(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0088697
(43) 공개일자 2010년08월10일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7013282
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년11월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2010년06월16일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2008/003872
(87) 국제공개번호 WO 2009/066061
국제공개일자 2009년05월28일
(30) 우선권주장
0722846.3 2007년11월21일 영국(GB)

(71) 출원인
캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠버른 비지니스 파크 캠버른 빌딩 2020
수메이션 컴퍼니 리미티드
일본 도쿄도 104-8260 추오쿠 신카와 2-쵸메 27-1
(72) 발명자
티어니 브라이언
영국 캠버른 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 리틀포트 캠버른 비지니스 파크 빌딩 2020 아이피 데파트먼트
콘웨이 나타샤
영국 캠버른 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠버른 비지니스 파크 빌딩 2020 씨디티 리미티드 아이피 데파트먼트
맥키어난 매리
영국 캠버른 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠버른 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드 아이피 데파트먼트
(74) 대리인
김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발광 장치 및 이를 위한 물질

(57) 요 약

본 발명은 애노드; 정공 수송층; 발광층; 및 캐쏘드를 포함하는 유기 발광 장치로서, 상기 정공 수송층이 9,9-바이페닐 플루오렌 단위체를 포함하는 반복 단위체를 갖는 중합체를 포함하고, 상기 9-페닐 고리가 독립적이고 임의로 치환되고, 상기 플루오렌 단위체가 임의로 접합되어 있는 유기 발광 장치에 관한 것이다.

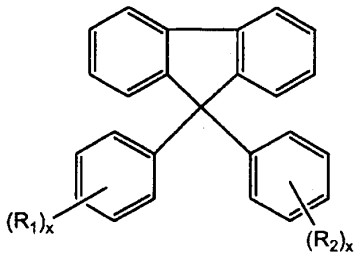
특허청구의 범위

청구항 1

애노드; 정공 수송층; 발광층; 및 캐쏘드를 포함하고,

상기 정공 수송층이, 하기 화학식 I를 만족시키고 중합체 주쇄 중 플루오렌 단위체를 포함하는 반복 단위체를 갖는 중합체를 포함하고, 상기 플루오렌 단위체가 임의로 접합되어 있는, 유기 발광 장치:

[화학식 I]



상기 식에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 치환체를 나타내고,

각각의 x는 독립적으로 0 또는 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

정공 수송 중합체의 Tg가 200 ℃ 미만인, 유기 발광 장치.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

정공 수송 중합체가 침착 후 가열에 의해 재-배향되는(reordered), 유기 발광 장치.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

정공 수송 중합체가 가용성이어서, 용액으로부터 침착되어 층을 형성할 수 있는, 유기 발광 장치.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

정공 수송층이, 약 4.5 내지 5.8 eV, 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5 eV 수준의 HOMO 수준을 갖는, 유기 발광 장치.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

R_1 및 R_2 중 하나 이상이, 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환체를 나타내는, 유기 발광 장치.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

R_1 및 R_2 중 하나 또는 둘다가 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내는, 유기 발광 장치.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

R_1 및 R_2 중 하나 이상이 페닐 고리상의 메타 위치에 위치하는, 유기 발광 장치.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

R_1 및 R_2 둘다가 메타 위치에 위치하는, 유기 발광 장치.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

R_1 및 R_2 중 하나 이상이 페닐 고리상의 파라 위치에 위치하는, 유기 발광 장치.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

R_1 및 R_2 둘다가 파라 위치에 위치하는, 유기 발광 장치.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

정공 수송 중합체가 공중합체인, 유기 발광 장치.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

정공 수송 중합체가 트라이아릴아민 반복 단위체를 포함하는, 유기 발광 장치.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

정공 수송 중합체가, 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체를 30 내지 80몰% 포함하는, 유기 발광 장치.

청구항 15

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

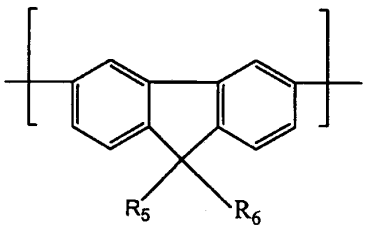
정공 수송 중합체가, 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체와 트라이아릴아민 반복 단위체의 공중합체인, 유기 발광 장치.

청구항 16

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

정공 수송 중합체가, 하기 화학식 22를 만족시키는 플루오렌 반복 단위체를 추가로 포함하는, 유기 발광 장치:

[화학식 22]



상기 식에서, R_5 및 R_6은 독립적으로 수소 또는 임의로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬 중에서 선택된다.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

발광 장치가 애노드와 정공 수송층 사이의 정공 주입층을 추가로 갖는, 유기 발광 장치.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

정공 주입층이 전도성 유기 물질을 포함하는, 유기 발광 장치.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

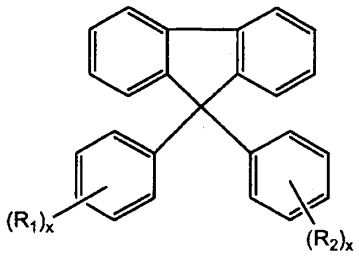
상기 장치가 청색, 적색 및 녹색 발광층을 갖는 풀-칼라 디스플레이에 포함되되, 여기서 상기 정공 수송층이 청색, 적색 및 녹색 전자발광 물질에 대해 공통인, 유기 발광 장치.

청구항 20

하기 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체를 갖되, 플루오렌 단위체가 임의로 접합되어 있는, 발광 장치내 정공 수송 중합체로서 사용하기에 적당한 중합체로서,

상기 중합체가 175 ℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는, 중합체:

[화학식 I]



상기 식에서,

R_1 및 R_2은 각각 독립적으로 치환체를 나타내고,

각각의 x는 독립적으로 0 또는 정수이다.

청구항 21

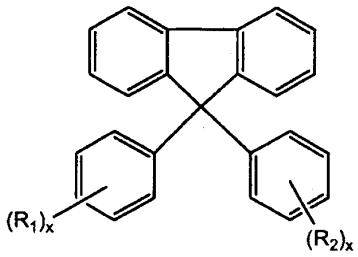
제 21 항에 있어서,

중합체가 제 2 항, 제 4 항 및 제 6 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에서 정의된 정공 수송 중합체인, 중합체.

청구항 22

(A) 하기 화학식 I를 만족시키는 구조 단위체; 및 (B) 두 개의 반응성 이탈기를 포함하는 공액 중합체의 제조에 적합한 단량체:

[화학식 I]



상기 식에서, R_1 및 R_2은 각각 독립적으로 치환체를 나타내고,

(i) R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 파라 위치에 위치하고 5개 이상의 탄소 원자를 함유하거나;

(ii) R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 메타 위치에 위치하고 5개 이상의 탄소 원자를 함유하거나;

(iii) R_1 및 R_2 중 하나는 메타 위치에 위치하고, R_1 및 R_2 중 다른 하나는 파라 위치에 위치하고, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 5개 이상의 탄소 원자를 함유한다.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

2개의 반응성 이탈기가 독립적으로 붕소 유도체 기, 할로겐, 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트로 구성된 군 중에서 선택되는, 단량체.

청구항 24

정공 수송층을 침착시킨 후, 상기 정공 수송층을 가열하는 단계를 포함하는, 제 3 항에 정의된 발광 장치의 제조방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

정공 수송 중합체가 제 2 항, 제 4 항, 및 제 6 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은, 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 정공 수송층을 갖는 유기 발광 장치, 및 정공 수송층으로 사용하기 적합한 물질에 관한 것이다.

배 경 기 술

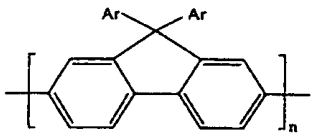
[0002] 전형적인 유기 발광 장치(OLED)는, 기판과, 상기 기판에 지지되는 애노드, 캐쏘드, 및 하나 이상의 중합성 전자 발광 물질을 포함하는 상기 애노드와 캐쏘드 사이의 발광층을 포함한다. 공정 중, 정공은 애노드를 통해 상기 장치에 주입되고, 전자는 캐쏘드를 통해 상기 장치에 주입된다. 정공 및 전자는 발광층에서 조합되어 여기자(exciton)를 형성하고, 상기 여기자가 방사선 붕괴하면서 광을 방출한다. 상기 OLED에는 다른 층들이 존재할 수도 있는데, 예를 들어 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)/폴리스티렌 설포네이트(PEDOT/PSS)와 같은 정공 주입 물질층이 상기 애노드와 발광층 사이에 제공되어, 애노드로부터의 정공을 발광층에 주입하는 것을 보조한다. 추가로, 정공 수송층은 상기 애노드와 발광층 사이에 제공되어 발광층으로 정공을 수송하는 것을 보조한다.

