



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월09일
 (11) 등록번호 10-2020083
 (24) 등록일자 2019년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 61/02 (2006.01) C08G 61/10 (2006.01)
 C09K 11/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7024279

(22) 출원일자(국제) 2013년01월31일
 심사청구일자 2018년01월25일

(85) 번역문제출일자 2014년08월29일

(65) 공개번호 10-2014-0128389

(43) 공개일자 2014년11월05일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/050220

(87) 국제공개번호 WO 2013/114118
 국제공개일자 2013년08월08일

(30) 우선권주장
 1201660.6 2012년01월31일 영국(GB)
 (뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2007321023 A*
 KR1020010031366 A*
 CN1865227 A
 CN1312794 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
필로우 조나단
 영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버튼 비지니
 스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
 지 리미티드
콘웨이 나타샤
 영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버튼 비지니
 스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
 지 리미티드

(74) 대리인
제일특허법인(유)

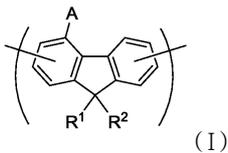
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **중합체**

(57) 요약

하기 화학식 (I)의 임의적으로 치환된 반복 단위를 포함하는 중합체:



상기 식에서,

R¹ 및 R²는, 각각의 경우, H 또는 치환체로부터 독립적으로 선택되고;

R¹ 및 R²는 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

A는 임의적으로 치환된 선형, 분지형 또는 환형 알킬 기이다.

(30) 우선권주장

1221623.0 2012년11월30일 영국(GB)

1223369.8 2012년12월24일 영국(GB)

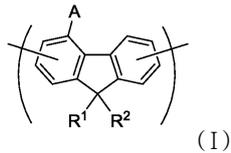
명세서

청구범위

청구항 1

형광성 발광 물질, 및 하기 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 3중항-수용(triplet-accepting) 중합체를 포함 하되, 상기 중합체가 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 안트라센 또는 피렌 공-반복 단위를 포함하는

조성물:



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는, 각각의 경우, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기; 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기의 선형 또는 분지형 쇄; 및 임의적으로 치환된 알킬(이때, 알킬 기의 하나 이상의 인접하지 않은 탄소 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

R^1 및 R^2 는 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

A는 C_{5-25} 알킬이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

R^1 및 R^2 가 각각 알킬기인, 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

화학식 (I)의 반복 단위가 이의 2- 및 7-위치를 통해 인접한 단위에 연결되는, 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

R^1 및 R^2 가 연결되지 않은, 조성물.

청구항 5

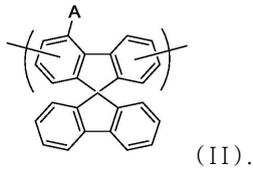
제 1 항에 있어서,

R^1 및 R^2 가 연결된, 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

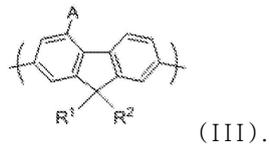
R^1 및 R^2 가 연결되어 하기 화학식 (II)의 반복 단위를 형성하는, 조성물:



청구항 7

제 1 항에 있어서,

화학식 (I)의 반복 단위가 하기 화학식 (III)을 갖는, 조성물:



청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 중합체가 화학식 (I)의 반복 단위 및 하나 이상의 추가의 반복 단위를 포함하는, 조성물.

청구항 9

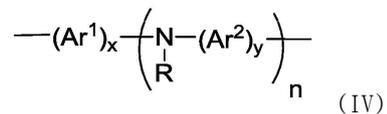
제 8 항에 있어서,

상기 중합체가 화학식 (I)의 반복 단위 외에 임의적으로 치환된 플루오렌 반복 단위를 포함하는, 조성물.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 중합체가 하기 화학식 (IV)의 임의적으로 치환된 반복 단위를 포함하는, 조성물:



상기 식에서,

Ar^1 및 Ar^2 가 각각의 경우, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 독립적으로 선택되고;

n 은 1보다 크거나 1과 같고,

R 은 H 또는 치환체이고;

x 및 y 는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

Ar^1 , Ar^2 및 R 중 임의의 것은 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있다.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

A 가 분지형 알킬인, 조성물.

청구항 12

애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이의 발광 층을 포함하는 유기 발광 장치로서, 상기 발광층이 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는, 유기 발광 장치.

