



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2011-0043791  
 (43) 공개일자 2011년04월27일

(51) Int. Cl.  
*C09K 11/06* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)  
*H05B 33/14* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7006966  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년08월26일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2011년03월25일  
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2009/002073  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/023443  
 국제공개일자 2010년03월04일  
 (30) 우선권주장  
 0815693.7 2008년08월28일 영국(GB)

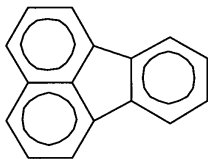
(71) 출원인  
**캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드**  
 영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼  
 른 비즈니스 파크 캠퍼튼 빌딩 2020  
 (72) 발명자  
**필로우 조나단**  
 영국 캠브리지셔 캠퍼튼 비즈니스 파크 빌딩 2020  
 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드 아이피  
 디파트먼트  
 (74) 대리인  
**제일광장특허법인**

전체 청구항 수 : 총 30 항

**(54) 발광 물질 및 소자**

**(57) 요약**

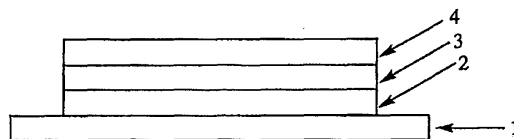
본 발명은, 발광성의, 임의적으로 치환되는 하기 화학식 1 또는 이의 용합된 유도체의 구조 단위 5 mol% 이하를 갖는 발광성 중합체에 관한 것이다.



1

상기 구조 단위는 중합체의 주쇄의 말단 기에 포함되거나, 상기 중합체의 주쇄에 1 mol% 미만의 농도로 반복 단  
 위로서 제공될 수 있다. 특히, 플루오렌 반복 단위를 갖는 중합체, 예컨대 9,9-다이알킬플루오렌-2,7-다이일의  
 단독중합체를 이용하여, 전자 수송능을 제공할 수 있으며, 트리아릴아민 반복 단위를 포함하는 공중합체를 이  
 용하여 OLED 소자에 정공 수송능을 제공할 수 있다.

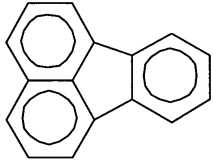
**대표도 - 도1**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

발광성의, 임의로 치환되는 하기 화학식 1 또는 이의 융합된 유도체의 구조 단위 5 mol% 이하를 갖는 발광성 중합체.



1

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 이의 융합된 유도체의 구조 단위가 상기 중합체의 주쇄의 말단 기에 포함되는, 중합체.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 이의 융합된 유도체의 구조 단위가, 상기 중합체의 주쇄의 말단 기에 부착된 측부 기에 포함되는, 중합체.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

상기 중합체의 주쇄의 말단 기가 아릴 또는 헤테로아릴 기를 포함하는, 중합체.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,

상기 아릴 또는 헤테로아릴 기가 플루오렌을 포함하는, 중합체.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 2개의 말단 기를 갖되, 이들 각각이, 화학식 1 또는 이의 융합된 유도체의 구조 단위를 포함하는, 중합체.

**청구항 7**

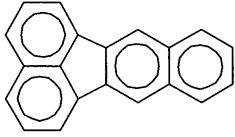
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가, 화학식 1 또는 이의 융합된 유도체의 구조 단위를 포함하는 발광성 반복 단위 1 mol% 이하를 포함하는, 중합체.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구조 단위가 하기 화학식 3인, 중합체.

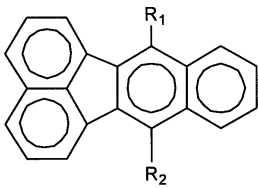


3

**청구항 9**

제 8 항에 있어서,

상기 구조 단위가 하기 화학식 4인, 중합체:



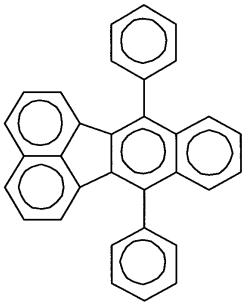
4

상기 식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 독립적으로, 임의의 적합한 치환기를 나타낸다.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 구조 단위가, 치환되거나 비치환될 수 있는 하기 화학식 6의 구조 단위인, 중합체.



6

**청구항 11**

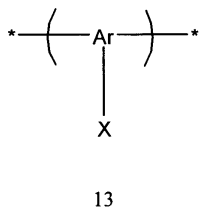
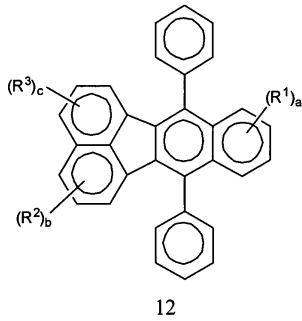
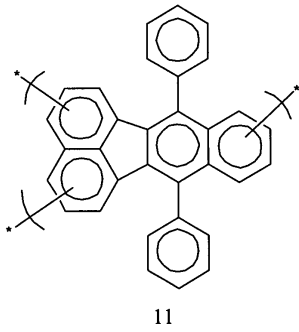
제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구조 단위가 상기 화학식 3의 융합된 유도체를 포함하는, 중합체.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가, 하기 화학식 11, 12 또는 13의 발광성 반복 단위를 포함하는, 중합체:



상기 화학식 11에서, 반복 단위는 별표 \*로 나타낸 위치 중 적어도 하나에서 인접 반복 단위에 직접 연결되고,

상기 화학식 12에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로, 알킬 및 페닐로부터 선택되고, a는 0 이상이고, b는 0 이상이고, c는 0 이상이되, a+b+c는 1 이상이고,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 적어도 하나는 인접 반복 단위에 직접 연결되고,

상기 화학식 13에서, X는 화학식 11 또는 12의 기를 나타내고 Ar은 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내되, X가 화학식 11의 기를 나타낼 경우 X는 별표 \*로 나타낸 위치 중 하나에서 Ar에 직접 연결되고, X가 화학식 12의 기를 나타낼 경우  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 하나는 Ar에 직접 연결된다.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 중합체가 공액 중합체인, 중합체.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 중합체가 용액으로부터 침착가능한 것인, 중합체.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 중합체가 청색 광을 방출하는, 중합체.

**청구항 16**

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 정공 수송 공-반복(co-repeat) 단위 및 전자 수송 공-반복 단위를 포함하는, 중합체.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서,

상기 정공 수송 공-반복 단위가 트리아릴아민을 포함하는, 중합체.

**청구항 18**

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

상기 전자 수송 공-반복 단위가 플루오렌을 포함하는, 중합체.

**청구항 19**

화학식 1 또는 이의 융합된 유도체의 구조 단위를 포함하는 소분자 발광성 화합물 및 중합체 호스트를 포함하는 조성물.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서,

상기 조성물이 소분자 발광성 화합물 5 mol% 이하를 갖는, 조성물.

**청구항 21**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 중합체 호스트가 공액중합체인, 조성물.

**청구항 22**

제 19 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 호스트가, 임의적으로 치환된 플루오렌을 포함하는, 조성물.

**청구항 23**

제 19 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발광성 화합물이, 화학식 3 내지 6, 10 또는 12 중 임의의 하나로 정의되는 바와 같은 구조 단위를 포함하는 소분자인, 조성물.

**청구항 24**

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 중합체 또는 제 19 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 발광 층을 갖는 유기 발광 소자(OLED).

**청구항 25**

제 24 항에 따른 OLED를 포함하는 광원(light source) 또는 전색(full color) 디스플레이.

**청구항 26**

단량체 공급물 중의 단량체들을 중합시켜 중합체 쇄를 형성하는 단계; 및

상기 중합체 쇄를, 상기 중합체 쇄와 반응하여 말단화될 수 있는 반응성 기 및 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 말단 캡핑제를 사용하여 말단화시키는 단계

를 포함하는, 제 2 항에 따른 중합체의 제조 방법.

**청구항 27**

중합 반응에 참여하기 적합한 2개 이상의 반응성 기 및 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 단량체를 5 mol% 이하로 포함하는 단량체 공급물 중의 단량체들을 중합시키는 단계를 포함하는, 제 1 항에 따른 중합체의 제조 방법.