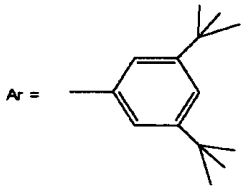
[0003] 상기 장치를 제조하는데 사용되는 중합체는, 바람직하게는 일반적인 유기 용매에 가용성이어서, 이들의 침착(deposition)을 가능하게 한다. 가용성 중합체의 일례로는, 우수한 필름 성형성을 갖고 스즈키(Suzuki) 또는 야마모토(Yamamoto) 중합법에 의해 용이하게 형성될 수 있는 폴리플루오렌을 들 수 있다. 이는 생성물인 중합

체의 위치규칙성(regioregulatory)에 대한 고도의 제어를 가능하게 한다.

[0004] 국제특허 공개공보 제 WO 99/20675 호는 공액 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 9,9-이치환된 플루오렌 단위체가 개시되어 있는데, 여기서 치환체는 C_1-C_{20} 하이드로카빌, S, N, O, P 또는 Si 원자 중 하나 이상을 함유하는 C_1-C_{20} 하이드로카빌, C_4-C_{16} 하이드로카빌 카보닐옥시, 또는 C_4-C_{16} 알킬(트라이알킬실록시) 중에서 선택된다. 추가로, 상기 2개의 치환체는, 플루오렌 고리상의 9-탄소와 함께 C_5-C_{20} 고리 구조물, 또는 S, N 또는 O 중 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 C_4-C_{20} 고리 구조물을 형성할 수 있다. 단지 n-옥틸 치환체만이 예시되어 있다.

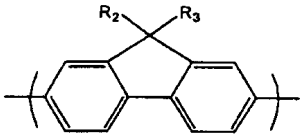
[0005] 문헌[J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 946-953]은 청색 발광 단독중합체에 관한 것이다. 중합체 20b는 하기와 같은 화학식을 갖는다:





[0006]

[0007] 유럽특허 제 1088875 호는 페닐 안트라센계 중합체를 갖는 전자발광 장치를 개시하고 있다. Tg를 증가시키기 위해, 아다만탄 스페이서기가 중합체에 도입된다. 중합체 67은 하기와 같은 화학식의 반복 단위체를 갖는다:

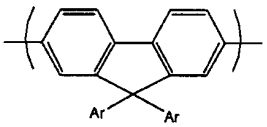


[0008]

[0009] 상기 식에서, R_2 및 R_3은 4-메톡시페닐이다.

[0010] 상기 중합체는 발광성 물질로 언급되어 있다.

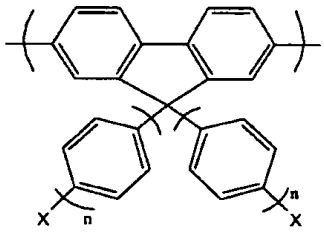
[0011] 국제특허 공개공보 제 02/092723 호에는 청색 방사성 중합체가 개시되어 있다. 전자발광 중합체에 2,7-연결된 9,9 다이아릴플루오렌 반복 단위체를 도입하면 유리 전이 온도(Tg)가 증가한다고 개시되어 있다. 특히, 화학식



의 반복 단위체가 개시되어 있는데, 상기 화학식에서 각각의 Ar은 독립적으로 화학식

(여기서, n은 1, 2 또는 3이고, R은 가용화 기 또는 수소이다)의 임의로 치환된 잔기로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택된다.

[0012] 국제특허 공개공보 제 02/092724 호는 전자 수송 및 방사성 중합체에 관한 것이다. 국제특허 공개공보 제 02/092724 호의 발명의 하나의 양태에 따른 중합체는 하기 화학식을 갖고 치환되거나 비치환된 기를 포함하는 제 1 반복 단위체를 갖는다.



[0013]

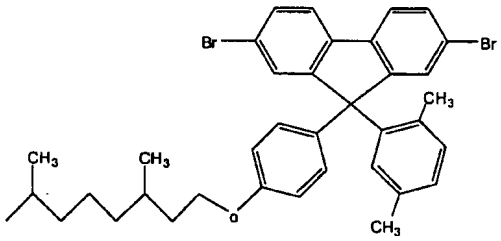
[0014] 상기 식에서,

[0015] n은 1, 2 또는 3이고,

[0016] X는 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴알킬, 알킬아릴, 시아노, 할라이드, 할로알킬, 할로아릴, 할로헤테로아릴 또는 알콕시기이다.

[0017] 바람직하게는, X는 수소 또는 알킬기이다. 이러한 중합체는 전자 수송 물질로서 이전에 사용된 중합체에 비해 높은 Tg를 갖는 것으로 언급되고 있다. 175℃의 Tg가 명시되어 있다. 제 9 면에서, X가 메틸, 에틸, n-부틸, s-부틸 또는 3급 부틸 중에서 선택되는 것이 바람직하다고 언급되어 있다.

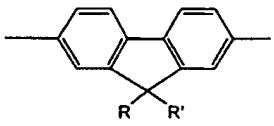
[0018] 미국특허 제 6653438 호는 공액 방사성 중합체에 관한 것이다. 중합체로의 도입을 위한 단량체는 하기 화학식을 갖는 것으로 개시되어 있다:



[0019]

[0020] 실시예 P4에서, 이러한 단량체는 트라이페닐아민 반복 단위체와 제 2의, 상이한 플루오렌 반복 단위체를 갖는 중합체에 도입된다.

[0021] 국제특허 공개공보 제 2004/023573 호는 광학 장치의 형성 방법을 개시한다. 상기 방법에 따르면, 제 1 층이 제 1 전극상에 형성되고, 제 2 층이 제 1 층과 접촉하도록 형성된다. 제 1 층은, 제 2 층의 침착 전에, 열, 진공 및 상온 건조 처리 중 하나 이상에 의해 적어도 부분적으로 불용성이도록 만든다. 제 1 층은, 제 1 반도체 물질을 침착함으로써 형성되고, 제 2 층은 제 2 반도체 물질을 침착함으로써 형성된다. 제 1 및 제 2 반도체 물질 중 하나 또는 둘다가 중합체인 경우, 중합체가 공액형인 것이 바람직하다고 언급되어 있다. 추가로, 이러한 공액 중합체는 바람직하게는 9-치환된 또는 9,9-이치환된 플루오렌, 2,7-다이일 반복 단위체, 가장 바람직하게는 하기 화학식의 임의로 치환된 단위체를 포함하는 것으로 언급되어 있다.

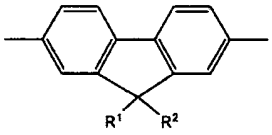


[0022]

[0023] 상기 식에서,

[0024] R 및 R'은 수소, 또는 임의로 치환된, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬 중에서 독립적으로 선택된다.

[0025] 국제특허 공개공보 제 2006/070185 호는 아민 단량체 및 중합체에 관한 것이다. 특히 바람직한 아민 중합체는 임의로 치환된 2,7-연결된 플루오렌, 가장 바람직하게는 하기 화학식의 반복 단위체를 포함하는 것으로 언급되어 있다:



[0026]

[0027] 상기 식에서, R_1 및 R_2는 수소 또는 임의로 치환된, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬 중에서 독립적으로 선택된다. 제 18 면에는, 바람직한 정공 수송 중합체가 AB 공중합체 또는 "제 1 반복 단위체" 및 트라이아릴아민 반복 단위체임이 언급되어 있다. "제 1 반복 단위체"란 아릴렌 반복 단위체 중에서 선택된 것으로 정의되어 있다.

[0028] 발광 장치에서의 정공 수송층을 위한 신규하고 바람직하게는 개선된 물질에 대한 요구가 계속되고 있다. 특히, 풀-칼라 디스플레이의 청색, 적색 및 녹색 전자발광 물질을 위한 공통 정공 수송층으로서 사용될 수 있는, 신규하고 바람직하게는 개선된 물질을 발견하는 것이 바람직할 것이다.

[0029] 국제특허 공개공보 제 WO 2004/023573 호에서 언급된 바와 같이, 발광 장치를 형성하는 경우, 발광층을 형성하기 이전에 정공 수송층을 가열하는 것이 바람직할 수 있다. 보다 바람직하게는, 정공 수송층은 정공 수송 물질의 유리 전이 온도 보다 높은 온도로 가열된다. 이와 같이, 낮은 유리 전이 온도(Tg)를 가져서 상기 Tg 초과로 가열할 수 있는 정공 수송 물질을 제공하는 것이 바람직할 수 있다.

