또는 삼중상태 소멸제(quenching agent), 증감제(sensitizing agent) 및 시스템 간 교차결합 촉진제(agent facilitating inter system crossing)가 또한 첨가될 수 있다. 첨가제와, 박막 형성과 같은 공정 촉진제가 또한 사용될 수 있다.

공여체 화합물, 수용체 화합물과 이들의 콤비네이션은 우수한 박막 형성 특성을 갖는다. 진공 증착법은 화합물이 저분자량인 것을 요구하는 반면, 스판 코팅과 인쇄 방법과 같은 습식 증착법은 일반적으로 중합체와 같은 보다 높은 분자량의 화합물을 필요로 한다.

EL 디바이스에 사용된 경우, 공여체 또는 수용체 또는 이들의 콤비네이션을 포함하는 층은 얇은 것이 바람직하고, 즉 1nm 내지 500 μm 또는 보다 구체적으로 10nm 내지 10 μm 또 더욱 구체적으로 20nm 내지 1 μm 이다. 두께는 약 10nm 내지 300nm인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 전자발광 디바이스는, 본 발명에 따른 공여체와 수용체 화합물의 특정 콤비네이션과 별도로, 종래의 구조일 수 있다.

그 가장 단순한 형태에서, 전자발광 디바이스는, 홀 주입 전극과 전자 주입 전극 사이에 분산된 본 발명에 따른 콤비네이션을 포함하는 유기 전자발광 층{광 방출 층(light-emissive layer), LEL}을 포함한다.

이와 다른 복잡한 디바이스 구조는, HIE/HTL/LEL/EIE, HIE/LEL/ETL/EIE, HIE/HTL/LEL/ETL/EIE, HIE/LEL/HBL/EIE, HIE/EBL/LEL/EIE, HIE/HTL/LEL/HBL/EIE, HIE/HTL/EBL/LEL/EIE, HIE/LEL/HBL/ETL/EIE, HIE/HTL/LEL/HBL/ETL/EIE, HIE/HTL/HBL/LEL/EIE 또는 HIE/HTL/HBL/LEL/ETL/EIE를 포함하고, 여기

서 HIE는 홀 주입 전극, EIE는 전자 주입 전극, HTML은 홀 이동 및/또는 홀 주입 층, ETL은 전자 이동 및/또는 주입층, LEL은 광 방출층, HBL은 홀 차단층, EBL은 전자 차단층, XBL은 엑사이톤 차단층을 의미한다. 이러한 층은 기술 분야에서 이 자체가 이미 알려져 있고, 본 발명에 따른 전자발광 디바이스에서 적절히 사용될 수 있다.

전자발광 디바이스는, 전도성 중합체와 같은 유기 물질, 또는 Pd, Pt, Au, Ag, Al 및 ITO와 같은 금속의 높은 일 함수 홀 주입 전극과, Al, Ca, Ba, Sm, Yb, Li 및 Mg와 같은 낮은 일 함수 금속을 포함하는 낮은 일 함수 전자 주입 전극을 포함하는 발광 다이오드일 수 있다. 대안적으로, 전자발광 디바이스는 발광 전기화학 전지일 수 있고, 이는 높은 일 함수 전자 및 홀 주입 전극을 구비할 수 있다.

전자발광 디바이스는 일반적으로 기판을 포함한다. 적절한 기판 물질은 유리, 세라믹, 금속 및 합성수지 또는 이러한 물질의 콤비네이션을 포함한다. 일반적으로, 유기 전자발광 디바이스는 산소와 물에 민감하기 때문에, 기판은 물과 산소의 침투에 대한 장벽(barrier)으로 작용한다. 합성 수지의 경우, 장벽 특성은 유리, 세라믹 또는 금속의 장벽 층(들)을 포함시켜서 향상될 수 있다. 특히 광 방출 화학 전지는 서로 인접하게 배열된 홀 주입 및 전자 주입 전극을 가질 수 있지만, 일반적으로 유기 층 또는 층들은 전극 층 사이에 삽입되어 있다. 광 방출 층에서 생성된 광이 EL 디바이스를 빠져나올 수 있기 위해서, 기판 면(기판을 포함하는) 및/또는 기판으로부터 떨어진 면 중 하나는 방출될 광에 투명하게 만들어진다. 산소와 물의 침투를 막기 위해, EL 디바이스는 일반적으로 기밀(氣密) 방수 봉입물 안에 밀봉되어 있다. 전형적으로 이 봉입물은 기판과 이 기판에 접착되어 있는 뚜껑(lid) 또는 덮개(cover)를 포함한다. 에폭시 접착제 밀봉부(seal)를 통해 디바이스 안으로 들어오는 수분을 흡수하기 위해 물 계터 물질(water getter material)이 제공된 경우, 에폭시 접착제가 적절히 사용될 수 있다.

EL 디바이스는 바닥 방출(bottom-emissive)(즉, 방출이 기판을 통해 일어남) 또는 윗면 방출(top-emissive)로, 능동 매트릭스 회로소자(active matrix circuitry)가 기판에 제공된 경우 에파쳐(aperture)를 증가시킬 수 있다.

본 발명은 특히 다중 색 또는 풀 컬러 전자발광 디바이스에서 특히 유용하다. 수용체는 일반적으로 매우 적은 양만큼 존재해서, 공여체와 수용체가 단일층의 일부로 제공된 경우, 서로 다른 방출 영역의 가공은 공여체에 의해 결정되고, 이에 따라 방출된 색에 관계없이 기본적으로 서로 동일하다. 또한, 수용체 화합물은 소량 존재하고, 전하 주입과 이동 공정은 일반적으로 공여체 화합물에 의해 가능해서, 수용체 화합물이 전하 이동을 막거나 전하 이동에 크게 영향을 미치더라도 기본적으로 색과 무관하다.

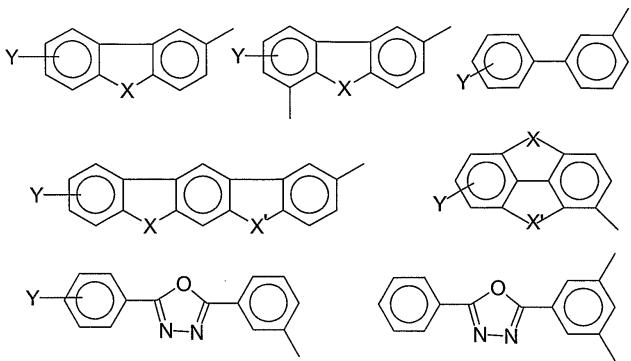
EL 디바이스는 조명, 도로 표지 디바이스 또는 세그먼트 또는 매트릭스 디스플레이 디바이스와 같은 디스플레이 디바이스로 사용될 수 있다. 매트릭스의 핵심은 박막 트랜지스터와 같은 능동 스위칭 요소(active switching element)를 이용해서 수동 어드레스 또는 능동 어드레스될 수 있다.

전자발광 디스플레이 디바이스는, 이동 전화, 개인 정보이동단말기 및 팜탑(palmtop)과 같은 핸드헬드 디바이스, 노트북 컴퓨터, 데스크탑 디스플레이 및 텔레비전 애플리케이션에 사용될 수 있다. 프로젝션 시스템은 또한 전자발광 디바이스를 포함할 수 있다.