청구항 13

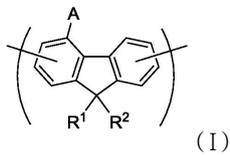
애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이의 발광 층을 포함하는 유기 발광 장치의 형성 방법으로서, 상기 발광층이 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하고, 상기 방법이 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 하나 이상의 층을 침착시키는 단계를 포함하는, 유기 발광 장치의 형성 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 발광층이, 상기 조성물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 용액을 침착시키고 상기 용매를 증발시킴으로써 형성되는, 방법.

청구항 15

형광성 발광 물질, 및 하기 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 3중항-수용(triplet-accepting) 중합체를 포함하는 조성물:



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는, 각각의 경우, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기; 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기의 선형 또는 분지형 쇄; 및 임의적으로 치환된 알킬(이때, 알킬 기의 하나 이상의 인접하지 않은 탄소 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 독립적으로 알킬기이고;

A는 C_{5-25} 알킬이다.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전자 장치에 사용되는 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체를 포함하는 전기 장치는 장치, 예컨대 유기 발광 다이오드, 유기 광반응 장치(특히 유기 광발전 장치 및 유기 광센서), 유기 트랜지스터 및 메모리 어레이 장치에서의 용도로 점점 주목을 끌고 있다. 유기 물질을 포함하는 장치는 예컨대, 저 중량, 저 전압 소비 및 유연성과 같은 이점을 제공한다. 또한, 가용성 유기 물질의 사용은, 장치 제조, 예컨대 잉크젯 프린팅 또는 스핀-코팅에 용액 공정을 사용하는 것을 가능하게 한다.

[0003] 유기 광발전 장치는 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이의 유기 반도체 층을 갖는 기판을 포함할 수 있다.

[0004] 장치가 유기 발광 장치(OLED)인 경우, 유기 반도체 층은 유기 발광 층이다. 장치가 작동하는 동안 정공은 애노드(예를 들어, 인듐 주석 옥사이드, 또는 ITO)를 통해 장치로 주입되고, 전자는 캐소드를 통해 주입된다. 빛의 최고 준위 분자 오비탈(HOMO) 내의 정공 및 최저 준위 분자 오비탈(LUMO) 내의 전자가 합쳐져, 에너지를 빛으로 방출하는 엑시톤(exiton)을 형성한다. 적합한 발광 물질은 소 분자, 중합체성 및 텐드리머성 물질을 포함한다. 층에 사용하기에 적합한 발광 중합체는 폴리(아릴렌 비닐렌), 예컨대 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 및 폴리아릴렌, 예컨대 폴리플루오렌을 포함할 수 있다. 달리 또는 추가로, 상기 발광 층은 호스트 물질 및 발광 도판트, 예를 들어 형광성 또는 인광성 도판트를 포함할 수 있다.

[0005] 유기 광발전 장치 또는 광센서의 작동은 상기 기술된 공정의 역 공정을 수반하여, 유기 반도체 층 상의 양성자 입사가 정공과 전자로 분리되는 엑시톤을 유발한다.

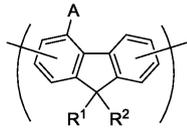
[0006] OLED의 발광 층으로 정공과 전자를 수송(또는 광발전 또는 광센서 장치의 경우, 분리된 전하를 전극쪽으로 수송)하는데 용이하도록, 추가의 층이 애노드와 캐소드 사이에 제공될 수 있다.

[0007] WO 00/46321은 플루오렌 반복 단위를 포함하는 중합체를 개시한다.

[0008] EP 0707020은 스파이로바이플루오렌 반복 단위를 포함하는 중합체를 개시한다.

발명의 내용

[0009] 제 1 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (I)의 임의적으로 치환된 반복 단위를 포함하는 중합체를 제공한다:



(I)

[0010]

[0011]

[0012]

[0013]

[0014]

[0015]

[0016]

[0017]

[0018]

[0019]

상기 식에서,

R^1 및 R^2 는, 각각의 경우, H 또는 치환체로부터 독립적으로 선택되고;

R^1 및 R^2 는 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

A는 임의적으로 치환된 선형, 분지형 또는 환형 알킬 기이다.

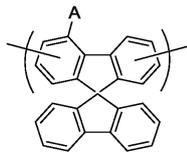
임의적으로, R^1 및 R^2 는 수소; 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기; 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기의 선형 또는 분지형 쇄; 및 임의적으로 치환된 알킬(이때, 알킬 기의 하나 이상의 인접하지 않은 탄소 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있음)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

임의적으로, 화학식 (I)의 반복 단위는 이의 2- 및 7- 위치를 통해 인접한 단위에 연결된다.

