



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월07일
 (11) 등록번호 10-1916473
 (24) 등록일자 2018년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/54 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7032554
 (22) 출원일자(국제) 2011년05월12일
 심사청구일자 2016년05월12일
 (85) 번역문제출일자 2012년12월13일
 (65) 공개번호 10-2013-0083385
 (43) 공개일자 2013년07월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2011/000737
 (87) 국제공개번호 WO 2011/141714
 국제공개일자 2011년11월17일
 (30) 우선권주장
 1008095.0 2010년05월14일 영국(GB)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2006114798 A*
 KR1020060061812 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
 영국, 피이29 2엑스지, 캠브리지셔,
 고드맨체스터, 카디널 웨이, 카디널 파크 유닛 12
 수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
 일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2초메 27-1
 (72) 발명자
 스투델 아넷트
 영국 캠브리지셔 씨비3 6디더블유 캠버튼 비지니
 스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
 지 리미티드
 오웨어 리차드
 영국 캠브리지셔 씨비3 6디더블유 캠버튼 비지니
 스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
 지 리미티드
 (74) 대리인
 제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 21 항

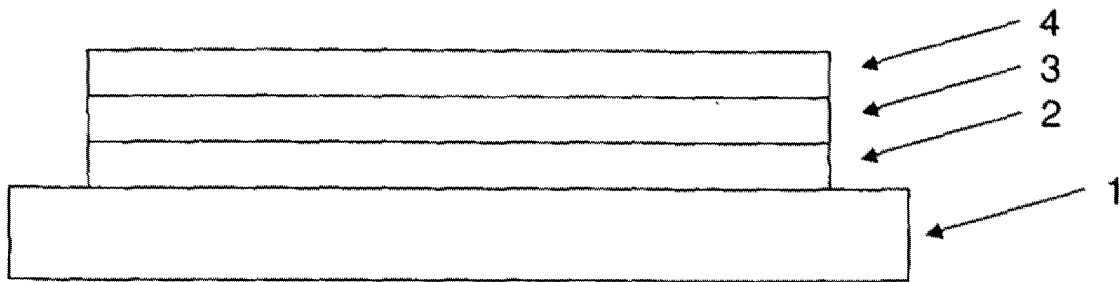
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 **유기 발광 중합체 및 장치**

(57) 요약

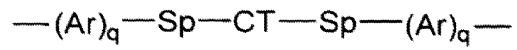
본 발명은 하기 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 발광 및/또는 전하 수송 중합체, 이의 제조 방법, 및 상기 중
 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



합체를 포함하는 유기 발광 장치에 관한 것이다:

화학식 I



상기 식에서,

CT는 공액결합된 전하 수송 기를 나타내고;

각각의 Ar은 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고;

q는 1 이상이고;

각각의 Sp는 독립적으로 Ar과 CT 사이의 공액결합에서 단절을 형성하는 이격 기를 나타낸다.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체; 및

하나 이상의 인광 발광 도판트

를 포함하는 조성물:

화학식 I



상기 식에서,

CT는 공액결합된 전하 수송 기를 나타내며, 헤테로아릴 기를 포함하고;

각각의 Ar은 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고;

q는 1 이상이고;

각각의 Sp는 독립적으로 Ar과 CT 사이의 공액결합에서 단절을 형성하는 이격 기를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

CT가 정공 수송 기를 나타내는, 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

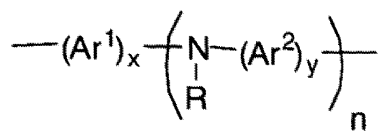
CT가 선택적으로 치환된 아릴아민 기를 나타내는, 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

CT가 선택적으로 치환된 하기 화학식 V의 반복 단위를 나타내는, 조성물:

화학식 V



상기 식에서,

각각의 경우에서 Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

n은 1 이상이고;

각각의 경우에서 R은 동일하거나 상이하고, H 또는 치환기이고;

x 및 y는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

임의의 Ar¹, Ar² 및 R은 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있다.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
n이 1 또는 2이고, R이 치환기인, 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
CT가 전자 수송 기를 나타내는, 조성물.

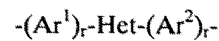
청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서,
CT가 하기 화학식 II의 기를 나타내는, 조성물:

화학식 II



상기 식에서,

각각의 경우에서 Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

r은 1 이상이고;

Het는 3.0 eV 이상의 전자 친화력 및 5.8 eV 이상의 이온화 전위를 갖는 선택적으로 치환된 헤테로아릴 기를 나타낸다.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
r이 1 내지 3인, 조성물.

청구항 10

제 8 항에 있어서,
Het가 트리아진 또는 옥사다리아졸을 나타내는, 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,
각각의 Sp가 독립적으로 알킬 쇠를 나타내고, 상기 알킬 쇠 중 하나 이상의 비인접 C 원자가 O, S, N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 상기 알킬 쇠 중 하나 이상의 H 원자가 F로 대체될 수 있고, 상기 알킬 쇠 중 하나 이상의 비말단 C 원자가 선택적으로 치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌으로 대체될 수 있는, 조성물.

청구항 12

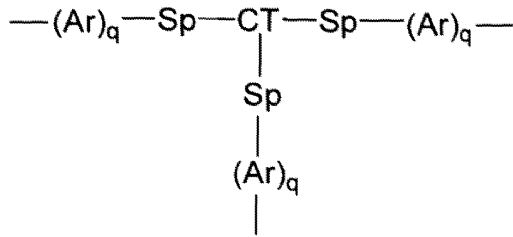
제 1 항에 있어서,
각각의 (Ar)_q가 독립적으로 선택적으로 치환된 페닐렌, 플루오렌 또는 피리딘을 나타내는, 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

중합체가 하기 화학식 Ia의 반복 단위를 포함하는, 조성물:

화학식 Ia



청구항 14

제 1 항에 있어서,

중합체가, 화학식 I의 반복 단위가 아닌, 3개 이상의 연결 위치를 갖는 반복 단위를 포함하는, 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 인광 발광 도판트가 중합체에 화학적으로 결합되는, 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 인광 발광 도판트가 중합체의 주쇄 중에 결합되거나 중합체의 측 기 또는 말단 기로서 결합되는, 조성물.

청구항 17

제 1 항에 따른 조성물 및 용매를 포함하는 조성물.

청구항 18

양극, 음극, 및 양극과 음극 사이의 발광 층을 포함하되, 상기 발광 층이 제 1 항에 따른 조성물을 포함하는, 유기 발광 장치.

청구항 19

양극, 음극, 양극과 음극 사이의 발광 층, 및 양극과 음극 사이의 하나 이상의 전하 수송 층을 포함하되, 상기 하나 이상의 전하 수송 층이 제 1 항에 따른 조성물 포함하는, 유기 발광 장치.

청구항 20

제 1 항에 따른 조성물을 증착하는 단계 및 용매를 증발시키는 단계를 포함하는, 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이의 발광 층을 포함하되, 상기 발광 층이 제 1 항에 따른 조성물을 포함하는, 유기 발광 장치의 제조 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

CT가 2.9 eV 이하의 전자 친화력 및 5.8 eV 이하의 이온화 전위를 갖는 정공 수송 기를 나타내는, 조성물.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

CT가 3.0 eV 이상의 전자 친화력 및 5.8 eV 이상의 이온화 전위를 갖는 전자 수송 기를 나타내는, 조성물.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 및/또는 전하 수송 중합체, 이의 제조 방법 및 상기 중합체를 포함하는 유기 발광 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 활성 유기 물질을 포함하는 전자 장치는 유기 발광 다이오드, 유기 광전지 장치, 유기 감광 장치, 유기 트랜지스터 및 기억 배열 장치와 같은 장치에서 사용하기 위해 더욱 주목을 받고 있다. 유기 물질을 포함하는 장치는 낮은 증량, 낮은 전력 소비 및 가요성과 같은 이점을 제공한다. 더욱이, 가용성 유기 물질의 사용은 장치 제조, 예를 들어, 잉크젯(inkjet) 프린팅 또는 스핀-코팅에서 용액 가공의 사용을 허용한다.

[0003] 전형적인 유기 발광 장치("OLED")는 투명한 양극, 예컨대 인듐-주석-옥사이드("ITO")로 코팅된 유리 또는 플라스틱 기판상에 제조된다. 하나 이상의 전자발광식 유기 물질의 박막 층은 첫번째 전극상에 제공된다. 최종적으로, 음극은 전자발광식 유기 물질의 층상에 제공된다. 전하 수송, 전하 주입 또는 전하 차단 층은 양극과 발광 층 사이 및/또는 음극과 발광 층 사이에 제공될 수 있다.

[0004] 작동중에, 정공은 양극을 통해 장치내로 주입되고 전자는 음극을 통해 장치내로 주입된다. 정공 및 전자는 유기 발광 층에서 혼합되어 여기자를 형성한 후 방사 붕괴를 진행하여 광을 수득한다.

[0005] 국제특허출원공개 제 90/13148 호에서, 유기 발광 물질은 공액결합된 중합체, 예컨대 폴리(페닐렌비닐렌)이다. 미국특허 제 4,539,507 호에서, 유기 발광 물질은 저분자 물질로서 공지된 부류, 예컨대 트리스-(8-하이드록시퀴놀린) 알루미늄("Alq₃")이다.

[0006] 국제특허출원공개 제 99/54385 호는 트라이페닐아민 반복 단위 및 플루오렌 반복 단위를 포함하는 중합체를 개시하고 있다.

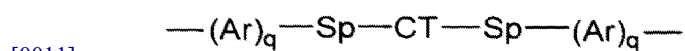
[0007] 미국특허 제 2005/187411 호는 아민-함유 전하 수송 물질을 개시하고 있다.

[0008] OLED는 디스플레이 및 광 제품에 대해 많은 가능성을 갖는다. 그러나, 상기 장치의 성능을 향상시키기 위한 요구가 여전히 남아있다.

발명의 내용

[0009] 첫번째 양상에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체를 제공한다:

[0010] [화학식 I]



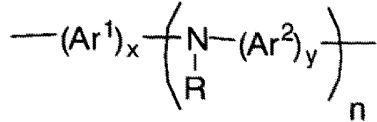
[0012] 상기 식에서,

[0013] CT는 공액결합된 전하 수송 기를 나타내고;

[0014] 각각의 Ar은 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 기 또는 헤테로아릴 기를 나타내고;

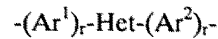
- [0015] 각각의 q는 독립적으로 1 이상이고;
- [0016] 각각의 Sp는 독립적으로 Ar과 CT 사이의 공액결합에서 단절을 형성하는 이격 기를 나타낸다.
- [0017] 선택적으로, CT는 정공 수송 기를 나타낸다.
- [0018] 선택적으로, CT는 선택적으로 치환된 아릴아민 기를 나타낸다.
- [0019] 선택적으로, CT는 선택적으로 치환된 하기 화학식 V의 반복 단위를 나타낸다:

[0020] [화학식 V]



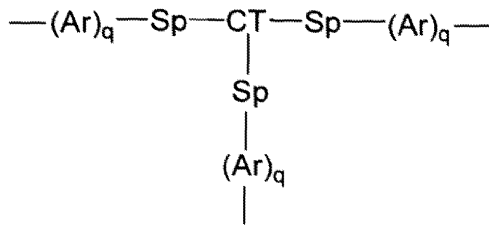
- [0021] 상기 식에서,
- [0022] 각각의 경우에서 Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 기 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;
- [0023] n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고;
- [0024] 각각의 경우에서 R은 독립적으로 H 또는 치환기, 바람직하게는 치환기로부터 선택되고;
- [0025] x 및 y는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;
- [0026] 임의의 Ar¹, Ar² 및 R은 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있다.
- [0027] 선택적으로, CT는 전자 수송 기를 나타낸다.
- [0028] 선택적으로, CT는 높은 전자 친화력(특히 3 eV 이상, 바람직하게는 3.2 eV 이상) 및 높은 이온화 전위(특히 5.8 eV 이상)를 갖는 헤테로아릴 기를 포함한다.
- [0029] 선택적으로, CT는 하기 화학식 II의 기를 나타낸다:

[0030] [화학식 II]



- [0031] 상기 식에서,
- [0032] Ar¹ 및 Ar²는 동일하거나 상이하고, 상기 기재된 바와 같고;
- [0033] 각각의 r은 독립적으로 1 이상, 바람직하게는 1 내지 3이고;
- [0034] Het는 높은 전자 친화력 및 높은 이온화 전위를 갖는 선택적으로 치환된 헤테로아릴 기, 바람직하게는 트리아진 또는 옥사디아아졸을 나타낸다.
- [0035] 선택적으로, 각각의 Sp는 독립적으로 알킬 쇠를 나타내고, 이때 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있고, 상기 알킬 쇠 중 하나 이상의 비말단 탄소 원자는 선택적으로 치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌으로 대체될 수 있다.
- [0036] 선택적으로, 각각의 Ar은 독립적으로 선택적으로 치환된 페닐렌, 플루오렌 또는 피리딘을 나타낸다.
- [0037] 선택적으로, 중합체는 하기 화학식 Ia의 반복 단위를 포함한다:

[0040] [화학식 Ia]



[0041]

[0042] 선택적으로, 중합체는 화학식 I에 따른 반복 단위가 아닌, 3개 이상의 연결 위치를 갖는 반복 단위를 포함한다.

[0043] 두번째 양상에서, 본 발명은 첫번째 양상에 따른 중합체 및 하나 이상의 발광 도판트를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0044] 일 배열에서, 하나 이상의 발광 도판트는 중합체에 화학적으로 결합될 수 있다.

[0045] 또 다른 배열에서, 하나 이상의 발광 도판트는 중합체의 주쇄 중에 결합되거나 중합체의 측 기 또는 말단 기로서 결합될 수 있다.

[0046] 세번째 양상에서, 본 발명은 용매 및 첫번째 양상에 따른 중합체 또는 두번째 양상에 따른 중합체 조성물을 포함하는 조성물을 제공한다.

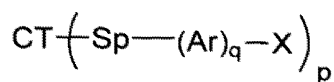
[0047] 네번째 양상에서, 본 발명은 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이의 발광 층을 포함하는 유기 발광 장치를 제공하고, 이때 발광 층은 두번째 양상에 따른 조성물을 포함한다.

[0048] 다섯번째 양상에서, 본 발명은 양극, 음극, 양극과 음극 사이의 발광 층, 및 양극과 음극 사이의 하나 이상의 전하 수송 층을 포함하는 유기 발광 장치를 제공하고, 이때 하나 이상의 전하 수송 층은 첫번째 양상에 따른 중합체를 포함한다.

[0049] 여섯번째 양상에서, 본 발명은 세번째 양상에 따른 조성물을 증착시키는 단계 및 용매를 증발시키는 단계를 포함하는 네번째 또는 다섯번째 양상에 따른 유기 발광 장치의 형성 방법을 제공한다.

[0050] 일곱번째 양상에서, 본 발명은 하기 화학식 Ib의 단량체를 제공한다:

[0051] [화학식 Ib]



[0052]

[0053] 상기 식에서,

[0054] CT는 공액결합된 전하 수송 기를 나타내고;

[0055] 각각의 Ar은 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고;

[0056] 각각의 q는 독립적으로 1 이상이고;

[0057] p는 2 이상이고;

[0058] 각각의 X는 독립적으로 금속 삽입 반응에 적합한 기를 나타내고;

[0059] 각각의 Sp는 Ar과 CT 사이의 공액결합에서 단절을 형성하는 이격 기를 나타낸다.

[0060] 선택적으로 일곱번째 양상에 따라, 각각의 X는 독립적으로 할로젠, 보론산, 선택적으로 치환된 보론산 에스터 및 선택적으로 치환된 설펜산 에스터로부터 선택된다.

[0061] 선택적으로 일곱번째 양상에 따라, X에 결합된 말단 Ar 기는 치환된다.

[0062] 여덟번째 양상에서, 본 발명은 일곱번째 양상에 따른 단량체를 중합시키는 단계를 포함하는 첫번째 양상에 따른 중합체의 형성 방법을 제공한다.

[0063] 선택적으로, 상기 방법은 하나 이상의 CT, Sp 및 (Ar)_q가 2개의 단량체 사이에서 상이한 화학식 Ib의 2개의 단

량을 중합시키는 단계를 포함한다.

[0064]

선택적으로, CT는 2개의 단량체 사이에서 상이하다.

[0065]

선택적으로, 단량체는 선택적으로 치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 공단량체, 바람직하게는 하나 이상의 알킬기로 치환된 페닐을 포함하는 공단량체와 중합된다.

[0066]

본원에 사용된 "아릴" 및 "헤테로아릴"은 각각 융합되고 융합되지 않은 아릴 및 헤테로아릴 기를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0067]

도 1은 본 발명의 양태에 따른 유기 발광 장치를 도시한다.

도 2는 2개의 청색-발광 인광 물질의 광발광 스펙트럼을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068]

도 1은 본 발명의 양태에 따른 OLED의 구조를 도시한다. OLED는 투명한 유리 또는 플라스틱 기판(1), 양극(2), 음극(4), 및 양극(2)과 음극(4) 사이에 제공된 발광 층(3)을 포함한다. 또한, 층은 양극(2)과 음극, 예컨대 전하 수송, 전하 주입 또는 전하 차단 층 사이에 위치될 수 있다.

[0069]

발광 층(3)은 패터닝되거나 패터닝되지 않을 수 있다. 예를 들어, 패터닝되지 않은 층을 포함하는 장치는 광원으로 사용될 수 있다. 백색 발광 장치가 상기 목적에 특히 적합하다. 예를 들어, 패터닝된 층을 포함하는 장치는 능동 매트릭스 디스플레이 또는 수동 매트릭스 디스플레이일 수 있다. 능동 매트릭스 디스플레이의 경우, 패터닝된 발광 층은 전형적으로 패터닝된 양극 층 및 패터닝되지 않은 음극과 결합하여 사용된다. 수동 매트릭스 디스플레이의 경우, 양극 층은 양극 물질의 평행한 줄무늬, 전자발광 물질의 평행한 줄무늬, 및 양극 물질에 수직으로 배열된 음극 물질로 형성되고, 이때 전자발광 물질 및 음극 물질의 줄무늬는 전형적으로 사진 평판에 의해 형성된 절연 물질("음극 분리체")의 줄무늬에 의해 분리된다.

[0070]

본 발명의 중합체는 발광 층(3)에서 제공될 수 있다. 추가적이거나 다르게는, 본 발명의 중합체는 장치의 정공 수송 층 중에 정공 수송 중합체로서 또는 장치의 전자 수송 층 중에 전자 수송 중합체로서 제공될 수 있다. 정공 또는 전자 수송 층에서 사용하기 위한 중합체의 적합성은 중합체의 특성, 특히 이의 전하 수송 단위에 따라 달라지는 것으로 인식된다.

[0071]

중합체가 발광 층(3)에서 제공된 경우, 중합체 그 자체가 광을 방출할 수 있거나, 중합체가 형광 또는 인광 발광 도판트와 결합하여 사용될 수 있다.

[0072]

중합체가 정공 수송 중합체인 경우, 중합체는 바람직하게는 발광 물질과 동일하거나 더 음성인 최고 점유 분자 궤도(HOMO) 수준을 갖는다. 선택적으로, 이 경우 중합체는 5.1 eV 초과 또는 5.3 eV 초과의 HOMO 수준을 갖는다.

