(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0079434
(43) 공개일자 2013년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/54 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7032652
(22) 출원일자(국제) 2011년05월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년12월13일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2011/000731
(87) 국제공개번호 WO 2011/141709
국제공개일자 2011년11월17일
(30) 우선권주장
1008091.9 2010년05월14일 영국(GB)

(71) 출원인
캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠버른 비지니스 파크 캠버른 빌딩 2020
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1
(72) 발명자
주베리 쉬나
영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠버른 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
주베리 타니아
영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠버른 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **중합체, 중합체 조성물 및 유기 발광 장치**

(57) 요 약

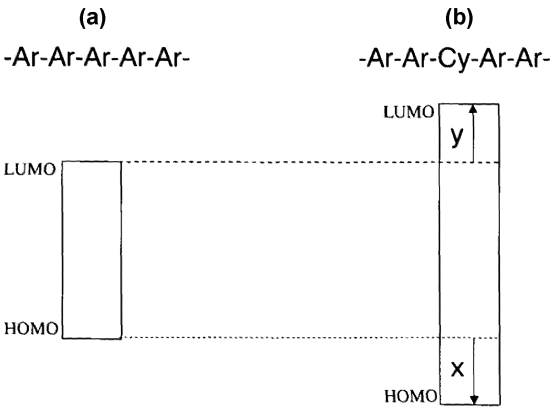
호스트 중합체 및 발광 도판트를 포함하는 발광 조성물로서,

상기 호스트 중합체가 중합체의 골격에 공액 반복 단위 및 비공액 반복 단위를 포함하고,

공액 반복 단위가 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

비공액 반복 단위가 비공액 반복 단위가 존재하지 않는 중합체에 비해 중합체의 최고 점유 분자 오비탈 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준으로부터 더 멀어지고/거나 중합체의 최저 비점유 분자 오비탈 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준에 더 가까워지도록, 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 하나 이상의 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함한다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

호스트 중합체 및 발광 도판트를 포함하는 발광 조성물로서,

상기 호스트 중합체가 중합체 골격에 공액 반복 단위 및 비공액 반복 단위를 포함하고,

상기 공액 반복 단위가 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

상기 비공액 반복 단위가 비공액 반복 단위가 존재하지 않는 중합체에 비해 중합체의 최고 점유 분자 오비탈 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준에서 더 멀어지고/거나 중합체의 최저 비점유 분자 오비탈 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준에 더 가까워지도록, 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 하나 이상의 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함하는, 발광 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

하나 이상의 환 원자가 탄소 원자인 발광 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

적어도 부분적으로 포화된 환이 탄소환, 바람직하게는 시클로알칸인 발광 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 부분적으로 포화된 환이 하나 이상의 추가 환에 융합된 발광 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

하나 이상의 추가 환이 방향족 환인 발광 조성물.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

하나 이상의 추가 환이 비방향족 환인 발광 조성물.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

비공액 반복 단위가 아다만탄을 포함하는 발광 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

발광 도판트가 형광 도판트인 발광 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

발광 도판트가 인광 도판트인 발광 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

발광 도판트가 호스트 중합체와 블렌드되는 발광 조성물.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

발광 도판트가 호스트 중합체에 결합되는 발광 조성물.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

발광 도판트가 중합체의 골격 또는 중합체의 측쇄 또는 말단 기에 존재하는 발광 조성물.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

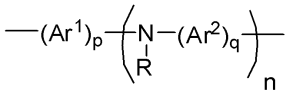
중합체가 정공 수송 반복 단위를 포함하는 발광 조성물.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

하기 화학식 V의 정공 수송 반복 단위를 포함하는 발광 조성물:

화학식 V



상기 식에서,

Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고;

R은 H 또는 치환체, 바람직하게는 치환체이고;

p 및 q는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

화학식 V의 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있다.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,

중합체가 전자 수송 반복 단위를 포함하는 발광 조성물.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

전자 수송 반복 단위가 하기 화학식 II의 화합물을 포함하는 발광 조성물:

화학식 II

$-(Ar^1)_r-Het-(Ar^2)_r-$

상기 식에서,

Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

r은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 3이고;

Het는 높은 전자 친화도를 갖는 임의적으로 치환된 헤테로아릴 기를 나타내고;

Ar^1, Ar^2 및 Het는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된다.

청구항 17

양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 발광 층을 포함하는 유기 발광 장치로서, 상기 발광 층이 청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 따른 발광 조성물을 포함하는, 유기 발광 장치.

청구항 18

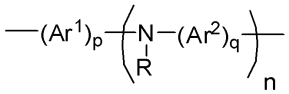
중합체 골격에 공액 반복 단위, 비공액 반복 단위 및 아민 반복 단위를 포함하는 중합체로서,

상기 공액 반복 단위가 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

상기 비공액 반복 단위가 비공액 반복 단위가 존재하지 않는 중합체에 비해 중합체의 최고 점유 분자 오비탈 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준에서 더 멀어지로/거나 중합체의 최저 비점유 분자 오비탈 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준에 더 가까워지도록, 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 하나 이상의 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함하고,

상기 아민 반복 단위가 하기 화학식 V의 반복 단위를 포함하는, 중합체:

화학식 V



상기 식에서,

Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고;

R은 H 또는 치환체, 바람직하게는 치환체이고;

p 및 q는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

화학식 V의 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있다.

청구항 19

양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 발광 층을 포함하는 하나 이상의 유기 층을 포함하되, 상기 하나 이상의 유기 층이 청구항 18에 따른 중합체를 포함하는 유기 발광 장치.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

중합체가 장치의 발광 층 내의 발광 중합체인 유기 발광 장치.

청구항 21

청구항 19에 있어서,

유기 층 중 하나가 정공 수송 층이고 중합체가 정공 수송 층 내의 정공 수송 중합체인 유기 발광 장치.

청구항 22

중합체의 골격에 공액 반복 단위 및 비공액 반복 단위를 포함하는 중합체의 최고 점유 분자 오비탈(highest

occupied molecular orbital, HOMO)-최저 비점유 분자 오비탈(lowest unpccupied molecular orbital, LUMO) 밴드갭(bandgap)을 조정하기 위한 비공액 반복 단위의 용도로서,

상기 공액 반복 단위가 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

상기 비공액 반복 단위가 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 하나 이상의 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함하고,

비공액 반복 단위가 존재하지 않는 중합체에 비해 중합체의 HOMO 수준을 0.1eV 이상 만큼 진공 수준으로부터 더 멀리 이동시키고/거나 중합체의 LUMO 수준을 0.1e/V 이상 만큼 진공 수준에 더 가까이 이동시키는 용도.

청구항 23

중합체의 골격에 공액 반복 단위 및 비공액 반복 단위를 포함하는 중합체의 밴드갭을 조정하는 방법으로서,

상기 공액 반복 단위가 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

상기 비공액 반복 단위가 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함하고,

비공액 반복 단위가 존재하지 않는 중합체의 밴드갭보다 0.1eV 이상 더 큰, 중합체의 최소 표적 밴드갭을 측정하는 단계; 및

비공액 단위를 포함하는 제1 단량체 및 공액 단위를 포함하는 제2 단량체를 포함하는 중합화 혼합물을 중합시키되 제1 및 제2 단량체의 비를 최소 표적 밴드갭을 갖는 중합체를 형성하도록 선택하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 24

호스트 중합체 및 발광 도판트를 포함하는 발광 조성물로서,

상기 호스트 중합체가 중합체의 골격에 공액 반복 단위 및 비공액 반복 단위를 포함하고,

상기 공액 반복 단위가 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

상기 비공액 반복 단위가 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함하되 상기 환 원자의 하나 이상이 탄소 원자인, 발광 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 특히 유기 발광 장치에서의 사용하기 위한 전하 수송 및 발광 중합체 및 중합체 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 활성 유기 물질을 포함하는 전자 장치는 장치, 예를 들어 유기 발광 다이오드, 유기 광반응성 장치에서(특히 유기 광전지 장치 및 유기 광센서에서)사용하기 위해 관심이 증가하고 있다. 유기 물질을 포함하는 장치는 혜택, 예를 들어 낮은 무게, 낮은 전력 소비 및 가요성을 제공한다. 게다가 가용성 유기 물질의 사용은 장치 제조시 용액 프로세싱, 예를 들어 잉크젯 프린팅 또는 스핀 코팅의 사용을 가능하게 한다.

[0003] 도 1을 참조하면, 유기 발광 장치(organic light-emitting device, OLED)는 양극(2), 음극(4) 및 양극과 음극 사이에 발광 물질을 포함하는 유기 발광 층(3)을 갖는 기판(1)을 포함할 수 있다.

[0004] 장치의 작동 중에 정공이 양극(2)을 통해 장치에 주입되고 전자가 음극(4)을 통해 주입된다. 발광 물질의 최고 점유 분자 오비탈(highest occupied molecular orbital, HOMO)에서의 정공과 최저 비점유 분자 오비탈(lowest unpccupied molecular orbital, LUMO)의 전자가 발광 층에서 결합하여 빛으로 그 에너지를 방출하는 여기자(exciton)를 형성한다.

[0005] 적합한 발광 물질은 소분자, 중합체 및 덴드리머(dendrimer) 물질을 포함한다. 층(3)에서 사용하기 위한 적합한 발광 중합체는 폴리(아릴렌 비닐렌), 예를 들어 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및 폴리아릴렌, 예를 들어 폴리플루

오렌을 포함한다.

[0006] 발광 층은 반도체 호스트 물질 및 발광 도판트를 포함할 수 있고, 이 때 에너지는 호스트 물질에서 발광 도판트로 전달된다. 예를 들어 문헌[J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989]은 형광 발광 도판트(즉, 빛이 단일항 여기자의 감쇠를 통해 발산되는 발광 물질)로 도핑된 호스트 물질을 개시하고 문헌[Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 904]은 인광 발광 도판트(즉, 빛이 삼중항 여기자의 감쇠를 통해 발산되는 빛 발산 물질)로 도핑된 호스트 물질을 개시한다.