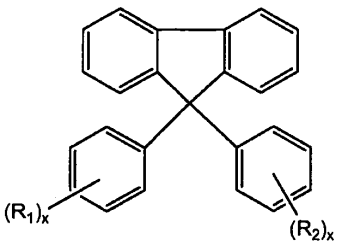
발명의 내용

[0030] 본 발명의 발명자들은, 중합체에 증가된 안정성을 제공하고(장치에서 사용되는 경우 우수한 수명을 유도함) 결과적으로 청색, 적색 및 녹색 전자발광 물질과의 상용성의 측면에서 바람직한 HOMO 및 LUMO 수준을 갖는 중합체를 형성하는 반복 단위체가 도입된 신규한 정공 수송 중합체를 제공함으로써, 전술한 문제들 중 적어도 일부를 예상치 못하게 해소하였다. 이러한 장점은, 중합체의 Tg를 상당히 증가시키는 반복 단위체 없이 달성된다. 종래 업계에는 이러한 반복 단위체가 중합체의 Tg를 극적으로 증가시키는 것으로 알려져 있었기 때문에, 이러한 결과는 전혀 예상치 못한 것이다.

[0031] 용액 가공된 장치에서, 발광층이 용액으로부터 침착되는 경우, 이는 바로 밑의 정공 수송 층을 용해시키지 않는 것이 중요함은 주지하고 있을 것이다. 본 발명자들은, 낮은 Tg의 정공 수송 물질이 높은 Tg 물질에 비해 더 쉽게 불용성으로 만듦을 놀랍게도 발견하였다.

[0032] 이와 같이, 본 발명의 제 1 양태는, 애노드; 정공 수송층; 발광층; 및 캐쏘드를 포함하는 유기 발광 장치로서, 상기 정공 수송층이 중합체 주쇄에, 플루오렌 단위를 포함하고 하기 화학식 I을 만족시키는 반복 단위체를 갖는 중합체를 포함하고, 상기 플루오렌 단위체가 임의로 접합됨(fused)을 특징으로 한다:

[0033] [화학식 I]



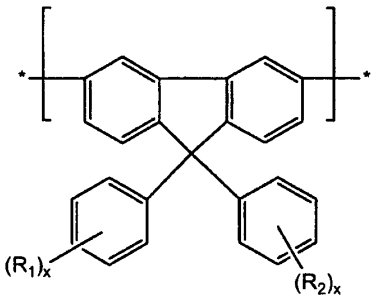
[0034]

[0035] 상기 식에서, R_1 및 R_2은 각각 독립적으로 치환체를 나타내고,

[0036] 각각의 x는 독립적으로 0 또는 정수이다.

[0037] 바람직하게는, 상기 플루오렌 단위체는 접합되어 있지 않고, 본 발명의 제 1 양태에 따른 반복 단위체는 하기 화학식 Ia를 만족시킨다:

[0038] [화학식 Ia]



[0039]

[0040] 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체는 쇄간(interchain) 간격의 조율을 가능하게 하면서 중합체의 Tg가 장치 가공을 위해 실용적인 것을 보장한다. 이는 쇄 길이 선택을 통해 부분적으로 달성될 수 있다. 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체는 추가로 여기자에 대한 개선된 안정성 및 개선된 수명을 부여한다.

[0041] 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체를 갖는 정공 수송 중합체를 사용함으로써, 장치의 구동 전압이 감소될 수 있음이 발견되었다. 이전에는, 구동 전압이 발광층내 또는 정공 수송층내 정공 수송 반복 단위체에 의해 제어된다고 고려되었기 때문에, 이러한 결과는 매우 놀라운 것이다.

[0042] 본원에서 개시된 바와 같은 유기 발광 장치는 바람직하게는 청색, 적색 및 녹색 발광층을 갖는 풀-칼라 디스플레이에서 사용되며, 여기서 상기 정공 수송층은 청색, 적색 및 녹색 전자발광 물질에 대해 공통이다.

[0043] "적색 전자발광 물질"은, 전자발광에 의해 600 내지 750 nm, 바람직하게는 600 내지 700 nm, 보다 바람직하게는 610 내지 650 nm의 파장 범위에서 방사선을 방출하거나, 가장 바람직하게는 약 650 내지 660 nm 주변에서 발광 피크를 갖는 유기 물질을 의미한다.

[0044] "녹색 전자발광 물질"이란, 전자발광에 의해 510 내지 580 nm, 바람직하게는 510 내지 570 nm의 범위의 파장의 방사선을 방출하는 유기 물질을 의미한다.

[0045] "청색 전자발광 물질"이란, 전자발광에 의해 400 내지 500 nm, 보다 바람직하게는 430 내지 500 nm의 방사선을 방출하는 유기 물질을 의미한다.

[0046] 정공 수송 중합체의 Tg는 바람직하게는 200℃ 미만, 보다 바람직하게는 175℃ 미만이다. 정공 수송 중합체의 Tg는 차동주사열량계에 의해 측정가능하다. 본원에서 제공하는 값은 40℃/분으로 측정된 값이다.

[0047] 정공 수송 중합체는, 상기 중합체를 불용성으로 만들기 위해서, 침착 후, 바람직하게는 20 내지 60 분 동안 180 내지 200℃로 가열한다. 바람직하게는, 상기 층은 약 5 내지 10 nm 이상의 깊이까지 불용성이다.

[0048] 중요하지는 않지만, 정공 수송 중합체에는 중합체 침착 후 가교결합되는 가교결합성 단위체가 제공될 수 있다. 가교결합을 위해 정공 수송 중합체에 존재할 수 있는 적합한 단위체 및 이를 위한 적합한 기법은, 예를 들어, 국제특허 공개공보 제 WO 96/20253 호, 제 WO 05/49686 호 및 제 WO 05/052027 호에 개시된 바와 같이 당업계의 숙련자들에게 알려져 있다.

[0049] 바람직하게는, 정공 수송 중합체는 가용성이어서, 이것을 용액으로부터 침착시켜 층을 형성할 수 있다. 폴리아릴렌, 특히 폴리플루오렌을 위한 적합한 용매로는, 모노- 또는 폴리-알킬벤젠, 예를 들어 톨루엔 및 자일렌을 들 수 있다. 특히 바람직한 용액 침착 기법은 스핀-코팅 및 잉크젯 프린팅(inkjet printing)이다.

[0050] 애노드와 발광층 사이에 위치한 정공 수송층은 바람직하게는 4.5 내지 5.8 eV, 보다 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5 eV 수준의 HOMO 수준을 갖는다. 상기 HOMO 수준은 순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의해 측정할 수 있다.

[0051] 화학식 I의 반복 단위체 중 플루오렌 단위체는 바람직하게는 임의의 추가의 고리 구조물과 접합되어 있지 않다. 그러나, 접합되어 벤조플루오렌 또는 인데노플루오렌과 같은 단위체를 형성할 수 있다. 접합되어 있지 않은 경우에, 플루오렌 단위체는 바람직하게는 이들의 2- 및 7-위치에서 인접한 단위체에 연결되어 인접 단위체로의 이들의 공액을 극대화할 수 있다. 그러나, 특정 경우에, 중합체내 공액의 정도를 낮추고 이들의 밴드갭(bandgap)을 증가시키기 위해서, 플루오렌 단위체를 이들의 3- 및/또는 6-위치에서 연결시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0052] 바람직하게는, R_1 및 R_2 중 하나 또는 둘다는 선형 또는 분지형 알킬기와 같이 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는

치환체를 나타낸다. 보다 바람직하게는, R_1 및 R_2 중 하나 또는 둘다는 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환체를 나타낸다.

[0053] 바람직하게는, R_1 및 R_2 중 하나 또는 둘다는 폴리에틸렌 글리콜 쇄 또는 알콕시 쇄를 포함하는 치환체를 나타낸다.

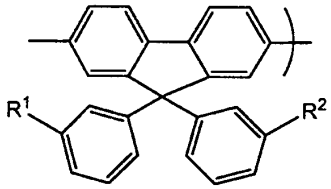
[0054] 하나의 실시양태에서, R_1 및 R_2 중 하나 이상은 페닐 고리상의 메타 위치에 위치되어 있다. 메타 위치에 존재하는 바람직한 치환체는, 바람직하게는 5개 초과의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 포함한다. 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0055] 유리하게는, 메타 위치에서 치환체를 갖는 화학식 I를 만족시키는 플루오렌 단위체는 우수한 수명을 갖지만, 화학식 I의 반복 단위체가 9,9-다이옥틸플루오렌 반복 단위체로 치환된 동등한 중합체와 실질적으로 동일한 Tg를 갖는다.

[0056] 하나의 실시양태에서, R_1 및 R_2는 둘다 메타 위치에 위치한다.

[0057] 반복 단위체는 하기 화학식 II를 만족시킬 수도 있다.