**청구항 28**

중합 반응에 참여하기 적합한 2개 이상의 반응성 기 및 화학식 11, 12 또는 13의 구조 단위를 포함하는 하나 이상의 단량체를 포함하는 단량체 공급물 중의 단량체들을 중합시키는 단계를 포함하되,

화학식 11 및 13의 경우는 상기 2개 이상의 반응성 기가 각각 독립적으로 별표 \*로 나타낸 위치에 존재하고, 화학식 12의 경우는 상기 2개 이상의 반응성 기가 각각 독립적으로 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup> 중 하나에 연결되는,

제 12 항에 따른 중합체의 제조 방법.

**청구항 29**

중합 반응에 참여하기 적합한 1개, 2개 또는 그 이상의 반응성 기, 및 화학식 1, 11, 12 또는 13 또는 이의 융합된 유도체를 갖는 구조 단위를 포함하되,

화학식 11 및 13의 경우는 상기 1개, 2개 또는 그 이상의 반응성 기가 각각 독립적으로 별표 \*로 나타낸 위치에 존재하고, 화학식 12의 경우는 상기 2개 이상의 반응성 기가 각각 독립적으로 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup> 중 하나에 연결된, 단량체 또는 말단 캡핑제.

**청구항 30**

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 중합체 또는 제 19 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 용액으로부터 침착시키는 단계를 포함하는, 제 23 항에 따른 소자의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 발광 물질 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 전형적인 유기 발광 소자(OLED)는, 상부에 애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 위치하고 하나 이상의 중합체성 전기발광 물질을 포함하는 발광 층을 지지하는 기판을 포함한다. 작동시, 정공은 애노드를 통해 상기 소자로 주입되고, 전자는 캐소드를 통해 상기 소자로 주입된다. 정공과 전자는 발광 층에서 결합하여 여기자를 형성하고, 이는 이어서 방사성 감쇠를 겪고 광을 방출한다.

[0003] 다른 층, 예를 들어 폴리(에틸렌 다이옥시테오펜)/폴리스타이렌 설펜네이트(PEDOT/PSS)와 같은 정공 주입 물질 층이 OLED에 존재할 수 있으며, 애노드와 발광 층 사이에 제공되어 애노드로부터 발광 층으로의 정공의 주입을 도울 수 있다. 또한, 정공 수송 층이 애노드와 발광 층 사이에 제공되어, 발광 층으로의 정공의 수송을 도울 수 있다.

[0004] 발광성 공액 중합체는, 소비재에 기초한 차세대 정보 기술을 위한 유기 발광 소자에 사용되는 중요한 부류의 물질이다. 이러한 중합체를 사용할 경우의 주된 관심은, 무기 반도체 물질이나 유기 염료 물질과 달리, 필름-형성 물질의 용액-가공을 사용하는 저비용 소자 제조의 범주에 관한 것이다. 지난 십년간, 고도로 효율적인 물질 또는 효율적인 소자 구조를 개발함으로써 유기 발광 다이오드(OLED)의 발광 효율을 개선시키기 위한 많은 노력들이 있어 왔다.

[0005] 공액 중합체의 추가의 이점은, 상기 중합체가 스크리 또는 야마모토 중합에 의해 용이하게 형성될 수 있다는 점이다. 이는, 생성 중합체의 위치규칙성에 대한 고도의 제어가 가능하게 한다.

[0006] 청색 발광성 중합체가 개시되었다. 문헌["Synthesis of a segmented conjugated polymer chain giving a blue-shifted electroluminescence and improved efficiency"by P.L. Burn, A.B. Holmes, A. Kraft, D.D.C. Bradley, A.R. Brown and R. H. Friend, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 32]은, 주쇄에 공액 및 비공액

서열을 갖고 청색-녹색 전기발광을 나타내고 508 nm에서 최대 발광을 갖는 발광성 중합체의 제조 방법을 기술하고 있다. 청색-발광은 2개의 공액 중합체에서 관찰되었다. 인듐-주석 옥사이드와 알루미늄 접촉물 사이에 개재된 폴리(p-페닐렌)이 문헌[G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich and G. Leising in Adv. Mater.. 1992, 4, 36]에서 공개되었다. 유사하게, 오모리, 우치다, 무리 및 요시노(Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino)는 문헌[Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, L1941]에서 "폴리(알킬플루오렌)을 이용하는 청색 전기발광 다이오드"에 대해 보고하였다.

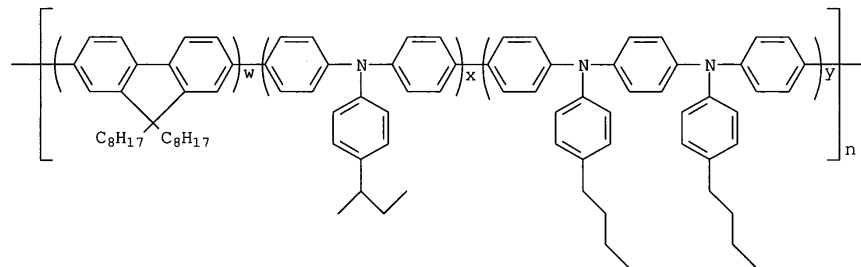
[0007] 국제특허출원공개 제WO 00/55927호는, 중합체의 주쇄의 길이를 따라 복수의 영역을 갖고,

[0008] (i) 제 1 LUMO 수준 및 제 1 HOMO 수준으로 정의된 제 1 밴드갭을 갖는, 음전하 캐리어의 수송을 위한 제 1 영역;

[0009] (ii) 제 2 LUMO 수준 및 제 2 HOMO 수준으로 정의된 제 2 밴드갭을 갖는, 양전하 캐리어의 수송을 위한 제 2 영역; 및

[0010] (iii) 제 3 LUMO 수준 및 제 3 HOMO 수준으로 정의된 제 3 밴드갭을 갖는, 양전하 및 음전하 캐리어를 수송하고 결합시키기 위한 제 3 영역

[0011] 중 2개 이상을 포함하는 유기 중합체를 개시하고 있으며, 이때 각각의 영역은 하나 이상의 단량체를 포함하고, 상기 유기 중합체에서 단량체들의 양 및 배열은, 상기 제 1, 제 2 및 제 3 밴드갭이 상기 중합체에서 서로 구별 되도록 선택된다. 하기 중합체는 청색 광을 방출하는 것으로 언급된다.

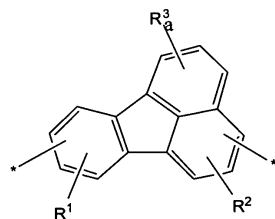


[0012] 이러한 유형의 아민 반복 단위를 포함하는 중합체는 전형적으로, 약 0.2의 CIE(y) 값을 갖는다.

[0014] 일본특허 제2000/007594호는, 유기 전자 소자를 위한 벤조[k]플루오르안텐 유도체 물질을 제조 방법을 개시하고 있다. 이러한 소분자 화합물은 청색을 방출하는 것으로 언급된다.

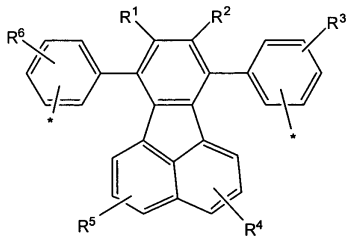
[0015] 미국특허 제6,534,198호는, 아릴 측부 기를 갖는 호모폴리실란을 개시하고 있다. 이러한 폴리실란은 우수한 전하 수송 특성을 갖는 것으로 언급된다.

[0016] 미국특허출원공개 제2003/0181617호는, 하기 플루오르안텐 반복 단위를 포함하는 전기 전도성 중합체를 개시하고 있다.



[0017] 이는, 야마모토 커플링 또는 스즈키 중합에 의해 제조될 수 있는 중합체로 언급된다. 또한, 상기 중합체는, 전기발광 다이오드에서 광을 방출시키는 데 사용될 수 있는 중합체로 언급된다. 공단량체 단위는 단량 0029에 개시되어 있다.

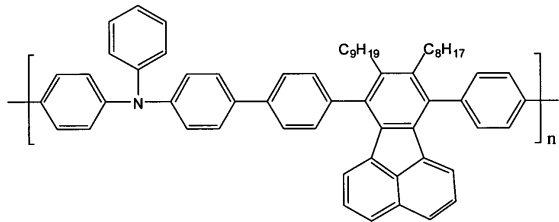
[0019] 국제특허출원공개 제WO2006/114364호는, 하기 반복 단위를 함유하는 폴리플루오르안텐을 제조하는 방법에 관한 것이다.