[0007] 호스트로 사용하기 위한 광범위한 물질, 예컨대, "소분자 물질", 예를 들어 트리스-(8-히드록시퀴놀린)알루미늄("Alq3") 및 비공액 중합체, 예를 들어 폴리비닐카르바졸("PVK")이 공지되어 있다.

[0008] 공액 중합체(즉, 중합체 골격 내의 적어도 몇몇 인접한 반복 단위가 함께 공액된 중합체)가 또한 호스트 물질로 사용될 수 있다. 그러한 공액된 중합체는 수많은 유리한 특성, 예를 들어 물질이 용액 코팅 또는 프린팅 기술, 예컨대 스핀 코팅 또는 잉크젯 프린팅과 같은 프로세스에 의해 증착될 수 있게 하는 가용성 및 높은 전도성을 가질 수 있다.

[0009] 호스트로서 효과적으로 작동하기 위해 호스트 물질의 관련있는 여기 상태 에너지 수준이 호스트가 함께 사용될 발광 도판트의 것보다 더 높을 필요가 있다(예를 들어, 형광 에미터(emitter)에 대한 단일항 여기 상태 에너지 수준 S_1 및 인광 에미터에 대한 삼중항 여기 상태 에너지 수준 T_1). 그러나 공액된 중합체의 인접한 반복 단위 사이의 공액은 반복 단위가 유래된 단량체의 여기 상태 에너지에 비해 중합체의 여기 상태 에너지를 낮추는 효과가 있다.

[0010] 국제특허출원 공개 제WO 2005/013386호는 호스트 중합체 물질 및 발광 금속 복합체를 포함하고, 중합체 물질이 비평면 반복 단위 또는 부분적으로 또는 완전히 비공액된 반복 단위를 포함할 수 있는 유기 발광 장치를 개시한다.

[0011] 문헌[Li et al, Thin Solid Films 2006, Volume 515, Issue 4, pages 2686-2691]은 플루오렌 반복 단위 및 아다만탄 반복 단위를 포함하는 청색 발광 중합체를 개시한다. 부피가 큰 아다만탄 단위는 플루오렌 쇄 사이의 상호작용을 감소시키고 청색 안정성 및 중합체를 포함하는 장치의 전류 효율을 증가시키기 위해 제공된다.

[0012] 문헌[Macromolecules 1998, 31, 1099-1103]은 플루오렌 환의 2 및 7 위치를 통해 연결된 9,9-디헥실플루오렌 반복 단위 및 페닐 기를 통해 연결된 9,9-디페닐플루오렌 반복 단위를 포함하는 청색 발광 중합체를 개시한다.

[0013] 문헌[Polymer 2007 (48) p7087]은 다중 치환된 펜타페닐렌 잔기를 포함하는 폴리(아릴렌 에테르)를 개시한다.

발명의 내용

[0014] 제1 양태에서, 본 발명은 호스트 중합체 및 발광 도판트를 포함하는 발광 조성물을 제공하고,

[0015] 상기 호스트 중합체는 중합체의 골격에 공액 반복 단위 및 비공액 반복 단위를 포함하고,

[0016] 상기 공액 반복 단위는 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

[0017] 상기 비공액 반복 단위는 비공액 반복 단위가 존재하지 않는 중합체에 비해 중합체의 최고 점유 분자 오비탈 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준에서 더 멀어지고/거나 중합체의 최저 비점유 분자 오비탈 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준에 더 가까워지도록, 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 하나 이상의 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함한다.

[0018] 임의적으로 하나 이상의 환 원자는 탄소 원자이다.

[0019] 임의적으로 적어도 부분적으로 포화된 환은 탄소환, 바람직하게는 시클로알칸이다.

[0020] 임의적으로 적어도 부분적으로 포화된 환은 하나 이상의 추가 환에 융합된다.

[0021] 임의적으로 하나 이상의 추가 환은 방향족 환이다.

[0022] 임의적으로 하나 이상의 추가 환은 비방향족 환이다.

[0023] 임의적으로 비공액 반복 단위는 아다만탄을 포함한다.

[0024] 임의적으로 발광 도판트는 형광 도판트이다.

[0025] 임의적으로 발광 도판트는 인광 도판트이다.

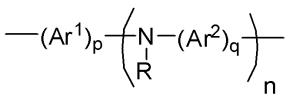
[0026] 임의적으로 발광 도판트는 호스트 중합체와 블렌딩된다.

[0027] 임의적으로 발광 도판트는 호스트 중합체에 결합된다.

[0028] 임의적으로 발광 도판트는 중합체의 골격이나 중합체의 측쇄 또는 말단 기에 존재한다.

[0029] 임의적으로 중합체는 정공 수송 반복 단위, 임의적으로 하기 화학식 V의 반복 단위를 포함한다:

[0030] [화학식 V]

[0031] 

[0032] 상기 식에서,

[0033] Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

[0034] n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고;

[0035] R은 H 또는 치환체, 바람직하게는 치환체이고;

[0036] p 및 q는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

[0037] 화학식 V의 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있다.

[0038] 임의적으로 중합체는 전자 수송 반복 단위, 임의적으로 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함한다:

[0039] [화학식 II]

[0040] $-(Ar^1)_r-Het-(Ar^2)_r-$

[0041] 상기 식에서,

[0042] Ar^1 및 Ar^2는 상기된 바와 같고;

[0043] r은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 3이고;

[0044] Het는 임의적으로 높은 전자 친화도를 갖는 치환된 헤테로아릴 기를 나타내고;

[0045] Ar^1, Ar^2 및 Het는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된다.

[0046] 제2 양태에서, 본 발명은 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 발광 층을 포함하고, 발광 층은 제1 양태에 따른 발광 조성물을 포함하는 유기 발광 장치를 제공한다.

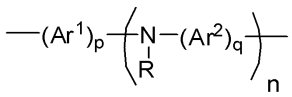
[0047] 제3 양태에서, 본 발명은 중합체의 골격에 공액 반복 단위, 비공액 반복 단위 및 아민 반복 단위를 포함하는 중합체를 제공하고,

[0048] 상기 공액 반복 단위가 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

[0049] 상기 비공액 반복 단위는 비공액 반복 단위가 존재하지 않는 중합체에 비해 중합체의 최고 점유 분자 오비탈 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준에서 더 멀어지고/거나 중합체의 최저 비점유 분자 오비탈 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준에 더 가까워지도록, 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 하나 이상의 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함하고,

[0050] 상기 아민 반복 단위가 하기 화학식 V의 반복 단위를 포함한다:

[0051] 화학식 V

[0052] 

[0053] 상기 식에서,

[0054] Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

[0055] n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고;

[0056] R은 H 또는 치환체, 바람직하게는 치환체이고;

[0057] p 및 q는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

[0058] 화학식 V의 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기가 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있다.

[0059] 제4 양태에서, 본 발명은 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 발광 층을 포함하는 하나 이상의 유기 층을 포함하고, 하나 이상의 유기 층이 제3 양태에 따른 중합체를 포함하는 유기 발광 장치를 제공한다.

[0060] 임의적으로 제4 양태에 따르면 중합체는 장치의 발광 층 내의 발광 중합체이다. 이 경우에 임의적으로 유기 층 중 하나가 정공 수송 층이고 중합체가 정공 수송 층 내의 정공 수송 중합체이다.

[0061] 제5 양태에서, 본 발명은 중합체의 골격에 공액 반복 단위 및 비공액 반복 단위를 포함하는 중합체의 HOMO-LUMO 밴드갭(bandgap)을 조정하기 위한 비공액 반복 단위의 용도를 제공하고,

[0062] 상기 공액 반복 단위는 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

[0063] 상기 비공액 반복 단위는 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 하나 이상의 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함하고, 상기 사용은 비공액 반복 단위가 없는 중합체에 비해 중합체의 HOMO 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준으로부터 멀리 이동하고/거나 중합체의 LUMO 수준이 0.1eV 이상 만큼 진공 수준으로부터 더 가까이 이동하게 한다.

[0064] 제6 양태에서, 본 발명은 중합체의 골격에 공액 반복 단위 및 비공액 반복 단위를 포함하는 중합체의 밴드갭을 조정하는 방법을 제공한다. 이 때

[0065] 상기 공액 반복 단위는 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

[0066] 상기 비공액 반복 단위는 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 하나 이상의 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함하고,

[0067] 비공액 반복 단위가 존재하지 않는 중합체의 밴드갭보다 0.1eV 이상 더 큰, 중합체의 최소 표적 밴드갭을 측정하는 단계; 및

[0068] 비공액 단위를 포함하는 제1 단량체 및 공액 단위를 포함하는 제2 단량체를 포함하는 중합화 혼합물을 중합시키되 제1 및 제2 단량체의 비를 최소 표적 밴드갭을 갖는 중합체를 형성하도록 선택하는 단계를 포함한다.

[0069] 제7 양태에서, 본 발명은 호스트 중합체 및 발광 도판트를 포함하는 발광 조성물을 제공하고,

[0070] 상기 호스트 중합체는 중합체 골격에 공액 반복 단위 및 비공액 반복 단위를 포함하고, 이 때

[0071] 상기 공액 반복 단위는 연결된 반복 단위 사이에 하나 이상의 공액 경로를 제공하고,

[0072] 상기 비공액 반복 단위는 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 하나 이상의 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환을 포함하되 상기 환 원자의 하나 이상이 탄소 원자이다.

[0073] 제3, 제5, 제6 및 제7 양태에 기재된 중합체는 임의적으로 제1 양태에 관해 기재된 중합체의 임의의 특징을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0074] 본 발명은 도면을 참조하여 보다 상세히 기재될 것이다.

도 1은 유기 발광 장치를 도시한다.