[0073]

중합체가 전자 수송 중합체인 경우, 중합체는 바람직하게는 발광 물질과 동일하거나 덜 음성인 최저 비점유 분자 궤도(LUMO) 수준을 갖는다. 선택적으로, 이 경우 중합체는 3 eV 초과의 LUMO 수준을 갖는다. HOMO 및 LUMO 수준은 순환 전압 전류법(CV)에 의해 측정될 수 있다. 작동 전극 전위는 시간에 대해 선형 경사로이다. 순환 전압 전류법이 설정 전위에 도달했을 때, 작동 전극 전위 램프는 도치된다. 상기 도치는 단일 실험 동안 여러 번 발생할 수 있다. 작동 전극에서 전류는 인가된 전압에 대해 구획되어 순환 볼타모그램(voltammogram) 추적을 수득한다. CV에 의해 HOMO 또는 LUMO 에너지 수준을 측정하기 위한 장치는 t-부틸 암모늄 퍼클로레이트 또는 아세토니트릴 중 t-부틸 암모늄 헥사플루오로포스페이트 용액을 함유하는 셀, 샘플이 필름으로서 코팅된 유리 탄소 작동 전극, 백금 상대 전극(전자의 공여체 또는 수용체) 및 Ag/AgCl을 누출하지 않는 기준 유리 전극을 포함할 수 있다. 페로센은 계산 목적을 위해 실험 종료시 셀에 첨가된다. (Ag/AgCl/페로센과 샘플/페로센 사이의 전위 차의 측정).

[0074]

방법 및 설정:

[0075]

3mm 직경 유리 탄소 작동 전극

[0076]

Ag/AgCl을 누출하지 않는 기준 전극

- [0077] Pt 와이어 보조 전극
- [0078] 아세토니트릴 중 0.1 M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트
- [0079] LUMO = 4.8 - 페로센(최대 평균 피크에 대한 피크) + 개시
- [0080] 샘플: 톨루엔 중 5mg/mL의 1 방울을 3000rpm에서 회전시켜 LUMO(환원) 측정: 우수한 가역 환원 결과는 전형적으로 200 mV/s에서 측정된 박막 및 -2.5V의 스위칭 포텐셜에서 관찰되었다. 환원 결과는 측정되어야 하고 10 주기에 걸쳐 비교되어야 하고, 통상적으로 측정은 세번째 주기에서 취하게 된다. 개시는 환원 결과 및 기준선의 최종 부분에서 최적합의 선의 교차점에서 취하게 된다.
- [0081] 공액결합된 전하 수송 기를 포함하는 단량체와 다른 공액결합된 기의 공중합, 예컨대 국제특허출원공개 제 99/54385 호에 개시된 바와 같은 플루오렌과 트라이페닐아민 단량체의 중합은, 전형적으로 전하 수송 기 단독에 비해 중합체의 여기 상태 일중항 에너지 수준(S_1) 및 여기 상태 삼중항 에너지 수준(T_1) 둘다의 저하를 초래하는 공액결합된 공반복 단위를 갖는 전하 수송 기의 공액결합을 초래한다. 중합체가 발광 중합체로서 사용된 경우에, 이는 방출의 중합체 색상을 적색 이동하는 효과를 갖는다. 중합체가 발광 도판트와 결합하여 전하 수송 호스트로서 사용된 경우에, 이는 호스트의 S_1 수준이 도판트의 S_1 수준보다 더 높아야 하는 형광 도판트의 경우; 및 호스트의 T_1 수준이 도판트의 T_1 수준보다 더 높아야 하는 인광 도판트의 경우에 사용될 수 있는 도판트의 범위를 제한하는 효과를 갖는다. 예를 들어, 인광 이미터에 대한 호스트로서 사용하기 위해, 중합체 T_1 수준은 인광 녹색의 2.4 eV를 초과해야 하고 인광 청색의 2.7 eV를 초과해야 한다.
- [0082] 본 발명에 따라 공액결합 단절을 제공하는 이격 기의 포함에 의해, 전하 수송 단위는 중합체 쇠에 존재하는 추가의 공액결합된 단위로부터 단리되고, 따라서 중합체의 S_1 및 T_1 수준의 환원을 막는다.
- [0083] 전하 수송 기
- [0084] 적합한 정공 수송 기는 낮은 전자 친화력과 함께 낮은 이온화 전위를 갖는 물질이다. 전형적으로 정공 수송 물질은 2.9 eV 이하의 전자 친화력; 및 5.8 eV 이하, 바람직하게는 5.7 eV 이하의 이온화 전위를 갖는다. 적합한 전하 수송 기는 예를 들어, 문헌[Shirota and Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010]에 개시된 기를 포함하고, 예를 들어, 아릴아민, 특히 트리아릴아민; 및 융합된 올리고머 헤테로방향족, 예컨대 올리고티오펜 또는 융합된 티오펜을 포함하는 헤테로 방향족을 포함한다.
- [0085] 바람직한 정공 수송 기는 아릴아민 반복 단위, 특히 하기 화학식 V의 반복 단위를 포함한다:
- [0086] 화학식 V
- $$\text{---}(\text{Ar}^1)_x \left(\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{R} \end{array} \text{---}(\text{Ar}^2)_y \right)_n \text{---}$$
- [0087]
- [0088] 상기 식에서,
- [0089] 각각의 경우에서 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;
- [0090] n 은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고;
- [0091] R 은 H 또는 치환기, 바람직하게는 치환기이고;
- [0092] x 및 y 는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이다.
- [0093] R 은 바람직하게는 알킬, Ar^3 , 또는 Ar^3 의 분지쇄 또는 직쇄, 예를 들어, $-(\text{Ar}^3)_r$ 이고, 이때 각각의 경우에서 Ar^3 은 독립적으로 아릴 및 헤테로아릴로부터 선택되고, r 은 1 이상, 선택적으로 1, 2 또는 3이다.
- [0094] 임의의 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 독립적으로 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 바람직한 치환기는 하나 이상의 비인접 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자가 F, 또는 하나 이상의 기 R^4 로 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 대체될 수 있는, 알킬; 하나 이상의 기 R^4 로 선택적으로 치

환된 아릴 또는 헤테로아릴; NR^5 , OR^5 , SR^5 ; 불소, 니트로 및 시아노로 이루어진 기 R^3 으로부터 선택되고, 이때 각각의 R^4 는 독립적으로 하나 이상의 비인접 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자가 F로 대체될 수 있는 알킬이고, 각각의 R^5 는 독립적으로 알킬 및 하나 이상의 알킬 기로 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0095] R은 가교결합가능한 기, 예를 들어, 중합가능한 이중 결합을 포함하는 기 및 비닐 또는 아크릴레이트 기, 또는 벤조사이클로부탄 기를 포함할 수 있다.

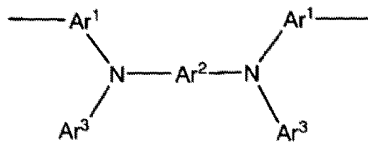
[0096] 화학식 V의 반복 단위 중의 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 2가 연결 원자 또는 기에 의해 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O, S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.

[0097] 존재하는 경우, 각각의 경우에서 R^3 및 R^4 , 또는 2가 연결 기의 치환된 N 또는 치환된 C는 독립적으로 각각 NR^6 또는 CR^6_2 일 수 있고, 이때 R^6 은 알킬 또는 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 아릴 또는 헤테로아릴 기 R^6 에 대한 선택적인 치환기는 R^4 및 R^5 로부터 선택될 수 있다.

[0098] 일 바람직한 배열에서, R은 Ar^3 이고, 각각의 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 독립적이고 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 선택적으로 치환된다.

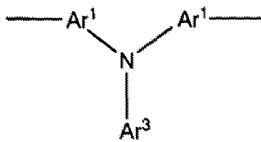
[0099] 화학식 I을 만족하는 특히 바람직한 단위는 하기 화학식 1 내지 3의 단위를 포함한다:

[0100] [화학식 1]



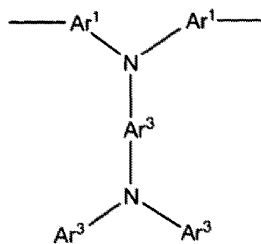
[0101]

[0102] [화학식 2]



[0103]

[0104] [화학식 3]



[0105]

[0106] 상기 식에서,

[0107] Ar^1 및 Ar^2 는 상기 정의된 바와 같고;

[0108] Ar^3 은 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다.

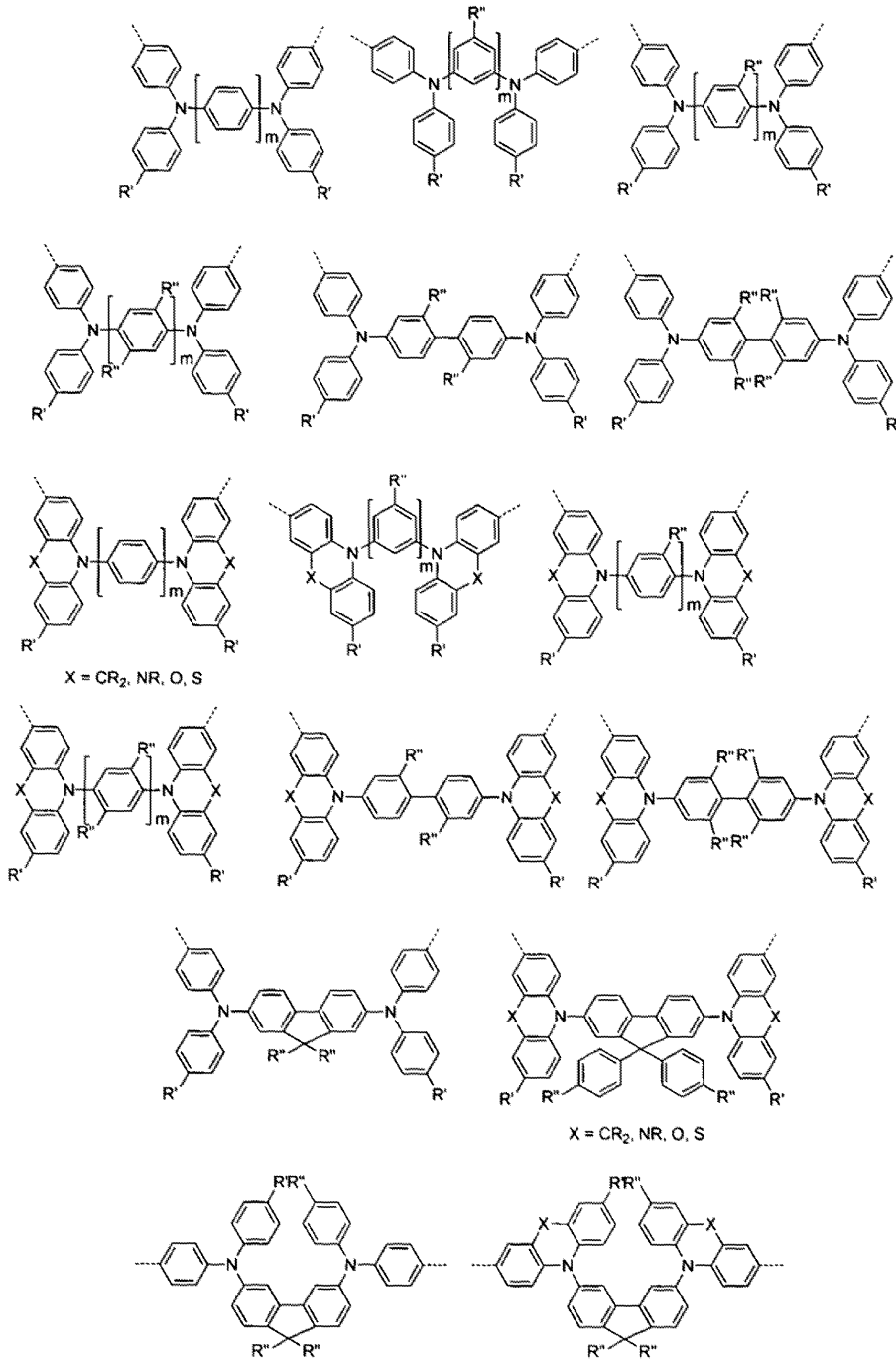
존재하는 경우, Ar^3 에 대한 바람직한 치환기는 Ar^1 및 Ar^2 에 대해 개시된 바와 같은 치환기, 특히 알킬 및 알콕시 기를 포함한다.

[0109] Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 바람직하게는 각각이 독립적으로 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있

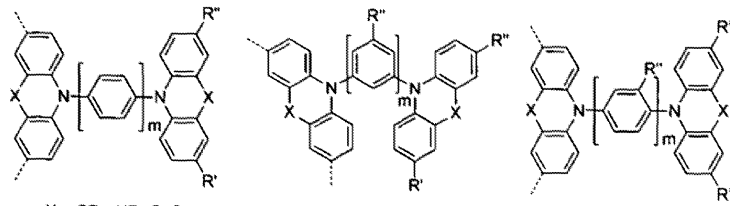
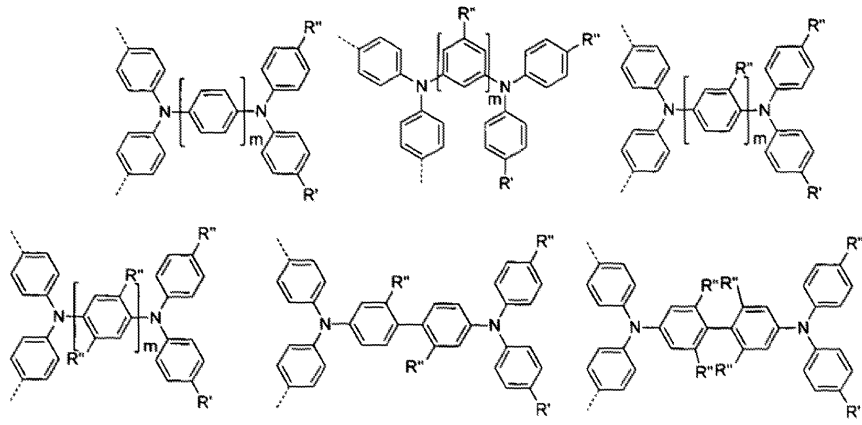
는 페닐이다.

- [0110] 또 다른 바람직한 배열에서, 화학식 V의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 각각의 페닐 기가 하나 이상의 알킬 기로 선택적으로 치환되는 페닐이다.
- [0111] 또 다른 바람직한 배열에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 각각이 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있는 페닐이고, r 은 1이다.
- [0112] 또 다른 바람직한 배열에서, Ar^1 및 Ar^2 는 각각이 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있는 페닐이고, R 은 각각의 페닐이 하나 이상의 알킬 기로 치환될 수 있는 3,5-다이페닐벤젠이다.
- [0113] 또 다른 바람직한 배열에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 각각이 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있는 페닐이고, r 은 1이고, Ar^1 및 Ar^2 는 O 또는 S 원자에 의해 연결된다.

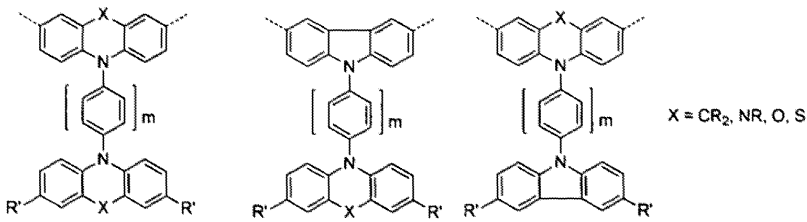
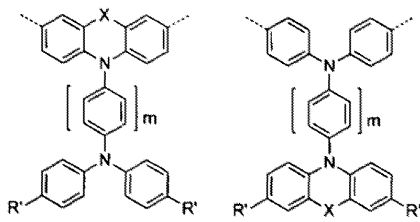
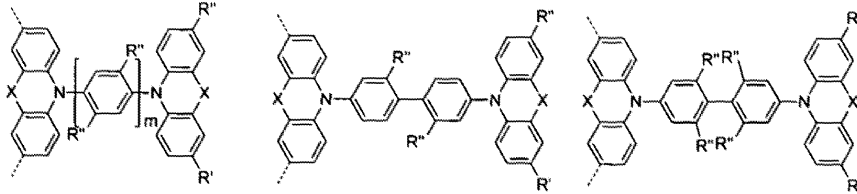
[0114] 특정 정공 수송 단위는 하기를 포함한다:



[0115]

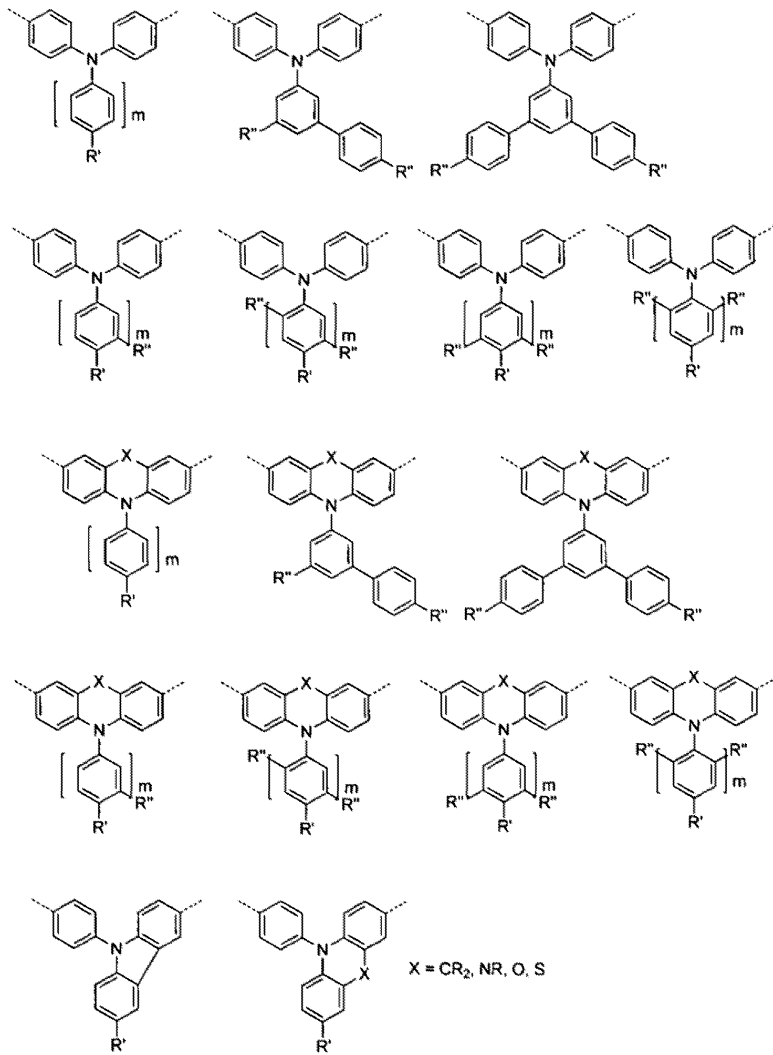


X = CR₂, NR, O, S



X = CR₂, NR, O, S

[0116]



[0117]

[0118]

[0119]

[0120]

[0121]

[0122]

[0123]

[0124]

[0125]

[0126]

[0127]

상기 식에서,

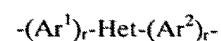
각각의 경우에서 R' 및 R''은 독립적으로 하나 이상의 치환기로 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴; 또는 하나 이상의 비인접 C 원자가 O, S, N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있는 알킬을 나타내고, m은 1 또는 2이다.

R' 또는 R''이 아릴 또는 헤테로아릴인 경우에서 바람직한 선택적인 치환기는 알킬이다.