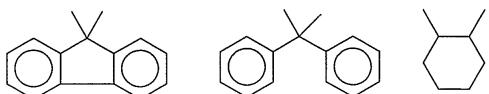
본 발명의 공여체와 수용체 화합물의 콤비네이션은 전자발광 디바이스에서만 유용하지는 않다. 다른 전기 및 광학 애플리케이션, 특히 전기 광학 및 전자 애플리케이션의 예는, 광기전 디바이스(photo-voltaic device)와 중합체 전자공학이다. 생물학적 시료의 진단법은 다른 것이다.

다른 양상에서, 본 발명은, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체와 이 공여체 중합체에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션에 관한 것으로, 전자 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체는 하나 이상의 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛을 포함하는 컨쥬게이트 사슬을 갖고, 각각의 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛은 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛을 컨쥬게이트 사슬의 각각의 제 1 및 제 2 인접 컨쥬게이트 서브유닛에 연결하는 제 1 및 제 2 불포화 라디컬 자리와, 제 1 라디컬 자리와 제 2 라디컬 자리를 서로 연결하는 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 경로를 갖고, 이 최단 경로의 불포화 원자의 수는 홀수 정수이다.

본 발명은 또한 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물과 이 공여체 화합물에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션에 관한 것으로, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물은 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위 R을 포함한다.



이 식에서, Y는 단일 결합 또는 수소이고, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 -O-, -S-, -NH-, -CH₂- 또는 -CH₂CH₂-이거나, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 -CR'R'-이거나 (-CR'R'-은 탄소 원자가 스피로 원자인 고리 구조를 나타냄), 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 -CR'HCR'H-이거나 {-CR'-CR'-은 고리 시스템, 즉 단일 고리 또는 여러 고리 (융합된 여러 고리와 같은), 포화 또는 방향족 또는 그 콤비네이션을 나타냄}, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위이다.

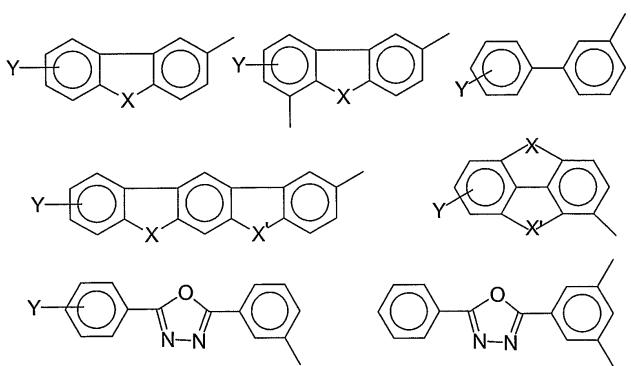


이 식에서, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 C₁-C₂₀ 디알킬메틸렌 또는 -NR¹-이고 (R¹은 페닐과 같은, C₁-C₂₀ 알킬 또는 C₄-C₁₂ 아릴), 하나 이상의 방향족 CH 단위는 각각의 질소 원자로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 수소가 아닌 각각의 치환기로 치환될 수 있다.

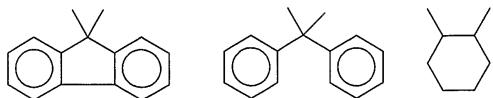
불확실한 점을 피하기 위해, 공여체 수용체 콤비네이션을 포함하는 EL 디바이스에 대해 앞에서 논의된 특징, 특히 EL 디바이스의 종속항에 명시된 특징은 콤비네이션에서 이 자체만으로 또한 사용될 수 있다.

본 발명은 또한, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체와 이 공여체 중합체에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션에 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체를 사용하는 것에 관한 것으로, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체는 하나 이상의 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛을 포함하는 컨쥬게이트 사슬을 갖고, 각각의 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛은 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛을 컨쥬게이트 사슬의 각각의 제 1 및 제 2 인접 컨쥬게이트 서브유닛에 연결하는 제 1 및 제 2 불포화 라디컬 자리와, 제 1 라디컬 자리와 제 2 라디컬 자리를 서로 연결하는 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 경로를 갖고, 이 최단 사슬의 불포화 원자의 수는 홀수 정수이다.

본 발명은 또한 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물과 이 공여체 화합물에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션에 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물을 사용하는 것에 관한 것으로, 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물은 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위 R을 포함한다.



이 식에서, Y는 단일 결합 또는 수소이고, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 -O-, -S-, -NH-, -CH₂- 또는 -CH₂CH₂-이거나, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 -CR'R'-이거나 (-CR'R'-은 탄소 원자가 스피로 원자인 고리 구조를 나타냄), 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 -CR'HCR'H-이거나 {-CR'-CR'-은 고리 시스템, 즉 단일 고리 또는 여러 고리 (융합된 여러 고리와 같은), 포화 또는 방향족 또는 그 콤비네이션을 나타냄}, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위이다.



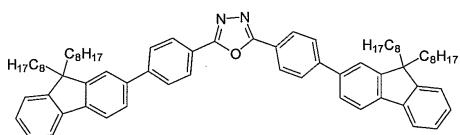
이 식에서, 같거나 서로 다른 -X- 또는 -X'-는 C₁-C₂₀ 디알킬메틸렌 또는 -NR¹-이고 (R¹은 페닐과 같은, C₁-C₂₀ 알킬 또는 C₄-C₁₂ 아릴), 하나 이상의 방향족 CH 단위는 각각의 질소 원자로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 수소가 아닌 각각의 치환기로 치환될 수 있다.

본 발명의 이러한 양상과 이와 다른 양상은 이후 기술된 예로부터 명백하고 이를 참조해서 분명하게 될 것이다.

실시예

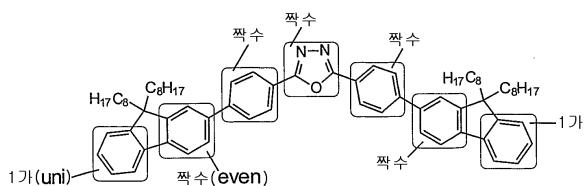
예 1

2,5-비스(4-[9,9-비스옥틸플루오レン-2-일]페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (nk475-04)



공여체 화합물 nk475-04의 합성은 본 출원이 우선권을 주장하는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 기술되어 있다.

공여체 화합물 nk475-04는 분자 전체에 뻗어있는 컨쥬게이트 사슬을 갖는다. -C(C₈H₁₇)₂ 유닛은 포화되고, 따라서 컨쥬게이트 사슬의 일부가 되지 않는다. 옥사디아졸(oxadiazole) 고리의 산소 원자는 정식으로 그 비공유 전자쌍 중 하나를 통해 π-컨쥬게이션에 참여한다. 그러나, 5원자 방향족 헤테로고리의 일부인 산소 원자인 경우, 컨쥬게이트 사슬이 홀수 정수 서브유닛을 포함하는지의 여부를 결정하기 위해, 최단 경로는 이 산소 원자를 포함해야만 하고, 이는 최단 경로가 두 개의 불포화 (질소) 원자 길이이기 때문에 옥사디아졸 서브유닛을 짹수 정수 서브유닛으로 만든다. 컨쥬게이트 사슬에서 단일 고리와 융합된 여러 고리 서브유닛을 확인하고, 1가, 짹수 정수 다가 및 홀수 정수 다가 중 하나에 따라 이들을 표지(標識)하는 것은 다음 분해를 일으킨다.