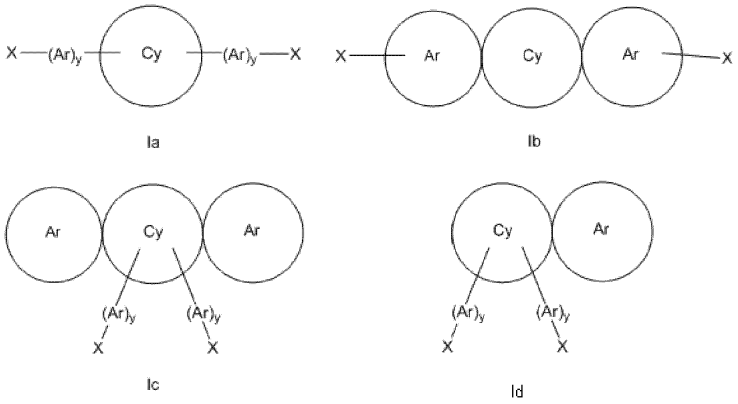
도 2는 (a) 비교 중합체의 HOMO-LUMO 갭 및 (b) 본 발명의 구현예에 따른 중합체의 HOMO-LUMO 갭을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0075] 비공액 시클릭 스페이서 단위를 포함하는 중합체가 발광 층에서 발광 도판트를 위한 발광 물질 또는 호스트 물질, 양극과 발광 층 사이의 정공 수송 층에 사용하기 위한 정공 수송 물질, 또는 음극과 발광 층 사이의 전자 수송 층에 사용하기 위한 전자 수송 물질로 사용될 수 있다.

[0076] 시클릭 비공액 단위

[0077] 중합체의 시클릭 비공액 반복 단위를 형성하기에 적합한 예시적인 단량체는 단량체 Ia, Ib, Ic 및 Id를 포함한다:



[0078]

[0079] 상기 식에서,

[0080] Ar은 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기, 바람직하게는 임의적으로 치환된 페닐이고;

[0081] y는 0 또는 정수, 바람직하게는 0 또는 1이고;

[0082] Cy는 임의의 방향족 환을 포함하지 않고 비공액 반복 단위에 연결된 반복 단위 사이에 임의의 공액 경로를 단절시키는 환 원자를 갖는 적어도 부분적으로 포화된 환 시스템이고, 상기 환 원자의 하나 이상이 탄소 원자이고;

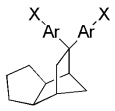
[0083] X는 중합화 반응에 참여가능한 이탈기, 특히 금속 삽입 중합화의 이탈 기, 예를 들어 브롬, 요오드, 보론산 또는 보론산 에스테르, 또는 설폰산 또는 설폰산 에스테르이다.

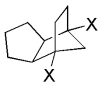
[0084] Ar은 모노시클릭 또는 융합된 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다.

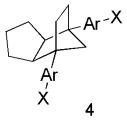
[0085] Cy는 모노시클릭, 융합된 또는 스피로시클릭 환 시스템일 수 있다.

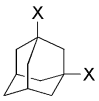
[0086] 구체적인 단량체는 하기 단량체 1 내지 28을 포함한다:

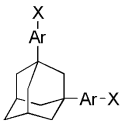
1


2

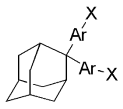

3


4


5

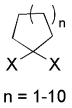

6

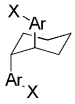
7


8

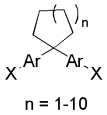
9

10

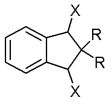

n = 1-10
11

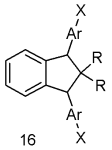

12

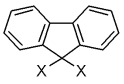
13

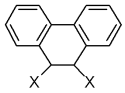

n = 1-10
14

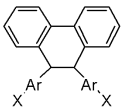
[0087]

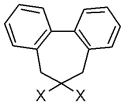

15

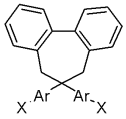

16

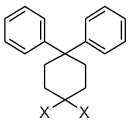

17

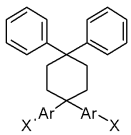

18

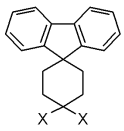

19

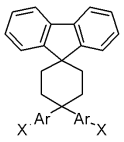

20

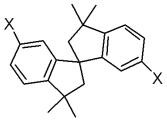

21

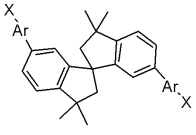

22

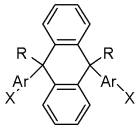

23


24


25

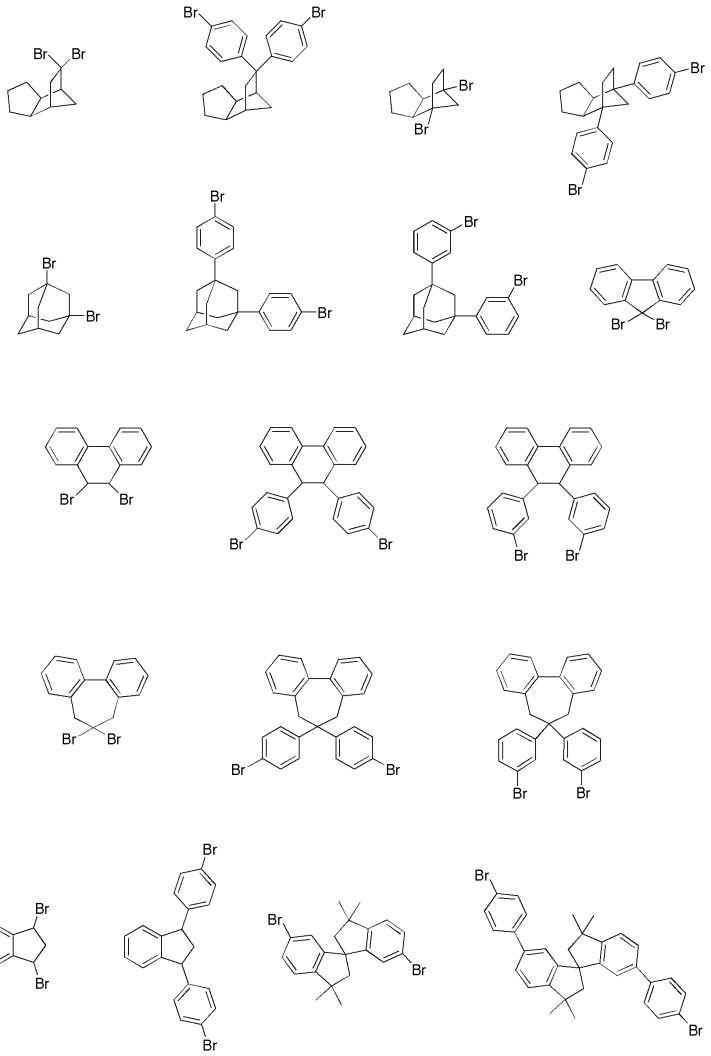

26


27

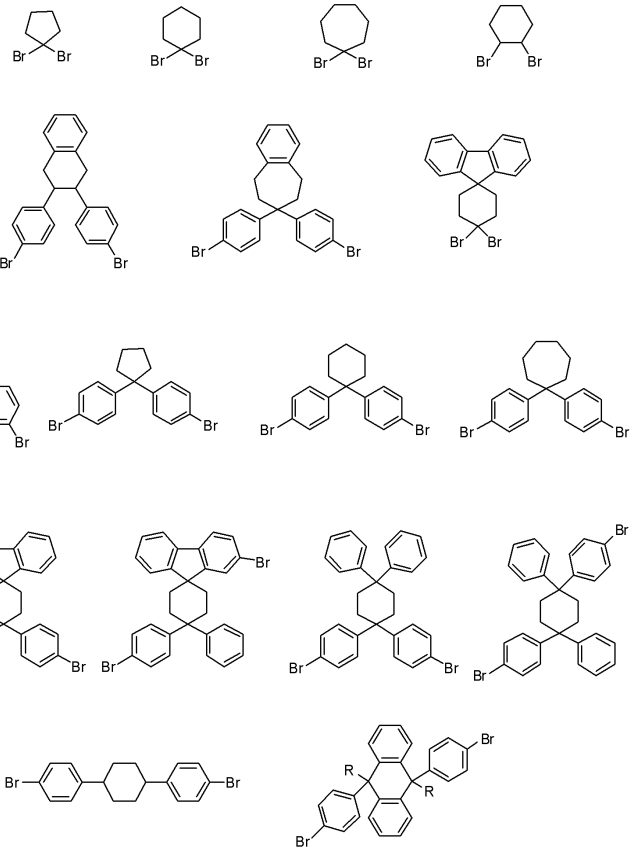

28

[0088]

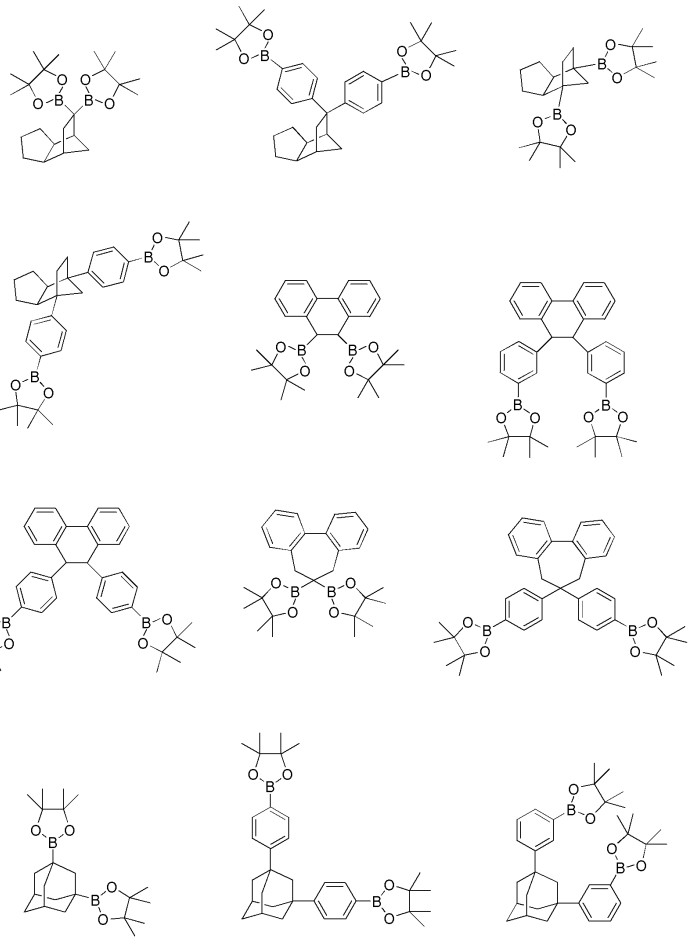
[0089] 구체적인 치환체 X를 갖는 단량체의 예는 하기에 도시된다:



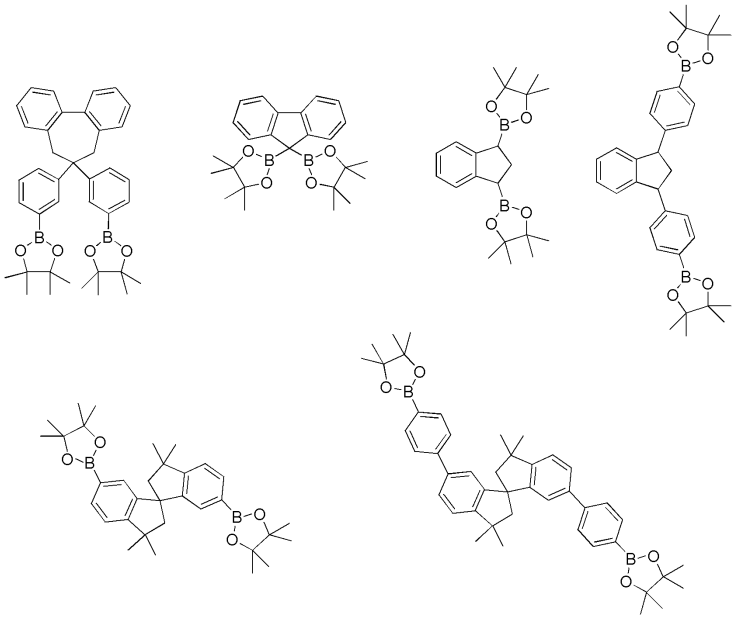
[0090]



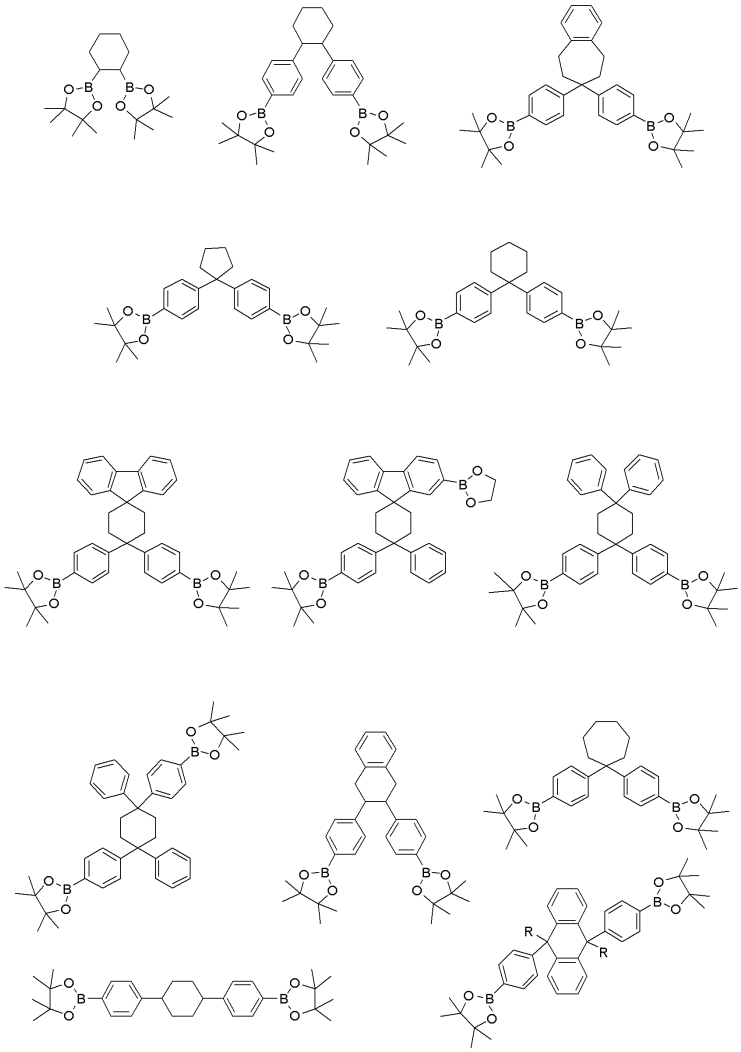
[0091]



[0092]



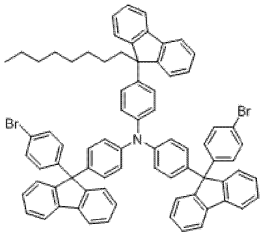
[0093]



[0094]

[0095] 이브롬화물 및 디에스테르는 당업계 공지된 표준 과정에 의해 합성될 수 있다. 예를 들어 1,3-디브로-아다만탄을 4-트리메틸실란 브로모벤젠과 프리델 크라프츠 조건 하에 반응시켜 디아릴 아다만틸 브롬화물을 생성시킬 수 있다.

[0096] 임의적으로 중합체는 하기 단량체로부터 유래된 비공액 반복 단위를 포함하지 않는다:

[0097] 

[0098] 중합화 시, 시클릭 비공액 반복 단위의 하나 이상의 환 탄소 원자는 임의의 인접한 공액 반복 단위 사이의 중합체 골격을 따라 공액 단절(break)을 형성한다. 즉, 시클릭 비공액 단위가 공액된 반복 단위 사이에 그들이 연결될 수 있는 공액 경로(특히 교대의 포화 및 불포화 결합 경로, 예를 들어 교대의 단일 및 이중 결합)를 제공하지 않는다.

[0099] 인접한 반복 단위 사이의 모든 경로가 동일한 환 원자를 통과하면 그 환 원자는 공액에 단절을 제공할 수 있다. 대안적으로 인접한 반복 단위 사이에 하나 이상의 경로가 존재하고 상이한 경로가 모두 동일한 환 원자를 통해 통과하지 않으면 인접한 반복 단위 사이에 공액 경로가 존재하지 않도록 상이한 환 원자가 제공될 수 있다.

[0100] 시클릭 비공액 단위는 포화될 수 있거나 단위가 상기된 바와 같이 중합체의 골격을 따라 공액에 단절을 제공하면 하나 이상의 불포화된 탄소-탄소 결합을 포함할 수 있다. 예를 들어 시클릭 비공액 반복 단위는 단위 15 내지 28에 의해 상기에 도시된 바와 같이 방향족 환을 포함할 수 있다.

[0101] 그러나 시클릭 비공액 단위 자체는 바람직하게는 임의의 확장된 공액을 포함하지 않고, 만약 하나 이상의 반향족 환을 포함하면 2개 이상의 방향족 환 사이의 공액에 단절이 존재하는 것이 바람직하다는 것이 이해될 것이다.

[0102] 중합체는 상이한 시클릭 비공액 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0103] 구체적인 X 치환 위치가 상기에 도시될지라도 생성된 시클릭 비공액 단위는 그것이 연결될 수 있는 공액된 반복 단위 사이의 공액 경로를 제공하지 않으면 X 기는 단량체의 어디든 위치할 수 있다는 것이 이해될 것이다.

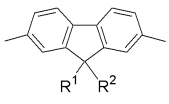
[0104] 시클릭 비공액 반복 단위의 Ar 및 Cy 기는 임의적으로 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 임의적인 치환체는 임의적으로 치환된 알킬(이 때 알킬 기의 하나 이상의 비인접한 C 원자는 O, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있다) 및 임의적으로 아릴 또는 헤테로아릴을 포함할 수 있다. 시클릭 기가 알킬로 치환되는 경우에 알킬 기의 임의적인 치환체는 아릴, 헤테로아릴 및 F를 포함한다. 바람직한 치환체는 알킬이다.

[0105] 공액 반복 단위

[0106] 예시적인 공액 반복 단위는 임의적으로 치환된 폴리아릴렌 또는 폴리헤테로아릴렌, 예를 들어 임의적으로 치환된 폴리플루오렌, 특히 2,7-연결되니 플루오렌 반복 단위를 포함하는 중합체; 폴리인데노플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리인데노플루오렌; 및 폴리페닐렌, 특히 폴리-1,4-페닐렌을 포함한다. 그러한 중합체는 예를 들어 문헌 [Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 그 참조문헌에 개시되어 있다. 이들 반복 단위의 예시적인 치환체는 알킬, 알콕시, 알킬티오, 디알킬아미노, 및 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기를 포함한다.

[0107] 특히 바람직한 공 반복(co-repeat) 단위는 임의적으로 치환된 플루오렌, 예를 들어 하기 화학식 IV의 반복 단위를 포함한다:

[0108] [화학식 IV]

[0109] 

[0110] 상기 식에서,

[0111] R^1 및 R^2는 독립적으로 H 또는 치환체이고, R^1 및 R^2는 연결되어 환을 형성할 수 있다.