[0020]

[0021]

상기 폴리플루오르안텐은 OLED의 발광 층에 사용될 수 있다. 예로서, 단독중합체 및 AB 공중합체가 제조된다. 하나의 예시적인 AB 공중합체는 하기와 같다.



[0022]

[0023]

랍타(Rapta) 등의 문헌[A European Journal (2006), 12(11), 3103-3113]은, 일련의 플루오르안테오피라실렌 올리고머를 개시하고 있다. 발광 색은 녹색-청색이다.

[0024]

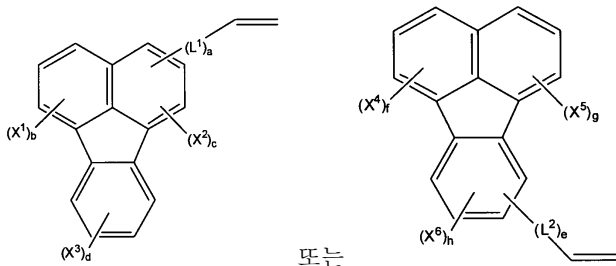
트셡(Tseng) 등의 문헌[Applied Letters Physics (2006), 88(9), 093512/1-093512/3]은, 다이피렌일플루오렌 호스트 중의 청색-발광성 플루오르안텐 도판트를 개시하고 있다. 치에치(Chiechi) 등의 문헌[Advanced materials (2006), 18(3), 325-328]은, 7,8,10-트라이페닐플루오르안텐(TPF)으로부터의 청색 발광을 개시하고 있다. 스즈키(Suzuki) 등의 문헌[Synthetic Metals (2004), 143(1), 89-96]은, 플루오르안텐 청색 에미터 Ide 102를 위한 호스트 물질로서 트리아릴벤젠 및 테트라아릴벤젠을 개시하고 있다.

[0025]

마치오니(Marchioni) 등의 문헌[Applied Letters Physics (2006), 89(6), 061101/1-061101/3]은, MEH-PPV와 플루오르안텐 소분자의 블렌드를 개시하고 있다. 발광은 MEH-PPV로부터 나타났으며, 플루오르안텐 소분자의 존재는 발광 양자 수율이 개선됨을 암시하고 있다.

[0026]

미국특허출원공개 제2006/0238110호는, 유기 EL 디스플레이를 개시하고 있다. 여기서, 애노드와 캐소드 사이의 유기 층은, 하기 단량체를 중합시켜 수득되는 비닐 중합체를 함유한다.



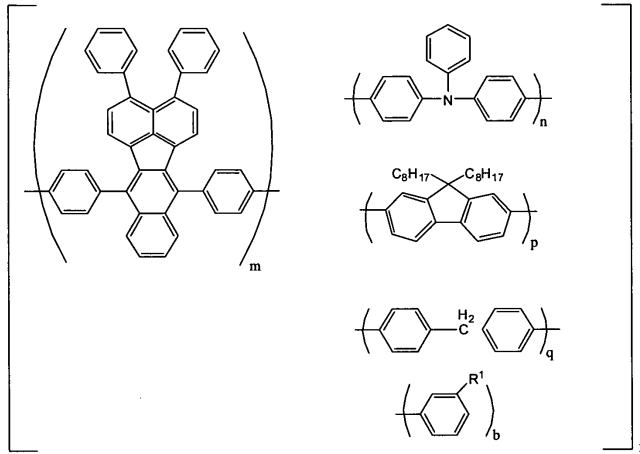
[0027]

[0028]

플루오르안텐은 일단 중합되면, 중합체의 주쇄에 부착된 측부 기가 될 것이다. 이러한 비닐 중합체는 발광을 위한 도판트로서 작용한다. 동일 문헌의 단락 0035에 따르면, 상기 중합체는 공중합체일 수 있다.

[0029]

미국특허 제2007/0244295호는, 유기 전기발광을 위한 화합물에 관한 것이다. 하기 "중합체 분자"가 개시되어 있다.



[0030]

[0031]

미국특허출원공개 제2007/0244295호의 화학식 8에서,  $m=1$ ,  $n=2$ ,  $p=4$ ,  $q=0$ ,  $b=2$ , 및  $r=1$ 이다. 이는, 14 mol%의 플루오르안텐-유도된 단위에 해당한다. 미국특허 제2007/0244295호의 화학식 9에서,  $m=1$ ,  $n=2$ ,  $p=4$ ,  $q=2$ ,  $b=2$ , 및  $r=1$ 이다. 이는, 11 mol%의 플루오르안텐-유도된 단위에 해당한다.

[0032]

그러나, 본 발명의 발명자들은 현재 이용가능한 청색 발광 물질에 문제가 있음을 확인하였다. 구체적으로, 물질의 적절한 효율 및 수명 특성을 획득하기 위해 종종 청색이 희생된다. 이러한 이유로, 청색-발광 반도체성 중합체의 경우 효율 및 수명 특성을 개선시키는 반복 단위가 혼입되지만, 이는, 중합체의 공액결합 및 따라서 이로부터의 발광 색에 영향을 미친다.

**발명의 내용**

[0033]

이러한 관점에서, 본 발명의 과제는 신규한 발광 물질, 바람직하게는 발광 색, 효율 및 수명 특성의 우수한 조합을 갖는 청색-발광 물질을 제공하는 것이다. 고도로 바람직한 발광 색은, CIE 1931 색도 차트 상에서 측정시, 0.12 이하, 더욱 바람직하게는 0.04 내지 0.12 범위의 y 좌표를 갖는 진청색이다.

**도면의 간단한 설명**

[0034]

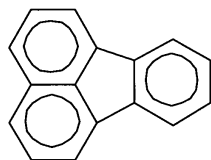
도 1은 유기 발광 소자를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 몇몇 플루오르안텐 유도체의 용액 PL 스펙트럼을 도시한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0035]

상기 관점에서, 본 발명의 제 1 양태는, 특허청구범위 제1항에 명시된 바와 같은 발광성 중합체를 제공하는 것이다. 상기 중합체는, 하기 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 발광성 말단 캡핑기를 하나 이상 가질 수 있다.



1

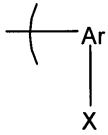
[0036]

[0037]

본 발명의 제 1 양태와 관련하여, 화학식 1의 구조 단위는, 중합체의 주쇄의 말단에 직접 연결된 기에 포함될 수 있다. 다르게는, 화학식 1의 구조 단위는, 중합체의 주쇄의 말단에 직접 연결된 기에 부착된 측부 기에 포함될 수 있다.

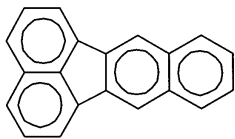
[0038]

상기 구조 단위가 측부 기에 포함되는 실시양태에서, 상기 구조 단위는, 하기 화학식 2로 도시되는 바와 같이 공액 기(예컨대, 아릴 또는 헤테로아릴 기)에 부착될 수 있다.



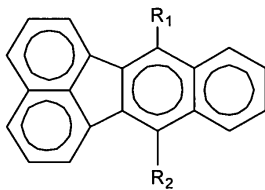
2

- [0039]
- [0040] 바람직한 아릴 기는 플루오렌이다.
- [0041] 상기 말단 캡핑 기는 상기 중합체에 공액적으로 또는 비공액적으로 연결될 수 있다. 화학식 1의 구조 단위가 측부 기에 포함되는 경우, 이는 주쇄에 비공액적으로 연결되는 것이 바람직하다.
- [0042] 바람직하게는, 상기 발광성 중합체가 2개의 말단 캡핑 기를 가지며, 이들 각각은 화학식 1 또는 이의 융합된 유도체의 구조 단위를 포함한다.
- [0043] 말단 캡핑 기가 발광성이 되기 위해서는, 중합체 쇄 내의 반복 단위의 밴드갭이, 전하를 발광성 말단 캡핑 기로 수송하고 이로부터의 발광을 소광(quench)시키지 않는 것이어야 한다.
- [0044] 바람직하게는, 상기 발광성 중합체가, 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 반복 단위를 3 mol% 이하, 더욱 바람직하게는 2 mol% 이하로 함유한다. 더욱 바람직하게는, 상기 발광성 중합체가, 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 반복 단위를 1 mol% 이하로 함유한다. 상기 반복 단위의 이러한 수준의 혼입은 도판트 수준의 혼입으로 간주될 수 있으며, 이때 상기 반복 단위는 중합체 쇄 내에서 주성분을 형성하지 않는다.
- [0045] 본 발명의 제 1 양태와 관련하여, 바람직한 말단 캡핑 기 또는 반복 단위는 화학식 1의 융합된 유도체, 예를 들어 하기 화학식 3의 융합된 유도체를 포함하며, 이는 치환되거나 비치환될 수 있다.