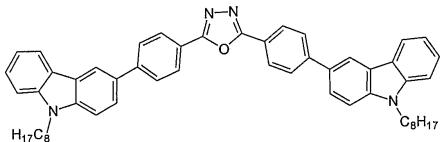


이 식에서, "1가(uni)"는 컨쥬게이트 1가 라디컬 서브유닛을 의미하고, "홀수"는 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛을 의미하며, "狎수"는 짹수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛을 의미한다. 짹수 정수 서브유닛 각각은 제 1 불포화 라디컬 자리와 제 2 불포화 라디컬 자리를 갖고, 이 사이로 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 경로가 뻗어있다. 각각의 짹수 정수 서브 유닛의 최단 경로에서 이러한 원자의 수는 2로, 짹수이다. 홀수 정수 서브유닛을 갖지 않는다는 것은, 컨쥬게이트 사슬이 본 발명에 따르지 않는다는 것을 의미한다.

nk475-04의 최저 에너지 삼중상태 레벨은 낮은 온도에서 인광 방출 스펙트럼을 기록해서 결정된다. 측정의 상세한 내용은 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 제공된다. 최저 에너지 삼중상태 레벨의 에너지는 $18,900 \text{ cm}^{-1}$ 이다 (2.34 eV, 530nm). 즉발 형광 스펙트럼으로부터 결정된 최저 에너지 단일상태 레벨의 에너지는 3.30 eV이다.

예 2

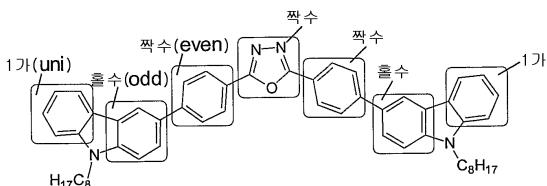
2,5-비스(4-[9-옥틸카바졸-3-일]페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (nk466-05kk)



이 공여체 화합물 nk466-05kk의 합성은 본 출원이 우선권을 주장하는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 기술되어 있다.

공여체 화합물은 분자 전체에 뻗어있는 컨쥬게이트 사슬을 갖는다. C_8H_{17} 기는 포화된 알킬기이기 때문에, 이것의 일부가 아니다. 예 1에서와 같이, 옥사디아졸 서브유닛은 짹수 정수 서브유닛으로 간주된다 카바졸 유닛의 질소 원자는 각각의 비공유 전자쌍 중 하나를 통해 정식으로 π -컨쥬게이션에 참여한다. 그러나, 이러한 질소 원자는 융합된 여러 고리의 5원자 방향족 혜테로고리 부분의 일부이기 때문에, 컨쥬게이트 유닛이 홀수 정수 서브유닛을 포함하는지의 여부를 결정하기 위해, 포화된 것으로 간주되고, 따라서 무시된다.

이를 고려해서, 컨쥬게이트 사슬에서 단일 고리와 융합된 여러 고리 서브유닛을 확인하고, 1가, 짹수 정수 다가 및 홀수 정수 다가 중 하나에 따라 이들을 표지(標識)하는 것은 다음의 분해를 일으킨다.



"홀수"로 표지된 서브유닛은 각각, 제 1 불포화 라디컬 자리와 제 2 불포화 라디컬 자리 사이에 뻗어있는 불포화 원자의 홀수 개수를 포함하는 차단되지 않은 경로를 갖는다. 이러한 각각의 홀수 정수 서브유닛 각각의 최단 경로에서 이러한 원자의 개수는 1이고, 이에 따라 서브유닛은 홀수 정수 서브유닛이다.

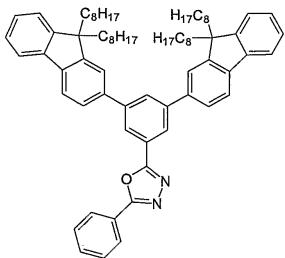
3-치환 카바졸일 서브유닛은, 적절한 인광 화합물과 결합된 경우 공여체 화합물을, 본 발명에 다른 콤비네이션에서 사용하기 위한 공여체로 만든다.

최저 에너지 삼중상태 레벨은 19700 cm^{-1} (2.44 eV)인 것으로 측정되고, 이는 예 1의 화합물의 에너지보다 실질적으로 더 높다. 즉발 형광 스펙트럼으로부터 측정된 최저 에너지 단일상태 레벨은, 3.24eV의 에너지를 갖고, 이는 예 1에서 얻어진 값보다 더 낮은 값이다.

예 1과 2의 화합물의 컨쥬게이트 유닛은 홀수 정수 서브유닛의 존재에 있어서 차이가 있기 때문에, 예 1과 2는, 컨쥬게이트 사슬에 홀수 정수 서브유닛을 도입하는 것이 삼중상태 레벨의 에너지를 증가시킨다는 것을 증명한다. 단일상태 레벨에서는 이에 해당하는 변화가 존재하지 않는다. 단일상태는 크게 변하지 않아서, 공여체 화합물을 동일하게 전하 주입에 적합하게 만든다.

예 3

2-페닐-5-(3,5-비스[9,9-비스옥틸플루오렌-2-일]페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (nk465-05)



이 공여체 화합물의 합성은 본 출원이 우선권을 주장하는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 기술되어 있다.

페닐옥사디아졸 3,5-2가 라디컬(phenyloxadiazole 3,5-bivalent radical)을 갖기 때문에, 공여체 화합물 nk465-05는 본 발명에 따른 것이다.

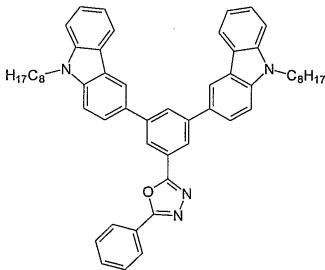
최저 에너지 삼중상태 레벨의 에너지는 약 20300 cm^{-1} 이다 (2.52 eV).

20,000 cm⁻¹를 초과하는 삼중상태 레벨을 갖기 때문에, 공여체 화합물은 EL 디바이스에서 녹색광 방출 수용체 화합물과 결합해서, 고 효율의 녹색광 방출 EL 디바이스를 제공할 수 있다.

최저 에너지 단일상태 레벨의 에너지는 3.55 eV이다.

예 4

2-페닐-5-(3,5-비스[9-옥틸카바졸-3-일]페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (nk435-08)



이 공여체 화합물의 합성은 본 출원이 우선권을 주장하는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 기술되어 있다.

페닐옥사디아졸 3,5-2가 라디컬(phenyloxadiazole 3,5-bivalent radical)과 3-치환 1가 라디컬 카바졸 서브유닛을 갖기 때문에, 공여체 화합물 nk435-08은 본 발명에 따른 것이다.

최저 에너지 삼중상태 레벨의 에너지는 약 21800 cm^{-1} 이다 (2.70 eV).

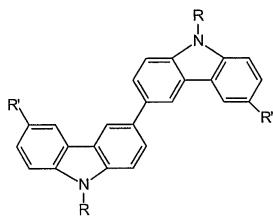
최저 에너지 단일 상태 레벨의 에너지는 3.55 eV이다.

에너지에 대한 삼중상태의 에너지(거의 450nm로)는, 공여체 화합물이 청색 방출 인광 수용체 화합물과 역 이동(back transfer)이 일어나지 않고 결합될 수 있어서 고효율의 청색 방출 EL 디바이스를 얻기 위한 가능성을 염다.