[0112] R^1 및 R^2가 임의적으로 수소; 알킬 기의 하나 이상의 비인접한 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체

될 수 있는 임의적으로 치환된 알킬; 및 Ar^3이 각각 독립적으로 아릴 및 헤테로아릴로부터 선택되고, r이 각각 독립적으로 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3인 임의적으로 치환된 $-(Ar^3)_r$로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0113] R^1 또는 R^2가 알킬을 포함하는 경우에, 알킬 기의 임의적인 치환체는 F, CN, 니트로 및 임의적으로 하나 이상의 R^4 기로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴을 포함하고, 각각의 R^4는 독립적으로 하나 이상의 비인접한 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고 알킬 기의 하나 이상의 H 원자가 F로 대체될 수 있다.

[0114] R^1 또는 R^2가 아릴 또는 헤테로아릴을 포함하는 경우에, 각각의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 독립적으로 치환될 수 있다. 아릴 또는 헤테로아릴 기의 바람직한 임의적인 치환체는 하나 이상의 치환체 R^3을 포함하고, R^3은 하기로 이루어진다:

[0115] 하나 이상의 비인접한 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고 알킬 기의 하나 이상의 H 원자가 F 또는 하나 이상의 기 R^4로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 대체된 알킬,

[0116] 하나 이상의 R^4로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴,

[0117] NR^5_2, OR^5, SR^5 및

[0118] 플루오르, 니트로 및 시아노;

[0119] 상기 식에서,

[0120] 각각의 R^5는 독립적으로 알킬, 및 하나 이상의 알킬 기로 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0121] 존재하는 곳에서 화학식 IV의 반복 단위 중 치환된 N은 각각 독립적으로 NR^5 또는 NR^6일 수 있고, R^6은 알킬 또는 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 아릴 또는 헤테로아릴 기 R^6에 대한 임의적인 치환체는 R^4 및 R^5로부터 선택될 수 있다.

[0122] 치환체 R^1 및 R^2 외에 플루오렌 단위에 대한 임의적인 치환체는 바람직하게는 하나 이상의 비인접한 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있는 알킬, 임의적으로 치환된 아릴, 임의적으로 치환된 헤테로아릴, 플루오르, 시아노 및 니트로로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0123] 하나의 바람직한 배열에서, 하나 이상의 R^1 및 R^2는 임의적으로 치환된 C_1-C_{20} 알킬 또는 임의적으로 치환된 아릴 기, 특히 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐을 포함한다.

[0124] 공액 반복 단위는 전자 수송 기능을 제공할 수 있다. 전형적인 전자 수송 물질은 높은 전자 친화도(3eV 이상, 바람직하게는 3.2eV 이상) 및 높은 이온화 전위(5.8eV 이상)를 갖는 중합체를 제공한다. 적합한 전자 수송 기는 예를 들어 문헌[Shirota and Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010]에 개시된 기를 포함한다.

[0125] 공액 전자 수송 기는 하기 화학식 II를 포함하는 기를 포함한다:

[0126] 화학식 II

[0127] $-(Ar^1)_r$-Het-$(Ar^2)_r$-

[0128] 상기 식에서,

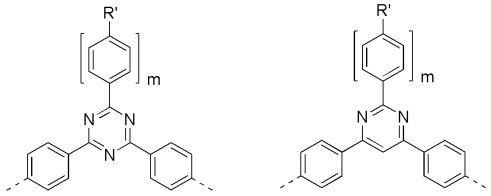
[0129] Ar^1 및 Ar^2는 상기에 정의된 바와 같고;

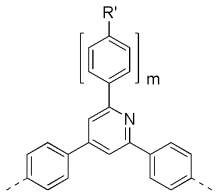
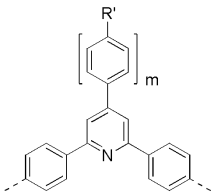
[0130] r은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 3이고;

[0131] Het는 높은 전자 친화도를 갖는 임의적으로 치환된 헤테로아릴 기를 나타낸다. Het에 대한 임의적인 치환체는 상기 R에 대해 기재된 바와 같다. Het가 아릴 또는 헤테로아릴 기로 치환되는 경우에 이는 상기된 바와 같이

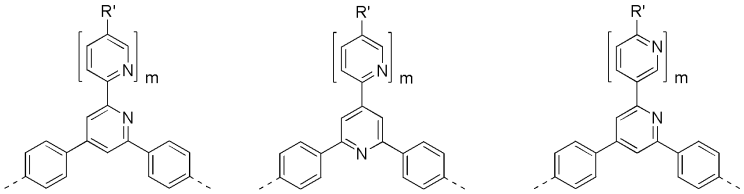
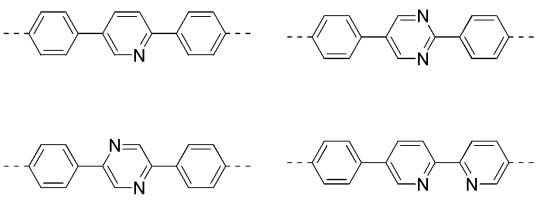
$-(Ar^3)_r$ 기일 수 있다.

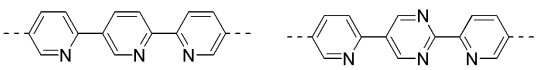
[0132] 높은 전자 친화도를 갖는 적합한 헤테로아릴은 트리아진, 피리미딘, 옥사디아졸, 피리딘, 트리아졸, 트리아릴보란, 설폭시드 및 실롤을 포함한다. 예시적인 전자 수송 기는 다음을 포함한다:

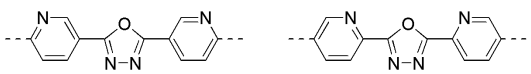


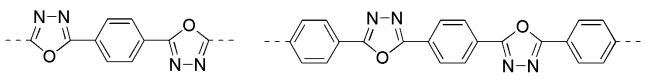
[0133]

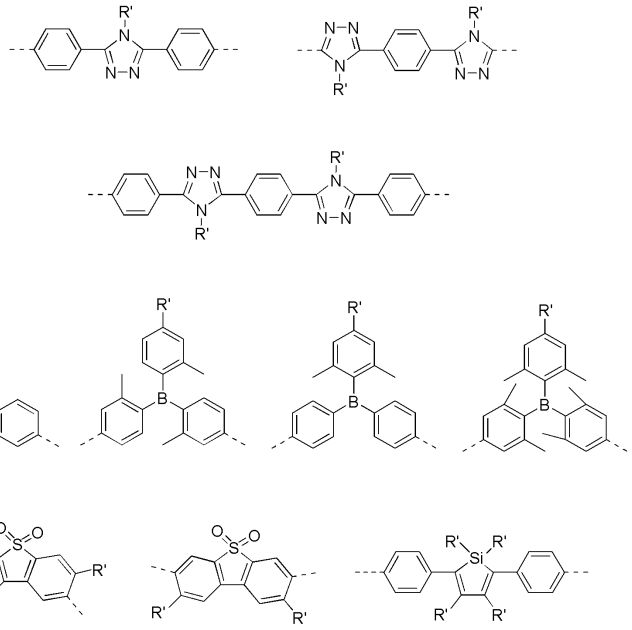







[0134]



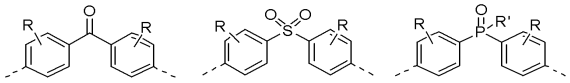


[0135]

[0136] 상기 식에서,

[0137] R'는 상기된 바와 같다.

[0138] 다른 적합한 전자 수송 물질은 임의적으로 치환된 케톤, 디아릴설폭시드 및 포스핀 옥시드를 포함한다:



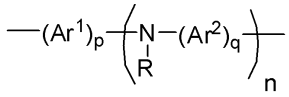
[0139]

[0140] 상기 식에서,

[0141] 각각의 R은 H 또는 치환체, 바람직하게는 H 또는 알킬 또는 아릴이다.

[0142] 호스트 물질 또는 발광 물질로 사용하기 위해 중합체에 포함하기에 적합한 추가 반복 단위는 아릴아민 반복 단위, 예를 들어 하기 화학식 V의 반복 단위를 포함한다:

[0143] 화학식 V



[0144]

[0145] 상기 식에서,

[0146] Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

[0147] n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고;

[0148] R은 H 또는 치환체, 바람직하게는 치환체이고;

[0149] p 및 q는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

[0150] 바람직하게는, R은 알킬 또는 $-(Ar^3)_r$이고, 이 때 Ar^3 및 r은 상기된 바와 같다.

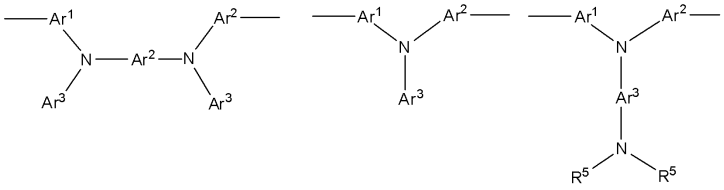
[0151] 임의의 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3은 독립적으로 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 바람직한 치환체는 상기된 바와 같은 R^3으로부터 선택된다.

[0152] 화학식 V의 반복 단위 중 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 및 치환된 N을 포함한다.

[0153] 존재하는 곳에서, 치환된 N 또는 2가 연결 기가 각각 독립적으로 NR^6일 수 있다.

[0154] 하나의 바람직한 배열에서 R은 Ar^3이고, Ar^1, Ar^2 및 Ar^3 각각은 독립적으로 임의적으로 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된다.

[0155] 화학식 I을 만족시키는 바람직한 단위는 하기 화학식 1 내지 3의 단위를 포함한다:



1 2 3

[0156]

[0157] 상기 식에서,

[0158] Ar^1 및 Ar^2는 상기에 정의된 바와 같고;

[0159] Ar^3은 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 존재하는 곳에서 Ar^3에 대한 임의적인 치환체는 화학식 V에 대해 상기된 바와 같을 수 있다.

[0160] 또다른 바람직한 배열에서, 화학식 V의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 페닐이고, 각각의 페닐 기는 임의적으로 하나 이상의 알킬 기로 치환된다.