임의적으로, R^1 및 R^2 는 연결되지 않는다.

임의적으로, R^1 및 R^2 는 연결된다.

임의적으로, R^1 및 R^2 는 연결되어 하기 화학식 (II)의 반복 단위를 형성한다:

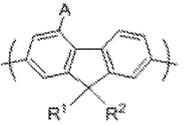


(II).

[0020]

[0021]

임의적으로, 화학식 (I)의 반복 단위는 하기 화학식 (III)을 갖는다:



(III).

[0022]

[0023]

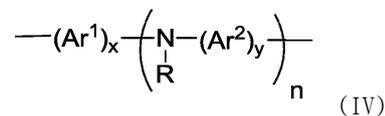
[0024]

[0025]

임의적으로, 상기 중합체는 화학식 (I)의 반복 단위 및 하나 이상의 추가의 반복 단위를 포함한다.

임의적으로, 상기 중합체는 화학식 (I)의 반복 단위 외에 임의적으로 치환된 플루오렌 반복 단위를 포함한다.

임의적으로, 상기 중합체는 하기 화학식 (IV)의 임의적으로 치환된 반복 단위를 포함한다:



[0026]

[0027]

[0028]

[0029]

[0030]

[0031]

[0032]

상기 식에서,

Ar^1 및 Ar^2 는 각각의 경우, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 독립적으로 선택되고;

n은 1보다 크거나 1과 같고,

R은 H 또는 치환체이고;

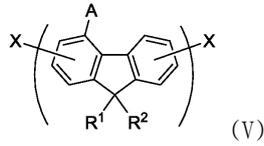
x 및 y는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

Ar^1 , Ar^2 및 R 중 임의의 것은 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결될 수 있다.

[0033] 임의적으로, A는 C₁₋₃₀ 알킬, 임의적으로 C₅₋₂₅ 알킬이다.

[0034] 임의적으로, A는 분지형 알킬이다.

[0035] 제 2 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (V)의 임의적으로 치환된 단량체를 제공한다:



[0037] 상기 식에서, X는 중합가능한 기이고, R¹, R² 및 X는 제 1 양태에 기술된 바와 같다.

[0038] 임의적으로, 제 2 양태에 따르면, X가 금속-매개된 가교결합 반응에 참여할 수 있는 이탈기이다.

[0039] 임의적으로, 제 2 양태에 따르면, X가 염소, 브롬, 요오드, 설폰산 또는 에스터, 및 보론산 또는 에스터로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0040] 제 3 양태에서, 본 발명은 제 2 양태에 따른 단량체를 중합하는 단계를 포함하는, 제 1 양태에 따른 중합체를 형성하는 방법을 제공한다.

[0041] 임의적으로, 제 3 양태에 따르면, 중합은 니켈 촉매의 존재 하에서 수행된다.

[0042] 임의적으로, 제 3 양태에 따르면, 중합은 팔라듐 촉매 및 염기의 존재 하에서 수행된다.

[0043] 본 발명의 제 4 양태에서, 제 1 양태에 따른 중합체를 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 유기 전자 장치를 제공한다.

[0044] 임의적으로, 제 4 양태에 따르면, 상기 장치는 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이의 발광 층을 포함하는 유기 발광 장치이다.

[0045] 임의적으로, 제 4 양태에 따르면, 제 1 양태에 따른 중합체를 포함하는 하나 이상의 층은 발광 층이다.

[0046] 임의적으로, 제 4 양태에 따르면, 제 1 양태에 따른 중합체를 포함하는 하나 이상의 층은 애노드와 발광층 사이의 정공 수송 층이다.

[0047] 제 5 양태에서, 본 발명은 제 4 양태에 따른 유기 전자 장치를 형성하는 방법을 제공하고, 상기 방법은 제 1 양태에 따른 중합체를 포함하는 하나 이상의 층을 침착하는 단계를 포함한다.

[0048] 임의적으로, 제 5 양태에 따르면, 상기 하나 이상의 층은 중합체 및 하나 이상의 용매를 포함하는 용액을 침착시키고 용매를 증발시킴으로써 형성된다.

도면의 간단한 설명

[0049] 본 발명은 하기 도면을 참조하여 더욱 구체적으로 기술될 것이다.

도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 유기 발광 다이오드의 도식도이다.