적합한 전자 수송 물질은 높은 이온화 전위와 함께 높은 전자 친화력을 갖는 물질이다. 전형적으로 전자 수송 물질은 3 eV 이상, 바람직하게는 3.2 eV 이상의 전자 친화력, 및 5.8 eV 이상의 이온화 전위를 갖는다. 적합한 전자 수송 기는 예를 들어, 문헌[Shirota and Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010]에 개시된 기를 포함한다.

전자 수송 기는 하기 화학식 II를 포함하는 기를 포함한다:

화학식 II



상기 식에서,

Ar¹ 및 Ar²는 상기 정의된 바와 같고;

r은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 3이고;

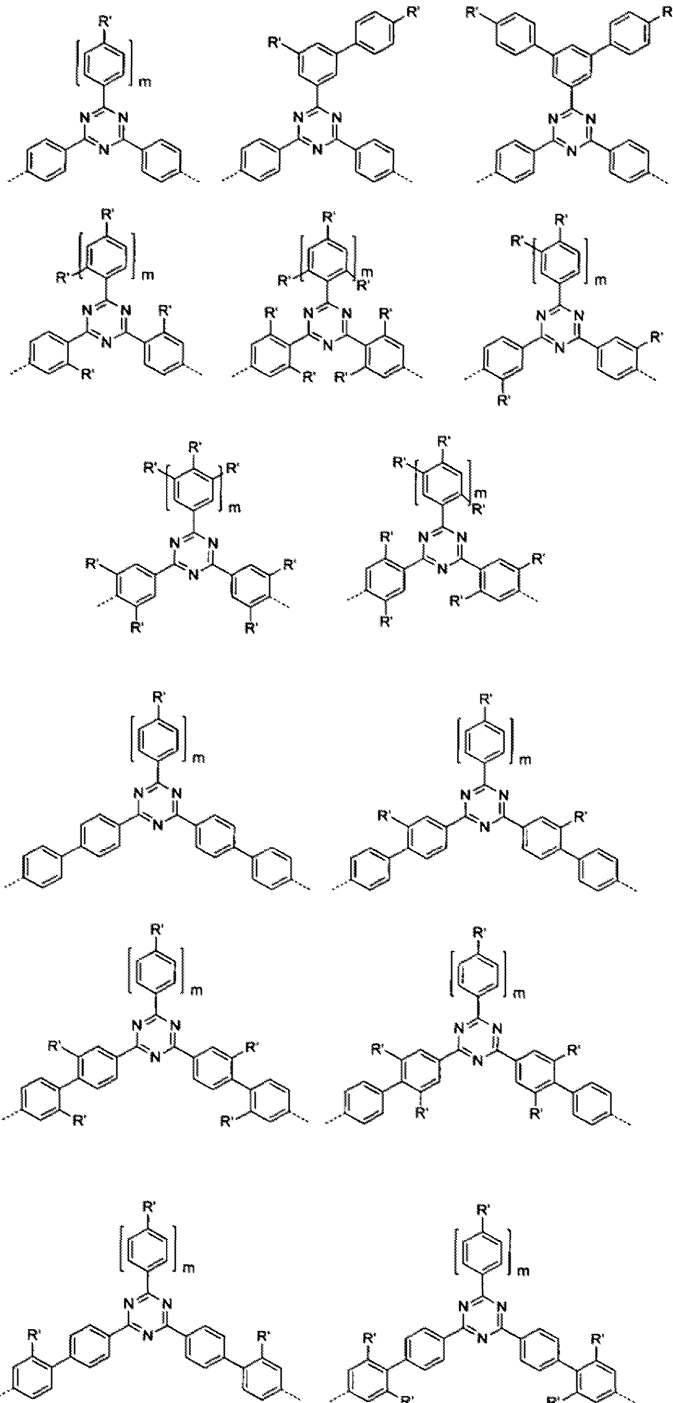
Het는 높은 전자 친화력을 갖는 선택적으로 치환된 헤테로아릴 기를 나타낸다.

Het에 대한 선택적인 치환기는 상기 R에 대하여 기재된 바와 같다. Het가 아릴 또는 헤테로아릴 기로 치환된

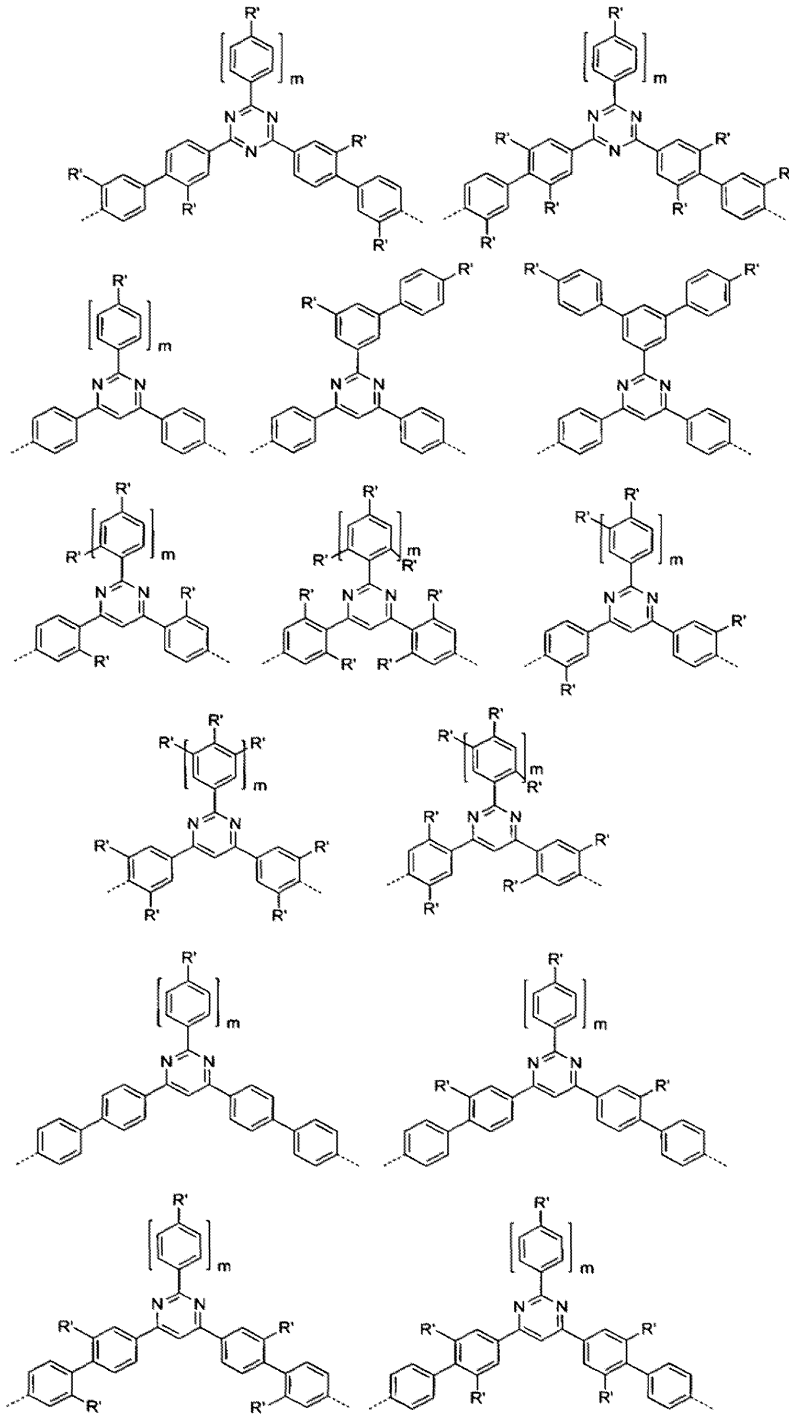
경우에, 이는 상기 기재된 바와 같은 기 $-(Ar^3)_r$ 일 수 있다.

[0128]

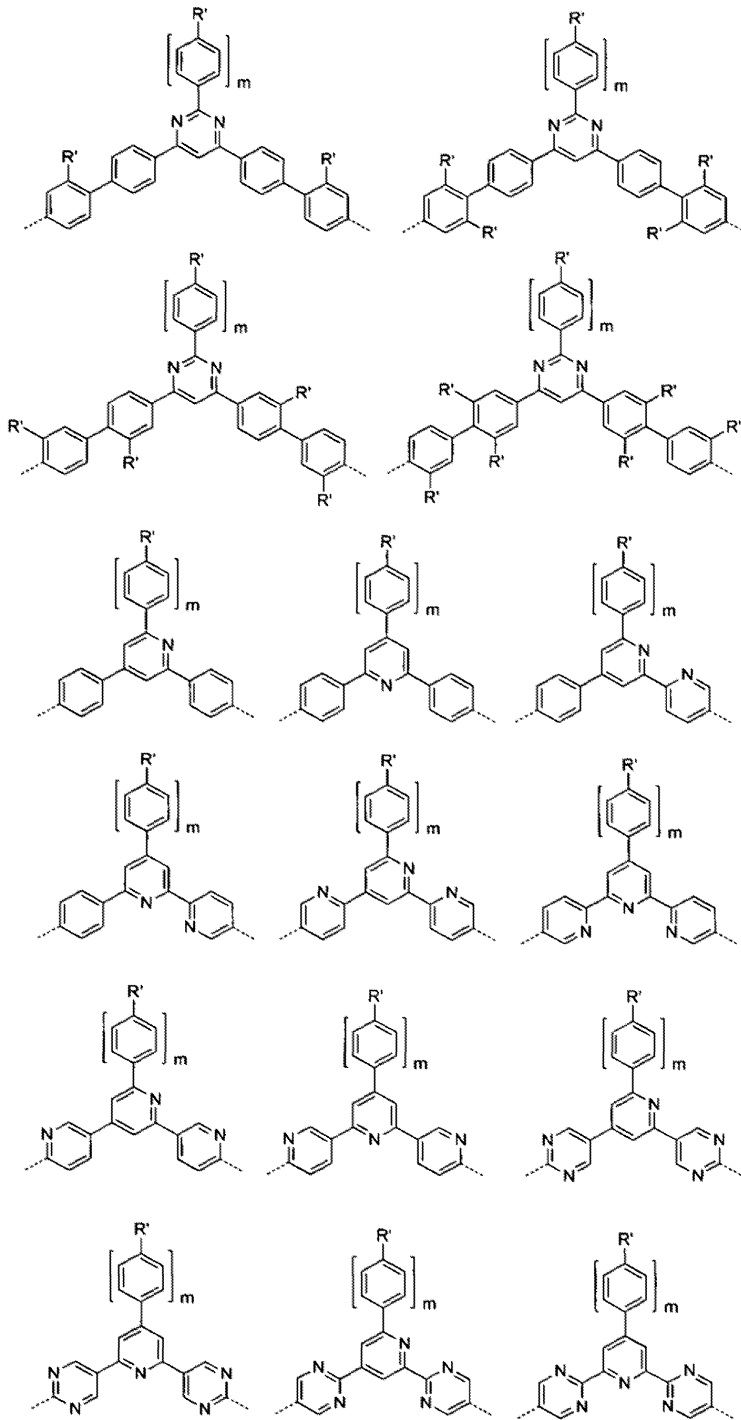
높은 전자 친화력을 갖는 적합한 헤테로아릴은 트리아진, 피리미딘, 옥사디아아졸, 피리딘, 트리아아졸, 트리아릴보란, 설폭사이드 및 실롤을 포함한다. 전자 수송 기의 예는 하기를 포함한다:



[0129]

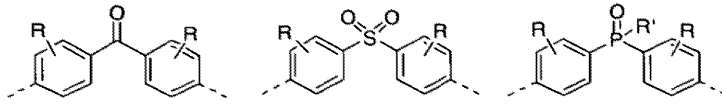


[0130]



[0131]

[0136] 다른 적합한 전자 수송 물질은 케톤, 다이아릴설폭사이드 및 포스핀 옥사이드를 포함하고, 예를 들어, 다음과 같다:



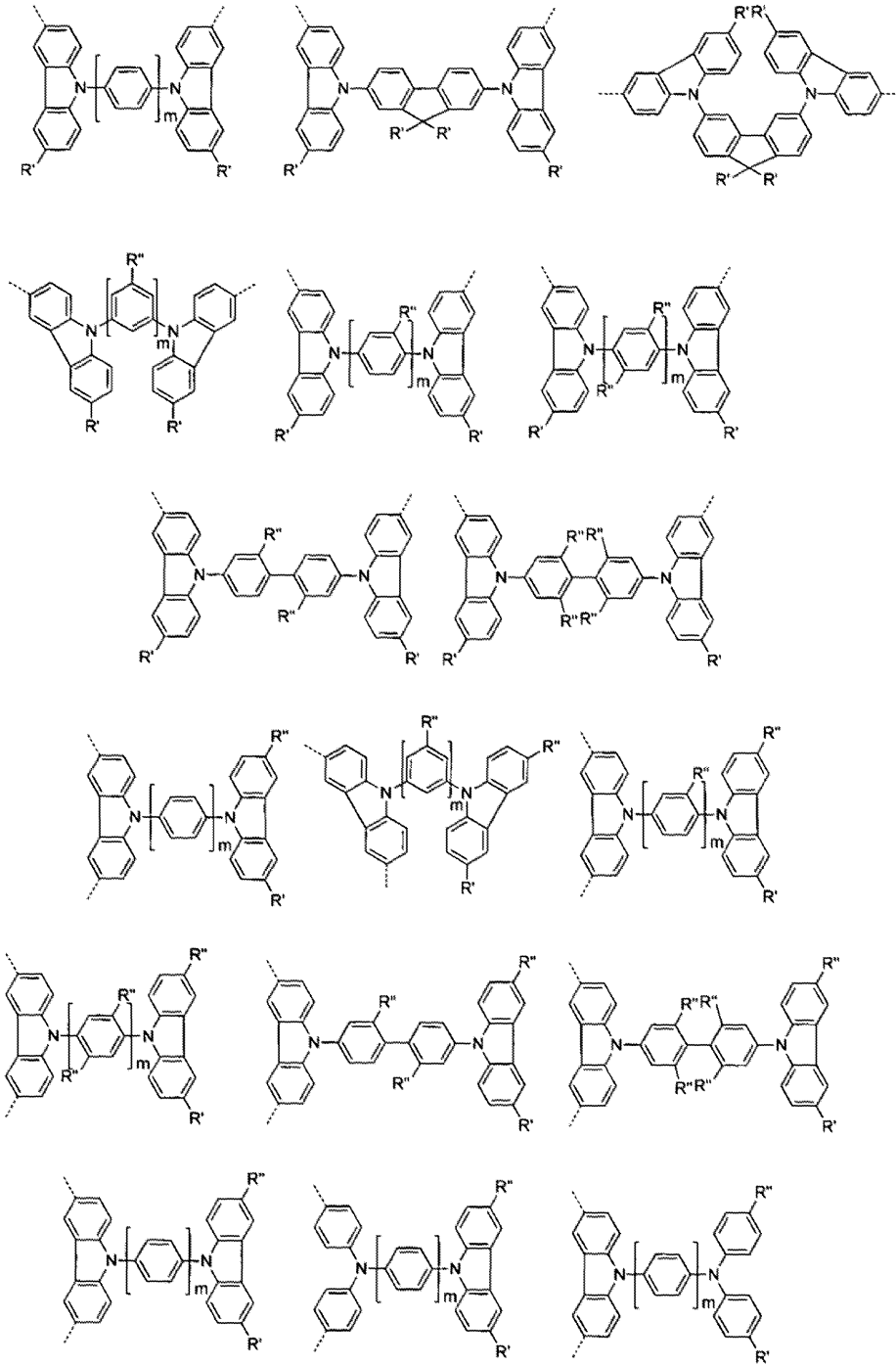
[0137]

[0138] 상기 식에서,

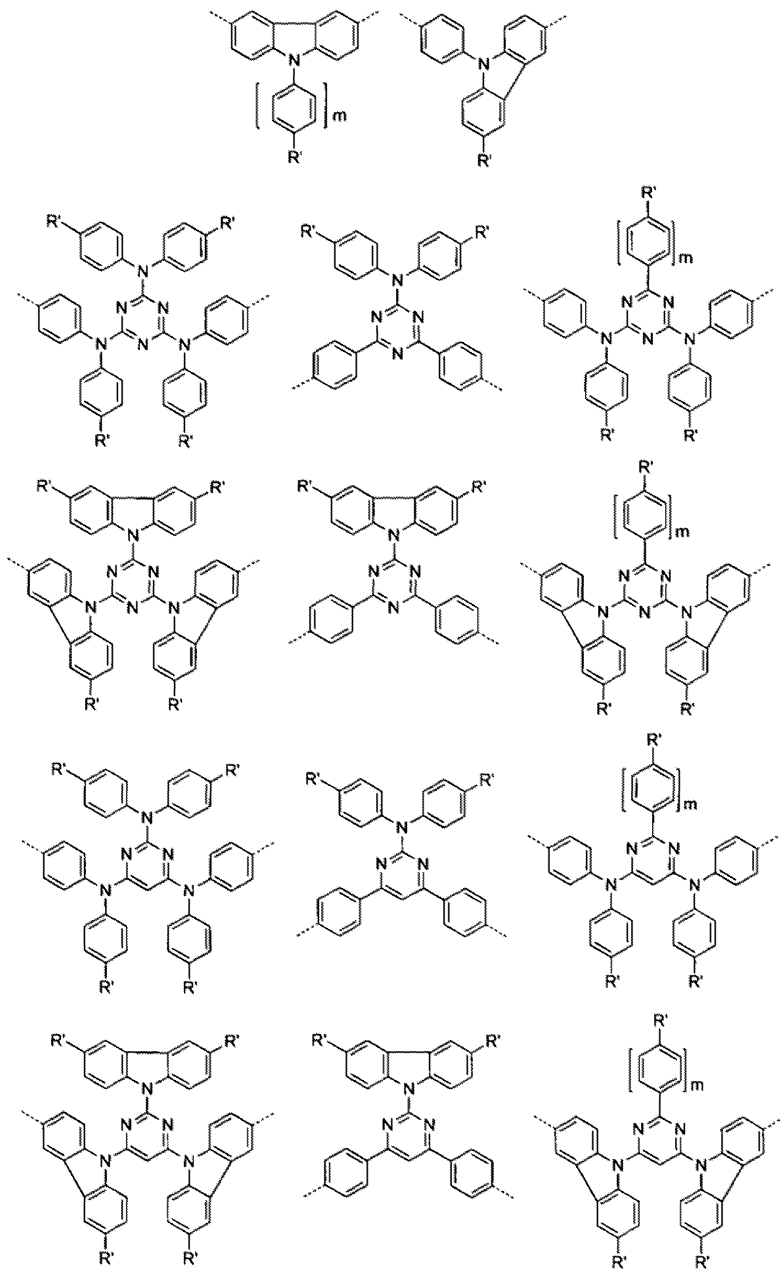
[0139] 각각의 R은 H 또는 치환기, 바람직하게는 H 또는 알킬 또는 아릴이다.

[0140] 특정 기는 정공 및 전자 수송 기 둘다로서 작용할 수 있다. 이는 소위 2극성 기이고, 카바졸, 특히 Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 2개가 직접 C-C 결합에 의해 연결된 페닐 기인 화학식 1, 2 또는 3의 기를 포함한다. 2극성 기는 전형적으로 약 3 eV의 전자 친화력 및 약 5.8 eV의 이온화 전위를 갖는다.