[0161] 또다른 바람직한 배열에서, Ar^1, Ar^2 및 Ar^3은 페닐이고, 각각은 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환되고, r은 1이다.

[0162] 또다른 바람직한 배열에서, Ar^1, Ar^2 및 Ar^3은 페닐이고, 각각은 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있고, r은 1이고, Ar^1 및 Ar^2는 O 또는 S 원자에 의해 연결된다.

[0163] 아릴아민 반복 단위는 정공 수송 및/또는 발광 기능을 제공할 수 있고 아릴 아민 반복 단위의 양은 아릴아민 반복 단위가 사용되는 층에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어 발광 층에 사용되면 아릴아민 반복 단위의 비는 중합체 반복 단위 총 수의 약 30몰% 이하일 수 있고, 반면에 비는 중합체가 정공 수송 층에 사용되면 더 높을 수 있다.

[0164] 중합체의 하나 이상의 반복 단위는 특히 장치 제조 중에 장치 층이 용액으로부터 중합체를 포함하는 층에 증착되면(예를 들어 중합체가 정공 수송 층에 제공되고 발광 층이 용매 중 용액으로부터 정공 수송 층으로 증착되면) 가교결합가능한 기로 치환될 수 있다.

[0165] 예시적인 가교결합가능한 기는 이중 결합을 포함하는 기, 예를 들어 비닐 또는 아크릴레이트 잔기를 포함하는 기 또는 시클로부탄 잔기, 예를 들어 벤조시클로부탄을 포함하는 기를 포함한다. 중합체는 가교결합가능한 기의 가교결합에 의해 증착 후에 가교결합될 수 있다.

[0166] 상기 예시된 비공액 반복 단위, 공액 반복 단위 및 추가 반복 단위 모두 함께 중합화될 때 선형의 중합체를 형성하는 단지 2개의 연결 위치만을 갖는다. 그러나 예를 들어 별모양 광채의 중합체(starburst polymer)를 형성하기 위해 임의의 이들 반복 단위에 2개 초과의 연결 위치가 제공될 수 있다는 것이 이해될 수 있다. 단량체 연결 위치의 가능한 최대 수는 치환되는 중합가능한 이탈 기의 수에 상응할 것이다.

[0167] 중합체 합성

[0168] 중합체 제조를 위한 바람직한 방법은 "금속 삽입"을 포함하고, 이 때 금속 복합체 촉매의 금속 원자는 아릴 또는 헤테로아릴 기와 단량체의 이탈기 사이에 삽입된다. 예시적인 금속 삽입 방법은 예를 들어 국제특허 출원 공개 제WO 00/53656호에 기재된 스즈키 중합화 및 예를 들어 문헌[T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π - Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in

Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 기재된 야마모토 중합화이다. 야마모토 중합화의 경우 니켈 복합체 촉매가 사용되고 스즈키 중합의 경우에 팔라듐 복합체 촉매가 사용된다.

[0169] 예를 들어 야마모토 중합화에 의한 선형 중합체의 합성에서 2개의 반응성 할로겐 기를 갖는 단량체가 사용된다. 유사하게 스즈키 중합화 방법에 따라 하나 이상의 반응성 기가 보론 유도 기, 예를 들어 보론산 또는 보론산 에스테르이고 다른 반응성 기는 할로겐이다. 바람직한 할로겐은 염소, 브롬 및 요오드이고 가장 바람직하게는 브롬이다.

[0170] 그러므로 본 출원을 통해 예시된 반복 단위가 적합한 이탈 기를 갖는 단량체로부터 유도될 수 있음을 이해할 수 있다. 이처럼 측면 기의 말단 기는 적합한 이탈 시의 반응에 의해 중합체에 결합될 수 있다.

[0171] 스즈키 중합화는 레지오레귤러(regioregular), 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 특히 동종 중합체 또는 랜덤 공중합체가 하나의 반응성 기가 할로겐이고 다른 반응성 기가 보론 유도 기일 때 제조될 수 있다. 대안적으로 블록 또는 레지오레귤러 공중합체는 제1 단량체의 반응성 기 둘 다가 보론이고 제2 단량체의 반응성 기 둘 다가 할로겐일 때 제조될 수 있다.

[0172] 할라이드에 대한 대안으로서 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈 기는 설폰산 및 설폰 산 에스테르, 예를 들어 토실레이트, 메실레이트 및 트리플레이트를 포함한다.

[0173] 중합체 조정

[0174] 비공액 반복 단위, 공액 반복 단위 및 추가 반복 단위의 비는 중합체의 하나 이상의 특성, 예컨대 발산 색, 또는 단일항 또는 삼중항 여기 상태 에너지 수준을 조정하기 위해 선택될 수 있다. 특히 중합체에서 비공액 반복 단위의 비를 증가시키는 것은 공액 반복 단위 쇄의 평균 길이를 감소시켜 중합체의 여기 상태 에너지 수준을 증가시킬 것이다. 이는 도 2a 및 2b에 도시되어 있고, 이 때 공액된 방향족 또는 헤테로방향족 기를 포함하는 중합체 쇄에 시클릭 공액 기 Cy를 도입하는 것은 중합체 쇄를 따라 공액을 단절시키는 효과가 있어 HOMO 수준을 0.1eV 이상 만큼 깊게 함으로써(도 2b에서 변화 x로 도시됨)(즉, HOMO 수준을 진공 수준으로부터 더 멀리 이동시켜) 및/또는 LUMO 수준을 0.1eV 이상 만큼 진공 수준에 더 가까이 이동시킴으로써(도 2b에서 변화 y로 도시됨) 중합체의 HOMO-LUMO 밴드갭을 증가시킨다. HOMO 및 LUMO 수준은 순환 전위법(cyclic voltammetry)에 의해 측정될 수 있다.

[0175] 한편, 중합체의 전도성을 가능한 한 높게 유지하는 것이 바람직하다. 따라서 중합체의 비공액 반복 단위의 적합한 양은 중합체 중 반복 단위의 총 수의 퍼센트로서 5 내지 30몰% 범위, 가장 바람직하게는 5 내지 20몰% 범위일 수 있다.

[0176] 발광 도판트

[0177] 중합체가 호스트 물질로 사용되는 경우에 형광 또는 인광 발광 도판트로 사용될 수 있는 물질은 하기 화학식 III의 임의적으로 치환된 복합체를 포함하는 금속 복합체를 포함한다:

[0178] [화학식 III]

[0179] $ML^1_qL^2_rL^3_s$

[0180] 상기 식에서,

[0181] M은 금속이고;

[0182] L^1, L^2 및 L^3은 각각 배위 기이고;

[0183] q는 정수이고;

[0184] r 및 s는 각각 독립적으로 0 또는 정수이고;

[0185] (a. q)+(b. r)+(c. s)는 M에서 이용가능한 배위 부위의 수와 같고, 이 때 a는 L^1의 배위 부위의 수이고, b는 L^2의 배위 부위의 수이고, c는 L^3의 배위 부위의 수이다.

[0186] 무거운 원소 M은 강한 스핀-오빗(spin-orbit) 커플링을 유도하여 빠른 계내 가교 및 삼중항 또는 더 높은 상태으로부터의 발산(인광)을 가능하게 한다. 적합한 중금속 M은 다음을 포함한다:

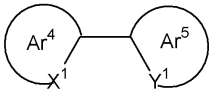
[0187] -란탄계 금속, 예를 들어 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀, 디스프로슘, 툴륨, 에르븀 및 네오디뮴 및

[0188] -d-블록 금속, 특히 2 및 3열의 것들, 즉 원소 39 내지 48 및 72 내지 80, 특히 루테늄, 로듐, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금. 이리듐이 특히 바람직하다.

[0189] f-블록 금속에 적합한 배위 기는 산소 또는 질소 공여체 시스템, 예를 들어 카르복실산, 1,3-디케토네이트, 히드록시 카르복실산, 스키프(Schiff) 염기, 예컨대 아실 페놀 및 이미노아실 기를 포함한다. 공지된 바와 같이 발광 란탄계 금속 복합체는 금속 이온의 제1 여기 상태보다 더 높은 삼중항 여기 에너지 수준을 갖는 증감(sensitizing) 기를 필요로 한다. 금속의 f-f 전이로부터의 발산 및 발산 색은 금속의 선택에 의해 결정된다. 날카로운 발산은 일반적으로 좁아 디스플레이 적용에 유용한 순수한 색 발산을 초래한다.

[0190] d-블록 금속은 특히 삼중항 여기 상태로부터의 발산에 적합하다. 이들 금속은 탄소 또는 질소 공여체와 유기금속 복합체, 예를 들어 포르피린 또는 화학식 IV의 두 자리 리간드를 형성한다:

[0191] 화학식 IV

[0192] 

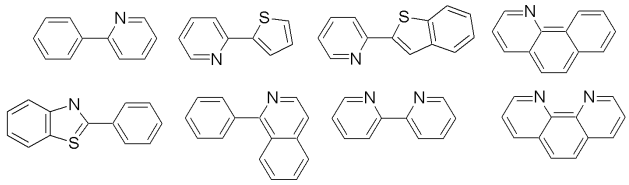
[0193] 상기 식에서,

[0194] Ar^4 및 Ar^5는 동일하거나 상이할 수 있고 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고, Ar^4 및 Ar^5는 함께 융합될 수 있고;

[0195] X^1 및 Y^1은 동일하거나 상이할 수 있고 탄소 및 질소로부터 독립적으로 선택된다.

[0196] X^1이 탄소이고 Y^1이 질소인 리간드가 특히 바람직하다.