도 2는 본 발명의 실시양태에 따른 장치 및 비교용 장치의 실시양태에 따른 장치의 전기발광 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 실시양태에 따른 발광 중합체를 포함하는 유기 발광 장치 및 비교용 장치에 대한 휘도 대 시간의 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시양태에 따른 발광층 및 3중항-수용 중합체를 갖는 유기 발광 장치 및 비교용 장치에 대한 휘도 대 시간의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 상기 중합체는, 유일한 반복 단위가 화학식 (I)의 반복 단위인 동중중합체 또는 공중합체, 또는 화학식 (I)의 반복 단위 및 하나 이상의 추가의 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 중합체는 바람직하게는 이의 주쇄를 따라 적어도 부분적으로 공액결합되어있다. 화학식 (I)의 반복 단위는 화학식 (I)의 반복 단위의 한 쪽에서 반복 단위들 간에 공액결합 경로를 형성할 수 있다.

- [0051] 화학식 (I)의 반복 단위의 치환체 A는 통상의 유기 용매, 예컨대 단일 또는 다중-알킬화된 벤젠에 상기 반복 단위를 포함하는 중합체를 용해시키는 기능을 할 수 있다. 이는, 이 단위의 9-위치의 치환체의 하나 또는 둘 모두가 비-용해성이거나 또는 약간 용해성인 치환체 예컨대 페닐 또는 메틸인 경우에 특히 유용하다. 이 방법에서, 치환체 A는 용해성을 제공할 수 있고 동시에 9-위치의 치환체는 중합체의 다른 특성을 조정하도록 선택될 수 있다. 치환체 A는 또한, 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 중합체로부터 형성된 중합체 필름의 모폴로지를 조정하는데 사용될 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명의 발명자들은 알킬 치환체 A가 중합체의 방출을 더 짧은 파장으로 이동(청색 이동)하는 효과를 갖는다는 것을 확인하였다. 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 이러한 청색 이동은, 치환체 A에 의한 전자 공여에 의해 화학식 (I)의 반복 단위의 LUMO 수준이 진공에 가까워지도록 하고 치환체 A가 없는 반복 단위보다 더 큰 HOMO-LUMO 밴드갭을 제공하게 한 결과일 수 있다.
- [0053] 치환체 R^1 및 R^2 는 중합체의 물리적 및/또는 전자적 특성, 예를 들어 이의 용해도, 유리 전이 온도 또는 LUMO 수준을 조정하도록 선택될 수 있다.
- [0054] R^1 또는 R^2 가 알킬을 포함하는 경우, 알킬 기의 임의의 치환체는 F, CN, 나이트로, 및 하나 이상의 기 R^4 로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이고, 이때 각각의 R^4 는 독립적으로, 하나 이상의 인접하지 않은 탄소 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고 알킬 기의 하나 이상의 F로 대체될 수 있는, 알킬, 예를 들어 C_{1-20} 알킬이다.
- [0055] R^1 및/또는 R^2 가 아릴 또는 헤테로아릴을 포함하는 경우, 각각의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 독립적으로 치환될 수 있다. 아릴 또는 헤테로아릴 기에 대한 바람직한 임의적인 치환체는 하나 이상의 치환체 R^3 을 포함하고, 이때 각각의 R^3 는 독립적으로 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:
- [0056] 알킬, 예를 들어 C_{1-20} 알킬(이때, 하나 이상의 인접하지 않은 탄소 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^4 로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 대체될 수 있음),
- [0057] 하나 이상의 기 R^4 로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴,
- [0058] NR^5_2 , OR^5 , SR^5 ,
- [0059] 불소, 나이트로 및 시아노, 및
- [0060] 가교결합가능한 기
- [0061] (이때, R^4 는 상기 기술된 바와 같고, 각각의 R^5 는 독립적으로 알킬, 및 하나 이상의 알킬 기로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되며, 바람직한 아릴 기는 페닐이다).
- [0062] 존재하는 경우, 화학식 (IV)의 반복 단위에서의 치환된 N은 각각의 경우에서 독립적으로 NR^5 또는 NR^6 일 수 있고, 이때 R^5 는 상기 기술된 바와 같고, R^6 은 각각의 경우, R^6 가 알킬, 또는 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 아릴 또는 헤테로아릴 기 R^6 에 대한 임의의 치환체는 R^4 또는 R^5 로부터 선택될 수 있다.
- [0063] R^1 및 R^2 중 하나 또는 둘 모두는 상기 기술된 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기의 선형 또는 분지형쇄일 수 있다. 상기 쇠는 2개, 3개 또는 그 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 기를 포함할 수 있고, 상기 쇠는 동일한 아릴 또는 헤테로아릴 기들 또는 2개 이상의 상이한 아릴 또는 헤테로아릴 기들로 이루어질 수 있다.
- [0064] 하나의 바람직한 배열에서, R^1 및 R^2 중 하나 이상은 임의적으로 치환된 C_{1-20} 알킬 또는 임의적으로 치환된 아릴 기, 특히 비치환되거나 또는 치환될 수 있는 페닐을 포함한다. 치환된 페닐 R^1 및/또는 R^2 에 대한 바람직한 치환체는 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기이다.