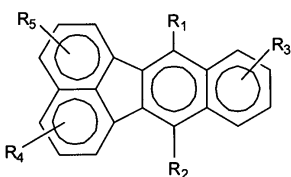
3

- [0046]
- [0047] 본 발명의 제 1 양태와 관련하여, 바람직한 말단 캡핑 기 또는 반복 단위는 하기 화학식 4의 구조 단위를 포함한다:



4

- [0048]
- [0049] 상기 식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 독립적으로 임의의 적합한 치환기를 나타낸다.
- [0050] 바람직한 치환기는 용해도를 개선시키고, 공액결합을 연장시킨다. 바람직하게는, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 독립적으로, 페닐을 포함하는 치환기, 더욱 바람직하게는 알킬페닐을 나타낸다. 화학식 4로 도시된 구조 단위 상에 추가의 치환기(미도시)가 존재할 수 있다. 예를 들어, 치환기 R<sub>3</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 하나 이상이 존재할 수 있다:



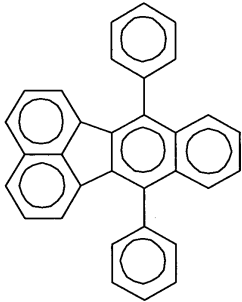
5

[0051]

[0052] 상기 식에서,  $R_3$  내지  $R_5$ 는 임의의 적합한 치환기를 나타낸다.

[0053] 바람직한 치환기는  $R_1$  및  $R_2$ 에 대해 정의된 바와 같다.

[0054] 바람직한 말단 캡핑 기 또는 반복 단위는 하기 화학식 6의 벤조플루오르안텐을 포함한다.

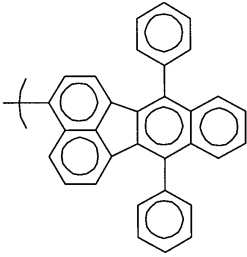


6

[0055]

[0056] 화학식 6의 구조 단위는 치환되거나 비치환될 수 있다.

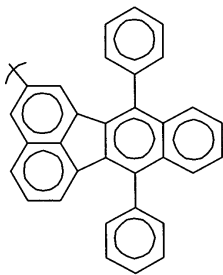
[0057] 화학식 5의 경우, 이러한 구조 단위는 하기 도시되는 위치에서 중합체 쇠에 공액적으로 연결될 수 있다.



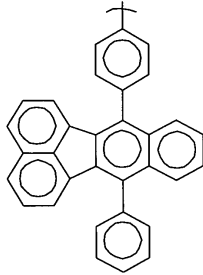
7

[0058]

[0059] 다르게는, 상기 구조 단위가 하기 도시되는 위치 중 하나에서 비공액적으로 연결될 수 있다.



8

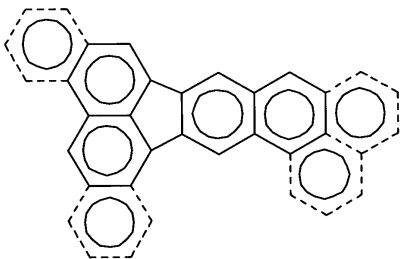


9

[0060]

[0061] 화학식 6의 경우, 이러한 구조 단위는 바람직하게는 중합체 쇠 내로 공액적으로 연결된다.

[0062] 상기 말단 캡핑 기 또는 반복 단위는 화학식 3의 융합된 유도체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 반복 단위는 하기 화학식 10의 구조 단위를 포함할 수 있으며, 이때 점선으로 도시된 고리들은 독립적으로 임의적이다.

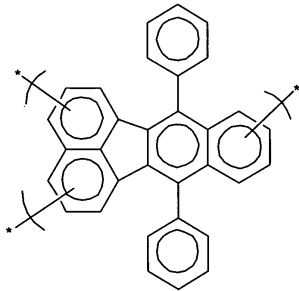


10

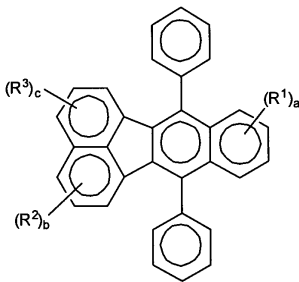
[0063]

[0064] 화학식 4와 관련하여 상기 정의된 바와 같은 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 화학식 10의 구조 단위 상에 존재할 수 있다. 추가의 치환기도 존재할 수 있다.

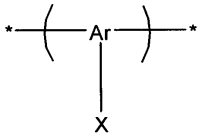
[0065] 본 발명의 추가의 실시양태는, 하기 화학식 11, 12 또는 13의 발광성 반복 단위를 포함하는 발광성 중합체를 제공한다:



11



12



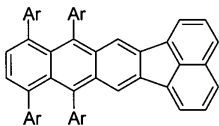
13

[0068] 상기 화학식 11에서, 반복 단위는 별표 \*로 나타낸 위치 중 적어도 하나에서 인접 반복 단위에 직접 연결되고,

[0070] 상기 화학식 12에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 독립적으로, 알킬, 및 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고, a는 0 이상이고, b는 0 이상이고, c는 0 이상이되, a+b+c는 1 이상이고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 중 적어도 하나는 인접 반복 단위에 직접 연결되고,

[0071] 상기 화학식 13에서, X는 화학식 11 또는 12의 기를 나타내며, X가 화학식 11의 기를 나타낼 경우 X는 별표 \*로 나타낸 위치 중 하나에서 Ar에 직접 연결되고, X가 화학식 12의 기를 나타낼 경우 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 중 하나는 Ar에 직접 연결된다.

[0072] 특히 바람직한 화학식 10의 말단 캡핑 기 또는 반복 단위는 하기 화학식 10(a)이다:



10(a)

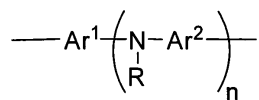
[0073] 상기 식에서, Ar은 각각 동일하거나 상이하며, 상기 정의된 바와 같다.

[0075] 화학식 11의 반복 단위는 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0076] 화학식 3에서, a가 1 초과이고/이거나, b가 1 초과이고/이거나, c가 1 초과인 경우, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및/또는 R<sup>3</sup>은 동일하

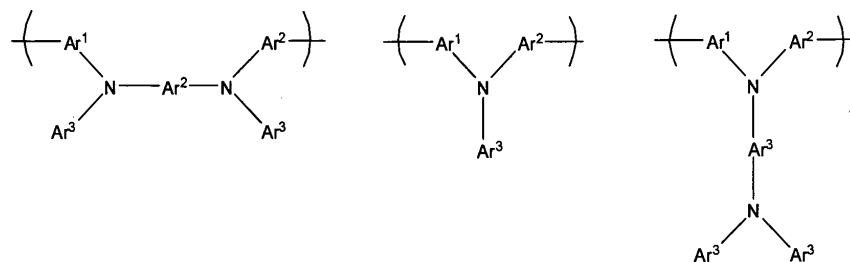
거나 상이할 수 있다.