예 3과 4는, 짹수 정수 서브유닛을 홀수 정수 서브유닛으로 치환하는 것은 삼중상태 레벨의 에너지를 증가시킨다는 것을 다시 증명한다. 이러한 경향은 최저 에너지 단일상태 레벨을 위해 관찰되지 않는다.

예 5

본 출원이 우선권을 주장하는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 기술된 방법을 사용해서, 다음 화합물이 합성되고 최저 에너지 삼중상태 레벨의 에너지가 측정되었다.

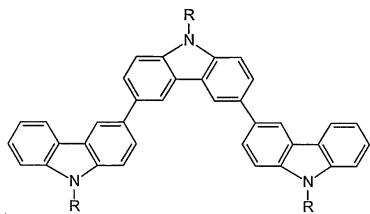


Jjb790-04k: R = C₈H₁₇이고 R' = H, 삼중상태 에너지 = 22,200 cm⁻¹ (451nm)

Jjb796-04k: R = p-메톡시페닐이고 R' = H, 삼중상태 에너지 = 22,200 cm⁻¹ (451nm)

Jjb82207kk: R = C₈H₁₇이고 R' = p-메톡시페닐, 삼중상태 에너지 = 22,000 cm⁻¹ (451nm)

Nk36503k: R = C₈H₁₇이고 R' = 페닐, 삼중상태 에너지 = 22,100 cm⁻¹ (451nm)



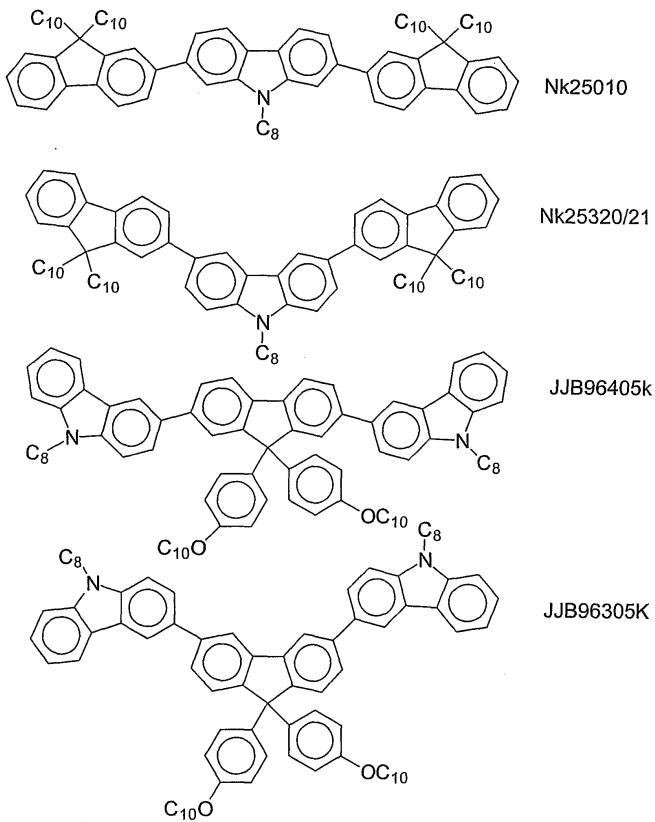
Jjb800-05: R = p-메톡시페닐이고, 삼중상태 에너지 = 22,000 cm⁻¹ (451nm)

Nk303-05: R = C₈H₁₇이고, 삼중상태 에너지 = 22,000 cm⁻¹ (451nm)

예 5는, 이러한 서브유닛의 사슬을 형성하기 위해 홀수 정수 서브유닛을 결합시켜 삼중상태 에너지는 실질적으로 동일한 에너지에서 그대로 유지되는 것을 예시한다.

예 6

본 출원이 우선권을 주장하는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 기술된 방법을 사용해서, 다음 화합물이 합성된다.



C₈은 옥틸과 C₁₀ 3,7-디메틸옥틸이다.

Nk25010의 최저 에너지 삼중상태는 19169 cm⁻¹ (2.38 eV)이고, Nk25320/21의 최저 에너지 삼중상태는 20080 cm⁻¹ (2.49 eV)이며, JJB96405K의 최저 에너지 삼중상태는 19320 cm⁻¹ (2.40 eV)이고, JJB96305K의 최저 에너지 삼중상태는 22000 cm⁻¹ (2.73 eV)이다.

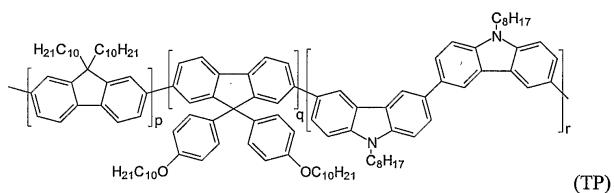
해당하는 최저 에너지 단일상태 레벨은 3.46, 3.50, 3.25 및 3.33 eV이다.

예 6의 화합물은, 컨쥬게이트 사슬에서 홀수 정수 서브유닛이 짹수 정수 서브유닛을 치환하면, 최저 에너지 삼중상태 레벨의 에너지는 증가하는 것을 또한 분명하게 예시한다. 단일 상태 레벨은 이렇게 변하지 않는다.

예 7

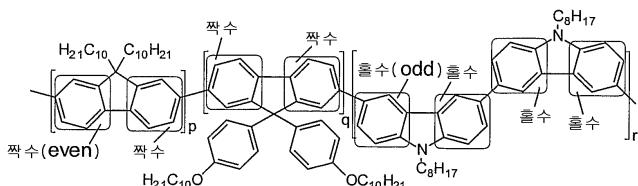
종래 방법을 사용해서, 그 구조가 ITO/PEDOT:PSS/nk380+ Irpq/BaAl으로 편리하게 표시된 전자발광 디바이스가 제조되는데, "ITO"는 인듐 주석 산화물을 주입층이고, "PEDOT:PSS"는 Bayer AG 또는 HC Starck 사로부터 구입 가능한 폴리-에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)으로 도핑된 폴리스티렌설폰산(PSS)의 홀 이동 층이며, "nk380+ Irpq"는 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물(nk380)과 오렌지색 광 방출 인광 수용체 화합물(Irpq)의 콤비네이션을 포함하는 광 방출 층이고, "BaAl"은 Ba 층과 Al 층의 전자 주입 전극층이다. 인광 수용체 화합물은 8 중량% 존재한다.

전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물(nk380)은 화학식 TP의 중합체이다.



이 식에서, 지수 p, q 및 r은 중합체에 존재하는 구조 단위의 %를 나타내는데, 구체적으로 p = 0, q = 50, r = 50이고, C₈은 n-옥틸이고, C₁₀은 3,7-디메틸옥틸이다. 이 공여체 화합물(nk380)의 합성은 본 출원이 우선권을 주장하는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 기술되어 있다.

중합체(nk380)의 컨쥬게이트 사슬에서 임의의 홀수 정수 서브유닛을 확인하는 것은 다음 결과를 낸는다.



중합체는 홀수 정수 서브유닛을 포함하고, 따라서 본 발명에 따른 전자발광 디바이스에 사용하는데 적합하다.

nk380의 최저 에너지 삼중상태 레벨은 약 2.15 eV이다. 이 값은, EL 디바이스의 광 방출 층에 기록된 고체 상태 인광 방출 스펙트럼으로부터 얻어진 값이다. 즉발 형광 스펙트럼으로부터 얻어진 해당하는 최저 에너지 단일상태 레벨은 2.95 eV이다.