[0058] [화학식 II]

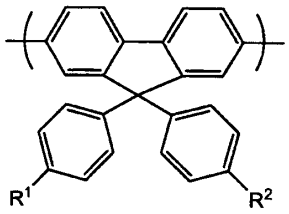
[0059] 

[0060] 또다른 실시양태에서, R_1 및 R_2 중 하나 이상은 페닐 고리의 파라 위치에 위치하고 있다. 파라 위치에 위치하는 바람직한 치환체는 5개 초과의 탄소 원자를 갖는다.

[0061] 하나의 실시양태에서, R_1 및 R_2는 둘다 파라 위치에 위치하고 있고, 바람직하게는 각각은 5개 이상의 탄소 원자를 갖는다.

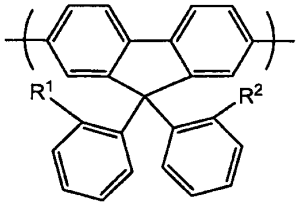
[0062] 반복 단위체는 하기 화학식 III을 만족시킬 수도 있다:

[0063] [화학식 III]

[0064] 

[0065] 반복 단위체는 하기 화학식 IV를 만족시킬 수도 있다:

[0066] [화학식 IV]

[0067] 

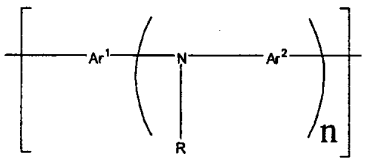
[0068] 본 발명에 따르면, 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체는 연장된 공액(extended conjugation)을 포함하는 고리 시스템, 예를 들어 사다리형 단위체 또는 인데노플루오렌에 포함될 수도 있다.

[0069] 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체는 일반적으로 정공 수송 중합체에 정공을 수송하는 것을 담당하지 않을 것이다. 바람직하게는, 정공 수송 중합체는 공중합체이다. 정공 수송 중합체는 바람직하게는 정공 수송 반복 단위체, 예를 들어 트라이아릴아민 반복 단위체를 포함한다.

[0070] 정공 수송 중합체는, 바람직하게는 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체를 10 내지 80 몰%, 보다 바람직하게는 30 내지 80몰%, 더욱 보다 바람직하게는 50 내지 80몰% 또는 30 내지 60몰%를 포함한다.

[0071] 바람직하게는, 정공 수송 중합체는 트라이아릴아민 반복 단위체를 포함한다. 바람직한 트라이아릴아민 반복 단위체는 하기 화학식 1를 만족시키는 것 중에서 선택될 수 있다:

[0072] [화학식 1]

[0073] 

[0074] 상기 식에서,

[0075] Ar^1 및 Ar^2는 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기이고,

[0076] n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고,

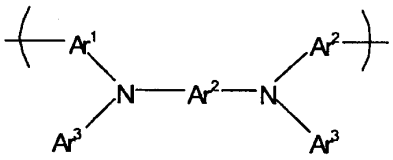
[0077] R은 H 또는 치환체, 바람직하게는 치환체이다.

[0078] R은 바람직하게는 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴, 가장 바람직하게는 아릴 또는 헤테로아릴이다. 화학식 1의 단위체 중 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기도 치환될 수 있다. 바람직한 치환체는 알킬 및 알콕시 기이다.

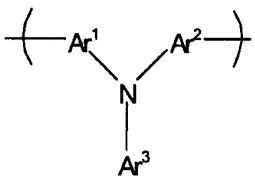
[0079] 화학식 1의 반복 단위 중 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기(즉, Ar^1, Ar^2 및 R이 아릴 또는 헤테로아릴인 경우의 R)는 직접 결합 또는 이가 연결 원자 또는 기에 의해 연결될 수도 있다. 바람직한 이가 연결 원자 및 기로는, O, S; 치환된 N; 및 치환된 C를 들 수 있다.

[0080] 화학식 I를 만족시키는 특히 바람직한 단위체는 하기 화학식 2 내지 4의 단위체를 들 수 있다:

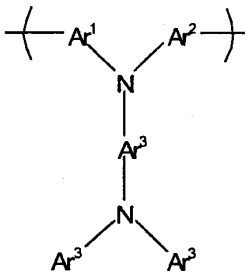
[0081] [화학식 2]

[0082] 

[0083] [화학식 3]

[0084] 

[0085] [화학식 4]



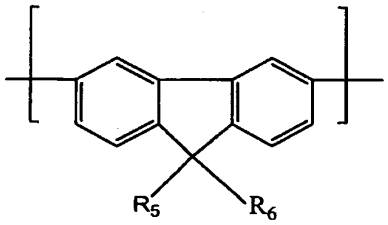
[0086]

[0087] 상기 식에서, Ar^1 및 Ar^2는 앞서 정의한 바와 같고; Ar^3은 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴기이다. 존재하는 경우, Ar^3의 바람직한 치환체는 알킬 및 알콕시기이다. 아릴 또는 헤테로아릴 기 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3 중 임의의 2종은 직접 결합, 또는 이가 연결 기 또는 원자에 의해 임의로 연결될 수도 있다. 존재하는 경우, 연결 결합, 연결 기 또는 연결 원자는 바람직하게는 공통 N 원자에 부착된 2개의 아릴 또는 헤테로아릴 기를 연결한다.

[0088] 바람직한 정공 수송 중합체는 화학식 I 및 트라이아릴아민 반복 단위체를 만족시키는 반복 단위체의 공중합체이다.

[0089] 다른 반복 단위체는, 예를 들어 추가의 플루오렌 반복 단위체, 바람직하게는 임의로 치환된 2,7-연결된 플루오렌, 더욱 보다 바람직하게는 하기 화학식 22를 만족시키는 것으로 존재할 수도 있다:

[0090] [화학식 22]



[0091]

[0092] 상기 식에서, R_5 및 R_6은 독립적으로 수소 또는 임의로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬 중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, R^1 및 R^2 중 하나 이상이 임의로 치환된 C_4-C_{20} 알킬 또는 아릴 기를 포함한다.

[0093] 하나의 실시양태에서, 정공 수송 중합체는 2,7-연결된 9,9 다이-알킬플루오렌 또는 2,7-연결된 9,9 다이-알콕시 플루오렌 반복 단위체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0094] 본 발명에 따른 바람직한 정공 수송 중합체는 9,9-다이알킬 또는 다이알킬옥시 플루오렌 반복 단위체, 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체, 및 하나 이상의 상이한 트라이아릴아민 반복 단위체로 구성되어 있다.

[0095] 본 발명에 따른 또다른 바람직한 정공 수송 중합체는, 화학식 I를 만족시키는 반복 단위체 및 하나 이상의 상이한 트라이아릴아민 반복 단위체로 구성된다.

[0096] 바람직하게는, 발광 장치는 추가로 애노드와 정공 수송층 사이에 위치한 정공 주입층을 갖는다. 바람직하게, 정공 주입층은 전도성 유기 또는 무기 물질을 포함한다. 적합한 전도성 유기 물질은, 하전 균형화 도판트(charge balancing dopant)와 함께, 하전된 종, 특히 하전된 중합체와 같은 하전된 물질을 전형적으로 포함한다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예로는, 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 특히, 폴리스티렌 설포네이트(PSS; 유럽 특허 제 0901176 호 및 유럽특허 제 0947123 호에 개시되어 있음), 폴리아크릴산 또는 플루오르화 설폰산(예를 들어 나피온(Nafion, 등록상표))와 같은 전하-균형 폴리산으로 도핑된 PEDT; 폴리아닐린(미국특허 제 5723873 호 및 미국특허 제 5798170 호에 개시되어 있음); 및 폴리(티에노티오펜)을 들 수 있다. 전도성 무기 물질의 예로는, 문헌[Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753]에 개시된 바와 같이, 전이 금속 옥사이드, 예를 들어 VOx, MoOx 및 RuOx를 포함한다.

[0097] 또다른 실시양태에서, 화학식 I를 만족시키는 반복 단위 중 펜단트 페닐 기 중 하나 또는 둘다는 하나 이상, 바

람직하게는 2개의 치환체를 갖는다. 하나 또는 두 개의 펜단트 페닐기가 2개의 치환체를 갖는 경우, 바람직하게는 하나의 치환체는 페닐 고리상의 각각의 메타 위치에 위치한다.

[0098] 본 발명의 제 2 양태는 발광 장치에서 정공 수송 중합체로서 사용하기에 적합한 중합체를 제공하되, 상기 중합체는 화학식 I(여기서, 플루오렌 단위체, R_1, R_2 및 x는 화학식 I과 관련하여 앞서 정의한 바와 같다)을 만족시키는 반복 단위체를 갖고 175℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는다.

[0099] 바람직하게는, 제 2 양태에 따른 중합체는 공중합체이다.