- [0077] 본 발명과 관련하여, 상기 중합체는 바람직하게는 공액 중합체이다.
- [0078] 본 발명과 관련하여, 상기 중합체는 바람직하게는 용액가공가능한 것이다.
- [0079] 본 발명과 관련하여, 상기 중합체에 의해 방출되는 광은 바람직하게는 청색이다.
- [0080] 본 발명과 관련하여, 상기 중합체가 정공 수송 공-반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 중합체가 전자 수송 공-반복 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 상기 중합체는 정공 수송 공-반복 단위 및 전자 수송 공-반복 단위를 포함한다.
- [0081] 상기 공-반복 단위의 밴드갭 및 특히 HOMO 수준은, 상기 발광성 반복 단위로부터의 발광이 소광되지 않도록 적절히 선택되어야 한다.
- [0082] 바람직하게는, 상기 중합체는 50 mol% 이하, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 mol%, 더더욱 바람직하게는 약 5 mol%의 정공 수송 공-반복 단위를 포함한다.
- [0083] 상기 중합체 내의 발광성 반복 단위의 바람직한 농도는 상기 정의된 바와 같다. 바람직하게는, 상기 발광성 반복 단위 및 상기 정공 수송 공-반복 단위의 양이 고려되고 나면, 전자 수송 공-반복 단위가 상기 중합체의 나머지를 구성한다.
- [0084] 바람직한 정공 수송 공-반복 단위는 아민, 바람직하게는 트리아릴아민을 포함한다. 바람직한 트리아릴아민은 하기 화학식 14를 만족시키는 화합물을 포함한다:



14

- [0085]
- [0086] 상기 식에서, Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 임의적으로 치환된 아릴, 헤테로아릴, 바이아릴 또는 바이헤테로아릴 기이고,
- [0087] n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고,
- [0088] R은 H 또는 치환기이고, 바람직하게는 치환기이다.
- [0089] R은 바람직하게는 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴이고, 가장 바람직하게는 아릴 또는 헤테로아릴이다. 화학식 14의 단위에서 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 치환될 수 있다. 바람직한 치환기는 알킬 및 알콕시 기를 포함한다. 화학식 14의 반복 단위에서 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는, 직접 결합 또는 2가 연결 원자 또는 기에 의해 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O; S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.
- [0090] 화학식 14를 만족시키는 특히 바람직한 단위는 하기 화학식 15 내지 17의 단위를 포함한다:



15

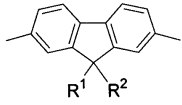
16

17

- [0091]
- [0092] 상기 식에서,
- [0093] Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 상기 정의된 바와 같고,
- [0094] Ar<sup>3</sup>은 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다.
- [0095] Ar<sup>3</sup>에서 치환기가 존재하는 경우, 바람직한 치환기는 알킬 및 알콕시 기를 포함한다.

[0096] 바람직하게는, 화학식 14의 반복 단위는 50 mol% 이하, 바람직하게는 20 mol% 이하, 더욱 바람직하게는 10 mol% 이하의 양으로 제공된다.

[0097] 바람직한 전자 수송 공-반복 단위는, 바람직하게는 임의적으로 치환된 플루오렌, 2,7-결합된 플루오렌, 가장 바람직하게는 하기 화학식 18을 만족시키는 기를 포함한다:



[0098] 18

[0099] 상기 식에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로, 수소; 또는 임의적으로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 중 적어도 하나가, 임의적으로 치환된 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 또는 아릴 기를 포함한다.

[0100] 본 발명의 제 1 양태에 따라 중합체를 사용하면, 본 발명은, 유기 발광 소자에 사용되는 경우에도 또한 효과적인 청색 발광성 중합체를 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 청색 발광성 중합체를 사용하면 4 내지 4.2% 범위의 EQE 값이 수득된다.

[0101] 본원 명세서 전체에 걸쳐 예시되는 화학식에서 (추가의) 치환기가 존재할 수 있다. 치환기의 예는 가용성 기, 예컨대 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 알콕시; 전자-유인성 기, 예컨대 불소, 나이트로 또는 시아노; 및 중합체의 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)를 상승시키기 위한 치환기를 포함한다.

[0102] 본 발명의 제 2 양태는, 특허청구범위 제19항 및 제20항에 명시되는 바와 같이, 중합체 호스트 및 소분자 발광성 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0103] 상기 중합체 호스트는 바람직하게는 공액중합체이다.

[0104] 상기 중합체 호스트는 바람직하게는 전자 수송 반복 단위를 포함한다. 바람직한 전자 수송 공-반복 단위는, 바람직하게는 임의적으로 치환된 플루오렌, 2,7-연결된 플루오렌, 가장 바람직하게는 화학식 18을 만족시키는 기를 포함한다.

[0105] 상기 중합체 호스트는 바람직하게는 정공 수송 반복 단위, 더욱 바람직하게는 전자 수송 반복 단위와 조합된 정공 수송 반복 단위를 포함한다. 바람직한 정공 수송 공-반복 단위는 아민, 바람직하게는 트리아릴아민을 포함한다. 바람직한 트리아릴아민은 화학식 14 내지 17을 만족시키는 화합물을 포함한다.

[0106] 상기 중합체 호스트는 추가적으로, 발광성 반복 단위를 함유하되, 단 상기 발광성 반복 단위는, 상기 발광성 화합물로부터의 발광을 소광시키지 않도록 선택된다.

[0107] 바람직한 중합체 호스트는 공중합체이다. 상기 공중합체는 바람직하게는 전자 수송 반복 단위 및 정공 수송 반복 단위를 포함한다.

[0108] 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 바람직한 발광성 화합물은 소분자이다.

[0109] 바람직한 소분자는, 화학식 3 내지 6, 10 또는 12 중 임의의 하나로 정의되는 바와 같은 구조 단위를 포함한다.

[0110] 본 발명의 제 3 양태는, 본 발명의 제 1 양태에 따른 중합체 또는 본 발명의 제 2 양태에 따른 조성물을 포함하는 발광 층을 갖는 유기 발광 소자(OLED)를 제공한다.

[0111] 도 1을 참고하면, 본 발명의 제 5 양태에 따른 소자의 구조는 투명한 유리 또는 플라스틱 기판(1), 애노드(2) 및 캐소드(4)를 포함한다. 본 발명의 제 1 내지 제 3 양태 중 임의의 하나에 따른 중합체 또는 제 4 양태에 따른 조성물을 포함하는 발광 층(3)은 애노드(2)와 캐소드(4) 사이에 제공된다.

[0112] 실제적인 소자에서, 광이 흡수되거나(광응답성 소자의 경우) 방출될 수 있도록(OLED의 경우) 하기 위해, 전극들 중 적어도 하나는 반투명하다. 애노드가 투명한 경우, 이는 전형적으로 인듐 주석 옥사이드를 포함한다.

[0113] 애노드(2)와 캐소드(3) 사이에 추가의 층, 예컨대 전하 수송 층, 전하 주입 층 또는 전하 차단 층이 존재할 수 있다.