[0197] 두 자리 리간드의 예를 하기에 도시한다:

[0198] 

[0199] 각각의 Ar^4 및 Ar^5는 하나 이상의 치환체를 갖는다. 이들 치환체 중 둘 이상은 연결되어 환, 예를 들어 방향족 환을 형성할 수 있다. 특히 바람직한 치환체는 국제특허출원 공개 제WO 02/45466호, 제WO 02/44189호, 미국 특허 제2002-117662호 및 미국 특허 제2002-182441호에 개시된 복합체의 발산을 청색 이동 시키는데 사용될 수 있는 플루오르 또는 트리플루오로메틸; 일본 특허 제2002-324679호에 개시된 알킬 또는 알콕시 기; 국제특허출원 공개 제WO 02/81448호에 개시된 발산 물질로 사용될 때 복합체로 정공 수송을 돕는데 사용될 수 있는 카르바졸; 국제특허출원 공개 제WO 02/68435호 및 유럽 특허 제1245659호에 개시된 추가 기의 부착을 위해 리간드를 기능화하는데 이용될 수 있는 브롬, 염소 또는 요오드; 및 국제특허출원 공개 제WO 02/66552호에 개시된 금속 복합체의 용액 가공성을 수득하거나 증가시키는데 사용될 수 있는 덴드론을 포함한다.

[0200] 발광 덴드리머는 전형적으로 하나 이상의 덴드론에 결합된 발광 코어를 포함하고, 이 때 각각의 덴드론은 분지점 및 2개 이상의 수지상 분지를 포함한다. 바람직하게는 덴드론은 적어도 부분적으로 공액되고, 코어 및 수지상 분지의 하나 이상은 아릴 또는 헤테로아릴 기를 포함한다.

[0201] d-블록 원소와 사용하기에 적합한 다른 리간드는 디케토네이트, 특히 아세틸아세토네이트(acac); 트리아릴포스핀 및 피리딘을 포함하고, 각각은 치환될 수 있다.

[0202] 주요 기 금속 복합체는 리간드 기반 또는 전하 전달 발산을 나타낸다. 이 복합체에 있어서 발산 색은 금속 뿐만 아니라 리간드 선택에 의해 결정된다.

[0203] 광범위한 형광 저분자량 금속 복합체가 공지되어 있고 유기 발광 장치에서 시연되었다(예를 들어 문헌

[Macromol. Sym. 125 (1997) 1-48], 미국 특허출원 공개 제5,150,006호, 미국 특허출원 공개 제6,083,634호 및 미국 특허출원 공개 제5,432,014호 참조). 2가 또는 3가 금속을 위한 적합한 리간드는 다음을 포함한다: 예를 들어 산소-질소 또는 산소-산소 공여 원자를 갖는 옥시노이드(oxinoid), 일반적으로 치환체 산소 원자 또는 치환체 질소 원자를 갖는 환 질소 원자 또는 치환체 산소 원자를 갖는 산소 원자, 예를 들어 8-히드록시퀴놀레이트 및 히드록시퀴녹살리놀-10-히드록시벤조(h)퀴놀리네이토(II), 벤자졸(III), 스키프 염기, 아조인돌, 크로몬 유도체, 3-히드록시플라본, 및 카르복실산, 예를 들어 살리실레이토 아미노 카르복실레이트 및 에스테르 카르복실레이트. 임의적인 치환체는 발산 색을 변경시킬 수 있는 방향족 환 상의 할로겐, 알킬, 알콕시, 할로알킬, 시아노, 아미노, 아미도, 설포닐, 카르보닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 포함한다.

[0204] 호스트 중합체 및 발광 도판트는 물리적으로 혼합될 수 있다. 대안적으로 발광 도판트는 화학적으로 중합체에 결합될 수 있다. 발광 도판트는 중합체 골격에 부착된 치환체로서 화학적으로 결합될 수 있거나 중합체 골격에 반복 단위로서 삽입될 수 있거나 예를 들어 유럽 특허 제1245659호, 국제특허출원 공개 제WO 02/31896호, 제WO 03/18653호 및 제WO 03/22908호에 개시된 바와 같이 중합체의 말단 기로 제공될 수 있다.

[0205] 이 결합은 상응하는 혼합된 시스템에 불가능한 분자간 여기자(exciton) 전달 경로를 제공할 수 있기 때문에 호스트 중합체로부터 발광 도판트로의 여기자의 보다 효율적인 전달을 초래할 수 있다.

[0206] 게다가 결합은 프로세싱의 이유로 유익할 수 있다. 예를 들어 발광 도판트가 낮은 용해도를 갖는다면 발광 도판트를 가용성 중합체에 결합시키는 것은 발광 도판트가 용액에서 전하 수송 물질에 의해 전달되게 함으로써 용액 프로세싱 기술을 사용하는 장치 구조를 가능하게 한다. 또한 발광 도판트를 중합체에 결합시키는 것은 용액 프로세싱된 장치에서 장치 성능에 해로울 수 있는, 상 분리 효과를 방지한다.

[0207] 1개 초과의 발광 도판트가 사용될 수 있다. 예를 들어 적색, 녹색 및 청색 발광 도판트가 백색 발광을 수득하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 중합체는 또한 빛, 특히 청색 광을 발산할 수 있고 이는 하나 이상의 추가 도판트로부터의 발산과 결합되어 백색 광을 달성할 수 있다.

[0208] 정공 주입 층

[0209] 전도성 유기 또는 무기 물질로부터 형성될 수 있는 전도성 정공 주입 층이 양극으로부터 반도체 중합체 층 또는 층들로의 정공 주입을 보조하기 위해 양극(2)과 발광 층(3) 사이에 제공될 수 있다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는 임의적으로 치환된 도핑된 폴리(에틸렌 디옥시티오펜)(PEDT), 특히 전하 균형 다중산, 예를 들어 유럽 특허 제0901176호 및 유럽 특허 제0947123호에 개시된 폴리스티렌 설포네이트(PSS)로 도핑된 PEDT; 폴리아크릴산 또는 플루오르화된 설폰산, 예를 들어 나피온(Nafion, 등록상표); 미국 특허 제5723873호 및 미국 특허 제5798170호에 개시된 바와 같은 폴리아닐린; 및 임의적으로 치환된 폴리티오펜 또는 폴리(티에노티오펜)을 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는 전이 금속 산화물, 예를 들어 문헌[Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753]에 개시된 바와 같은 VOx, MoOx 및 RuOx를 포함한다.

[0210] 전하 수송 층

[0211] 정공 수송 층이 양극과 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 마찬가지로 전자 수송 층이 음극과 발광 층 사이에 제공될 수 있다.

[0212] 유사하게 전자 블로킹 층이 양극과 발광 층 사이에 제공될 수 있고 정공 블로킹 층이 음극과 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 수송 및 블로킹 층이 조합하여 사용될 수 있다. HOMO 및 LUMO 수준에 따라 단일항 층이 정공 및 전자 중 하나를 수송하고 정공 및 전자 중 다른 하나를 블로킹하는 것 둘 다 할 수 있다.

[0213] 존재한다면 양극(2)과 발광층(3) 사이에 위치하는 정공 수송 층이 바람직하게는 5.5eV 이하, 보다 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5eV의 HOMO 수준을 갖는다. HOMO 수준은 예를 들어 순환 전위법에 의해 측정될 수 있다.

[0214] 존재한다면 방광 층(3)과 음극(4) 사이에 위치한 전자 수송 층이 바람직하게는 약 3 내지 3.5eV의 LUMO 수준을 갖는다. 예를 들어 0.2 내지 2nm 범위의 두께를 갖는 일산화 규소 또는 이산화 규소의 층 또는 다른 얇은 유전체 층이 발광 층(3)과 층(4) 사이에 제공된다.

[0215] 정공 수송 층은 화학식 I의 정공 수송 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함할 수 있다. 마찬가지로 전자 수송 층은 화학식 I의 전자 수송 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함할 수 있다.

[0216] 음극

[0217] 음극(4)은 발광 층으로 전자를 주입할 수 있게 하는 일함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 다른 인자, 예를 들

어 음극과 발광 물질 사이의 역 상호작용 가능성이 음극의 선택에 영향을 미친다. 음극은 단일 물질, 예를 들어 알루미늄 층으로 이루어질 수 있다. 대안적으로 음극은 복수의 금속, 예를 들어 낮은 일함수 물질과 높은 일함수 물질, 예를 들어 국제특허출원 공개 제WO 98/10621호에 개시된 칼슘과 알루미늄의 이중층; 국제특허출원 공개 제WO 98/57381호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 국제특허출원 공개 제WO 02/84759호에 개시된 원소 바륨; 또는 금속 화합물, 특히 알칼리 또는 알칼리 토금속의 산화물 또는 플루오르화물, 예를 들어 국제특허출원 공개 제WO 00/48258호에 개시된 리튬 플루오르화물; 문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바륨 플루오르화물; 및 산화 바륨의 얇은 층을 포함하여 전자 주입을 보조할 수 있다. 장치로의 효율적인 전자 주입을 제공하기 위해 양극은 바람직하게는 3.5eV 미만, 보다 바람직하게는 3.2eV 미만, 가장 바람직하게는 3eV 미만의 일함수를 갖는다. 금속의 일함수는 예를 들어 문헌[Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 발견될 수 있다.

[0218] 음극은 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명한 음극은 그러한 장치에서 투명한 양극을 통한 발산이 적어도 부분적으로 발산 픽셀 아래에 위치한 구동 회로에 의해 블로킹되기 때문에 특히 능동형 매트릭스 장치에 유리하다. 투명한 음극은, 투명할 정도로 충분히 얇은 전자 주입 물질의 층을 포함한다. 전형적으로 이 층의 측면 전도성은 그 얇음의 결과로 낮을 것이다. 이 경우에 전자 주입 물질의 층이 투명한 전도성 물질, 예를 들어 산화 인듐 주석의 더 두꺼운 층과 조합하여 사용된다.

[0219] 투명한 음극 장치가 투명한 양극을 가질 필요가 없어(물론 충분히 투명한 장치가 필요하지 않는 한) 바닥 발산 장치에 사용되는 투명한 양극이 반사성 물질의 층, 예를 들어 알루미늄 층으로 대체되거나 보충될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 투명한 음극 장치의 예는 예를 들어 영국 특허 제2348316호에 개시되어 있다.