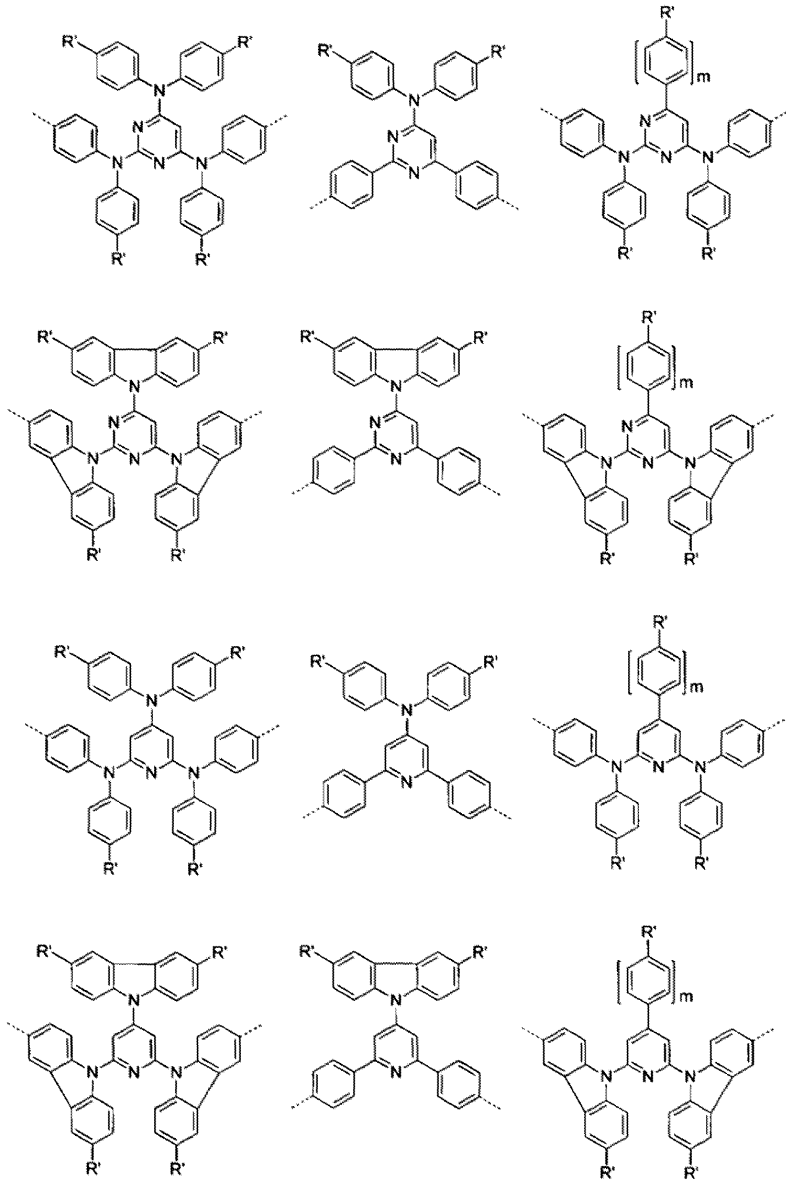
[0141] 2극성 기의 예는 하기를 포함한다:



[0142]



[0143]



[0144]

[0145]

상기 식에서,

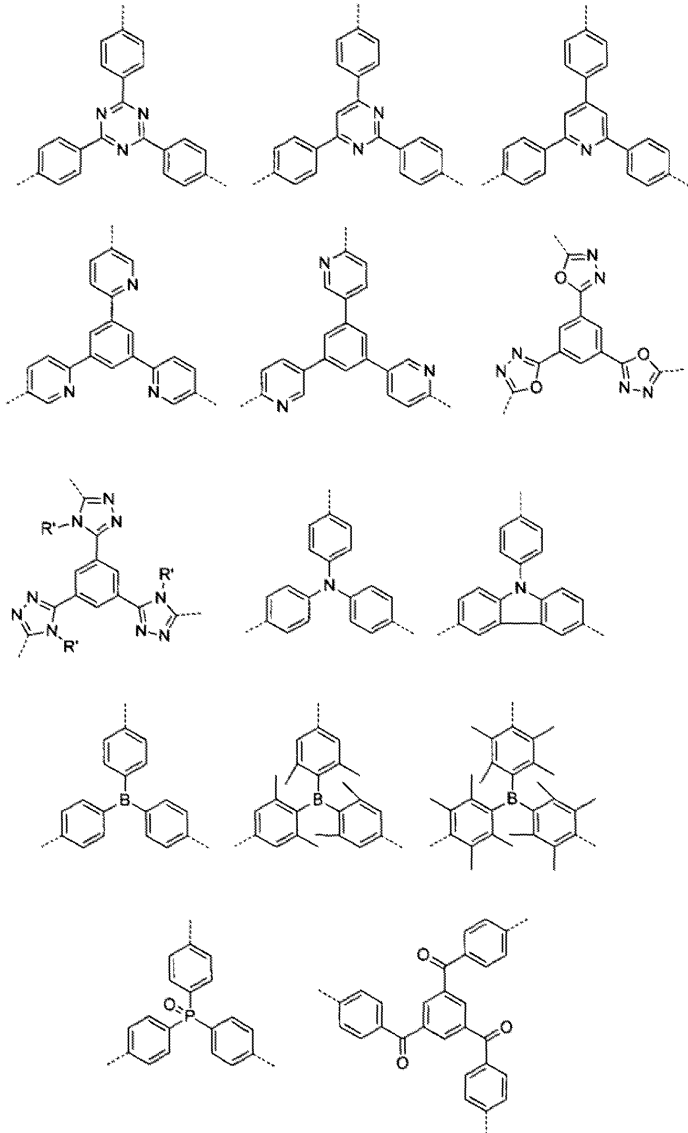
[0146]

R' 및 m은 상기 기재된 바와 같다.

[0147]

본원에 기재된 반복 단위의 예는 화학식 I의 반복 단위가 2 위치를 통해 연결되는 경우를 기재한다. 이 경우에, 화학식 I의 반복 단위는 중합체 쇄내에 선형 연결을 형성한다. 그러나, 임의의 상기 예는 화학식 I의 반복 단위가 2개 초과인 연결 위치를 포함하는 반복 단위를 제공하도록 쉽게 개질될 수 있음이 이해될 것이다. 반복 단위가 3개의 연결 위치를 포함하는 경우에, 화학식 I의 반복 단위는 분지쇄 중합체, 특히 코어 및 코어로 부터 방사되는 분지를 포함하는 수지상(dendritic) 또는 "스타버스트(starburst)" 중합체를 형성하기 위한 분기 점을 제공할 수 있다.

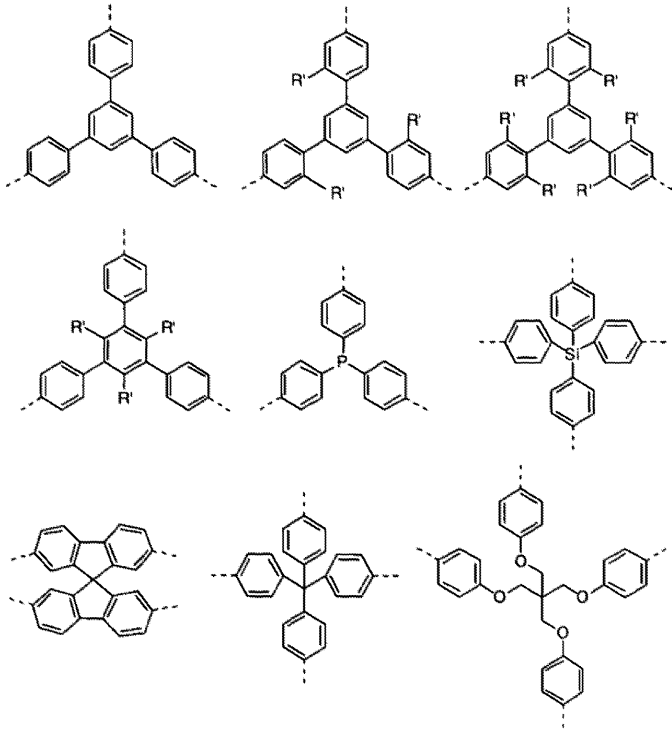
[0148] 상기 스타버스트 중합체를 형성하는 CT 기의 예는 하기를 포함한다:



[0149]

[0150] 중합체는 2개의 연결 위치를 갖는 화학식 I의 반복 단위 및 2개 초과, 예를 들어, 3개의 연결 위치를 갖는 화학식 I의 반복 단위 둘다를 포함할 수 있다.

[0151] 전하 수송 기는 스타버스트 중합체의 코어 또는 분기에서 제공될 수 있다. 하기 제공된 것은 스타버스트 중합체의 분기에서 화학식 I의 반복 단위와 결합하여 사용될 수 있는 스타버스트 코어의 예이다:



[0152]

[0153] 이격 기

[0154] 이격 기는 전하 수송 기와 Ar 기 사이의 공액결합에서 단절을 제공하는 임의의 기일 수 있고, 전체적으로 또는 부분적으로 포화될 수 있다.

[0155] 이격 기의 예는 분지쇄 또는 직쇄 알킬 기, 예컨대 화학식 $-(CH_2)_v-$ 의 기를 포함하고, 이때 v 는 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 4이다.

[0156] 또 다른 이격 기의 예는 화학식 $(CH_2CH_2O)_w$ 이고, 이때 w 는 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3이다.

[0157] 알킬 이격 쇠는 추가적으로 통상의 유기 용매 중 중합체의 용해도를 증가시키는 역할을 할 수 있다.

[0158] 이격 기는 공액결합된 기를 함유할 수 있다. 예를 들어, 이격 기는 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 선택적으로 치환된 페닐을 함유할 수 있다. 그러나, CT에 인접한 이격 원자 및 Ar에 인접한 이격 원자는 공액결합된 시스템의 부분이 아니어서 이격자내의 임의의 상기 공액결합된 기가 CT 또는 Ar 기와 공액결합되지 않는다.

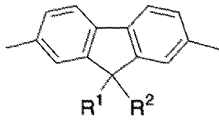
[0159] Ar 기

[0160] 중합체가 직접 Ar-Ar 결합의 형성에 의해 단량체로부터 형성된 경우에, 인접한 반복 단위로부터의 Ar 기는 연결되어 Ar 기의 공액결합된 쇠를 형성할 수 있다. q 가 1인 경우, 2개의 Ar 기의 쇠가 존재한다. q 가 2인 경우, 4개의 Ar 기의 쇠가 존재한다.

[0161] 중합체가 도판트에 대한 호스트로서 사용된 경우, 적절하게 T_1 또는 S_1 수준은 도판트보다 더 높은 에너지 수준에서 유지되어야 하고, 따라서 공액결합된 Ar 기의 쇠는 적합하게 높은 T_1 및/또는 S_1 수준을 가져야 한다.

[0162] 각각의 Ar 기는 융합되거나 융합되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 기일 수 있다. Ar 기의 예는 선택적으로 치환된 페닐렌 및 플루오렌을 포함한다. 플루오렌 Ar 기의 예는 하기 화학식 IV의 선택적으로 치환된 기를 포함한다:

[0163] [화학식 IV]



[0164]

[0165] 상기 식에서,

[0166] R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 또는 치환기이고, 이때 R^1 및 R^2 는 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

R^1 및 R^2 는 바람직하게는 수소; 하나 이상의 비인접 C 원자가 O, S, N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있는 선택적으로 치환된 알킬; 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴; 및 선택적으로 치환된 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 하나 이상의 R^1 및 R^2 는 선택적으로 치환된 C_4-C_{20} 알킬 또는 아릴, 바람직하게는 페닐 기를 포함한다.

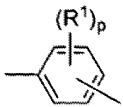
[0167] R^1 또는 R^2 가 아릴 또는 헤테로아릴인 경우에, 바람직한 선택적인 치환기는 하나 이상의 비인접 C 원자가 O, S, N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있는 알킬 기를 포함한다.

[0168] R^1 및/또는 R^2 는 가교결합가능한 기, 예를 들어, 중합가능한 이중 결합을 포함하는 기 및 비닐 또는 아크릴레이트 기, 또는 벤조사이클로부탄 기를 포함할 수 있다.

[0169] 치환기 R^1 및 R^2 를 제외한, 플루오렌 단위에 대한 선택적인 치환기는 바람직하게는 하나 이상의 비인접 C 원자가 O, S, N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있는 알킬, 선택적으로 치환된 아릴, 선택적으로 치환된 헤테로아릴, 알콕시, 알킬티오, 불소, 시아노 및 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0170] 페닐렌 Ar 기의 예는 하기 화학식 VI을 갖는다:

[0171] [화학식 VI]



[0172]

[0173] 상기 식에서,

[0174] R^1 은 화학식 IV에 대해 상기 기재된 바와 같고, p는 1, 2, 3 또는 4, 선택적으로 1 또는 2이다.

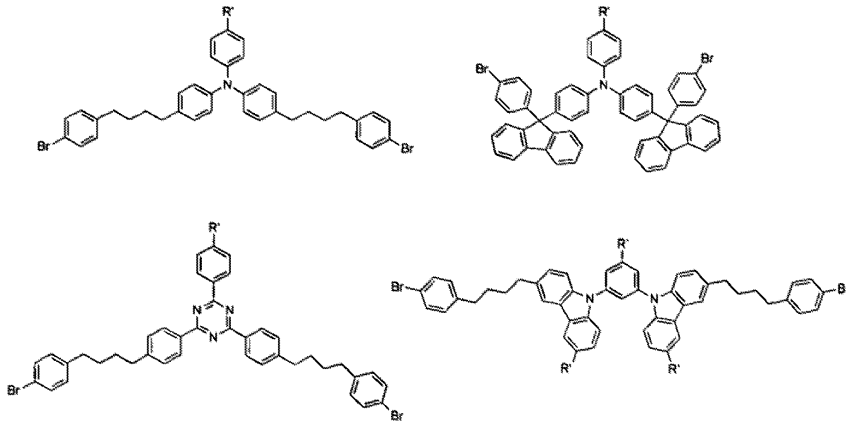
일 배열에서, 화학식 VI의 Ar 기는 1,4-페닐렌 반복 단위이다. 치환된 단량체의 말단 Ar 기를 선택함으로써, 형성된 Ar 쇄를 따라 꼬임(twist)이 생성된 후 인접한 Ar 기의 치환기 사이의 입체 장애로 인해 중합이 일어나 쇄내 공액결합의 정도를 감소시킬 수 있다.

[0175] 단량체 및 중합

[0176] 중합체를 제조하기 위한 바람직한 방법은 화학식 I의 단위의 말단 Ar 기에 결합된 반응성 이탈기를 포함하는 단량체의 "금속 삽입" 반응을 포함한다. 금속 삽입 방법의 예는 예를 들어, 국제특허출원공개 제 00/53656 호에 기재된 바와 같은 스즈키(Suzuki) 중합, 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 바와 같은 야마모토(Yamamoto) 중합이다. 야마모토 중합의 경우에 니켈 착물 촉매가 사용되고; 스즈키 중합의 경우에 팔라듐 착물 촉매가 사용된다.

[0177] 예를 들어, 야마모토 중합에 의한 선형 중합체의 합성에서, 2개의 반응성 할로젠 기를 갖는 단량체가 사용된다. 유사하게는, 스즈키 중합의 방법에 따라, 하나 이상의 반응 기는 보론 유도체 기, 예컨대 보론산 또는 보론산 에스테리이고, 다른 반응 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드이고, 브롬이 가장 바람직하다. 할라이드의 대체제로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈기는 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함하는 기를 포함한다.

[0178] 따라서, 본원 전반에 걸쳐 예시된 반복 단위는 적합한 이탈기를 운반하는 단량체로부터 유도될 수 있음이 인식된다. 마찬가지로, 말단 기 또는 측 기는 적합한 이탈기의 반응에 의해 중합체에 결합될 수 있다. 단량체의 예는 하기를 포함한다:



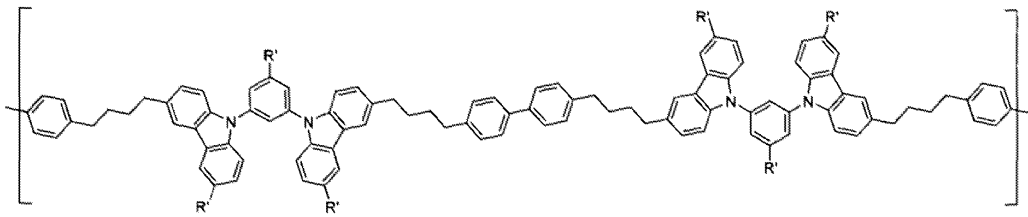
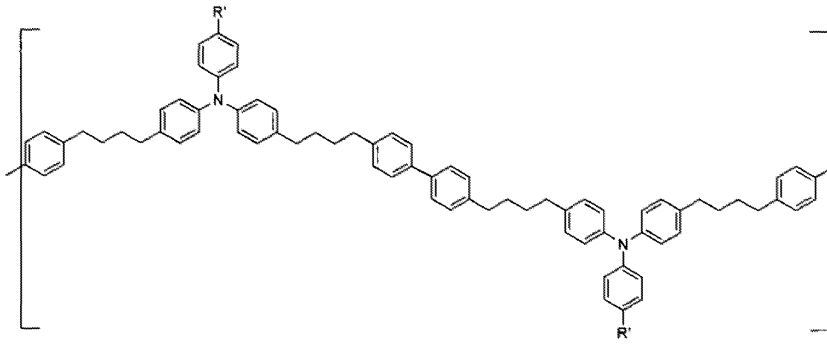
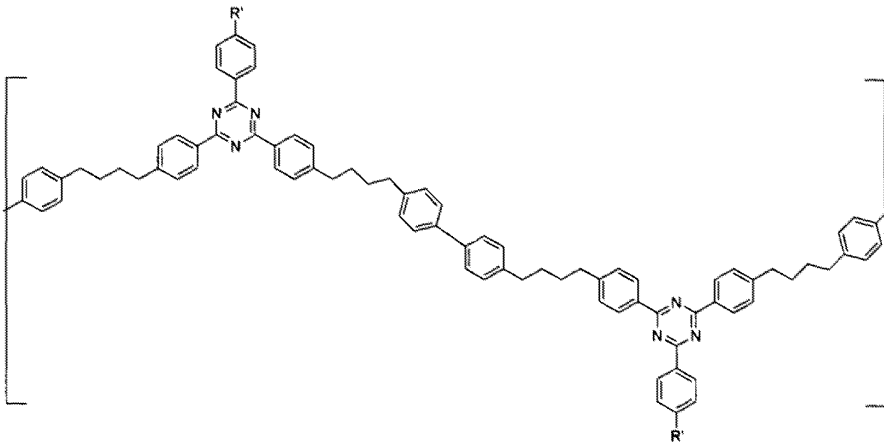
[0179]

[0180] 상기 식에서,

[0181] R'은 상기 기재된 바와 같다.