- [0114] 특히, 애노드로부터 반도체성 중합체 층(들)으로 정공을 주입하는 것을 돕기 위해 애노드(2)와 발광 층(3) 사이에 제공되는 전도성 유기 또는 무기 물질로부터 형성될 수 있는 전도성 정공 주입 층을 제공하는 것이 바람직하다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 특히 전하-균형화(charge-balancing) 폴리산[예컨대, 유럽특허 제0 901 176호 및 유럽특허 제0 947 123호에 개시된 바와 같은 폴리스타이렌 설펜네이트(PSS)], 폴리아크릴산 또는 불화 설펜산[예컨대, 나피온(Nafion, 등록상표명)]으로 도핑된 PEDT; 미국특허 제5,723,873호 및 미국특허 제5,798,170호에 개시된 바와 같은 폴리아닐린; 및 폴리(티에노티오펜)을 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는 전이 금속 옥사이드, 예컨대 문헌[Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753]에 개시된 바와 같은  $VO_x$ ,  $MoO_x$  및  $RuO_x$ 를 포함한다.
- [0115] 정공 수송 층이 애노드(2)와 발광 층(3) 사이에 존재하는 경우, 이는 5.5 eV 이하, 더욱 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5 eV의 HOMO 수준을 갖는다. HOMO 수준은 예를 들어 순환 전압전류법으로 측정될 수 있다.
- [0116] 전자 수송 층이 발광 층(3)과 캐소드(4) 사이에 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 약 3 내지 3.5 eV의 LUMO 수준을 갖는다.
- [0117] 발광 층(3)은 중합체 또는 조성물 단독으로 이루어지거나, 하나 이상의 추가의 물질과 조합된 중합체 또는 조성물을 포함할 수 있다. 특히, 상기 중합체 또는 조성물은, 예를 들어 국제특허출원공개 제WO 99/48160호에 개시된 바와 같은 정공 및/또는 전자 수송 물질과 블렌딩될 수 있다.
- [0118] 캐소드(4)는, 전기발광 층으로의 전자의 주입을 허용하는 일함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 다른 인자, 예컨대 캐소드와 전기발광 물질 간의 부작용 가능성도 캐소드의 선택에 영향을 미친다. 캐소드는 알루미늄 층과 같은 단일 물질로 이루어질 수 있다. 다르게는, 캐소드는 다수의 금속, 예를 들어 낮은 일함수 물질과 높은 일함수 물질의 2층[예컨대, 국제특허출원공개 제WO 98/10621호에 개시된 바와 같은 갈륨과 알루미늄]; 국제특허출원공개 제WO 98/57381호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 국제특허출원공개 제WO 02/84759호에 개시된 바와 같은 바륨 원소; 또는 전자 주입을 돕기 위한 금속 화합물(특히, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드, 예컨대 국제특허출원공개 제WO 00/48258호에 개시된 바와 같은 리튬 플루오라이드; 문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바와 같은 바륨 플루오라이드; 및 바륨 옥사이드)의 박층(thin layer)을 포함할 수 있다. 상기 소자 내로 전자를 효과적으로 주입하기 위해서는, 캐소드가 3.5 eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일함수를 갖는 것이 바람직하다. 금속의 일함수는, 예를 들어 문헌[Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 확인할 수 있다.
- [0119] 캐소드는 불투명하거나 투명할 수 있다. 능동 매트릭스 소자의 경우에는 투명한 캐소드가 특히 유리하며, 그 이유는, 상기 소자에서 투명한 애노드를 통한 발광이 발광 픽셀 아래에 위치한 드라이브 회로에 의해 적어도 부분적으로 차단되기 때문이다. 투명한 캐소드는, 투명하게 되기에 충분히 얇은 전자 주입 물질 층을 포함할 것이다. 전형적으로, 이러한 층의 측방향 전도도는 이의 박막성으로 인해 낮을 것이다. 이러한 경우, 전자 주입 물질 층은, 투명한 전도성 물질(예컨대, 인듐 주석 옥사이드)의 더 두꺼운 층과 조합되어 사용된다.
- [0120] 투명한 캐소드 소자가 투명한 애노드를 갖는 것이 반드시 필요한 것은 아니며(물론, 완전히 투명한 소자가 요구되지 않는 경우), 따라서 하부 발광 소자에 사용되는 투명한 애노드가 반사성 물질 층(예컨대, 알루미늄 층)으로 대체되거나 보충될 수 있음을 이해할 것이다. 투명한 캐소드 소자의 예는 예를 들어 영국특허 제2 348 316호에 개시되어 있다.
- [0121] 광학 소자는 수분 및 산소에 민감한 경향이 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는, 수분 및 산소가 상기 소자 내로 침투되는 것을 방지하는 우수한 차단 특성을 갖는다. 기판은 통상적으로 유리이지만, 특히 소자의 유연성이 바람직한 경우 다른 기판이 사용될 수도 있다. 예를 들어, 기판은, 미국특허 제6,268,695호에서 개시된 바와 같은 플라스틱과 차단 층이 교대하는 기판, 또는 유럽특허 제0 949 850호에서 개시된 바와 같은 박형 유리와 플라스틱의 라미네이트에서와 같이 플라스틱을 포함할 수 있다.
- [0122] 상기 소자는 바람직하게는 수분 및 산소의 침투를 막기 위해 캡슐화제(미도시)로 캡슐화된다. 적합한 캡슐화제는 유리의 시트, 적합한 차단 특성을 갖는 필름(예컨대, 국제특허공개 제WO 01/81649호에 개시된 바와 같은, 중합체와 유전체의 교대 스택), 또는 예를 들어 국제특허공개 제WO 01/19142호에 개시된 바와 같은 기밀 용기를 포함한다. 기판 또는 캡슐화제를 통해 투과될 수 있는 임의의 대기 수분 및/또는 산소의 흡수를 위한 게터(getter) 물질은 기판과 캡슐화제 사이에 배치될 수 있다.

- [0123] 도 1의 실시양태는, 먼저 기관 상에 애노드를 형성하고 이어서 발광 층 및 캐소드를 침착시켜 형성된 소자를 도시하고 있지만, 본 발명의 소자는, 먼저 기관 상에 캐소드를 형성하고 이어서 발광 층 및 애노드를 침착시켜 형성될 수도 있음을 이해할 것이다.
- [0124] 본 발명의 제 4 양태는, 본 발명의 제 3 양태에 따른 OLED를 포함하는 소자를 제공한다. 본 발명의 제 4 양태에 따른 소자는 광원 및 디스플레이, 예컨대 전색 디스플레이를 포함한다.
- [0125] 본 발명의 하나의 실시양태는, 본 발명의 제 1 양태에 따른 중합체를 제조하는 방법을 제공한다. 이러한 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0126] 1. 단량체 공급물 중의 단량체들을 중합시켜 중합체 쇄를 형성하는 단계; 및
- [0127] 2. 상기 중합체 쇄와 반응하여 말단화될 수 있는 반응성 기 및 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 말단 캡핑제를 사용하여, 상기 중합체 쇄를 말단화시키는 단계.
- [0128] 본 발명의 다른 실시양태는, 중합 반응에 참여하기 적합한 2개 이상의 반응성 기 및 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 단량체를 5 mol% 이하로 포함하는 단량체 공급물 중의 단량체들을 중합시키는 단계를 포함하는, 중합체 제조 방법을 제공한다.
- [0129] 본 발명의 또다른 실시양태는, 중합 반응에 참여하기 적합한 2개 이상의 반응성 기 및 화학식 11, 12 또는 13의 구조 단위(이때, 화학식 11 및 13의 경우 2개 이상의 반응성 기는 각각 독립적으로 별표 \*로 표시된 위치에 존재하며, 화학식 12의 경우 2개 이상의 반응성 기는 각각 독립적으로  $R^1$ ,  $R^2$  또는  $R^3$  중 하나에 연결됨)를 포함하는 단량체 하나 이상을 포함하는 단량체 공급물 중의 단량체들을 중합시키는 단계를 포함하는, 중합체 제조 방법을 제공한다.
- [0130] 상기 방법에서, 이러한 중합체를 제조하기에 바람직한 방법은, 예를 들어 국제특허출원공개 제WO 00/53656호에서 기술된 바와 같은 스프키 중합; 및 예를 들어 문헌[T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable - Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에서 기술된 바와 같은 야마모토 중합이다. 이러한 중합 기술은 둘 다 "금속 삽입"을 통해 조작되며, 이때 금속 착체 촉매의 금속 원자는 단량체의 아릴 기와 이탈 기 사이에 삽입된다. 야마모토 중합의 경우, 니켈 착체 촉매가 사용되며, 스프키 중합의 경우, 팔라듐 착체 촉매가 사용된다. 화학식 1의 구조 단위가 말단 캡핑 기로 도입되는 경우, 이는 중합 반응이 끝날 무렵에, 중합 반응 도중에 또는 개시 시에 첨가될 수 있다. 말단 캡핑 물질이 중합 반응 도중에 또는 개시 시에 첨가되는 경우, 생성 중합체의 분자량은 말단 캡핑 반응성 기에 대한 단량체의 비에 의존할 것이다. 바람직하게, 상기 말단 캡핑 반응성 기는 1 mol% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 mol%의 양으로 제공된다.
- [0131] 예를 들어, 야마모토 중합에 의해 선형 중합체를 합성하는 경우에는, 2개의 반응성 할로젠 기를 갖는 단량체가 사용된다. 유사하게, 스프키 중합 방법에 따르면, 하나 이상의 반응성 기는 붕소 유도체 기(예컨대, 보론산 또는 보론산 에스터)이고, 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드, 가장 바람직하게는 브롬이다.
- [0132] 따라서, 본원 명세서 전반에 걸쳐 기술되는 바와 같은 아릴 기를 포함하는 반복 단위 및 말단 기는, 적합한 이탈 기를 포함하는 단량체로부터 유도될 수 있다.
- [0133] 스프키 중합은 위치규칙성, 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 특히, 하나의 반응성 기가 할로젠이고 다른 반응성 기가 붕소 유도체 기인 경우에 단독중합체 또는 랜덤 공중합체가 제조될 수 있다. 다르게는, 제 1 단량체의 반응성 기가 둘다 붕소이고, 제 2 단량체의 반응성 기가 둘다 할로젠인 경우에 블록 또는 위치규칙적(특히, AB) 공중합체가 제조될 수 있다.
- [0134] 할라이드에 대한 대안으로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈 기는, 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함하는 기를 포함한다.
- [0135] 본 발명의 다른 양태는, 중합 반응에 참여하기 적합한 1개, 2개 또는 그 이상의 반응성 기 및 화학식 1, 11, 12 또는 13의 구조 단위를 포함하는 단량체 또는 말단 캡핑제를 제공하며, 이때 화학식 11 및 13의 경우, 1개, 2개 또는 그 이상의 반응성 기는 각각 독립적으로 별표 \*로 표시된 위치에 존재하고, 화학식 12의 경우, 1개, 2개 또는 그 이상의 반응성 기는 각각 독립적으로,  $R^1$ ,  $R^2$  또는  $R^3$  중 하나에 연결된다.