오렌지색 광 방출 인광 수용체 화합물 Irpq는 이리듐(III) 비스(2-페닐퀴놀일-N,C^{2'}) 아세틸아세토네이트의 약자로, Lamansky 등의 J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 4304에 기재되어 있다.

바이어스 전압이 EL 디바이스의 전극 층에 인가되면, 전류가 통한다. 인광 수용체 화합물은 모든 전하 이동을 자동으로 촉진시키는데 지나치게 적은 양이 존재하고, 광 방출 층에 존재하는 공여체 화합물 외에 다른 추가 화합물이 존재하지 않기 때문에, 공여체 화합물은 전하 이동성이라는 결론을 내려야만 한다. 보다 구체적으로, EL 디바이스는 홀과 전자의 이동이 필요한 광을 방출하기 때문에, 공여체 화합물은 양극성이다. 약 5V 이상의 바이어스에서, EL 디바이스는 광을 방출한다. 방출된 광의 색은 오렌지색으로, 이는 인광 수용체 화합물의 방출색이다. 공여체 화합물로부터의 방출은 실질적으로 존재하지 않는다. 공여체 화합물은 전하 이동을 촉진하기 때문에, 수용체로부터의 광 방출은, 작동시, 에너지가 공여체 화합물로부터 수용체 화합물로 이동된다는 것을 의미한다.

EL 디바이스의 효율은 인가되는 바이어스에 의존한다. 7V에서, 효율은 약 6 cd/A이고, 15V에서는 약 12 cd/A이다. 이러한 효율은 커서, 공여체의 삼중상태가 수용체의 방출 레벨 이상이라는 사실과 같은 것으로 간주된다. 따라서, 본 예와 이 콤비네이션을 포함하는 EL 디바이스의 콤비네이션은 본 발명에 따른다.

예 8

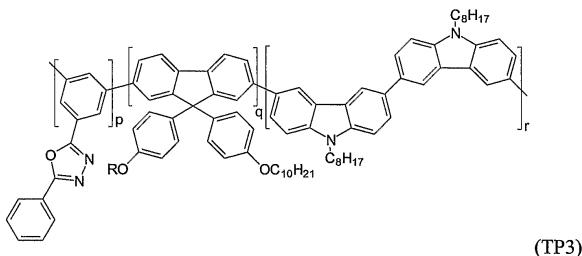
오렌지색 방출 인광 수용체 화합물이 녹색 방출 인광 수용체 화합물 Ir(ppy)₃로 치환된 것을 제외하고, 예 7과 동일한 EL 디바이스가 제조된다. Ir(ppy)₃는 이미 잘 알려진 방출제로, 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐의 약자이다. Ir(ppy)₃은 American Dye Source Inc.로부터 구입 가능하다. Ir(ppy)₃의 용해도는 제한되어 있다. 용해도는, 착화합물의 리간드에 알킬 또는 알콕시기와 같은 용해화 치환기를 결합해서 증가될 수 있다.

이렇게 얻어진 EL 디바이스의 전극에 바이어스 인가시, 전류가 통하고 광이 방출된다. 방출 스펙트럼은 수용체로부터 일어나는 주 광 방출과 호스트 중합체로부터 일어나는 약간의 청색 방출을 보여주는데, 이는 공여체로부터 수용체로 에너지 이동이 일어남을 나타낸다. 그러나, EL 디바이스의 EL 효율은 약 2.5 cd/A로, 이는 예 7의 디바이스의 효율보다 훨씬 더 낮다. 이렇게 훨씬 더 낮은 효율은, 공여체의 삼중상태 레벨의 에너지 (2.15 eV)가 수용체의 방출 레벨의 에너지 (2.25 eV)에 해당하는 약 550nm의 피크 (값)보다 훨씬 더 낮다는 사실의 결과인 것으로 간주된다. 따라서, 공여체에서 수용체로 삼중상태 엑사이톤의 이동은 불가능하고, 수용체의 방출 레벨로부터 공여체의 삼중상태 레벨로 엑사이톤의 역 이동은 용이하게 가능하다. 이러한 역 이동은 비가역적이다. 삼중상태 공여체 레벨로부터의 방출은 금지된 전이이기 때문에, 이 레벨로부터의 광 방출 효율은 매우 낮다. 따라서, EL 디바이스의 효율은 매우 낮다.

예 9

공여체 중합체가 중합체 nk477로 치환된 것을 제외하고 예 8과 동일한 EL 디바이스가 제조된다.

중합체 nk477은 구조식 TP3를 갖는다.



이 식에서, R = OC₁₀H₂₁, OC₁₀H₂₁는 3,7-디메틸옥틸옥시, C₈H₁₇는 n-옥틸, p = 50, q = 0, r = 50이다.

이 공여체 화합물(nk477)의 합성은 본 출원이 우선권을 주장하는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 기술되어 있다.

이 중합체의 최저 에너지 삼중상태 레벨은 약 2.56 eV (20,600 cm⁻¹, 500 nm)이다. 이 값은 EL 디바이스의 광 방출 층의 고체 상태 측정으로부터 얻어진 값이다. 즉발 형광 스펙트럼으로부터 얻어진 해당하는 최저 에너지 단일상태 레벨은 2.84 eV로, 이는 단지 0.28 eV의 단일상태 삼중상태 에너지 차이를 제공한다.

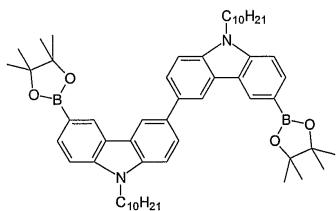
중합체(nk477)의 반복 유닛의 컨쥬게이트 주 사슬은 훌수 정수 서브유닛만으로 이루어진다. 옥사디아졸은 컨쥬게이트 결사슬의 일부이다.

EL 디바이스의 전극에 바이어스를 인가하는 것은, 스펙트럼이 Ir(ppy)₃ 수용체 화합물과 같은 녹색 광 방출을 일으킨다. 호스트 중합체(nk477)의 청색 광 방출은 관찰되지 않는다. 수용체에 의해 방출된 광은, 색도 좌표(chromaticity coordinate)가 (0.343;0.634)인 포화 녹색이다. 명백히, 공여체로부터 수용체로 에너지의 이동은 매우 빠르게 일어나서, 호스트 중합체의 휘도는 완벽하게 소멸된다.

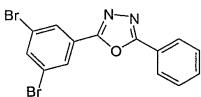
EL 디바이스의 효율은 약 7 내지 9V의 바이어스에서 약 15 cd/A이다. 이 효율은 예 8의 EL 디바이스에 대해 얻어진 것보다 훨씬 더 높다. 이러한 효율의 차이는, 예 8과 대조적으로, 공여체 삼중상태 레벨이 에너지 면에서 수용체 화합물의 방출 레벨(약 550nm)보다 더 높다는 사실과 상응한다. 이는 공여체로부터 수용체로 삼중상태 엑사이تون의 이동을 가능하게 하고, 수용체로부터 공여체로 엑사이تون의 역 이동을 방지한다. 따라서, 이 예의 공여체와 수용체의 콤비네이션과 이 콤비네이션을 포함하는 EL 디바이스는 본 발명에 따른다.