[0100] 바람직하게는, 제 2 양태에 따른 중합체에서, 펜단트 페닐 기 둘다는 파라 치환체(각각 보다 바람직하게는 3개 초과, 더욱 보다 바람직하게는 5개 초과의 탄소 원자를 갖는다)를 갖거나 페닐 기 둘다가 메타 치환체를 갖는다.

[0101] 제 2 양태에 따른 중합체는 본 발명의 제 1 양태에 따른 정공 수송 중합체에 대해 정의한 바와 같을 수 있다.

[0102] 본 발명의 제 3 양태는 공액 중합체의 제조에 적합하되, (A) 화학식 I(여기서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 치환체를 나타낸다)을 만족시키는 구조 단위체 및 (B) 2개의 반응성 이탈기를 포함하는, 단량체를 제공하되, 여기서,

[0103] (i) R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 파라 위치에 위치하고 5개 이상의 탄소 원자를 함유하거나;

[0104] (ii) R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 메타 위치에 위치하고 5개 이상의 탄소 원자를 함유하거나;

[0105] (iii) R_1 및 R_2 중 하나는 메타 위치에 위치하고, R_1 및 R_2 중 다른 하나는 파라 위치에 위치하고, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 5개 이상의 탄소 원자를 함유한다.

[0106] 2개의 반응성 이탈기는, 바람직하게는 붕소 유도체 기(예를 들어 보론산 또는 보론산 에스터) 및 금속 삽입에 참여할 수 있는 이탈기(예를 들어, 할로겐(바람직하게는 염소, 브롬 또는 요오드, 가장 바람직하게는 브롬), 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택된다.

[0107] 본 발명의 제 4 양태는 제 1 양태와 관련하여 정의된 바와 같은 발광 장치의 제조방법을 제공하되, 상기 방법은 정공 수송층을 침착시키는 단계; 및 그다음 정공 수송층을 가열하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0108] 본 발명은 하기 첨부된 도면을 참고로 설명될 것이다.

도 1은 본 발명에 따른 장치의 개략적인 대표도를 나타낸다.

도 2는 실시예 1에서 명시한 장치에 대한 발광 대 시간 플롯을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0109] 도 1의 실시양태는 본 발명에 따른 장치를 도시하며, 여기서 상기 장치는, 우선 기판에 애노드(1)를 형성하고, 그다음 전도성 정공 주입층(2); 정공 수송층(3); 발광층(4) 및 캐소드(5)를 침착함으로써 형성된다. 그러나, 본 발명의 장치는 우선 기판에 캐쏘드를 형성하고, 그다음 다른 층들을 형성하고, 마지막으로 애노드를 형성함으로써 형성될 수도 있음을 알 것이다. 전자 수송층은 발광층과 캐쏘드 사이에 존재할 수 있다. 존재하는 경우, 전자 수송층은 바람직하게는 약 3 내지 3.5 eV의 LUMO 수준을 갖는다.

[0110] 애노드는 바람직하게는 ITO로부터 제조된다.

[0111] 캐쏘드는 전자발광층으로의 전자의 주입을 허용하는 일함수를 갖는 물질 중에서 선택된다. 캐쏘드와 전자발광 물질 사이의 상호 부작용의 가능성과 같은 다른 인자가 캐쏘드의 선택에 영향을 미친다. 캐쏘드는 알루미늄층과 같은 단일 물질로 구성될 수 있다. 선택적으로, 이는 여러가지의 금속, 예를 들어 칼슘과 알루미늄의 이중층(국제특허 공개공보 제 WO 98/10621 호 참조), 바륨 원소(국제특허 공개공보 제 WO 98/57381 호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 국제특허 공개공보 제 WO 02/84759 호 참조); 또는 전자 주입을 보조하는 화합물의 박층, 예를 들어 리튬 플루오라이드와 같은 금속 플루오라이드(국제특허 공개공보 제 WO 00/48258 호 참조) 또는 바륨 플루오라이드(문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001] 참조); 또는 금속 옥사이드, 특히

알칼리 또는 알칼리 토금속 옥사이드, 예를 들어 바륨 옥사이드를 포함할 수 있다. 장치로의 전자의 효율적인 주입을 제공하기 위해서, 캐쏘드는 바람직하게는 3.5 eV 미만, 보다 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일함수를 갖는다.

[0112] 광학 장치는 수분 및 산소에 대해 민감한 경향이 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는 상기 장치로의 수분 및 산소의 유입을 방지하기 위해 양호한 차단 특성을 갖는다. 기판은 일반적으로 유리지만, 장치의 가요성이 바람직한 경우에는 선택적인 기판이 사용될 수 있다. 예를 들어, 플라스틱층과 차단층-교차 기판을 개시하는 미국 특허 제 6268695 호에서와 같이, 기판은 플라스틱을 포함하거나, 유럽특허 제 0949850 호에서 개시한 바와 같이 얇은 유리 및 플라스틱의 적층체를 포함할 수 있다.

[0113] 장치는 바람직하게는 습기 및 산소의 유입을 방지하기 위해서 밀봉제로 밀봉된다. 적합한 밀봉제로는 유리 시이트, 적당한 차단성을 갖는 필름, 예를 들어 중합체와 절연체의 교차 스택(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 WO 01/81649 호에 개시됨) 또는 밀폐 용기(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 WO 01/19142 호에 개시됨)를 포함한다. 기판 또는 밀봉제를 통과할 수 있는 대기의 산소 및/또는 습기의 흡수를 위한 양호한 물질이 기판과 밀봉제 사이에 위치할 수 있다.

[0114] 실제 장치에서, (광응답성 장치의 경우) 광을 흡수하거나, 또는 (OLED의 경우) 광을 방출하기 위해서 하나 이상의 전극이 반투명하다(semi-transparent). 애노드가 투명한 경우, 이는 전형적으로 인듐 주석 옥사이드를 포함한다. 투명한 캐쏘드의 예는, 예를 들어 영국특허 제 2348316 호에 개시되어 있다.

[0115] 발광층은 전자발광 물질 자체로 구성되거나 하나 이상의 추가의 물질과 함께 전자발광 물질을 포함할 수 있다. 특히, 전자발광 물질은, 예를 들어 국제특허 공개공보 제 99/48160 호에서 개시하는 바와 같이 정공 및/또는 전자 수송 물질과 혼합될 수 있다. 다르게는, 전자발광 물질은 전하 수송 물질에 공유결합될 수 있다.

[0116] 발광층으로 사용하기 위한 적합한 전자발광 중합체로는 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; 폴리인데노플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리인데노플루오렌; 폴리페닐렌, 특히 알킬 또는 알콕시 치환된 폴리-1,4-페닐렌을 포함한다. 이러한 중합체는 예를 들어 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 본원의 다른 문헌에도 개시되어 있다.

[0117] 상기 장치에서 사용된 중합체는 바람직하게는 공액되어 있고, 따라서 아릴렌 반복 단위체, 특히 1,4-페닐렌 반복 단위체(문헌[J. Appl. Phys. 1996, 79, 934] 참조); 플루오렌 반복 단위체(유럽특허 제 0842208 호 참조); 인데노플루오렌 반복 단위체(예를 들어 문헌[Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020] 참조); 및 스피로플루오렌 반복 단위체(예를 들어 유럽특허 제 0707020 호 참조)를 포함한다. 이러한 반복 단위체는 각각 임의로 치환된다. 치환체의 예로는, 가용화 기, 예를 들어 C_{1-20} 알킬 또는 알콕시; 전자당김 기, 예를 들어 불소, 니트로 또는 시아노; 및 정공 수송층에서 사용되는 것 이외의 중합체의 경우에는, 중합체의 유리 전이 온도(Tg)를 증가시키기 위한 치환체를 포함한다.

[0118] 전술한 바와 같은 아릴렌 반복 단위체를 포함하는 중합체는, 장치의 어느 층에서 사용되는지 여부 및 보조-반복 단위체의 특성에 따라, 정공 수송, 전자 수송, 및 발광 중 하나 이상의 기능을 제공할 수 있다.

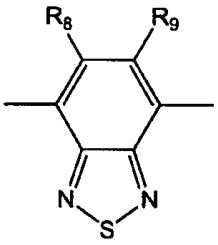
[0119] 특히, 전술한 바와 같은, 아릴렌 반복 단위체의 단독중합체, 예를 들어 9,9-다이알킬플루오렌-2,7-다이일의 단독중합체는 전자 수송을 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0120] 특히 전술한 바와 같은, 아릴렌 반복 단위체 및 트라이아릴아민, 특히 화학식 1 내지 4 중에서 선택된 반복 단위체를 포함하는 공중합체가 정공 수송 및/또는 발광을 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0121] 이러한 유형의 특히 바람직한 정공 수송 중합체는, 전술한 바와 같은 아릴렌 반복 단위체 및 트라이아릴아민 반복 단위체의 공중합체이다.