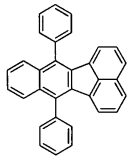
- [0136] 본 발명의 다른 양태는, 특허청구범위 제30항에 명시된 바와 같은 소자 제조 방법을 제공한다.
- [0137] 상기 방법에서, 단일 중합체 또는 복수의 중합체를 용액으로부터 침착시켜 층(5)을 형성할 수 있다. 이 경우, 상기 제 1 내지 제 3 양태의 중합체는 바람직하게는 용액가공가능한 것이다. 폴리아릴렌, 특히 폴리플루오렌에 적합한 용매는 모노- 또는 폴리-알킬벤젠, 예컨대 톨루엔 및 자일렌을 포함한다. 특히 바람직한 용액 침착 기술은 스핀-코팅 및 잉크젯 인쇄이다.
- [0138] 스핀 코팅은 특히, 전기발광 물질의 패턴화가 불필요한 소자, 예컨대 조명 제품 또는 단순한 단색 분할된 디스플레이에 적합하다.
- [0139] 잉크-젯 인쇄는 특히, 고성능 정보 콘텐츠 디스플레이, 특히 전색 디스플레이에 적합하다. OLED의 잉크젯 인쇄는, 예를 들어 유럽특허 제0 880 303호에 기술되어 있다.
- [0140] 다른 용액 침착 기술은 침지-코팅, 롤 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함한다.
- [0141] 상기 소자의 다중 층이 용액 가공에 의해 형성되는 경우, 당업자는, 예를 들어 후속 층의 침착 전에 하나의 층을 가교결합시킴으로써, 또는 제 2 층을 침착하는데 사용되는 용매에 가용성이 아닌 물질로부터 제 1 층이 형성 되도록 인접한 층들을 위한 물질을 선택함으로써, 인접한 층들의 상호혼합을 방지하는 기술을 알 것이다.
- [0142] 이제, 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 보다 자세히 정의될 것이다.
- [0143] 전하 수송 중합체는 폴리(아릴렌 비닐렌), 예컨대 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및 폴리아릴렌(이는 상기 소자에 존재할 수 있음)을 포함한다. 바람직한 전하 수송 중합체는, 예를 들어 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 이의 참고문헌에서 개시된 바와 같은 아릴렌 반복 단위로부터 선택되는 제 1 반복 단위를 포함한다. 예시적인 제 1 반복 단위는, 문헌[J. Appl. Phys. 1996, 79, 934]에 개시된 바와 같은 1,4-페닐렌 반복 단위; 유럽특허 제0 842 208호에 개시된 바와 같은 플루오렌 반복 단위; 예를 들어 문헌[Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020]에 개시된 바와 같은 인데노플루오렌 반복 단위; 및 유럽특허 제0 707 020호에 개시된 바와 같은 스피로플루오렌 반복 단위를 포함한다. 이러한 반복 단위는 각각, 임의적으로 치환된다. 치환기의 예는 가용성 기, 예컨대 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 알콕시; 전자-유인성 기, 예컨대 불소, 나이트로 또는 시아노; 및 중합체의 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)를 상승시키기 위한 치환기를 포함한다.
- [0144] 특히, 바람직한 전하 수송 중합체는, 임의적으로 치환된 2,7-연결된 플루오렌, 가장 바람직하게는 화학식 18을 만족시키는 기를 포함한다.
- [0145] 전하 수송 중합체는, 소자의 어떤 층에 사용되는지에 따라 및 공-반복 단위의 성질에 따라 정공 수송 및 전자 수송의 기능 중 하나 이상을 제공할 수 있다.
- [0146] 특히, 플루오렌 반복 단위의 단독중합체, 예컨대 9,9-다이알킬플루오렌-2,7-다이일은 전자 수송능을 제공하는데 사용될 수 있다.
- [0147] 트리아릴아민 반복 단위, 특히 화학식 14의 기를 포함하는 반복 단위를 포함하는 공중합체는 정공 수송능을 제공하는데 사용될 수 있다.
- [0148] 특히 바람직한 이러한 유형의 정공 수송 중합체는 플루오렌 반복 단위와 트리아릴아민 반복 단위의 공중합체이다.
- [0149] [실시예]
- [0150] **합성 실시예 1**
- [0151] 화학식 18의 플루오렌 반복 단위 및 화학식 15의 아민 반복 단위를 포함하는 공중합체를, 상기 기술된 바와 같은 화학식 6, 3 또는 1의 말단 캡핑 단위를 반응의 개시 시에 0.25 mol%의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 국제 특허출원공개 제WO 00/53656호에 기술된 바와 같이 스프레이 중합으로 제조하였다.
- [0152] **합성 실시예 2**
- [0153] 화학식 1의 화합물을, 화학식 18의 플루오렌 반복 단위 및 화학식 15의 아민 반복 단위를 포함하는 공중합체와

블렌딩하여, 청색-발광 조성물을 제공하였다.

[0154] 본원에 기술된 유형의 중합체를 위한 구조 단위 및 화합물의 합성에 대한 자세한 방식은 미국특허출원공개 제 2007/0244295호, 국제특허출원공개 제W02006/114364호, 국제특허출원공개 제W02008/140132호, 미국특허출원공개 제2007/0069198호, 미국특허출원공개 제2003/0181617호, 미국특허출원공개 제2008/0090102호, 미국특허출원공개 제2006/0238110호, 및 국제특허출원공개 제W02008/015945호에서 확인할 수 있다. 이러한 인용문헌에서 기술된 중합체들과 본 발명의 발광성 중합체 간의 주된 차이점은, 본 발명의 유형의 구조를 포함하는 반복 구조 단위 또는 말단 기가 본 발명에서 훨씬 더 낮은 농도로 존재한다는 사실이다. 본 발명자들은, 낮은 농도(즉, 5, 3 또는 1 mol% 미만)로 이러한 구조를 사용하면 더 효과적인 발광을 제공함을 확인했다.

[0155] **합성 실시예 3**

[0156] 하기 화학식 6의 화합물

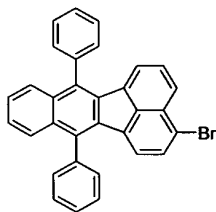


6

[0157] 혼합된 자일렌(50 mL) 중의 다이페닐아이소벤조퓨란(3.421 g, 12.66 mmol) 및 아세나프틸렌(1.882 g, 12.37 mmol)의 혼합물을 질소 하에 21시간 동안 가열환류시키고, 냉각시켰다. 용매를 진공 하에 제거하고, 다이클로로메탄(50 mL) 및 트라이플루오로아세트산(4 mL)을 가하고, 추가로 17시간 동안 환류시키고, 냉각시켰다. 용매를 증발시키고, 디에틸 에터(1 L) 및 다이클로로메탄(100 mL)을 가하여 생성물을 용해시키고, 물로 세척하고 (2 x 100 mL), 무수 마그네슘 설페이트 상에서 건조하고(다이클로로메탄으로 완전히 세척함), 증발시켜, 어두운 색 생성물을 수득하였다. 이를, 다이클로로메탄으로 용리하는 실리카의 플러그를 통해 용리함으로써 정제하고, 증발시켰다. 조 생성물을, 비등하는 아세토나이트릴 중에서 마쇄하고, 냉각시켰다. 침전물을 여과하고, 흡입 하에 건조시켜, 3.5 g의 생성물을 수득하였다(HPLC로 99.9% 순도).