[0220] 캡슐화

[0221] 유기 광전 장치는 습기와 산소에 민감한 경향이 있다. 따라서 기판은 바람직하게는 장치로의 습기와 산소의 유입 방지를 위한 우수한 배리어 특성을 갖는다. 기판은 통상적으로 유리이나 대안적인 기판이 사용될 수 있고 특히 장치의 가요성이 바람직한 경우에 사용될 수 있다. 예를 들어 기판은 교대의 플라스틱 및 배리어 층 또는 얇은 유리 라미네이트의 기판을 개시한 미국 특허 제6268695호에서와 같은 플라스틱 또는 유럽 특허 제0949850호에 개시된 바와 같은 플라스틱을 포함할 수 있다.

[0222] 장치는 습기와 산소의 유입을 방지하기 위해 봉합재(나타내지 않음)로 캡슐화될 수 있다. 적합한 봉합재는 적합한 배리어 특성을 갖는 유리 시트, 필름, 예를 들어 이산화 규소, 일산화 규소, 질화규소 또는 예를 들어 국제특허출원 공개 제WO 01/81649호에 개시된 바와 같은 중합체 및 유전체의 교대 스택(stack) 또는 예를 들어 국제특허출원 공개 제01/19142호에 개시된 바와 같은 밀폐 용기를 포함한다. 투명한 음극 장치의 경우에 투명한 캡슐화 층, 예를 들어 일산화 규소 또는 이산화 규소가 미크론 수준의 두께로 증착될 수 있으나 하나의 바람직한 구현예에서 그러한 층의 두께는 20 내지 300nm 범위이다. 기판 또는 봉입재를 통해 침투할 수 있는 임의의 대기 습기 및/또는 산소의 흡착을 위한 게터(getter) 물질이 기판과 봉입재 사이에 배치될 수 있다.

[0223] 용액 프로세싱

[0224] 용액 프로세싱을 위한 중합체 조성물을 형성하기에 적합한 용매는 많은 통상의 유기 용매, 예를 들어 모노 또는 폴리 알킬벤젠, 예를 들어 톨루엔 및 자일렌을 포함한다.

[0225] 특히 바람직한 용액 증착 기술은 프린팅 및 코팅 기술, 예를 들어 스핀 코팅 및 잉크젯 프린팅을 포함한다.

[0226] 스핀 코팅은 특히 전계발광 물질의 패터닝(patterning)이 불필요한 장치, 예를 들어 조명 적용 또는 단순한 단색(monochrome) 분할된 디스플레이에 적합하다.

[0227] 잉크젯 프린팅은 특히 종합 정보 콘텐츠(high information content) 디스플레이, 특히 풀 컬러(full color) 디스플레이에 적합하다. 장치는 제1 전극 상에 패턴화된 층을 제공하고 한 가지 색(단색 장치의 경우) 또는 여러 가지 색(다색인 경우, 특히 풀 컬러 장치인 경우)의 프린팅을 위한 웰(well)의 경계를 정함으로써 잉크젯 프린트될 수 있다. 패턴화된 층은 전형적으로 예를 들어 유럽 특허 제0880303호에 기재된 바와 같이 웰의 경계를 정하기 위해 패턴화된 포토레지스트 층이다.

[0228] 웰에 대한 대안으로서 잉크가 패턴화된 층 내의 경계가 정해진 채널로 프린팅될 수 있다. 특히 포토레지스트는 패턴화되어 채널을 형성할 수 있는데 이는 웰과 달리 다수의 픽셀로 확장되고 채널 끝에서 폐쇄되거나 개방될 수 있다.

[0229] 다른 용액 증착 기술은 침지 코팅, 롤 프린팅 및 스크린 프린팅을 포함한다.

[0230] 실시예

[0231] 화학식 IV의 공액 플루오렌 반복 단위, 화학식 V의 정공 수송 아민 반복 단위 및 비공액 반복 단위를 포함하는 중합체를 국제특허출원 공개 제WO 00/53656호에 기재된 바와 같이 스즈키 중합화에 의해 제조하였다.

[0232] 실시예 1 79% 공액 반복 단위, 6% 정공 수송 단위, 15% 공액 단절 단위

[0233] 실시예 2 89% 공액 반복 단위, 6% 정공 수송 단위, 5% 공액 단절 단위

[0234] 적용

[0235] 중합체는 (형광 도판트의) 단일항 여기 상태 에너지 수준 또는 (인광 도판트의) 삼중항 여기 상태 에너지 수준이 중합체의 것보다 더 낮으면 형광 또는 인광 발광 도판트용 호스트 물질로 사용될 수 있다. 바람직하게는 호스트와 도판트 여기 상태 에너지 수준 사이의 차이는 도판트에서 호스트 물질로의 여기자 역 전달(back transfer)을 피하기 위해 kT 이상이다.

[0236] 비공액 반복 단위는 공액 중합체에 비해 중합체의 HOMO-LUMO 밴드갭을 증가시키는 역할을 하여 중합체에 기름지거나 왁스 같은 특성을 부여할 수 있고 문제가 있는 중합체를 정제할 수 있는 스페이서 기, 예를 들어 알킬의 사용을 필요로 하지 않아 중합체가 호스트로 사용될 수 있는 도판트의 범위를 증가시킨다. 게다가 본 발명의 시클릭 비공액 단위는 중합체에 단단함을 부여하여 중합체의 유리 전이 온도를 증가시킬 수 있다. 시클릭 비공액 단위의 큰 부피는 또한 중합체 쇄의 응집을 방지할 수 있다.

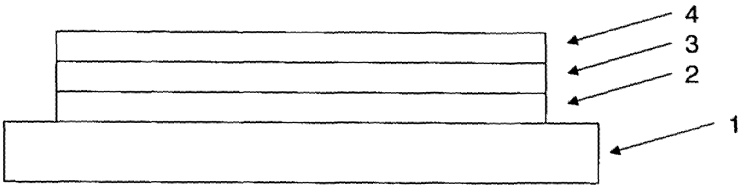
[0237] 게다가 중합체는 비공액 반복 단위가 없는 상응하는 중합체에 비해 청색 이동된 색 발산을 갖는 발광 중합체로 사용될 수 있다.

[0238] 중합체는 또한 전하 수송 물질, 특히 정공 수송 물질로 사용될 수 있다.

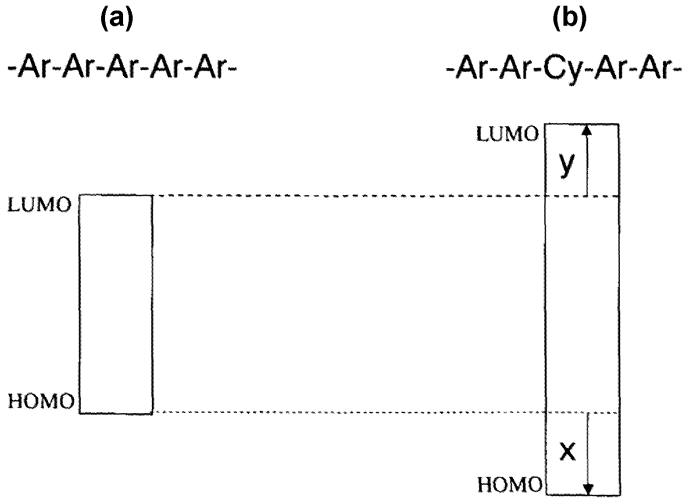
[0239] 본 발명이 특정 실시 구현예에 대해 기재되었지만 하기 청구항에 제시된 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 본원에 개시된 특징의 다양한 변형, 변경 및/또는 조합이 당업자에게 명백함이 이해될 것이다.

도면

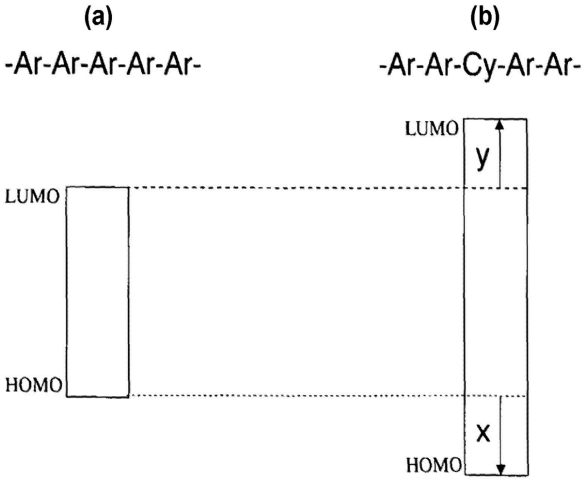
도면1



도면2



专利名称(译)	聚合物，聚合物组合物和有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020130079434A	公开(公告)日	2013-07-10
申请号	KR1020127032652	申请日	2011-05-12
[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	ZUBERI SHEENA ZUBERI TANIA		
发明人	주베리쉬나 주베리타니아		
IPC分类号	H01L51/54 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/5004 H01L51/0036 H01L51/0085 H01L51/5048 H01L51/0043 H01L51/0039 H01L51/0035 H01L51/0038 H01L2251/552 H01L51/5016		
优先权	2010008091 2010-05-14 GB		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

作为包含主体聚合物和发光掺杂剂的发光组合物，主体聚合物包括在聚合物骨架中的共轭重复单元和非共轭重复单元。在重复单元之间提供至少一个缀合途径，其中连接缀合物重复单元。为了使聚合物的最高占据分子轨道水平与真空水平相比，与非共轭重复单元的聚合物相比，非共轭重复单元不存在为0.1eV或更高且最低未被占用聚合物的分子轨道水平更多地吸引到0.1eV或更高的真空水平，至少部分地具有至少一个还原剂的饱和环使得在连接到非共轭重复单元的重复单元之间断开任意共轭途径被包括在内。