예 10

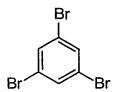
50 몰%의 비스[3-{4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤일}-9-(3,7-디메틸옥틸)카바졸-6-일]과,



45.5 몰%의 2-페닐-5-(3,5-디브로모페닐)-1,3,4-옥사디아졸과,



3 몰%의 1,3,5-트리브로벤젠을



중합시켜 중합체를 얻는다.

중합체는 jjb994로 불린다.

단위체의 합성과 중합 방법은, 본 출원이 우선권을 주장하는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 기술되어 있다.

중합체에서, 브롬 화합물과 봉소 화합물은 엄격하게 교대 방식으로 결합되는 반면, 원칙적으로 서로간에 브롬 화합물을 무작위로 결합된다. 1,3,5-트리브로벤젠은 세 개의 반응기를 갖고 있기 때문에, 이것은 교차결합제이고, 중합체 jjb994는 교차결합, 보다 구체적으로, 이는 5 몰% 미만의 교차결합제를 함유하기 때문에 약간 교차결합되어 있다.

중합체 jjb994는 100%의 홀수 정수 서브유닛을 컨쥬케이트 주 사슬에 갖고, 결사슬로 페닐 옥사디아졸을 갖는다.

이 중합체의 최저 에너지 삼중상태 레벨은 약 2.56 eV이다. 이 값은, EL 디바이스의 광 방출 층의 고체 상태 측정으로부터 얻어진 값이다. 즉발 형광 스펙트럼으로부터 얻어진 해당하는 최저 에너지 단일상태 레벨은 약 2.84 eV로, 0.28 eV만의 단일상태 삼중상태 에너지 차이를 제공한다.

공여체 화합물은 이제 중합체 jjb994라는 것을 제외하고, 이전 예와 동일한 EL 디바이스가 제조된다.

EL 디바이스에 바이어스 인가시, Ir(ppy)_3 수용체의 녹색 광 방출 특징이 관찰되고, 이는 공여체와 수용체 사이에 에너지 이동이 일어났음을 나타낸다.

EL 디바이스의 효율은 약 20 내지 24 cd/A인 것으로 측정된다. 이 효율은 매우 높고, 또한 이 효율은 EL 디바이스 내의 전류 밀도에 관계없이 얻어진다. 효율은 0 내지 500 A/m² 범위 내에서는 적어도 실질적으로 일정하다. 2층 (PEDOT:PSS 와 광 방출층) 디바이스로 고효율이 얻어지는 것이 분명하다.

예 11

공여체 화합물로 중합체 jjb857이 사용된 것을 제외하고 예 8이 반복된다.

중합체 jjb857은 구조식 TP3 ($p=20$, $q=50$, $r=30$)에 따른 것이다. 중합체의 합성은 본 출원이 우선권을 주장하는 독일 특허 출원 1022660 (출원인 관리번호 PHNL030114NLP)에 기술되어 있다.

중합체 jjb857의 컨쥬케이트 주 사슬은 여러 개의 홀수 정수 서브유닛을 갖는다.

이 중합체의 최저 에너지 삼중상태 레벨은 약 2.29 eV이다. 이 값은 EL 디바이스의 광 방출 층의 고체 상태 측정으로 얻어진 값이다. 즉발 형광 스펙트럼으로부터 얻은 해당하는 최저 에너지 단일상태 레벨은 약 2.79 eV로, 단지 0.50 eV의 단일 삼중상태 에너지 차이를 제공한다.

EL 디바이스가 바이어스되면, Ir(ppy)_3 의 녹색 광 방출 특징이 약 7.5 cd/A의 효율로 관찰된다.

예 12

ITO로 덮인 유리 기판 위에. 다음 조성을 갖는 층 스택(HTL/LEL/HBL/ETL/EIE)이 진공 증착으로 증착된다.

30.1nm α -NPD/ 30nm {91.7 중량% Jjb796-04k, 8.3 중량% Ir(ppy)₃}/ 10nm 바토쿠프로인(bathocuproin)/ 40nm Alq₃/ 1.5nm Li-벤조산염/ 70nm Al으로, α -NPD는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘이고, 바토쿠프로인은 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린이다. Alq₃는 알루미늄 트리속신(aluminum trisoxine)이다. 카바졸 공여체 화합물 Jjb796-04k는 240°C에서 증착한다.

디바이스는 인광 수용체 화합물 Ir(ppy)₃의 녹색 광 특징을 방출한다. 디바이스의 외부 효율은 약 30 내지 35 cd/A이다. 이합체(dimer) 카바졸 Jjb796-04k가 카바졸 삼합체 Jjb800-05로 치환되면, 15 내지 25 cd/A의 외부 효율을 갖는 디바이스가 얻어진다.

반드시 어떤 이론으로 한정되기를 원하는 것은 아니지만, 이러한 효율은, 카바졸 공여체 화합물의 삼중상태 엑사이톤이 인광 수용체 화합물로 효과적으로 운반되고/되거나 삼중상태 방출제의 삼중상태 방출제의 삼중상태 엑사이톤이 카바졸 공여체 화합물로 운반되는 것이 효과적으로 방지되는 경우에만 얻어질 수 있다. 이러한 효과적인 이동 및/또는 역 이동의 효과적인 방지는 카바졸 공여체 화합물의 최저 에너지 삼중상태 레벨이 인광 수용체 화합물의 방출제 레벨 위에 위치할 것을 요구한다. 카바졸 Jjb796-04k의 삼중상태 레벨은 약 22,200 cm⁻¹이고, 공여체 화합물 Jjb800-05의 삼중상태 레벨은 22,000 cm⁻¹이다. Ir(ppy)₃의 방출제 레벨은 약 18,000 cm⁻¹이다.

산업상 이용 가능성

상술한 바와 같이, 본 발명은, 수용체 화합물의 방출 레벨을 선택해서, 적색, 황색 또는 오렌지색 광을 고효율로 방출할 수 있을 뿐만 아니라, 녹색 광 또는 심지어 이보다 주파수가 높은 청색과 같은 광을 고효율로 방출할 수 있는 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 화합물과 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스 제조에 사용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전하 이동 컨쥬케이트 공여체 중합체와 상기 공여체 중합체에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스로서,

상기 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 중합체는 하나 이상의 홀수 정수 컨쥬케이트 다가(多價) 라디칼 서브유닛을 포함하는 컨쥬케이트 사슬을 갖고, 각각의 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디칼 서브유닛은 상기 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디칼 서브유닛을 상기 컨쥬케이트 사슬의 각각의 제 1 및 제 2 인접 컨쥬케이트 서브유닛에 연결하는 제 1 및 제 2 불포화 라디칼 자리와, 상기 제 1 라디칼 자리와 상기 제 2 라디칼 자리를 연결하는 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 경로를 가지며, 상기 최단 경로의 불포화 원자의 수는 홀수 정수인, 전자발광 디바이스.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디칼 서브유닛 중 적어도 하나의 차단되지 않은 최단 경로의 불포화 원자의 수는 1인, 전자발광 디바이스.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 컨쥬케이트 사슬은 하나를 초과하는 짹수 정수 컨쥬케이트 다가 라디칼 서브유닛을 갖고, 하나를 초과하는 짹수 정수 컨쥬케이트 다가 라디칼 서브유닛은 두 개의 짹수 정수 컨쥬케이트 다가 라디칼 서브유닛이 서로 연결되지 않도록 상기 컨쥬케이트 사슬에 결합된, 전자발광 디바이스.