[0122] 특히 전술한 바와 같은, 아릴렌 반복 단위체 및 헤테로아릴렌 반복 단위체를 포함하는 공중합체가 전하 수송 또는 발광을 위해 사용될 수 있다. 바람직한 헤테로아릴렌 반복 단위체는 화학식 7 내지 21로부터 선택된다:

[0123] [화학식 7]

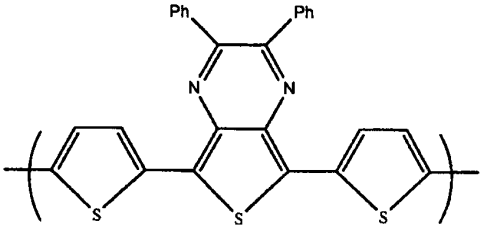


[0124]

[0125] 상기 화학식 7에서,

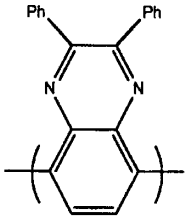
[0126] R_8 및 R_9는 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소 또는 치환기, 바람직하게는 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 시아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬이다. 용이한 제조를 위해, R_6 및 R_7는 바람직하게는 동일하다. 보다 바람직하게는, 이들은 서로 동일하고 각각 페닐기이다.

[0127] [화학식 8]



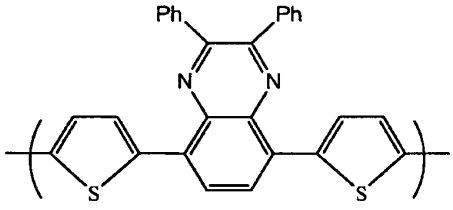
[0128]

[0129] [화학식 9]



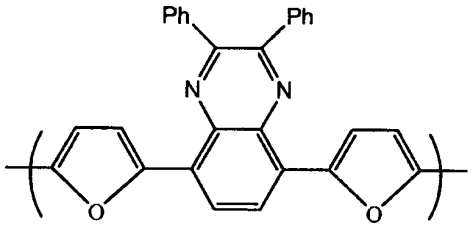
[0130]

[0131] [화학식 10]



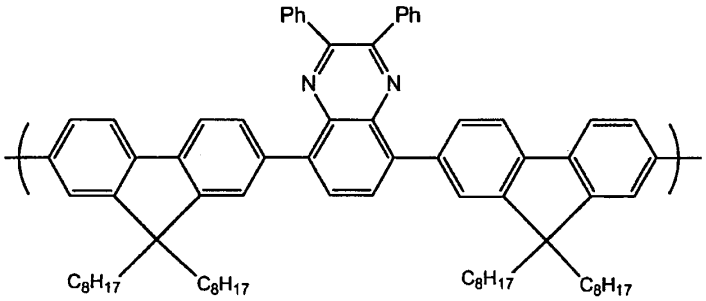
[0132]

[0133] [화학식 11]



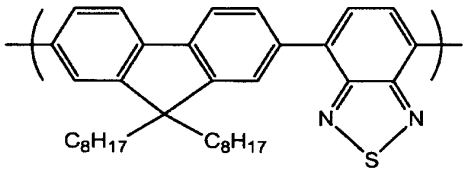
[0134]

[0135] [화학식 12]



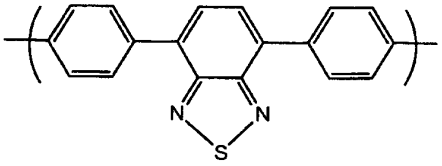
[0136]

[0137] [화학식 13]



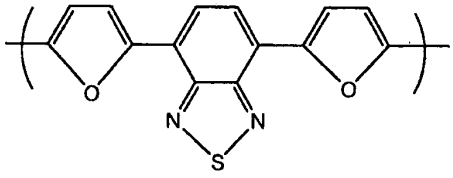
[0138]

[0139] [화학식 14]



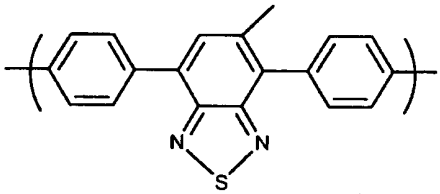
[0140]

[0141] [화학식 15]



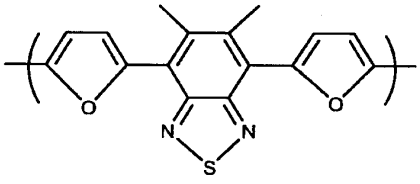
[0142]

[0143] [화학식 16]



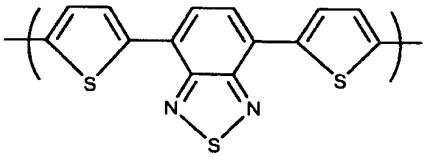
[0144]

[0145] [화학식 17]



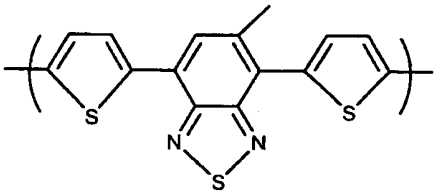
[0146]

[0147] [화학식 18]



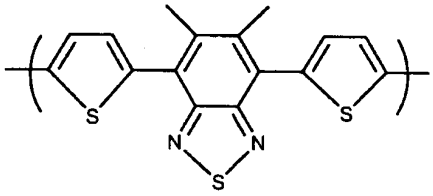
[0148]

[0149] [화학식 19]



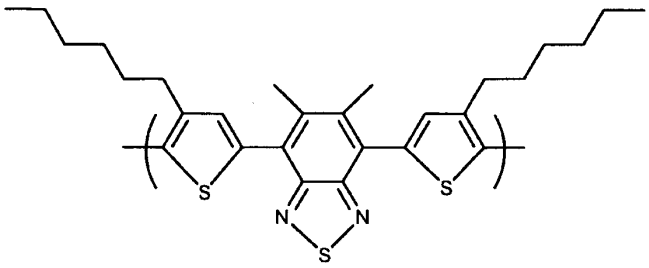
[0150]

[0151] [화학식 20]



[0152]

[0153] [화학식 21]



[0154]

[0155] 전자발광 공중합체는 예를 들어 국제특허 공개공보 제 00/55927 호 및 미국특허 제 6353083 호에서 개시한 바와 같이 전자발광 영역, 및 정공 수송 영역과 전자 수송 영역 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 정공 수송 영역 및 전자 수송 영역 중 단지 하나만 제공되면, 전자발광 영역이 정공 수송 및 전자 수송 기능 중 다른 기능도 제공할 수 있다.

[0156] 이러한 중합체내 상이한 영역은 미국특허 제 6353083 호에서와 같이 중합체 주쇄를 따라, 또는 국제특허 공개공보 제 WO 01/62869 호에서와 같이 중합체 주쇄로부터의 펜단트 기로서 제공될 수 있다.

[0157] 공액 중합체의 제조를 위한 바람직한 방법은 국제특허 공개공보 제 00/53656 호에서 기술한 스즈키 중합법 및 문헌[T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π-Conjugated Poly(arylene) Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에서 기술한 야마모토 중합법이다. 이들 중합 기법은 둘다, 금속 착체 촉매의 금속 원자가 단량체의 이탈기와 아릴기 사이에 삽입되는 "금속 삽입"에 의한 것이다. 야마모토 중합법의 경우, 니켈 착체 촉매가 사용되고, 스즈키 중합법의 경우, 팔라듐 착체 촉매가 사용된다.

[0158] 예를 들어, 야마모토 중합법에 의한 선형 중합체의 합성에서, 2개의 반응성 할로겐 기를 갖는 단량체가 사용된다. 유사하게, 스즈키 중합법의 방법에 따라, 하나 이상의 반응성 기는 붕산 또는 붕산 에스터와 같은 붕소 유도체 기이고, 다른 반응성 기는 할로겐이다. 바람직한 할로겐은 염소, 브롬 및 요오드이고, 가장 바람직하게는 브롬이다.

[0159] 따라서, 본원에 걸쳐 설명되는 바와 같은 아릴기를 포함하는 반복 단위체 및 말단 기는 적합한 이탈기를 수송하

는 단량체로부터 유도될 수 있음을 알 수 있을 것이다.

[0160] 스즈키 중합법은 위치규칙성 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 특히, 하나의 반응성 기가 할로겐이고, 다른 반응성 기가 붕소 유도체 기인 경우, 단독중합체 또는 랜덤 공중합체가 제조될 수 있다. 선택적으로, 제 1 단량체의 반응성 기 둘다가 붕소이고, 제 2 단량체의 반응성 기 둘다가 할로겐인 경우, 블록 또는 위치규칙성, 특히 AB 공중합체가 제조될 수 있다.