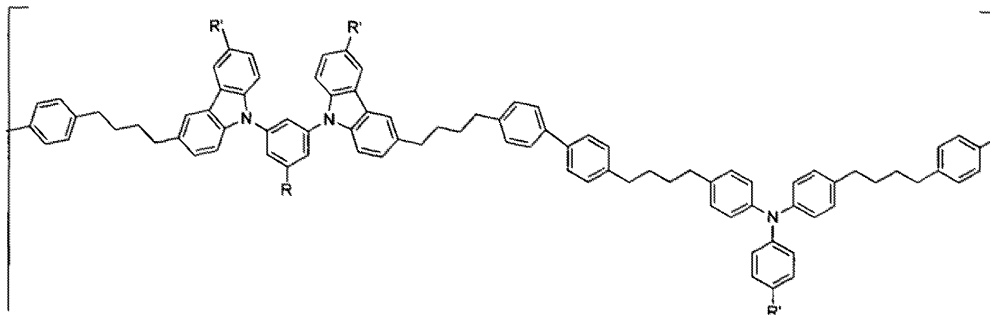
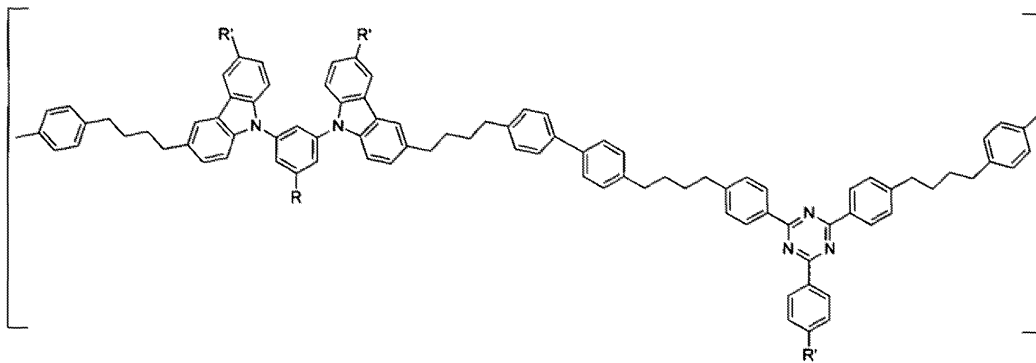
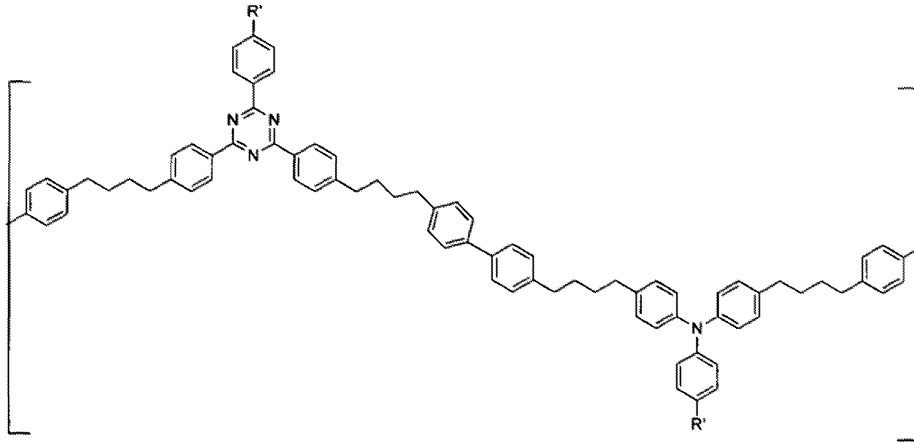
[0182] 스즈키 중합은 위치규칙적인, 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 특히, 동중중합체 또는 랜덤 공중합체는 하나의 반응 기가 할로젠이고 다른 반응 기가 보론 유도체 기일 때 제조될 수 있다. 다르게는, 블록 또는 위치규칙적인, 특히 AB 공중합체는 제 1 단량체의 반응성 기가 모두 보론이고 제 2 단량체의 반응성 기가 모두 할로젠일 때 제조될 수 있다.

[0183] 이들 단량체의 중합에 의해 형성된 중합체의 예는 동중중합체, 예컨대 화학식 I의 2개의 인접한 반복 단위가 예시된 하기 동중중합체를 포함한다:



[0184]

[0185] 공중합체는 2개 이상의 반복 단위를 함유할 수 있다. 예를 들어, 2개의 전하 수송 단량체가 공중합될 수 있다:



[0186]

[0187]

다른 공반복 단위는 선택적으로 치환된 (헤테로)아릴렌 기, 특히 하나 이상의 R' 기, 특히 하나 이상의 알킬 기로 치환된 페닐렌 반복 단위를 포함한다. 공반복 단위는 선택적으로 반복 단위의 하나 이상의 연결 원자에 인접한 고리 탄소 원자에서 치환기를 운반한다. (헤테로)아릴렌 공반복 단위는 임의의 위치를 통해서 연결될 수 있다. 예를 들어, 페닐렌 반복 단위는 파라(1,4) 연결, 메타(1,3) 연결 또는 오르토(1,2) 연결될 수 있다. 연결 위치의 선택은 공반복 단위가 인접한 반복 단위에 공액결합하는 정도에 영향을 미칠 수 있다.

[0188]

화학식 I의 반복 단위의 (Ar)_q 및 선택적으로 치환된 페닐렌 공반복 단위의 조합의 예는 하기를 포함한다:

(Ar) _q	공단량체

[0189]

공단량체	(Ar) _q

[0190]

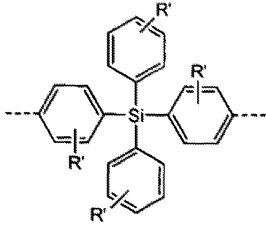
[0191]

공반복 단위, 특히 공반복 단위의 연결 원자에 인접한 공반복 단위의 하나 이상의 원자 상에 치환기 R'이 존재하면 인접한 반복 단위에 의한 입체 장애를 생성시켜, 동일한 평면내에 있지 않은 인접한 반복 단위 사이의 파이 궤도 오버랩의 양을 감소시킴으로써 주쇄를 따라 공액결합을 감소시키는 중합체 주쇄를 따라 꼬임을 초래할 수 있다. 이는 (Ar)_q와 공반복 단위 사이의 확장된 공액결합을 막아 상기 확장된 공액결합의 결과로서 여기 상태 에너지 수준의 감소를 피할 수 있다.

[0192] 동일한 방식으로, 화학식 I의 반복 단위의 $(Ar)_q$ 기의 말단 Ar은 반복 단위를 포함하는 동중중합체 또는 공중합체에서 꼬임을 생성하기 위해 하나 이상의 치환기 R'으로 치환될 수 있다.

[0193] 임의의 상기 언급된 기 $(Ar)_q$ 와 결합하여 사용하기에 적합한 추가의 공반복 단위는 하기 화학식 a를 포함한다:

[0194] [화학식 a]



[0195]

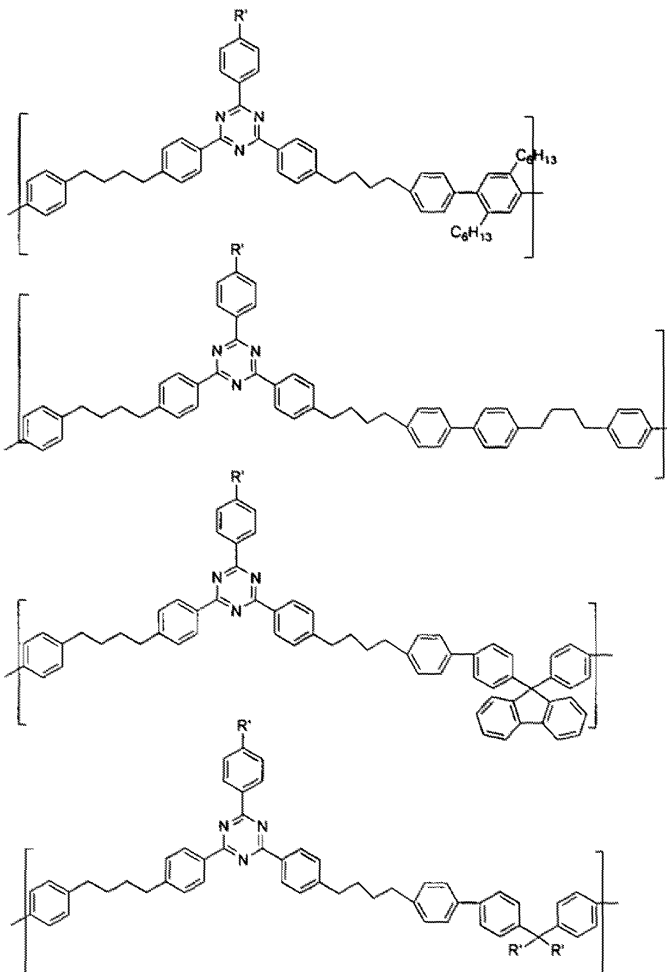
[0196] 상기 식에서,

[0197] R'은 상기 기재된 바와 같다.

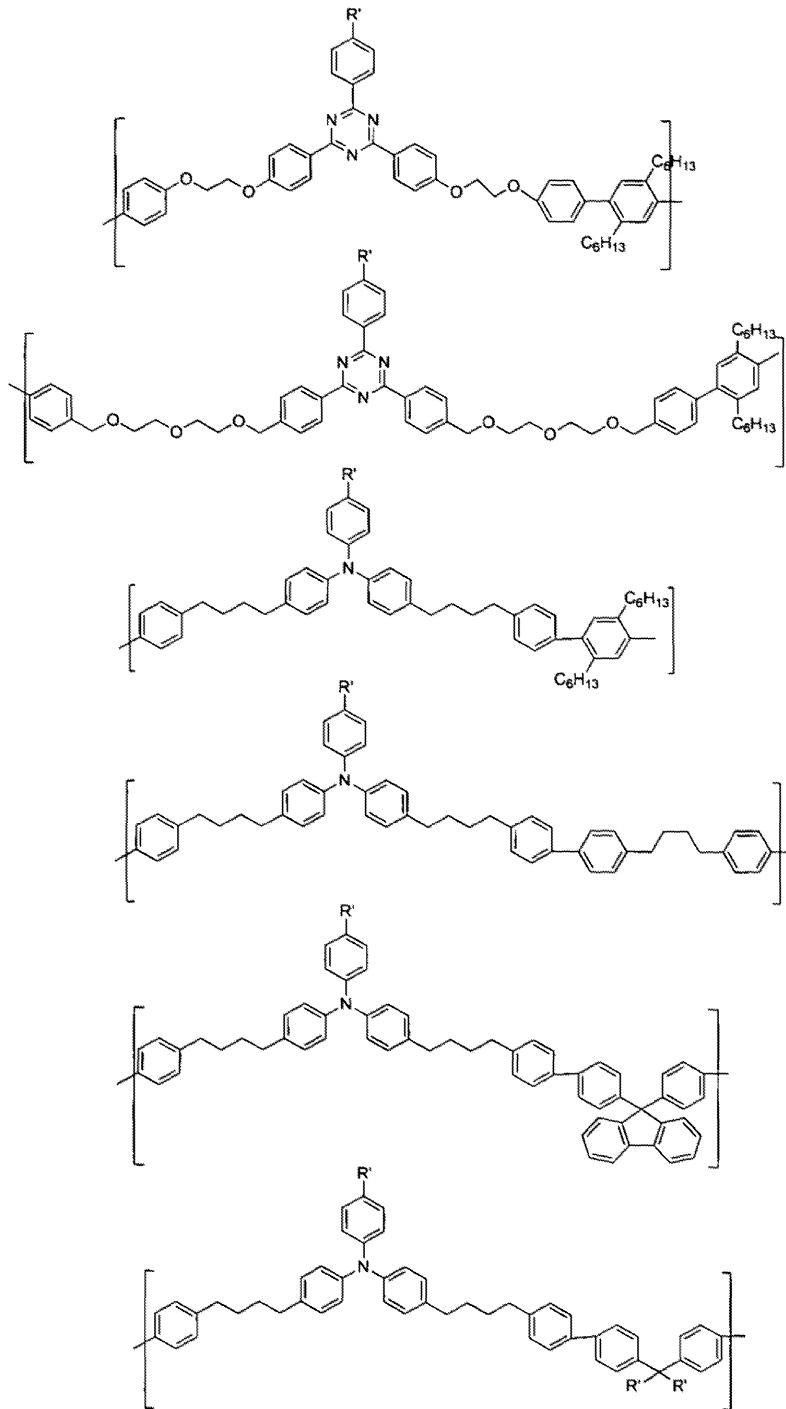
이 경우에, Si 원자는 반복 단위를 가로질러 공액결합을 단절시킨다. 중합체 주쇄내에 공액결합 단절 원자를 포함하는 다른 반복 단위가 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0198] $(Ar)_q$ 기 및 공반복 단위의 특정 조합이 상기 예시되었을지라도, 생성된 중합체가 특히 T₁ 및/또는 S₁ 수준에서 사용되는 OLED의 다른 물질로 사용하기 위해 요구되는 특성을 갖는 한 임의의 조합이 사용될 수 있음이 이해될 것이다.

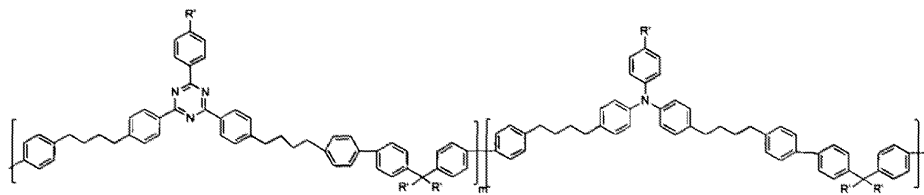
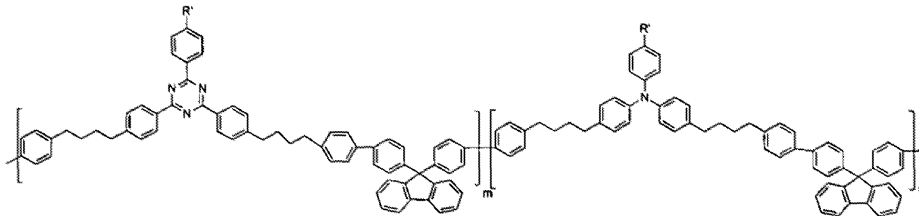
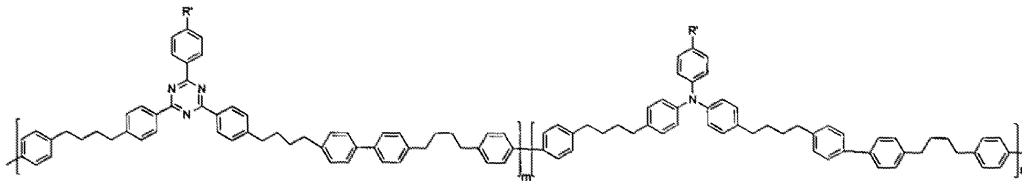
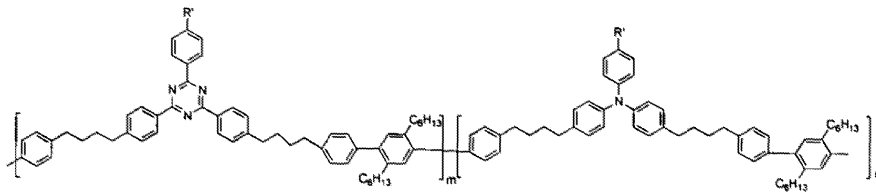
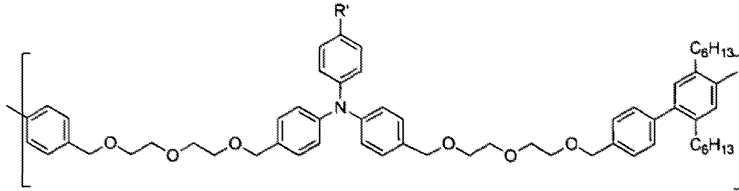
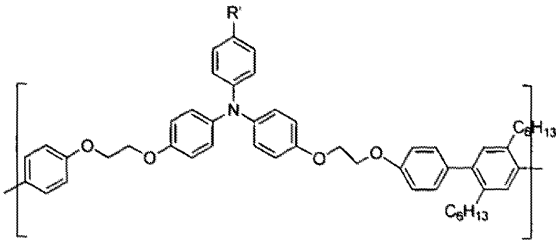
[0199] 화학식 I의 반복 단위 및 공반복 단위를 포함하는 중합체의 예는 하기를 포함한다. 공중합체가 하나 이상의 추가의 공반복 단위를 포함할 수 있음이 이해될 것이다.



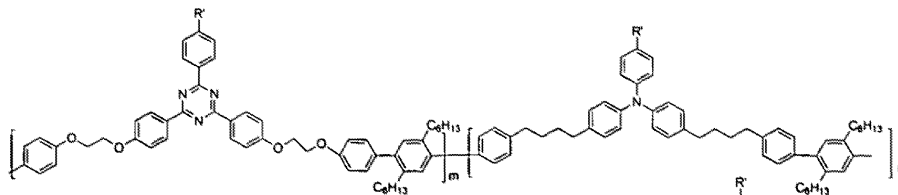
[0200]



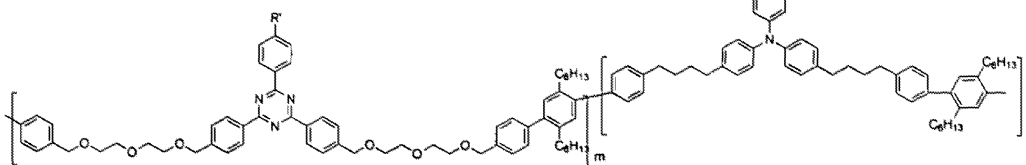
[0201]



[0202]



[0203]

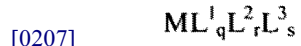


[0204]

발광 도판트

[0205] 본 발명의 중합체와 함께 형광 또는 인광 발광 도판트로서 사용될 수 있는 물질은 선택적으로 치환된 하기 화학식 III의 착물을 포함하는 금속 착물을 포함한다:

[0206] [화학식 III]



[0208] 상기 식에서,

[0209] M은 금속이고;

[0210] 각각의 L^1 , L^2 및 L^3 은 배위 기이고;

[0211] q는 정수이고;

[0212] r 및 s는 각각 독립적으로 0 또는 정수이고;

[0213] (a.q) + (b.r) + (c.s)의 합은 M에서 이용가능한 배위 부위의 수와 동일하고, 이때 a는 L^1 에서 배위 부위의 수이고, b는 L^2 에서 배위 부위의 수이고, c는 L^3 에서 배위 부위의 수이다.

[0214] 중원소 M은 빠른 공간 교차 및 삼중항 또는 더 높은 상태로부터의 방출(인광)을 허용하기 위해 강한 스핀 궤도 커플링을 유도한다. 적합한 중금속 M은 다음 (1) 및 (2)를 포함한다:

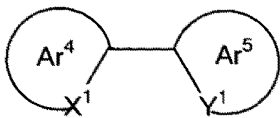
[0215] (1) 란타넘계 금속, 예컨대 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀, 디스프로슘, 툴륨, 에르븀 및 네오디뮴; 및

[0216] (2) d-블록 금속, 특히 2행 및 3행 원소, 즉, 원자번호 39 내지 48 및 72 내지 80, 특히 루테튬, 로듐, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금, 특히 바람직하게는 이리듐.

[0217] f-블록 금속에 적합한 배위 기는 산소 또는 질소 공여 시스템, 예컨대 카복실산, 1,3-다이케토네이트, 하이드록시 카복실산, 아실 페놀 및 이미노아실 기를 포함하는 시프(Schiff) 염기를 포함한다. 공지된 바와 같이, 발광성 란타넘계 금속 착물은 금속 이온의 첫번째 여기 상태보다 더 높은 에너지 수준의 여기된 삼중항을 갖는 감광기를 필요로 한다. 방출은 금속의 f-f 전이로부터 유래되고, 따라서 방출색은 금속의 선택에 의해 결정된다. 샤프(sharp) 방출은 일반적으로 좁고, 디스플레이 장치에 유용한 순색 방출을 야기한다.