청구항 4.

제 1항 또는 제 2항 또는 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 컨쥬게이트 사슬은 복수의 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛을 갖고, 두 개의 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛에 결합된 임의의 인접한 컨쥬게이트 서브유닛은 이 자체가 홀수 정수 컨쥬게이트 다가 라디컬 서브유닛인, 전자발광 디바이스.

청구항 5.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 컨쥬게이트 사슬의 상기 홀수 정수 서브유닛 각각은, 상기 공여체 중합체가 에너지가 약 $20,000\text{ cm}^{-1}$ 이상인 최저 에너지 삼중상태 레벨을 가질 수 있도록 하기 위해 충분히 작은 크기를 갖는, 전자발광 디바이스.

청구항 6.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 컨쥬게이트 사슬의 하나 이상의 홀수 정수 서브유닛 각각은 20개 미만의 불포화 원자 전체 개수를 갖는, 전자발광 디바이스.

청구항 7.

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 컨쥬게이트 사슬은 홀수 정수 서브유닛이 아닌 인접한 컨쥬게이트 서브유닛을 포함하고, 이러한 인접 컨쥬게이트 서브유닛 각각은 상기 공여체 중합체가 에너지가 약 $20,000\text{ cm}^{-1}$ 이상인 최저 에너지 삼중상태 레벨을 가질 수 있도록 하기 위해 충분히 작은 크기를 갖는, 전자발광 디바이스.

청구항 8.

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 컨쥬게이트 사슬은 홀수 정수 서브유닛이 아닌 인접한 컨쥬게이트 서브유닛을 포함하고, 이러한 인접 컨쥬게이트 서브유닛 각각은 20개 미만의 불포화 원자 전체 개수를 갖는, 전자발광 디바이스.

청구항 9.

전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체와 상기 공여체 중합체에 분산된 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스로서,

상기 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체는 하나 이상의 페닐렌을 주성분으로 하는 서브유닛을 포함하는 컨쥬게이트 사슬을 포함하고, 페닐렌을 주성분으로 하는 각각의 서브유닛은 페닐렌을 주성분으로 하는 상기 서브유닛을 상기 컨쥬게이트 사슬의 각각의 제 1 및 제 2 인접 컨쥬게이트 서브유닛에 연결하는 제 1 및 제 2 라디칼 자리를 갖고, 상기 제 1 및 제 2 불포화 라디칼 자리는 서로 메타 배열에 위치한, 전자발광 디바이스.

청구항 10.

에너지가 약 $20,000\text{ cm}^{-1}$ 이상인 최저 에너지 삼중상태 레벨과 에너지가 상기 최저 에너지 삼중상태 레벨보다 최대 0.5 eV 더 높은 최저 에너지 단일상태 레벨을 갖는 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체와, 에너지가 약 $20,000\text{ cm}^{-1}$ 이하인 인광 방출 레벨을 갖는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스.

청구항 11.

에너지가 약 $21,000 \text{ cm}^{-1}$ 이상인 최저 에너지 삼중상태 레벨과 에너지가 상기 최저 에너지 삼중상태 레벨보다 최대 0.5 eV 더 높은 최저 에너지 단일상태 레벨을 갖는 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 중합체와, 에너지가 약 $21,000 \text{ cm}^{-1}$ 이하인 인광 방출 레벨을 갖는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스.

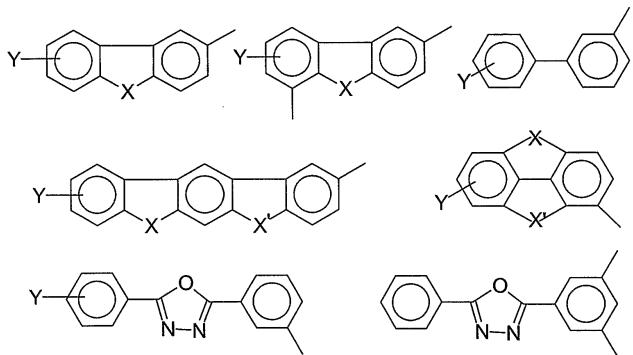
청구항 12.

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공여체 중합체와 상기 수용체 화합물이 서로 통합되어 하나의 통합된 공여체 수용체 중합체를 형성하는, 전자발광 디바이스.

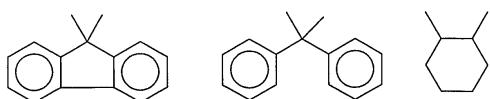
청구항 13.

전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물과 상기 공여체 화합물에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션을 포함하는 전자발광 디바이스로서,

상기 전하 이동 컨쥬게이트 공여체 화합물은 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위 R을 포함하고,



이 식에서, Y는 단일 결합 또는 수소이고, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ 는 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-$ 이거나, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ 는 $-CR'R'$ 이거나 ($-CR'R'$ 은 탄소 원자가 스피로 원자인 고리 구조를 나타냄), 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ 는 $-CR'HCR'H$ 이거나 $\{-CR'-CR'\}$ 은 고리 시스템, 즉 단일 고리 또는 여러 고리 (융합된 여러 고리와 같은), 포화 또는 방향족 또는 그 콤비네이션을 나타냄}, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ 는 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위로,



이 식에서, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ 는 C_1-C_{20} 디알킬메틸렌 또는 $-NR^1-$ 이고 (R^1 은 페닐과 같은, C_1-C_{20} 알킬 또는 C_4-C_{12} 아릴), 하나 이상의 방향족 CH 단위는 각각의 질소 원자로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 수소가 아닌 각각의 치환기로 치환될 수 있는, 전자발광 디바이스.

청구항 14.

제 13항에 있어서, 상기 공여체 화합물은, 구조 단위 R을 포함하는 컨쥬게이트 사슬을 갖는 공여체 중합체인, 전자발광 디바이스.

청구항 15.

제 13항 또는 제 14항에 있어서, 상기 공여체 화합물과 상기 수용체 화합물은 서로 통합되어 하나의 통합된 공여체 수용체 화합물을 형성하는, 전자발광 디바이스.

청구항 16.

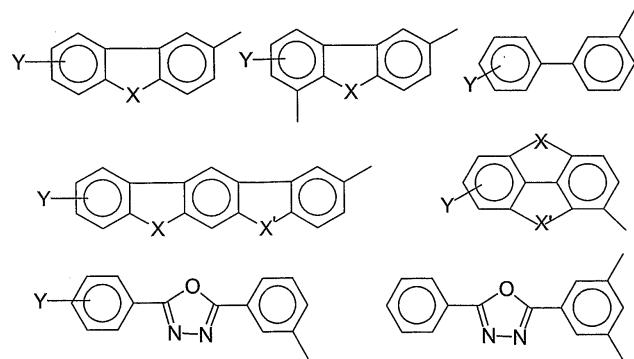
전하 이동 컨쥬케이트 공여체 중합체와 상기 공여체 중합체에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션으로서,

상기 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 중합체는 하나 이상의 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디컬 서브유닛을 포함하는 컨쥬케이트 사슬을 갖고, 각각의 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디컬 서브유닛은 상기 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디컬 서브유닛을 상기 컨쥬케이트 사슬의 각각의 제 1 및 제 2 인접 컨쥬케이트 서브유닛에 연결하는 제 1 및 제 2 불포화 라디컬 자리와, 상기 제 1 라디컬 자리와 제 2 라디컬 자리를 서로 연결하는 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 경로를 갖고, 상기 최단 경로의 불포화 원자의 수는 홀수 정수인, 콤비네이션.