[0159] **합성 실시예 4**

[0160] 에미터로서 중합체 쇠 말단에 포함되는 일작용성 단량체



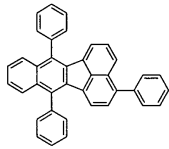
단량체 1

[0161] 단량체 1을 제조하기 위해, 상기 합성 실시예 3에서와 같이 합성된 화학식 6의 화합물 10.00 g(24.72 mmol)을 클로로폼(1 L)에 용해시키고, 질소 하에 두고, 빙수 욕에서 0°C로 냉각시켰다. 브롬(2.1 mL, 41 mmol)을 적가 하고, 이어서 이 반응 혼합물을 실온으로 가온하면서 질소 하에 19시간 동안 교반하였다. 물(500 mL) 및 나트륨 설페이트(5 g)를 가하고, 40분 동안 격렬히 교반하였다. 유기 층을 분리하고, 증발시켜 연황색 고체를 수득 하였다. 이를, 아세토나이트릴 중에서 마쇄하고, 여과하고, 흡입 하에 건조하였다. 이를, 톨루엔/아세토나이트릴(1:1, 300 mL)로부터 재결정화하여, 순수한 생성물을 수득하였다(8 g).

[0162] 이러한 단량체는, 국제특허출원공개 제W0 00/53656호에 기술된 바와 같이 표준 조건을 사용하여 스킵키 중합으로 중합체에 혼입될 수 있다. 이는, 중합의 개시 시에 도입되거나, 중합이 끝날 즈음에 말단-캡으로서 도입될 수 있다.

[0164] **합성 실시예 5**

[0165] 블렌딩된 소자를 위한 소분자 에미터



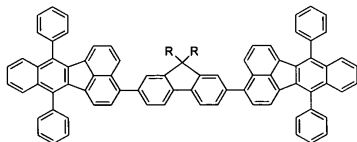
20

[0166]

[0167] 화학식 20의 화합물을 제조하기 위해, 톨루엔(25 mL), 에탄올(12.5 mL) 및 물(6.3 mL)의 혼합물 중의, 상기 합성 실시예 4에서와 같이 합성된 단량체 1(700 mg, 1.45 mmol), 페닐 보론산(265 mg, 2.17 mmol) 및 탄산나트륨(307 mg, 2.9 mmol)의 혼합물을 30분 동안 질소로 탈기시켰다. 이어서, 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(16.7 mg, 0.014 mmol)을 가하고, 이 반응 혼합물을 추가로 5분 동안 탈기시키고, 이어서 질소 하에 1시간 동안 가열하고, 냉각시켰다. 물(100 mL) 및 디에틸 에터(100 mL)를 가하고, 유기 층을 분리하고, 물로 세척하고(2 x 100 mL), 무수 마그네슘 설페이트 상에서 건조하고, 증발시켜 황색 거품을 수득하였다. 칼럼 크로마토그래피로 정제하고(실리카 상에 건식-담지됨, 헥산 중의 5 내지 10% 다이클로로메탄으로 용리), 이어서 톨루엔/아세트나이트릴로부터 재결정화하여, 순수한 황색 결정을 수득하였다.

[0168] **합성 실시예 6**

[0169] 블렌딩된 소자를 위한 소분자 에미터



21

[0170]

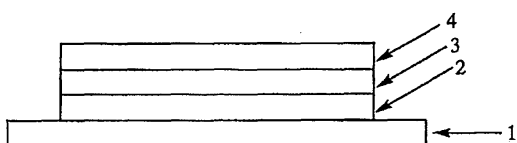
[0171] 화학식 21의 화합물을 제조하기 위해, 단량체 1(500 mg, 1.03 mmol), 치환된 플루오렌 비스(피나콜 에스터)(0.466 mmol), 톨루엔(25 mL) 및 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 수용액(20% 수용액, 3.5 mL, 4.8 mmol)의 혼합물을 질소로 10분 동안 탈기시켰다. 비스(트라이페닐포스핀)다이클로로 팔라듐(II)(2 mg, 0.003 mmol)을 가하고, 추가로 5분 동안 계속 탈기시켰다. 이어서, 이 반응 혼합물을 19시간 동안 가열환류시키고, 냉각시켰다. 유기 층을 분리하고, 무수 마그네슘 설페이트 상에서 건조하고, 증발시켜 황색 고체를 수득하였다. 칼럼 크로마토그래피로 정제하고(5 내지 20% 다이클로로메탄/헥산), 이어서 헥산으로부터 재결정화하여, 순수한 생성물을 수득하였다(102 mg). 화학식 21에서, R은, 임의적으로 치환된 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타낸다.

[0172] 적합한 치환된 플루오렌 화합물, 중합체 및 단량체의 합성은 문헌["Organic Light-Emitting Materials and Devics", Edited by Zhigang Li and Hong Meng, CRC Press, Taylor and Francis, ISBN 1-57444-574-X (2007)](특히, 2.3장)를 참조한다.

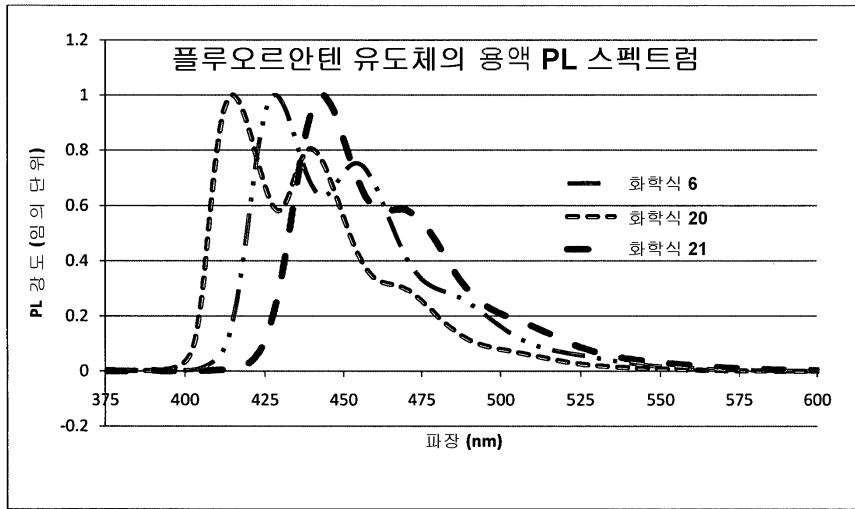
[0173] 상기 합성 실시예에서 기술된 화학식 6, 20 및 21의 플루오르안텐 유도체의 용액 PL 스펙트럼을 도 2에 도시한다.

**도면**

**도면1**



도면2



专利名称(译)	发光材料和器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020110043791A</a>	公开(公告)日	2011-04-27
申请号	KR1020117006966	申请日	2009-08-26
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司		
[标]发明人	PILLOW JONATHAN		
发明人	PILLOW, JONATHAN		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0035 C09K2211/1425 C08G61/12 C08G2261/3142 H01L51/0039 C08G2261/3162 C09K11/06 C08G2261/126 C09K2211/1007 H05B33/14 C08G2261/1644 H01L51/0043 C08G2261/164 C09K2211/1433 H01L51/0055 H01L51/5016 H01L51/5048		
优先权	2008015693 2008-08-28 GB		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及任意发光度，取代的下列化学式1或具有5mol%或更少的衍生物熔融结构单元的发光度聚合物。图像（特殊参考）结构单元的存在包括在聚合物主链的末端中，或者它可以提供给聚合物的主链，其浓度小于1mol%作为重复单元。特别地，可以使用包含具有芴重复单元的聚合物的共聚物将可携带空穴提供给OLED器件，并且可以使用9,9-二苯基喹啉-2的均聚物提供电子传输单元的电子传输能力。 ，例如7-二基。