[0161] 할라이드 대안으로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈기에는 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함한다.

[0162] 단독 중합체 또는 여러가지의 중합체가 용액으로부터 침착되어 층을 형성할 수 있다. 폴리아릴렌, 특히 폴리플루오렌을 위한 적합한 용매는, 모노- 또는 폴리-알킬벤젠, 예를 들어 톨루엔 및 자일렌을 포함한다. 특히 바람직한 용액 침착 기법은 스핀-코팅 및 잉크젯 프린팅이다.

[0163] 스핀-코팅은, 전자발광 물질의 패턴화가 불필요한 장치의 경우, 예를 들어, 조명 용도 또는 단순한 흑백형 시그멘티드 디스플레이(simple monochrome segmented display)에 적합하다.

[0164] 잉크젯 프린팅은 고도의 정보 컨텐츠의 디스플레이, 특히 풀 칼라 디스플레이에 적합하다. OLED의 잉크젯 프린팅은, 예를 들어 유럽특허 제 0880303 호에 기술되어 있다.

[0165] 상기 장치의 다중층은, 용액 가공법에 의해 형성되며, 당업계의 숙련자라면 인접한 층간의 상호혼합을 방지하는 기법, 예를 들어, 후속적인 층의 침착 이전에 하나의 층을 가교결합하는 것, 또는 상기 층들 중 제 1 층을 형성하는 물질이 제 2 층을 침착시키는데 사용되는 용매에 불용성이도록 인접한 층의 물질들을 선택하는 것 등을 들 수 있다.

[0166] "소 분자(small molecule)" 호스트, 예를 들어 4,4'-비스(카바졸-9-일)바이페닐)(CBP로서 공지됨), 및 (4,4',4''-트리스(카바졸-9-일)트라이페닐아민)(TCTA로서 공지됨, 이카이(Ikai) 등의 문헌[Appl. Phys. Lett., 79 no. 2, 2001, 156] 참조); 및 트라이아릴아민, 예를 들어 트리스-4-(N-3-메틸페닐-N-페닐)페닐아민(MTDATA로서 공지됨)을 비롯한, 인광 방사체용 다수의 호스트가 당업계에 기술되어 있다. 특히 단독중합체, 예를 들어 폴리(비닐 카바졸)(예를 들어, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2000, 77(15), 2280] 참조); 폴리플루오렌(문헌[Synth. Met. 2001, 116, 379, Phys. Rev. B 2001, 63, 235206] 및 문헌[Appl. Phys. Lett. 2003, 82(7), 1006] 참조); 폴리[4-(N-4-비닐벤질옥시에틸, N-메틸아미노)-N-(2,5-다이-3급-부틸페닐나프탈이미드](문헌[Adv. Mater. 1999, 11(4), 285] 참조); 및 폴리(파라-페닐렌)(문헌[J. Mater. Chem. 2003, 13, 50-55] 참조)와 같은 중합체도 호스트로서 공지되어 있다. 공중합체도 호스트로서 공지되어 있다.

[0167] 발광을 위한 바람직한 금속 착체는 임의로 하기 화학식 X의 치환된 착체를 포함한다:

[0168] $ML^1_qL^2_rL^3_s$

[0169] 상기 식에서,

[0170] M은 금속이고,

[0171] L^1, L^2 및 L^3의 각각은 배위 기이고;

[0172] q는 정수이고;

[0173] r 및 s는 각각 0 또는 정수이고;

[0174] (a. q) + (b. r) + (c.s)의 합은 M상에 유용한 배위 자리의 개수이고,

[0175] 여기서 a는 L^1상의 배위 자리 개수이고, b는 L^2상의 배위 자리 개수이고, c는 L^3상의 배위 자리 개수이다.

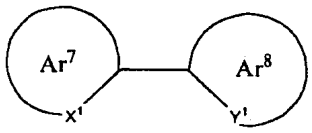
[0176] 중질 원소 M은 강한 스핀-궤도 커플링을 유도하여 빠른 계간전이(intersystem crossing) 및 삼중 상태로부터의 발광(인광)을 허용한다. 적합한 중질 금속 M은, 란탄족 금속, 예를 들어 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀, 디스프로슘, 툴륨, 에르븀 및 네오디뮴; 및 d-블록 금속, 특히 제 2 열 및 제 3 열 금속, 즉 제 39 내지 48족 및 제 72 내지 제 80 족 원소, 특히 루테늄, 로듐, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금을 들 수 있다.

[0177] f-블록 금속을 위한 적합한 배위 기로는, 산소 또는 질소 공여체 시스템, 예를 들어 카복실산, 1,3-다이케토네이트, 하이드록시 카복실산, 아실 페놀 및 이미노아실 기를 포함하는 쉬프(Schiff) 염기를 포함한다. 공지된

바와 같이, 발광성 란탄족 금속 착체는 금속 이온의 제 1 여기 상태 보다 높은 삼중항 여기 에너지 수준을 갖는 민감화 기를 요구한다. 발광은, 금속 등의 f-f 전이로부터 유래하며, 발광 색상은 금속 선택에 의해 결정된다. 선명한 발광은 일반적으로 좁아서, 디스플레이 용도에서 유용한 순수한 색상 발광을 유발한다.

[0178] d-블록 금속은 탄소 또는 질소 공여체, 예를 들어 하기 화학식 XI의 포피린 또는 두자리 리간드와의 유기금속성 착체를 형성한다:

[0179] [화학식 XI]

[0180] 

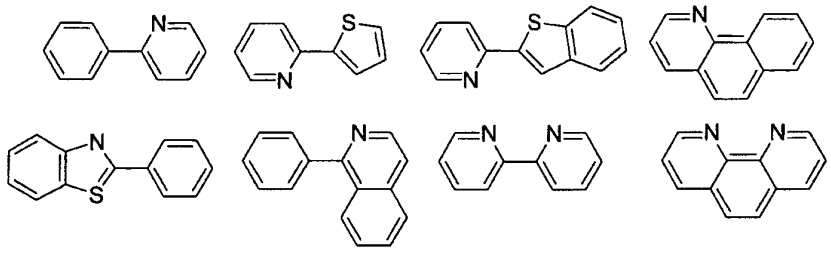
[0181] 상기 식에서, Ar^7 및 Ar^8은 상이하거나 동일하며, 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 중에서 독립적으로 선택되고;

[0182] X^1 및 Y^1은 동일하거나 상이하며, 탄소 또는 질소 중에서 독립적으로 선택되고;

[0183] Ar^7 및 Ar^8는 서로 접합될 수 있다.

[0184] X^1이 탄소이고 Y^1가 질소인 리간드가 특히 바람직하다.

[0185] 두자리 리간드의 예는 하기와 같다:

[0186] 

[0187] Ar^7 및 Ar^8 각각은 하나 이상의 치환체를 수송할 수 있다. 특히 바람직한 치환체로는, 착체의 발광을 청색-쉬프트하기 위해 사용될 수 있는 불소 또는 트라이플루오로메틸(국제특허 공개공보 제 WO 02/45466 호 및 제 WO 02/44189 호, 및 미국특허출원 제 2002-117662 호 및 제 2002-182441 호 참조); 알킬 또는 알콕시 기(일본특허출원 제 2002-324679 호 참조); 방사성 물질로서 사용되는 경우 착체로의 정공 수송을 보조하기 위해 사용될 수 있는 카바졸(국제특허 공개공보 제 02/81448 호 참조); 부가적인 기의 부착을 위한 리간드를 기능화하는 작용을 할 수 있는 브롬, 염소 또는 요오드(국제특허 공개공보 제 WO 02/68435 호 및 유럽특허 제 1245659 호 참조); 및 금속 착체의 용액 가공성을 개선하거나 수득하기 위해 사용될 수 있는 덴드론(dendron; 국제특허 공개공보 제 WO 02/66552 참조)을 포함한다.

[0188] d-블록 원소와의 사용에 적합한 다른 리간드로는 다이케토네이트, 특히 아세틸아세토네이트(acac); 트라이아릴 포스핀 및 피리딘을 들 수 있고, 이들은 각각 치환될 수 있다.

[0189] 주된 기의 금속 착체는 리간드계 또는 전하 이동 발광을 나타낸다. 이러한 착체의 경우, 발광 색상은 리간드 뿐만 아니라 금속의 선택에 의해 결정된다.

[0190] 호스트 물질 및 금속 착체는 물리적 블렌드의 형태로 조합될 수도 있다. 다르게는, 금속 착체는 호스트 물질에 화학적으로 결합될 수 있다. 중합체 호스트의 경우, 금속 착체는 중합체 주쇄에 부착된 치환체로서 화학적으로 결합되거나, 중합체 주쇄의 반복 단위로서 도입되거나, 중합체의 말단기로서 제공될 수 있다(예를 들어, 유럽특허 제 1245659 호 및 국제특허 공개공보 제 WO 02/31896 호, 제 WO 03/18653 호 및 제 WO 03/22908 호 참조).