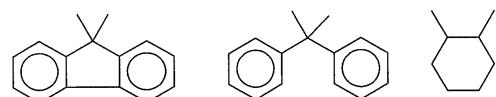
청구항 17.

전하 이동 컨쥬케이트 공여체 화합물과 상기 공여체 화합물에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션으로서,

상기 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 화합물은 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위 R을 포함하고,



이 식에서, Y는 단일 결합 또는 수소이고, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ -는 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-$ 이거나, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ -는 $-CR'R'$ -이거나 ($-CR'R'$ -은 탄소 원자가 스피로 원자인 고리 구조를 나타냄), 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ -는 $-CR'HCR'H$ -이거나 $\{-CR'-CR'\}$ -은 고리 시스템, 즉 단일 고리 또는 여러 고리 (융합된 여러 고리와 같은), 포화 또는 방향족 또는 그 콤비네이션을 나타냄}, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ -는 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위로,



이 식에서, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ -는 C_1-C_{20} 디알킬메틸렌 또는 $-NR^1-$ 이고 (R^1 은 페닐과 같은, C_1-C_{20} 알킬 또는 C_4-C_{12} 아릴), 하나 이상의 방향족 CH 단위는 각각의 질소 원자로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 수소가 아닌 각각의 치환기로 치환될 수 있는, 콤비네이션.

청구항 18.

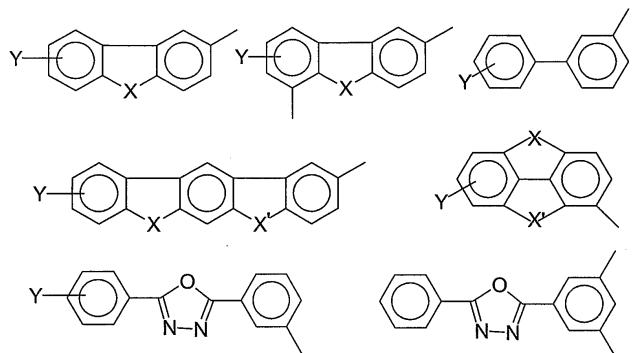
전하 이동 컨쥬케이트 공여체 중합체와 상기 공여체 중합체에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션에 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 중합체를 사용하는 방법으로서,

상기 전자 이동 컨쥬케이트 공여체 중합체는 하나 이상의 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디컬 서브유닛을 포함하는 컨쥬케이트 사슬을 갖고, 각각의 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디컬 서브유닛은 상기 홀수 정수 컨쥬케이트 다가 라디컬 서브유닛을 상기 컨쥬케이트 사슬의 각각의 제 1 및 제 2 인접 컨쥬케이트 서브유닛에 연결하는 제 1 및 제 2 불포화 라디컬 자리와, 상기 제 1 라디컬 자리와 제 2 라디컬 자리를 서로 연결하는 불포화 원자의 차단되지 않은 최단 사슬을 갖고, 상기 최단 사슬의 불포화 원자의 수는 홀수 정수인, 콤비네이션에 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 중합체를 사용하는 방법.

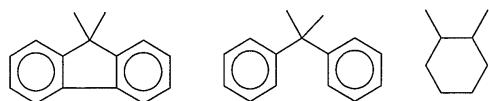
청구항 19.

전하 이동 컨쥬케이트 공여체 화합물과 상기 공여체 화합물에 분산되어 있는 인광 수용체 화합물의 콤비네이션에 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 화합물을 사용하는 방법으로서,

상기 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 화합물은 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위 R을 포함하고,



이 식에서, Y는 단일 결합 또는 수소이고, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ -는 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-$ 이거나, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ -는 $-CR'R'$ -이거나 ($-CR'R'$ -은 탄소 원자가 스피로 원자인 고리 구조를 나타냄), 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ -는 $-CR'HCR'H-$ -이거나 $\{-CR'-CR'\}$ -은 고리 시스템, 즉 단일 고리 또는 여러 고리 (융합된 여러 고리와 같은), 포화 또는 방향족 또는 그 콤비네이션을 나타냄}, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ -는 다음 구조식 중 하나에 따른 구조 단위로,



이 식에서, 같거나 서로 다른 $-X-$ 또는 $-X'$ -는 C_1-C_{20} 디알킬메틸렌 또는 $-NR^1-$ 이고 (R^1 은 페닐과 같은, C_1-C_{20} 알킬 또는 C_4-C_{12} 아릴), 하나 이상의 방향족 CH 단위는 각각의 질소 원자로 치환될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 수소가 아닌 각각의 치환기로 치환될 수 있는, 콤비네이션에 전하 이동 컨쥬케이트 공여체 화합물을 사용하는 방법.

专利名称(译)	电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020050085622A	公开(公告)日	2005-08-29
申请号	KR1020057010789	申请日	2003-12-05
[标]申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	科宁欣克利凯恩菲利普斯日元.V.		
当前申请(专利权)人(译)	科宁欣克利凯恩菲利普斯日元.V.		
[标]发明人	BRUNNER KLEMENS 브루너클레멘스 VAN DIJKEN ALBERT 반디肯알베르트 BOERNER HERBERT F 보에르너헤르베르트에프 LANGEVELD BEA M W 랑게벨트베아엠비 KIGGEN NICOLE M M 키겐니콜엠엠 BASTIAANSEN JOLANDA J A M 바스티안센요란다요트아엠 DEKOK VAN BREEMEN MARGARETHA M 데코크반브리멘마가레타엠		
发明人	브루너,클레멘스 반디肯,알베르트 보에르너,헤르베르트,에프. 랑게벨트,베아,엠.,비. 키겐,니콜,엠.,엠. 바스티안센,요란다,요트.,아.,엠. 데코크 반브리멘,마가레타,엠.		
IPC分类号	H01L51/00 C08G61/12 H01L51/30 C08L65/00 H01L51/50 C09K11/06 H01B1/12 C08G73/06 C08L79/04 H05B33/14 H01L51/20		
CPC分类号	C08G61/123 H01L51/0035 C08G61/125 C08L79/04 H01L51/0072 C08L65/00 H01L51/50 C08G73/0672 H01L51/0085 H01L51/007 H01L51/0039 H01B1/128 C08G73/06 H01L51/0036 H01B1/127 C09K11/06 H01L51/0052 C08G61/124 C08G61/126 H01L51/0043 H01L2251/308 H01L51/0081		
代理人(译)	MOON , KYOUNG金		
优先权	2002102754 2002-12-13 EP 2003102262 2003-07-23 EP 1022660 2003-02-12 NL		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

电致发光器件包括磷光受体化合物和电荷转移共轭供体化合物的组合，并且电荷转移共轭供体化合物包括其中具有连接第一和第二不饱和基团的不饱和原子的最短链的共轭单元，第一基团地方和第二个激进的地方包括激进的亚基。最短链包含的不饱和原子数可以是正奇数，1是理想的。该正奇数子单元为供体化合物提供最低能量三态水平。这个最低能量三态水平相对能量很高。在供体化合物与适当的受体化合物结合的情况下，EL器件以高效率发光。例如，对于这种方法，非常获得大型绿光发射电致发光器件的效率。