[0218] d-블록 금속은 특히 삼중항 여기 상태로부터의 방출에 적합하다. 상기 금속은 탄소 또는 질소 공여체, 예컨대 포르피린 또는 하기 화학식 IV의 두자리 리간드를 갖는 유기 금속 착물을 형성한다:

[0219] 화학식 IV



[0220] 상기 식에서,

[0221] 상기 식에서,

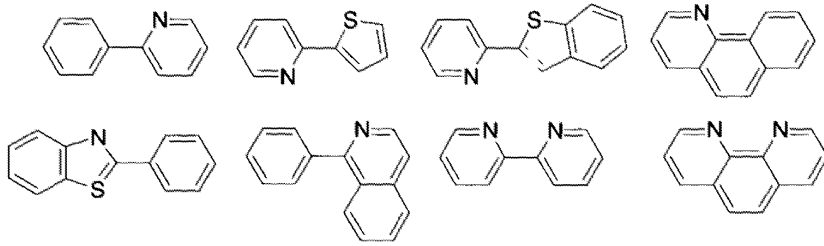
[0222] Ar^4 및 Ar^5 는 동일하거나 상이하고, 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴로부터 선택되고;

[0223] X^1 및 Y^1 은 동일하거나 상이하고, 독립적으로 탄소 및 질소로부터 선택되고;

[0224] Ar^4 및 Ar^5 는 함께 융합될 수 있다.

[0225] X^1 이 탄소이고 Y^1 이 질소인 리간드가 특히 바람직하다.

[0226] 두자리 리간드의 예는 하기에 예시된다:



[0227]

[0228] 각각의 Ar⁴ 및 Ar⁵는 하나 이상의 치환기를 운반할 수 있다. 2개 이상의 이들 치환기는 연결되어 고리, 예를 들어, 방향족 고리를 형성할 수 있다. 특히 바람직한 치환기는 국제특허출원공개 제 02/45466 호, 국제특허출원공개 제 02/44189 호, 미국특허 제 2002-117662 호 및 미국특허 제 2002-182441 호에 개시된 바와 같은 착물의 청색 이동 방출에 사용될 수 있는 불소 또는 트라이플루오로메틸; 일본특허 제 2002-324679 호에 개시된 바와 같은 알킬 또는 알콕시 기; 국제특허출원공개 제 02/81448 호에 개시된 바와 같은 방출 물질로서 사용된 경우 착물에 정공 수송을 돕기 위해 사용될 수 있는 카바졸; 국제특허출원공개 제 02/68435 호 및 유럽특허 제 1245659 호에 개시된 바와 같은 추가 기의 부착을 위한 리간드를 작용화하는 역할을 할 수 있는 브롬, 염소 또는 요오드; 및 국제특허출원공개 제 02/66552 호에 개시된 바와 같은 금속 착물의 용액 가공성을 수득하거나 강화하기 위해 사용될 수 있는 덴드론을 포함한다.

[0229] 발광 덴드리머는 전형적으로 하나 이상의 덴드론에 결합된 발광 코어를 포함하고, 이때 각각의 덴드론은 분기점 및 2개 이상의 수지상 분지를 포함한다. 바람직하게는, 덴드론은 적어도 부분적으로 공액결합되고, 하나 이상의 코어 및 수지상 분지는 아릴 또는 헤테로아릴 기를 포함한다.

[0230] d-블록 원소와 함께 사용하기 적합한 다른 리간드는 다이케토네이트, 특히 각각이 치환될 수 있는 아세틸아세토네이트(acac); 트리아아릴포스핀 및 피리딘을 포함한다.

[0231] 주족 금속 착물은 리간드 계 또는 전하 전달 방출을 나타낸다. 이들 착물에 대해, 방출 색은 리간드뿐만 아니라 금속의 선택에 의해 결정된다.

[0232] 넓은 범위의 형광성 저분자량 금속 착물이 공지되었고 유기 발광 장치에서 입증되었다(예를 들어, 문헌 [Macromol. Sym. 125(1997) 1-48], 미국특허 제 A 5,150,006 호, 미국특허 제 A 6,083,634 호 및 미국특허 제 A 5,432,014호 참조). 2가 또는 3가 금속에 적합한 리간드는 하기를 포함한다: 예를 들어, 산소-질소 또는 산소-산소 공여성 원자, 일반적으로 치환 산소 원자와 고리 질소 원자, 또는 치환 산소 원자와 치환 질소 원자 또는 산소 원자를 갖는 옥시노이드, 예컨대 8-하이드록시퀴놀레이트, 하이드록시퀴놀살리놀-10-하이드록시벤조(h)퀴놀리네이트(II), 벤자졸(III), 시프 염기, 아조인돌, 크로몬 유도체, 3-하이드록시플라본, 및 카복실산, 예컨대 살리실레이트 아미노 카복실레이트 및 에스터 카복실레이트. 선택적인 치환기는 방출 색을 변형시킬 수 있는 (헤테로) 방향족 고리에서 할로젠, 알킬, 알콕시, 할로알킬, 시아노, 아미노, 아미도, 설포닐, 카보닐, 아릴 또는 헤테로아릴을 포함한다.

[0233] 본 발명의 중합체 및 발광 도판트는 물리적으로 혼합될 수 있다. 다르게는, 발광 도판트는 중합체에 화학적으로 결합될 수 있다. 발광 도판트는 중합체 주쇄에 부착된 치환기로서 화학적으로 결합되거나, 중합체 주쇄내에 반복 단위로서 혼입되거나, 중합체의 말단 기로서 제공될 수 있다(예를 들어, 유럽특허 제 1245659 호, 국제특허출원공개 제 02/31896 호, 국제특허출원공개 제 03/18653 호 및 국제특허출원공개 제 03/22908 호에 개시된 바와 같음).

[0234] 이 결합은 상응하는 혼합된 시스템에 이용할 수 없는 분자내 여기자 전달 경로를 제공할 수 있기 때문에, 호스트 중합체로부터 발광 도판트까지의 여기의 전달을 더욱 효율적으로 초래할 수 있다.

[0235] 더욱이, 결합은 가공 이유에 유리할 수 있다. 예를 들어, 발광 도판트가 낮은 용해도를 갖는 경우, 발광 도판트를 가용성 중합체에 결합하면 발광 도판트가 전하 수송 물질에 의해 용액에 운반되어 용액 가공 기술을 사용하여 장치 제작을 할 수 있다. 또한, 발광 도판트를 중합체에 결합하면 장치 성능에 해로울 수 있는 용액 가공된 장치에서 상 분리 효과를 막을 수 있다.

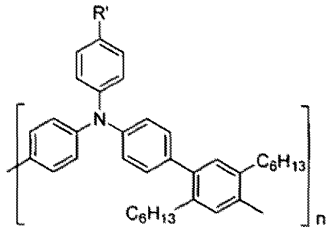
[0236] 하나 초과 발광 도판트가 사용될 수 있다. 예를 들어, 적색, 녹색 및 청색 발광 도판트가 백색 발광을 수득하기 위해 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는 하나 이상의 추가의 도판트로부터의 방출과 결합되어 백

색 광을 수득할 수 있는 광, 특히 청색 광을 방출할 수 있다.

- [0237] 백색 발광 OLED는 2500 내지 9000K, 선택적으로 2700 내지 4500K의 범위의 온도에서 흑색 본체에 의해 방출된 것과 동등한 CIE x 배위, 및 흑색 본체에 의해 방출된 상기 광의 CIE y 배위의 0.05, 선택적으로 0.025 이내의 CIE y 배위를 가질 수 있다.
- [0238] 청색 광 이미터는 480 nm 미만, 예컨대 400 nm 내지 490 nm 미만의 범위에서 피크를 갖는 광 발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0239] 녹색 광 이미터는 490 내지 560 nm의 범위에서 피크를 갖는 광 발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0240] 적색 광 이미터는 560 nm 초과 내지 610 nm, 선택적으로 590 내지 610 nm에서 피크를 갖는 광 발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0241] 발광 층
- [0242] 본 발명에 따른 정공 수송 중합체 및/또는 본 발명에 따른 전자 수송 층을 포함하는 OLED의 경우에서, 발광 층이 본 발명에 따른 중합체일 필요는 없다. 이 경우에, 발광 물질의 예는 저분자, 중합체 및 덴드리머 물질, 및 이의 조성물을 포함한다. 층(3)에서 사용하기에 적합한 발광 중합체는 폴리(아릴렌비닐렌), 예컨대 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및 폴리아릴렌, 예컨대 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; 폴리인덴노플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리인덴노플루오렌; 폴리페닐렌, 특히 알킬 또는 알콕시 치환된 폴리-1,4-페닐렌을 포함한다. 예를 들어, 상기 중합체는 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 이의 참고문헌에 개시되어 있다.
- [0243] 정공 주입 층
- [0244] 전도성 유기 또는 무기 물질로부터 형성될 수 있는 전도성 정공 주입 층은 양극으로부터 반도체 중합체의 층내로 정공 주입을 돕기 위해 양극(2)과 발광 층(3) 사이에 제공될 수 있다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는 선택적으로 치환된 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 특히 전하-균형 폴리산, 예컨대 유럽특허 제 0901176 호 및 유럽특허 제 0947123 호에 개시된 바와 같은 폴리스티렌 설펜네이트(PSS)로 도핑된 PEDT, 폴리아크릴산 또는 플루오르화된 설펜산, 예를 들어, 나피온(Nafion: 등록상표); 미국특허 제 5723873 호 및 미국특허 제 5798170호에 개시된 바와 같은 폴리아닐린; 및 선택적으로 치환된 폴리티오펜 또는 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 VOx, MoOx 및 RuOx를 포함한다.
- [0245] 전하 수송 층
- [0246] 정공 수송 층은 양극과 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 또한, 전자 수송 층은 음극과 발광 층 사이에 제공될 수 있다.
- [0247] 유사하게, 전자 차단 층은 양극과 발광 층 사이에 제공될 수 있고, 정공 차단 층은 음극과 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 수송 및 차단 층은 조합으로 사용될 수 있다. 상기의 HOMO 및 LUMO 수준에 따라, 단일 층은 정공 및 전자의 하나를 수송하고 정공 및 전자의 다른 하나를 차단할 수 있다.
- [0248] 존재하는 경우, 양극(2)과 발광 층(3) 사이에 위치한 정공 수송 층은 바람직하게는 5.8 eV 이하, 더욱 바람직하게는 약 4.8 내지 5.6 eV의 HOMO 수준을 갖는다. 예를 들어, HOMO 수준은 순환 전압 전류법에 의해 측정될 수 있다.
- [0249] 존재하는 경우, 발광 층(3)과 음극(4) 사이에 위치되는 전자 수송 층은 바람직하게는 약 3 내지 2 eV, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 2.5 eV의 LUMO 수준을 갖는다. 예를 들어, 규소 일산화물 또는 규소 이산화물의 층, 또는 0.2 내지 2nm 범위의 두께를 갖는 다른 박 유전체 층은 발광 층(3)과 층(4) 사이에 제공된다.
- [0250] 정공 수송 층은 화학식 I의 정공 수송 반복 단위를 포함하는 중합체를 함유할 수 있고; 전자 수송 층은 화학식 I의 전자 수송 반복 단위를 포함하는 중합체를 함유할 수 있다.
- [0251] 다르게는, 중합체가 전하 수송 층에 존재하지 않는 경우, 적합하게 높은 일중항 또는 삼중항 수준을 갖는 다른 물질이 정공 및/또는 전자 수송 층에서 사용될 수 있다. 특히 적합한 것은 높은 일중항 또는 삼중항 수준의 주쇄 반복 단위, 예컨대 알킬-치환된 페닐렌 반복 단위, 특히 예를 들어, 문헌[Kreyenschmidt et al,

Macromolecules 1998, 31, 1099-1103]에 개시되어 있는 2- 및/또는 5-알킬 치환된 1,4-페닐렌 반복 단위를 포함하는 정공 수송 물질이고, 정공 수송 단위는 예를 들어, 하기 비교 실시예 1이다:

[0252] [비교 실시예 1]

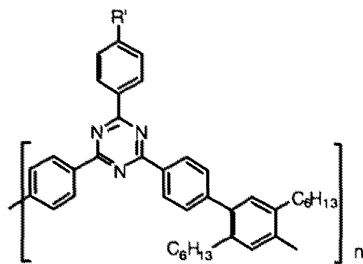


[0253]

[0254] 선택적으로, 중합체는 또한 하나 이상의 가교결합가능한 기, 예를 들어, 벤조사이클로부탄 기 또는 예컨대 국제특허출원공개 제 2005/049689 호에 개시된 말단 올레핀 또는 옥세탄 기를 함유할 수 있다. 가교결합가능한 기는 중합체의 임의의 반복 단위에 결합될 수 있고 하나 초과 이상의 가교결합가능한 기의 유형이 존재할 수 있다.

[0255] 적합한 저분자 전자 수송 물질은 문헌[Shirota and Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010] 및 이의 참고 문헌에 개시되어 있다. 중합체 전자 수송 물질은 바람직하게는 높은 삼중항 수준 주쇄 단량체 및 전자 수송 단위(예를 들어, 미국특허 제 2010/013377 호에 개시된 바와 같음)를 포함하고, 예를 들어, 하기 비교 실시예 2를 포함한다:

[0256] [비교 실시예 2]



[0257]

[0258] 음극

[0259] 음극(4)은 전자발광 층내로 전자의 주입을 허용하는 일함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 다른 요소는 음극의 선택, 예컨대 음극과 전자발광 물질 사이의 불리한 상호작용의 가능성에 영향을 끼친다. 음극은 단일 물질, 예컨대 알루미늄층의 층으로 이루어질 수 있다. 다르게는, 음극은 다수의 금속, 예를 들어, 낮은 일함수 물질 및 높은 일함수 물질의 이중 층, 예컨대 국제특허출원공개 제 98/10621 호에 개시된 바와 같은 칼슘 및 알루미늄; 국제특허출원공개 제 98/57381 호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 국제특허출원공개 제 02/84759 호에 개시된 바와 같은 원소 바륨; 또는 금속 화합물의, 특히 전자 주입을 돕기 위한 알칼리 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드, 예를 들어, 국제특허출원공개 제 00/48258 호에 개시된 바와 같은 리튬 플루오라이드 박층; 문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바와 같은 바륨 플루오라이드; 및 바륨 옥사이드를 포함할 수 있다. 장치내로 전자의 효율적인 주입을 제공하기 위해, 음극은 바람직하게는 3.5 eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일함수를 갖는다. 금속의 일함수는, 예를 들어, 문헌[Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 발견될 수 있다.

[0260] 음극은 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명한 음극은 상기 장치에서 투명한 양극을 통한 방출이 방출 픽셀 아래에 위치한 드라이브 전기 회로망에 의해 적어도 부분적으로 차단될 수 있기 때문에 능동 매트릭스 장치에 대해 특히 유리하다. 투명한 음극은 투명하기에 충분히 얇은 전자 주입 물질의 층을 포함할 수 있다. 전형적으로, 상기 층의 측면 전도성은 이의 두께의 결과로서 낮을 것이다. 이 경우에, 전자 주입 물질의 층은 투명한 전도성 물질, 예컨대 인듐 주석 옥사이드의 더 두꺼운 층과 결합하여 사용된다.

[0261] 투명한 음극 장치는 투명한 양극을 가질 필요가 없고(물론 완전하게 투명한 장치를 목적하지 않는 한), 따라서 하면(bottom) 방출 장치에 사용된 투명한 양극은 반사 물질의 층, 예컨대 알루미늄층의 층으로 대체되거나 보강될 수 있음이 이해될 것이다. 투명한 음극 장치의 예는 예를 들어, 독일특허 제 2348316 호에 개시되어 있다.

[0262] 캡슐화

[0263] OLED는 습기 및 산소에 민감한 경향이 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는 장치내로 습기 및 산소의 진입을 막기 위한 우수한 장벽 특성을 갖는다. 기판은 통상적으로 유리이지만, 다른 기판이 사용될 수 있고, 특히 장치의 가요성이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 기판은 유럽특허 제 0949850 호에 개시된 바와 같은 교호적인 플라스틱 및 장벽 층의 기판, 또는 박 유리 및 플라스틱의 라미네이트를 개시하는 미국특허 제 6268695 호에 기재된 플라스틱을 포함할 수 있다.

[0264] 장치는 바람직하게는 습기 및 산소의 진입을 막기 위해 캡슐화제(나타내지 않음)로 캡슐화된다. 적합한 캡슐화제는 유리 한장, 적합한 장벽 특성을 갖는 필름, 예컨대 규소 이산화물, 규소 일산화물, 규소 니트라이드, 또는 예를 들어, 국제특허출원공개 제 01/81649 호에 개시된 바와 같은 중합체 및 유전체의 교호 스택 또는 예를 들어, 국제특허출원공개 제 01/19142 호에 개시된 바와 같은 밀폐 용기를 포함한다. 투명한 음극 장치의 경우에, 투명한 캡슐화 층, 예컨대 규소 일산화물 또는 규소 이산화물은 상기 층의 일 바람직한 양태에서 상기 층의 두께가 20 내지 300 nm의 범위일지라도 μm 수준의 두께로 증착될 수 있다. 기판 또는 캡슐화제를 통해 스며들 수 있는 임의의 대기의 습기 및/또는 산소의 흡수를 위한 흡착 물질이 기판과 캡슐화제 사이에 증착될 수 있다.

[0265] 용액 가공

[0266] 존재하는 발광 층(3) 및/또는 전하 수송 층은 진공 증발 및 용매 증의 용액으로부터의 증착을 포함하는, 임의의 공정에 의해 증착될 수 있다. 중합체가 아릴렌 기, 특히 알킬 기로 치환된 아릴렌 기, 예컨대 알킬페닐렌 또는 알킬플루오렌을 포함하는 경우에, 용액 증착에 적합한 용매는 모노- 또는 폴리-알킬, 알콕시 및 할로벤젠, 예컨대 톨루엔, 자일렌, 아니솔, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠 등을 포함한다. 프린팅 및 코팅 기술, 바람직하게는 스핀-코팅 및 잉크젯 프린팅을 포함하는 용액 증착 기술이 특히 바람직하다.

[0267] 스핀-코팅은 전자발광 물질의 패터닝이 불필요한 장치(예를 들어, 조명 기구 또는 단순 모노크롬 세그먼트화 디스플레이)에 특히 적합하다.

[0268] 잉크젯 프린팅은 고급 정보 콘텐츠 디스플레이, 특히 전색 디스플레이에 특히 적합하다. 장치는 제 1 전극 상에 패터닝된 층을 제공하고 단색(모노크롬 장치의 경우) 또는 다중 색(다색, 특히 전색 장치의 경우)의 프린팅을 위한 웰을 한정함으로써 잉크젯 프린팅될 수 있다. 패터닝된 층은 전형적으로 예를 들어, 유럽특허 제 0880303 호에 기재된 바와 같은 웰을 한정하기 위해 패터닝된 포토레지스트의 층이다.

[0269] 웰에 대한 대안으로서, 잉크는 패터닝된 층내에 한정된 채널로 프린팅될 수 있다. 특히, 포토레지스트는 웰과는 달리, 채널을 형성하기 위해 패터닝될 수 있고, 다수의 픽셀 상에 확장되고 채널 말단에서 개폐될 수 있다.

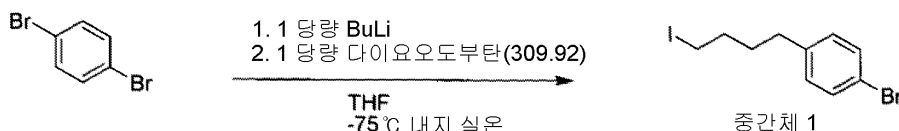
[0270] 다른 용액 증착 기술은 침지 코팅, 롤 프린팅 및 스크린 프린팅을 포함한다.