[0191] 넓은 범위 형광성의 낮은 분자량의 금속 착체, 특히 트리스-(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄이 공지되어 있고, 유기 발광 장치에서 입증되었다(문헌[Macromol. Sym. 125 (1997) 1-48], 및 미국특허 제 5,150,006 호, 제 6,083,634 호 및 제 5,432,014 호 참조]. 이가 또는 삼가 금속을 위한 적합한 리간드로는, 옥시노이드, 예를

들어 산소-질소 또는 산소-산소 공여 원자를 갖거나, 일반적으로 치환체 산소 원자와 함께 고리 질소를 갖거나, 또는 치환체 산소 원자와 함께 치환체 질소 원자 또는 산소 원자를 갖는 옥시노이드, 예를 들어 8-하이드록시퀴놀레이트 및 하이드록시퀴녹살리놀-10-하이드록시벤젠 (h) 퀴놀리나토(II), 벤즈아졸(III), 쉬프 염기, 아조인돌, 크로몬 유도체, 3-하이드록시플라본, 및 카복실산, 예를 들어 살리실라토 아미노 카복실레이트 및 에스터 카복실레이트를 들 수 있다. 선택적 치환체로는 발광 색상을 조절할 수 있는 (헤테로) 방향족 고리 상의 할로겐, 알킬, 알콕시, 할로알킬, 시아노, 아미노, 아미도, 설포닐, 카보닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 들 수 있다.

[0192] [실시예]

[0193] 실시예 1

[0194] 하기 구조를 갖는 제 1 장치를 형성하였다:

[0195] ITO /PEDOT:PSS /HTL 1 /청색 중합체/BaOx 5nm/Al >250nm

[0196] 하기 구조를 갖는 대조용 장치를 형성하였다:

[0197] ITO /PEDOT:PSS /HTL 2/청색 중합체/BaOx 5nm/Al >250nm

[0198] 정공 수송층 및 청색 중합체가 용액으로부터 침착되었다. 정공 수송층은, 전자발광층의 침착 이전에 베이킹하였다.

[0199] HTL1 및 HTL2의 Tg는 유사하였다.

[0200] 청색 중합체는, 예를 들어 국제특허 공개공보 제 WO 02/092723 호에서 개시한 바와 같은 플루오렌 및 트라이아릴아민 단위체를 포함하는 중합체를 포함한다.

[0201] 제 1 장치의 정공 수송 층 "HTL1"은 다이알킬플루오렌, 다이아릴플루오렌 및 트라이아릴아민 반복 단위체를 포함하는 정공 수송 중합체를 포함한다.

[0202] 대조용 장치의 정공 수송 층 "HTL2"는 다이알킬플루오렌 및 트라이아릴아민 반복 단위체를 포함하는 정공 수송 중합체를 포함한다.

[0203] 결과:

[0204] 전압은 전압계를 사용하여 측정하였다. CIE 배위 및 발광은 미놀타 CS200 크로마미터(Minolta CS200 ChromaMeter)를 사용하여 측정하였다.

[0205] 장치 결과는, HLT 2에 비해 HTL 1의 경우, 색상은 유사하고, 구동 전압 및 외부 양자 효율(external quantum efficiency; EQE)은 약간 낮은 것으로 나타났다. 평균 수명은 하기와 같고, 발광 대 시간 플롯은 도 2에 도시하였다. 결과는, HTL 1의 경우, HTL 2에 비해 수명이 30% 개선되었음을 나타냈다.

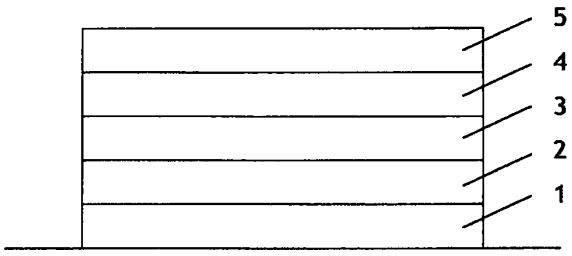
[0206]

장치	미놀타 CIE x	미놀타 CIE y	1000Cd/m^{2}에서의 전압	1000Cd/m^{2}에서의 EQE	3000cd/m^2 로부터의 LT
1	0.138	0.211	6.0	5.9	818
대조군	0.138	0.216	6.3	6.1	631

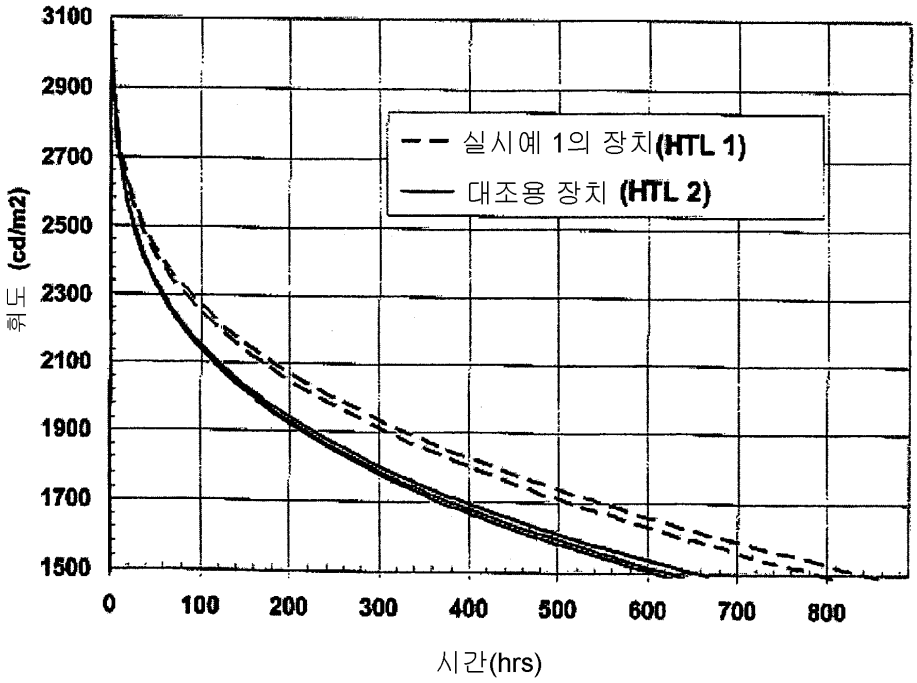
[0207] 상기 데이터는 Tg를 조율하기 위한 실행가능한 쇄 길이의 선택을 나타낸다. HTL 1 중 메타 치환된 DPF를 사용하여, HTL 2와 필적하는 가공 온도를 수득하는 것이 가능하였다.

도면

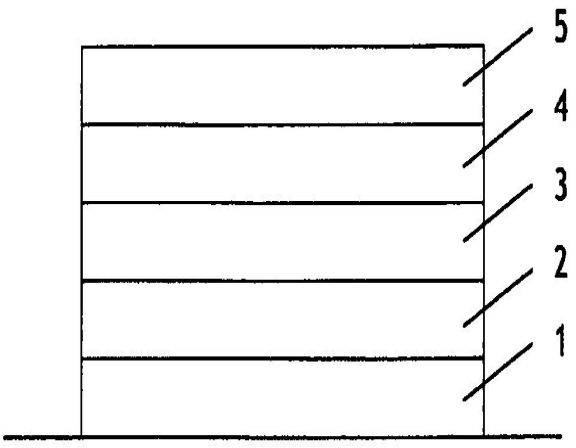
도면1


5
4
3
2
1

도면2


3100
2900
2700
2500
2300
2100
1900
1700
1500
휘도 (cd/m2)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
시간(hrs)
실시예 1의 장치(HTL 1)
대조용 장치 (HTL 2)

专利名称(译)	发光器件及其材料		
公开(公告)号	KR1020100088697A	公开(公告)日	2010-08-10
申请号	KR1020107013282	申请日	2008-11-18
[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	TIERNEY BRIAN 티어니브라이언 CONWAY NATASHA 콘웨이나타샤 MCKIERNAN MARY 맥키어난매리		
发明人	티어니브라이언 콘웨이나타샤 맥키어난매리		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0039 H01L51/5048 H01L51/0043		
代理人(译)	张居正，KU SEONG		
优先权	2007022846 2007-11-21 GB		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种有机发光器件，其中它包括具有重复单元的聚合物，其中空穴传输层含有9,9-联苯基芴单元作为有机发光器件;9-苯基环是独立的并且它是任选取代的;芴单元焊接到任意地包括阳极：空穴传输层：发光层：和阴极。