[0271] OLED의 다중 층이 용액 가공에 의해 형성된 경우, 당업자는 예를 들어, 후속 층의 증착 전에 하나의 층을 가고 결합하거나 제 1 층 형성 물질이 제 2 층의 증착에 사용된 용매에 가용성이 아니도록 인접 층의 물질을 선택함으로써 인접 층의 상호혼합을 막는 기술을 알 것이다.

[0272] 실시예

[0273] 단량체 실시예 1a

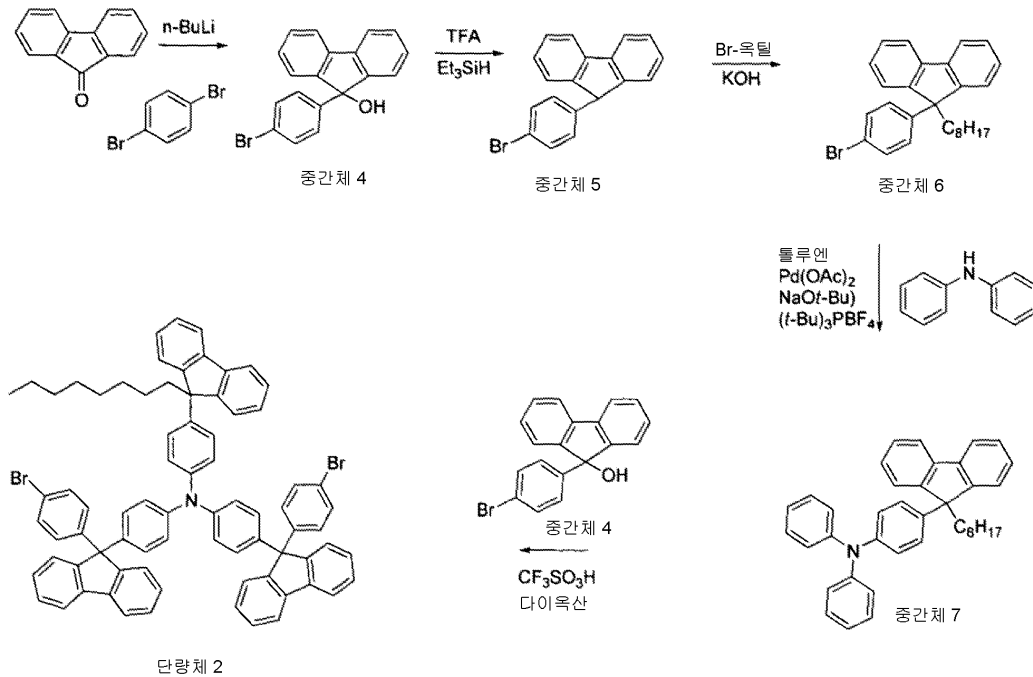
[0274] 중간체 화합물 1을 하기 방법에 따라 제조하였다:



[0275]

[0276] 질소하에, 무수 THF(500 ml) 중 1,4-다이브로모벤젠(38 g, 161 mmol)을 -70°C 미만으로 냉각하였다. n-BuLi(64 ml, 161 mmol, hexan 중 2.5 M)를 -70°C 미만에서 적가하였다. 반응 혼합물을 상기 온도에서 4시간 동안 교반하였다. 무수물(70 ml) 중 1,4-다이요도부탄(50 g, 161 mmol)을 -70°C 미만에서 적가하였다. 반응을 실온으로 밤새 가온하였다. 탈이온수(150 ml)로 급랭시킨 후, 모든 휘발성 물질을 감압하에 제거하였다. 헥산(500 ml)을 첨가하였다. 상 분리 후, 유기 층을 MgSO₄ 상에서 건조하고, 모든 휘발성 물질을 감압하에 제거하

[0283] 단량체 2를 하기 방법에 따라 제조하였다:



[0284]

[0285] **중간체 4의 합성**

[0286] 무수 THF(2 L) 중 1,4-다이브로모벤젠(100 g, 424 mmol)의 교반된 용액에 n-부틸리튬(2.5 M, 170 mL, 445 mmol)을 -78°C에서 질소하에 적가하였다. -78°C에서 4시간 동안 교반시킨 후, 플루오레논(76.4 g, 424 mmol)을 분획식으로 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온으로 밤새 가온하였다. 반응물을 0°C로 냉각한 후 물(250 mL)로 급랭시키고, 진공에서 농축하고, 다이에틸 에터(150 mL)로 희석하였다. 수층을 다이에틸 에터(3 X 150 mL)로 추출하였다. 합한 유기 층을 염수로 세척하고, 건조하고(MgSO₄) 농축하여 담갈색 오일을 수득하였다. 이 오일에 핵산(50 mL)을 첨가하고, 실온에서 4시간 동안 교반함으로써 백색 고체 침전물이 형성되었다. 고체를 여과하고, 더 많은 핵산으로 세척하고, 진공하에 건조하여 백색 고체로서 생성물을 수득하였다(GCMS에 의해 95%, 104 g).

[0287] **중간체 5의 합성**

[0288] 0°C에서 질소하에 중간체 4(70.5 g, 208 mmol) 및 트라이에틸실란(73 mL, 416 mmol)의 혼합물에 트라이플루오로아세트산(160 mL)을 처리하였다. 혼합물을 실온으로 밤새 가온한 후, 물(500 mL)로 급랭시켰다. 고체 침전물을 여과하고, 수층을 핵산(3 x 100 mL)으로 추출하였다. 합한 유기 층을 칼륨 포스페이트 용액(10 중량%, 2 x 300 mL)으로 세척하고, 건조하고(MgSO₄), 진공하에 농축하였다. 농축된 조질 반응물을 다이클로로메탄(250 mL)에 적가하여 고체 침전물을 수득하였다. 생성된 고체를 여과하고 진공하에 건조하여 백색 고체로서 중간체 5를 수득하였다(48.3 g, 72%).

[0289] **중간체 6의 합성**

[0290] 중간체 5(48 g, 149 mmol), 칼륨 하이드록사이드(40 중량%, 373 mmol) 및 얼리퀀트(0.60 g, 1.5 mmol)의 혼합물을 브롬옥탄(43.2 g, 223.6 mmol)으로 질소하에 처리하였다. 생성된 혼합물을 85°C에서 24시간 동안 교반하면서 질소하에 가열하였다. 반응물에 물(150 mL)을 첨가한 후 다이클로로메탄(200 mL)을 첨가함으로써 급랭시켰다. 수층을 다이클로로메탄으로 추출하였다. 합한 유기 층을 염수로 세척하고, 건조하고(MgSO₄), 농축하여 황색 오일로서 93% 수율로 중간체 6을 수득하였다(60 g, GCMS에 의해 90% 순도).

[0291] **중간체 7의 합성**

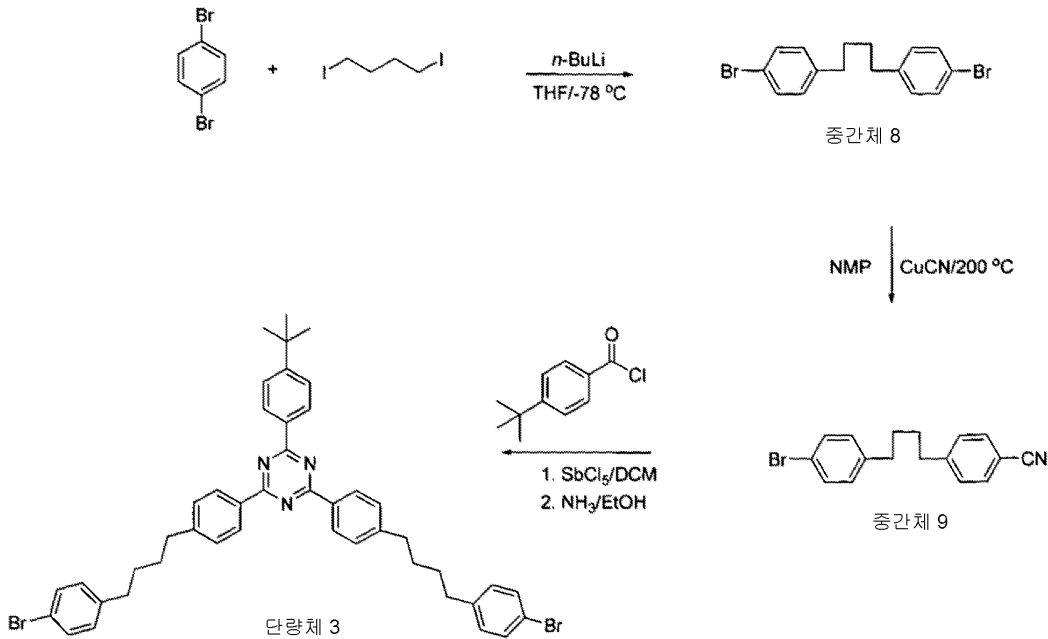
[0292] 다이페닐아민(27.6 g, 163 mmol) 및 중간체 6(70 g, 162 mmol)을 톨루엔(1.5 L)에 용해시키고, 질소를 1시간 동안 용액을 통해 발포하였다. 이 용액에 팔라듐 아세테이트(0.73 g, 0.32 mmol) 및 트라이-t-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트(0.94 g, 0.32 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 15분 동안 질소하에 교반한 후, 나트륨-

t-부톡사이드(23.4 g, 0.24 mmol)를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 18시간 동안 환류하고, TLC(8:1 헥산/에틸 아세테이트) 분석 결과 반응이 완료되었음을 나타냈다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 물(500 mL)을 첨가하였다. 조질 반응물을 셀라이트(12 cm 직경, 12 cm 셀라이트)를 통해 통과시키고, 톨루엔(2 L)으로 세척하고, 여과액을 진공에서 농축하여 오일을 수득하였다. 오일을 헥산(500 mL)에 용해시키고, 헥산(2 L) 및 이어서 10:1 헥산/에틸 아세테이트(1 L)로 용리하는 실리카 플러그(12 cm 직경 소결 깔때기, 12 cm 실리카)를 통해 통과시켰다. 여과액을 진공하에 농축하여 담황색 오일로서 55% 수율로 중간체 7을 수득하였다(47 g, GCMS에 의한 98% 초과 순수).

[0293] 단량체 2의 합성

[0294] 무수 다이옥산(300 mL) 중 중간체 4(16.7 g, 49.4 mmol) 및 중간체 7(12.9 g, 24.7 mmol)의 교반된 용액에 트라이플루오로메탄 설폰산(5.8 mL, 66.1 mmol)을 질소하에 적가하였다. 혼합물을 80°C에서 3시간 동안 가열한 후 실온으로 냉각한 후, 메탄올(3 L)에 적가하여 고체 침전물을 수득하였다. 고체를 여과하고, 메탄올로 세척하고 진공하에 건조하였다(HPLC에 의한 91% 순도). 고체를 용리 용매로서 헥산 중 20% 다이클로로메탄을 사용하는 컬럼 크로마토그래피에 의해 추가로 정제하여 HPLC에 의해 98% 순도에서 15 g의 생성물을 수득하였다. n-부틸아세테이트(100 mL)에서 반복된 재결정화는 HPLC에 의해 99%까지 순도를 증가시켰다. n-부틸아세테이트의 흔적을 10:1 메탄올/다이클로로메탄에서 재결정화에 의해 제거하여 백색 고체로서 20% 수율로 생성물을 수득하였다(5.5 g, HPLC에 의한 99% 순도).

[0295] 단량체 3



[0296]

[0297] 중간체 8의 합성

[0298] 테트라하이드로푸란(3 L) 중 1,4-다이브로모벤젠(506.7 g, 2.15 mol)의 교반된 용액에 n-부틸리튬(헥산 중 2.5 M) 용액을 -78°C에서 질소하에 적가하였다. 생성된 혼합물을 실온으로 밤새 가운하고, 물(300 mL)로 급랭시켰다. 조질 반응 혼합물을 진공에서 농축하여 다이에틸 에터/물(3:1, 400 mL)에서 처리된 잔사를 수득하였다. 수층을 다이에틸 에터(3 x 100)로 추출하고, 합한 유기 추출물을 염수로 세척하고, 건조하고(MgSO₄) 진공에서 농축하여 오일을 수득하고, 수득한 황색 결정을 밤새 고체화하였다. 고체를 메탄올(200 mL)로 밤새 마쇄하고, 여과하여 진공하에 건조하였다. 고체를 진공 승화(140°C, 10⁻³ mbar)에 의해 추가로 정제하여 백색 고체로서 생성물을 수득하였다(GCMS에 의한 98% 순도, 65 g).

[0299] 중간체 9의 합성

[0300] N-메틸피리디논(135 mL) 중 중간체 8(50.1 g, 136.1 mmol) 및 구리 시아나이드(12.2 g, 136.1 mmol)의 혼합물을 질소 가스를 통해 30분 동안 발포하였다. 생성된 혼합물을 200°C에서 6시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각하였다. 반응물을 다이에틸 에터(200 mL) 및 물(100 mL)로 희석하였다. 갈색 고체 침전물을 여과하고 다이에틸

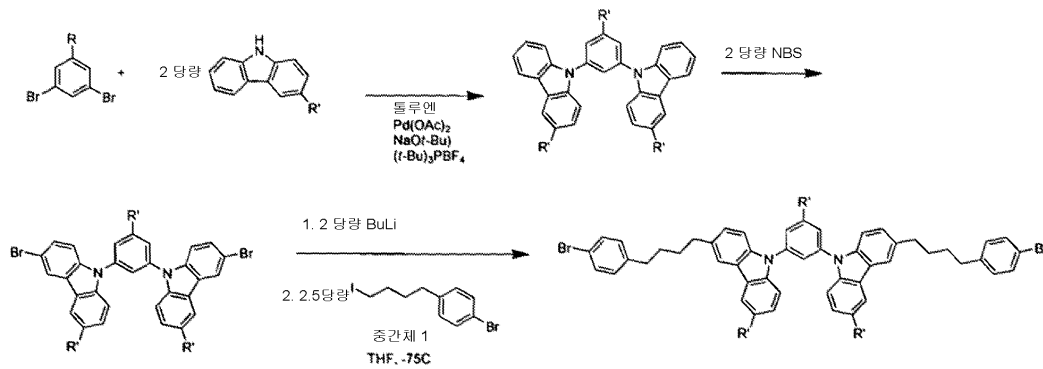
에터(200 mL)로 세척하였다. 합한 여과액을 분별 깔때기에 옮기고, 유기 층을 분리하고 수성을 에터(3 x 100 mL)로 추출하였다. 합한 유기 층을 염수로 세척하고, 건조하고(MgSO₄), 진공에서 농축하여 갈색 고체를 수득하고, 이를 헥산 중 5% 에틸 아세테이트를 사용하여 용리하는 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 백색 고체를 수득하였다. 상기 물질을 180°C에서 진공하에 승화시켜 GCMS에 의한 99% 초과 순도로 생성물을 수득하였다(12.4 g).

[0301] 단량체 3의 합성

[0302] 다이클로로메탄(80 mL) 중 *t*-부틸벤조일클로라이드(3.9 g, 19.6 mmol) 및 중간체 9(12.3 g, 39.1 mmol)의 교반된 용액에 안티몬 펜타클로라이드(5.9 g, 19.6 mmol)를 0°C에서 질소하에 적가하였다. 생성된 혼합물을 상기 온도에서 30분 동안 교반한 후, 실온에서 2시간 동안 교반하고 최종적으로 45°C에서 9시간 동안 교반하였다. 반응물을 카놀라를 통해 적가 깔때기로 옮기고, 암모니아 중 에탄올 용액(2 M)에 0°C에서 적가하였다. 조질 반응물을 진공하에 농축하여 헥산 중 밤새 속슬레(Saxhlet) 추출된 고체를 수득하였다. 헥산 층을 농축하여 고체를 수득하고, 이를 용리제로서 헥산/다이클로로메탄(3:1)을 사용하는 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 백색 고체를 수득하였다. 상기 물질을 *n*-부틸아세테이트/메탄올(1:1)로부터 4회 재결정화하여 HPLC에 의한 98% 순도로 생성물을 수득하였다(5.6 g).

[0303] 단량체 4

[0304] 단량체 4를 하기 방법에 따라 제조할 수 있다:

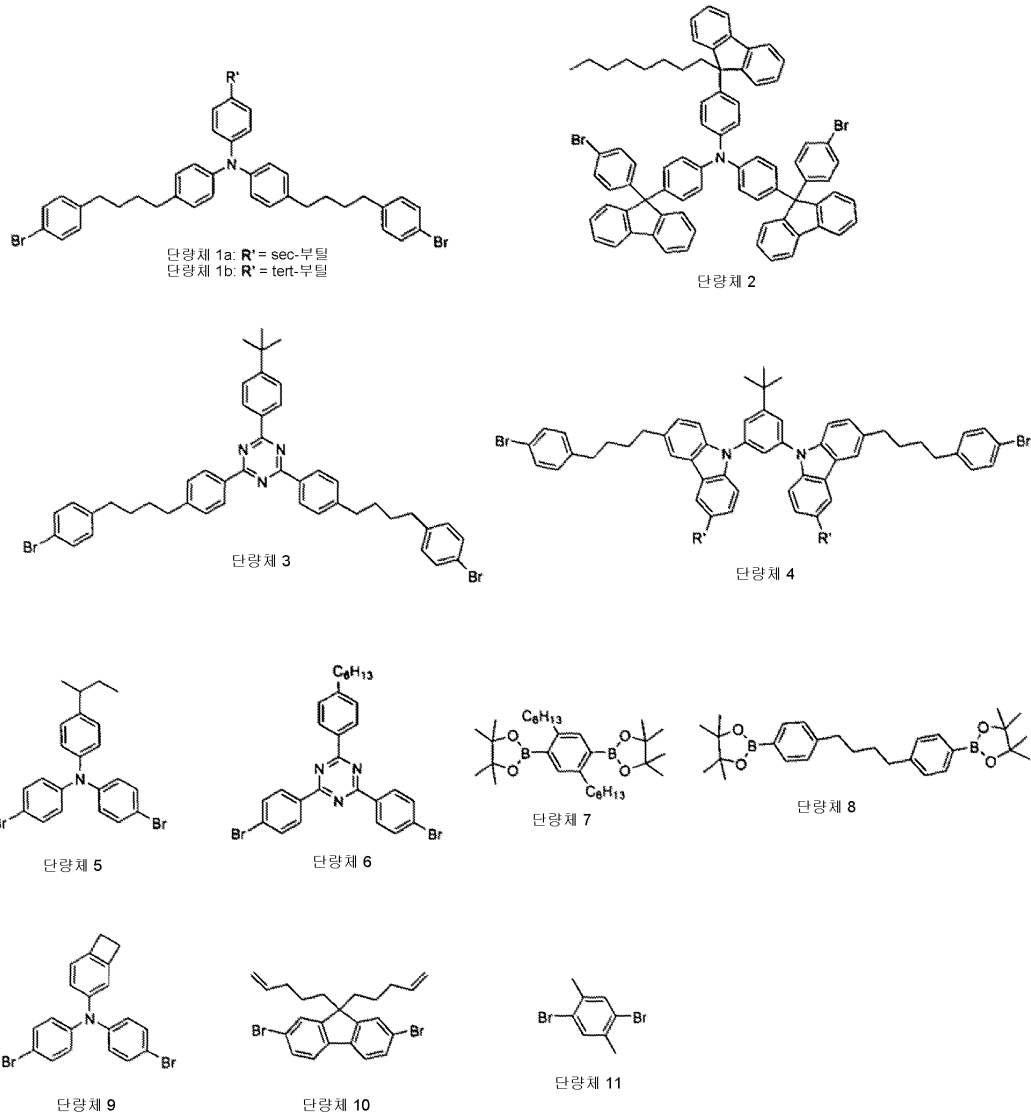


[0305]

[0306] 중합체 실시예

[0307] 중합체를 단량체 1 내지 11의 중합에 의해 형성하였다.

[0308] 단량체



[0309]

[0310] 단량체를 국제특허출원공개 제 00/53656 호에 기재된 방법에 따라 스즈키 중합에 의해 중합하였다.

[0311] 하기 표 1은 조성 및 분자량 특성(GPC, 폴리스티렌 기준에 대해)을 요약한다.

[0312] 6 ml의 GPC 등급 THF(250 ppm BHT로 안정화됨) 중에 중합체(2 mg)를 용해함으로써 샘플을 제조하였다. 주입 용량은 200 μ l(주입 루프)이고, 유속 1 ml/분, 오븐 온도 35 $^{\circ}$ C, 5 μ m 가드 컬럼을 갖는 7.5 mm 컬럼에 의한 3 x 5 μ m 혼합된 B PL겔 300 분리용이 사용되었다. 인용된 모든 GPC 데이터는 좁은 폴리스티렌 기준(폴리머 라보라토리즈에 의해 수용된 대로 사용됨)에 대한 것이다.

표 1

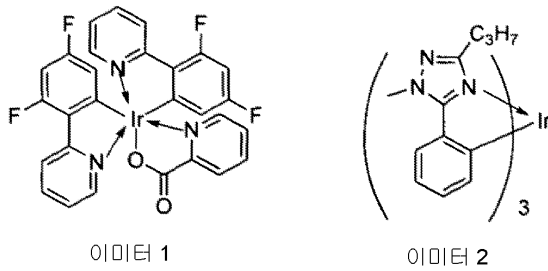
[0313]

중합체 조성 및 GPC 데이터(폴리스티렌 기준에 대해)

명칭	조성		GPC			
	단량체 A	단량체 B	Mw	Mp	Mn	Pd
비교 실시예 1	50% 단량체 5	50% 단량체 7	315,000	327,000	45,000	7.03
중합체 1	50% 단량체 2	50% 단량체 8	38,000	41,000	13,000	3.05
비교 실시예 2	50% 단량체 6	50% 단량체 7	262,000	286,000	48,700	5.39
중합체 2	50% 단량체 3	50% 단량체 7	73,100	73,400	15,500	4.72

[0314] 하기 표 2는 중합체(5% w/w 이미터) 중 이미터 배합물의 PLQY 데이터를 요약한다.

[0315] 이미터



[0316]

[0317] 이미터 2는 도 2의 광발광 스펙트럼에 의해 도시된 바와 같이 이미터 1보다 더 짙은 청색(즉, 더 짧은 피크 파장)을 갖고, 따라서 이미터 1보다 더 높은 T₁ 수준을 갖는다.

[0318] 이미터 1은 아메리칸 다이 소스 리미티드(American Dye Source Ltd.)로부터 수용된 대로 사용되었고, 이미터 2는 문헌[Shih-Chun Lo et al., Chem. Mater. 2006, 18, 5119-5129]에 개시된 바와 같이 제조되었다.

[0319] PLQY 측정 필름은 0.3 내지 0.4의 투과율 값을 성취하기 위한 석영 석영 디스크상에서 적합한 용매(예를 들어, 알킬 벤젠, 할로벤젠, 알콕시벤젠)로부터 회전되었다. 측정을 정확한 파장의 선택을 위한 단색화기 및 수은 램프 E7536을 구비한 하마마츠(Hamamatsu) C9920-02에 연결된 적분구에서 질소하에 수행하였다.

[0320] 보여진 바와 같이, 비교 실시예 1에 비해 중합체 1에서 및 비교 실시예 2에 비해 중합체 2에서 이미터 1에 대해 매우 높은 PL 효율성이 성취될 수 있다.

[0321] 더 짙은 청색 이미터인 이미터 2에 대해서는, 급랭이 중합체 1에서 배합물에 대해 관찰되었지만 비교 실시예 1 및 2보다 더 높은 삼중항 수준을 갖는 중합체 2에 대해서는 관찰되지 않았다.

표 2

PLQY 데이터(중합체 중 5% w/w 이미터의 배합)

중합체	이미터	여기	PLQY/%	CIE _x	CIE _y
비교 실시예 1	이미터 1	325	11	0.166	0.232
중합체 1	이미터 1	310	62	0.160	0.355
비교 실시예 2	이미터 1	330	13	0.170	0.314
중합체 2	이미터 1	305	71	0.157	0.339
비교 실시예 1	이미터 2	310	4	0.181	0.193
중합체 1	이미터 2	310	17	0.164	0.246
비교 실시예 2	이미터 2	330	5	0.287	0.416
중합체 2	이미터 2	300	56	0.157	0.214

[0323] 일반적인 장치 구조

[0324] 하기 구조를 갖는 장치를 형성하였다:

[0325] ITO / HIL / HTL / EL / MF / Al

[0326] 이때, ITO는 인듐-주석 옥사이드 양극을 나타내고; HIL은 플렉스트로닉스 인코포레이티드(Plextronics, Inc)에서 시판중인 정공 주입 물질로부터 형성된 정공 주입 층이고; HTL은 정공 수송 층, 예를 들어, 비교 실시예 1 또는 화학식 I의 중합체의 것이고; EL은 중합체 실시예에서 기재된 바와 같은 중합체를 포함하는 발광 층이고; MF는 금속 플루오라이드이고; MF/Al의 이중층은 장치에 대한 음극을 형성한다. 은 층은 이중층 상에서 형성될 수 있다.

[0327] 일반적인 장치 공정

[0328] ITO 운반 기판을 UV/오존을 사용하여 세정하였다. 정공 주입 층을 플렉스트로닉스 인코포레이티드에서 시판중인 정공 주입 물질의 수성 제제를 스핀-코팅함으로써 형성하였다. 정공 수송 층 HT1 또는 HT2를 스핀-코팅에

의해 20 nm 두께로 형성하고 가열에 의해 가교결합하였다. 발광 제제를 o-자일렌 용액으로부터 스핀-코팅에 의해 75 nm 두께로 증착함으로써 발광 층을 형성하였다. 약 2 nm의 두께로 금속 플루오라이드의 제 1 층, 약 200 nm의 두께로 알루미늄의 제 2 층, 및 선택적으로 은의 제 3 층을 증발시켜 음극을 형성하였다.

[0329] 하기 표 3은 조성을 요약하고 하기 표 4는 분자량 특성을 요약한다(GPC, 폴리스티렌 기준에 대해).

표 3

중합체 조성

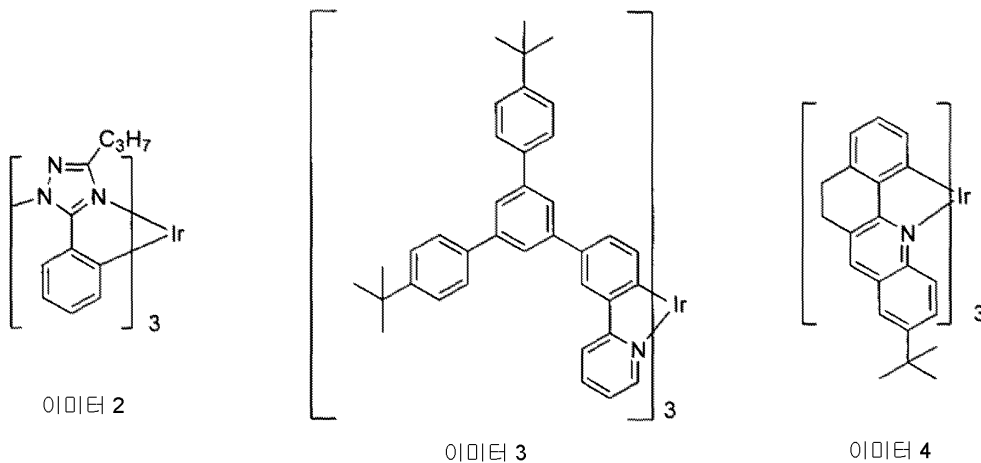
명칭	조성			
HT1(비교)	50% 단량체 7	35% 단량체 5	10% 단량체 9	5% 단량체 10
HT2(본 발명)	50% 단량체 1b	35% 단량체 5	10% 단량체 9	5% 단량체 10
중합체 2(본 발명)	50% 단량체 3	50% 단량체 7		
중합체 3(비교)	50% 단량체 7	28.5% 단량체 6	21.5% 단량체 11	

표 4

GPC 데이터(폴리스티렌 기준에 대해)

명칭	GPC/달톤			
	Mw	Mp	Mn	Pd
HT1	205,000	166,000	43,000	4.78
HT2	147,000	118,000	15,000	10.08
중합체 2	230,000	170,000	17,800	12.40
중합체 3	343,000	319,000	78,000	4.42

[0332] 장치에 사용된 이미터의 예는 하기와 같다:



[0333] 이미터 2는 청색 이미터이고, 이미터 3은 녹색 이미터이고, 이미터 4는 주황색 이미터이다.

[0335] 장치 실시예 1

[0336] 청색 발광 OLED를 상기 일반적인 장치 공정에 기재된 바와 같이 제작하였다. HT2를 정공 수송 층으로서 사용하고, 발광 층을 중합체 2 및 이미터 2의 배합으로부터 형성하였다. 비교의 목적을 위해, 중합체 2를 비교 중합체인 중합체 3으로 대체하는 것을 제외하고 동일한 방식으로 비교 장치 1을 형성하였다. 장치 실시예 1 및 비교 장치 1의 방출 층의 조성은 하기 표 5에 나타냈다.

표 5

	방출 층의 조성(중량%)		
	중합체 3(비교)	중합체 2(본 발명)	이미터 2
비교 장치 1	80		20
본 발명의 장치 실시예 1		80	20

[0338] 장치 결과는 하기 표 6에 정리하였다. 본 발명의 장치 실시예 1의 외부 양자 효율(EQE), 암페어 효율당 칸델라 및 와트 효율당 루멘은 모두 비교 장치 실시예 1보다 더 높은 것을 알 수 있다. 중합체 2의 삼중항 수준은 더 높고, 따라서 이미터 2의 인광 청색 방출의 급랭이 덜하다.

표 6

[0339]

	1,000 cd/m ² 에서 장치 성능				400 cd/m ² 에서	
	EQE (%)	효율 (Cd/A)	효율 (Lm/W)	구동 전압 (V)	CIE (x,y)	LT50 (시간)
비교 장치 실시예 1	3.1	7.4	3.3	7.2	0.209, 0.379	0.5
본 발명의 장치 실시예 1	13.0	19.6	7.4	8.3	0.151, 0.205	0.4

[0340] 장치 실시예 2

[0341] 청색 발광 OLED를 상기 일반적인 장치 공정에 기재된 바와 같이 제작하였다. 정공 수송 층은 본 발명의 정공 수송 중합체 HT2를 스핀-코팅함으로써 형성하였다. 방출 층의 조성은 하기 표 7에 나타났다. 비교의 목적을 위해, 중합체 HT2를 비교 중합체 HT1로 대체함을 제외하고 동일한 방식으로 비교 장치 2를 형성하였다.

표 7

[0342]

	방출 층의 조성(중량%)	
	중합체 2	이미터 2
비교 장치 2	80	20
장치 실시예 2	80	20

[0343] 장치 결과를 하기 표 8에 나타났다. 장치 실시예 2의 외부 양자 효율(EQE), 암페어 효율당 칸델라 및 와트 효율당 루멘은 모두 비교 장치 2보다 더 높은 것을 알 수 있다. 본 발명의 중합체 HT2의 삼중항 수준은 더 높고, 따라서 인광 청색 방출의 급랭이 덜하다.

표 8

[0344]

	1,000 cd/m ² 에서 장치 성능				400 cd/m ² 에서	
	EQE (%)	효율 (Cd/A)	효율 (Lm/W)	구동 전압 (V)	CIE (x, y)	LT50 (시간)
비교 장치 2	10.8	15.7	6.5	7.6	0.148, 0.199	0.8
본 발명 장치 실시예 2	12.2	18.4	6.9	8.3	0.150, 0.200	0.4

[0345] 장치 실시예 3 및 4

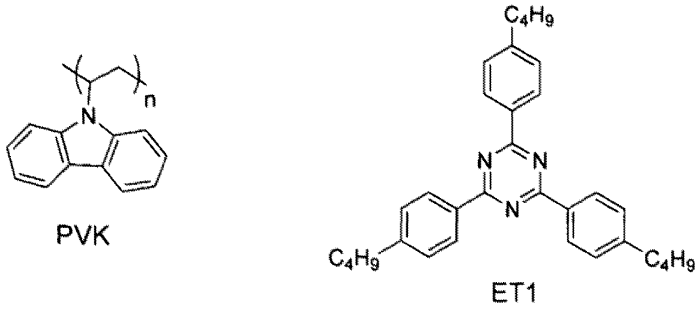
[0346] 백색 발광 OLED를 상기 일반적인 장치 공정에 기재된 바와 같이 제작하였다. 정공 수송 및 방출 층의 조성을 하기 표 9에 나타났다. 비교의 목적을 위해, 본 발명의 중합체 HT2를 비교 중합체 HT1로 대체함을 제외하고 장치 실시예 4와 동일한 방식으로 비교 장치 3을 형성하였다.

표 9

[0347]

	정공 수송 층	방출 층의 조성(중량%)					
		PVK	ET1	중합체 2	이미터 2	이미터 3	이미터 4
비교 장치 3	HT1	68.3	20		10	0.9	0.8
장치 실시예 3	HT2			78.2	20	1.0	0.8
장치 실시예 4	HT1			78.2	20	1.0	0.8

[0348] PVK 및 ET1은 하기 예시된 바와 같다:



[0349]

[0350] PVK(시그마-알드리치(Sigma-Aldrich), Mw 1,734,000)를 클로로벤젠으로부터 메탄올로 침전함으로써 추가로 정제하였다. ET1을 국제특허출원공개 제 2008/025997 호에 개시된 일반적인 과정에 따라 합성하였다.

[0351] 장치 결과는 하기 표 10에 나타났다. 본 발명의 장치 실시예 3 및 4의 외부 양자 효율(EQE), 암페어 효율당 칸델라 및 와트 효율당 루멘은 모두 비교 장치 실시예 3보다 더 높음을 알 수 있다.

[0352] 중합체 2를 포함하는 장치의 작동 전압은 종래와 비교하여 현저하게 더 낮아 와트 효율당 루멘이 현저히 증가하였다.

표 10

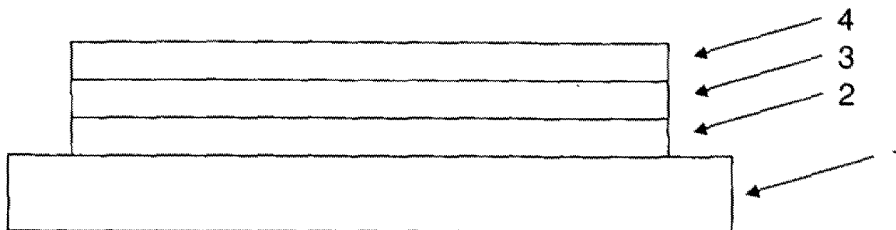
[0353]

	1,000 cd/m ² 에서 장치 성능					
	EQE (%)	효율 (Cd/A)	효율 (Lm/W)	구동 전압 (V)	CIE (x,y)	LT50 (시간)
비교 장치 3	13.1	30.9	11.0	8.8	0.460, 0.431	4.1
장치 실시예 3	14.1	34.0	14.4	7.5	0.442, 0.423	1.0
장치 실시예 4	15.2	37.0	17.4	6.6	0.462, 0.434	3.4

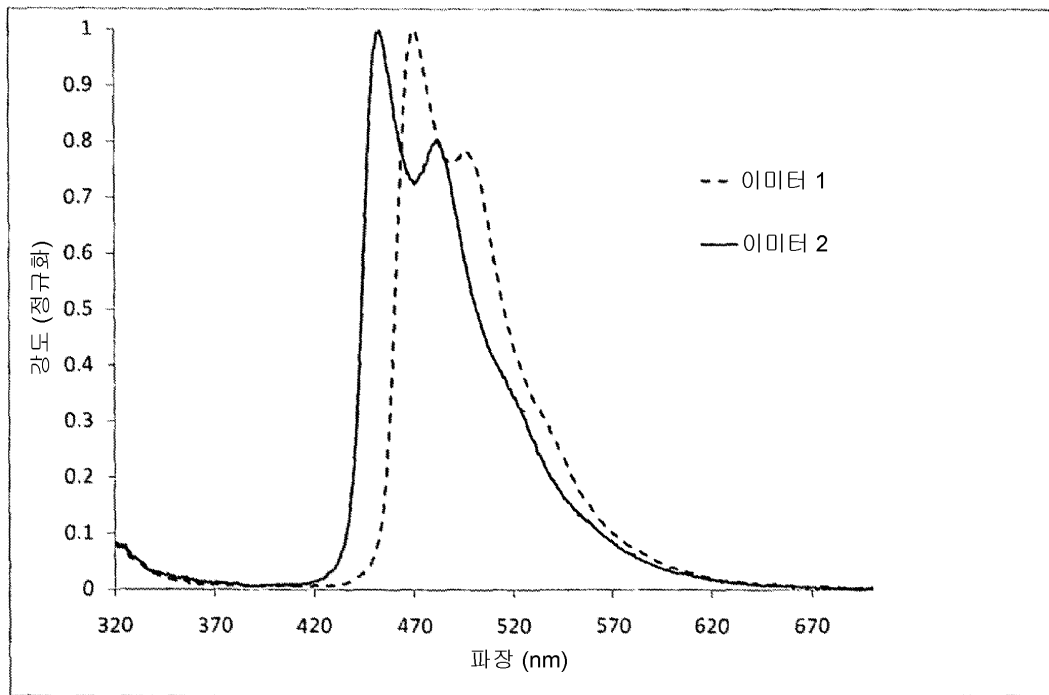
[0354] 비록 본 발명이 특정 예시적인 양태에 관하여 설명되었을지라도, 본원에 개시된 특징의 다양한 개질, 변형 및/또는 조합은 하기 청구범위에 제시된 바와 같은 본 발명의 범주를 벗어나지 않고 당해 분야의 숙련자에게 명백할 것으로 인식된다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	有机发光聚合物和器件		
公开(公告)号	KR101916473B1	公开(公告)日	2018-11-07
申请号	KR1020127032554	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	STEUDEL ANNETTE OWOARE RICHARD		
发明人	스튜델아넷트 오웨어리차드		
IPC分类号	H01L51/54 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5048 H01L51/56 H01L2251/552		
优先权	2010008095 2010-05-14 GB		
其他公开文献	KR1020130083385A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

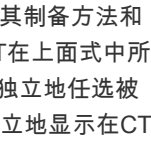
本发明涉及包括辐射和/或电荷传输聚合的有机发光器件及其制备方法和包含下列化学式I的重复单元的聚合物：显示电荷传输，CT在上面式中所示的式为共轭的和联合的化学式I其中每个Ar独立地任选被取代的芳基或杂芳基，并且：q为1或更大并且：每个Sp独立地显示在CT和CT之间的共轭键中形成截短的间隔基。Ar。

图1-1