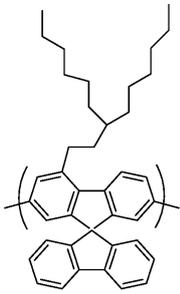
[0065] R^1 및 R^2 가 모두 페닐이고 연결된 경우, 이들은 플루오렌 고리를 형성할 수 있다. R^1 및 R^2 의 연결에 의해 형성된 플루오렌 고리는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다.

[0066] R^1 및/또는 R^2 는 가교결합가능하다. 예를 들어, R^1 및/또는 R^2 는 중합체성 이중 결합 예컨대 비닐 또는 아크릴레이트 기, 또는 벤조사이클로부탄 기를 포함할 수 있다.

[0067] 화학식 (I)의 반복단위의 4-위치는 상기 기술된 치환체 A로 치환된다. 치환체 A는 바람직하게는 불포화된 기, 예컨대 선형, 분지형 또는 환형 알킬 기, 예컨대 C_{1-20} 알킬 기이다.

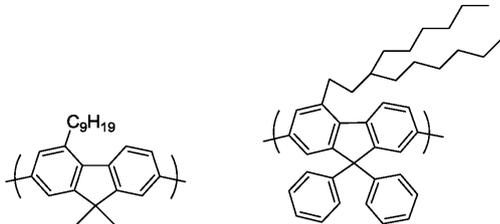
[0068] 치환체 A로 치환된 4-위치 이외의 다른 플루오렌 고리 시스템의 sp^2 탄소 원자는, 치환되거나 비치환될 수 있다. 존재하는 경우, 이러한 다른 sp^2 탄소 원자에 대한 치환체는 바람직하게는, 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 치환될 수 있는 C_{1-20} 알킬, 임의적으로 치환된 아릴, 임의적으로 치환된 헤테로아릴, 불소, 시아노 및 나이트로로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0069] R^1 및 R^2 가 연결된 화학식 (I)의 예시적인 반복 단위는 하기를 포함한다:



[0070]

[0071] R^1 및 R^2 가 연결되지 않은 화학식 (I)의 예시적인 반복 단위는 하기를 포함한다:



[0072]

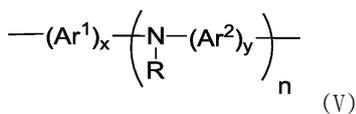
[0073] 공-반복 단위

[0074] 중합체의 예시적인 공-반복 단위는 하기 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0075] - 아릴 또는 헤테로아릴 반복 단위, 예를 들어 화학식 (I)의 반복 단위 이외의 플루오렌 반복 단위, 페닐렌 반복 단위 및/또는 트리아진 반복 단위; 및

[0076] - 아릴아민 반복 단위.

[0077] 아릴아민 반복 단위는 하기 화학식 (V)를 포함할 수 있다:



[0078]

[0079] 상기 식에서, Ar^1 및 Ar^2 는 각각의 경우, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 독립적으로 선택되고, n 은 1보다 크거나 1과 같고, 바람직하게는 1 또는 2이고, R은 H 또는 치환체, 바람직하게는 치환체이고, x 및 y 는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이다.

[0080] R은 바람직하게는 알킬, 예를 들어 C_{1-20} 알킬, Ar^3 , 또는 Ar^3 기의 분지형 또는 선형쇄, 예를 들어 $-(\text{Ar}^3)_r$ 이고,

이때 Ar³는 각각의 경우, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고, r은 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이다.

[0081] Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 임의의 것은 독립적으로 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 바람직한 치환체는 하기로 이루어진 기 R³로부터 선택된다:

[0082] 알킬, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬(이때, 하나 이상의 인접하지 않은 탄소 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 알킬 기의 하나 이상의 H 원자가 F, 또는 하나 이상의 기 R⁴로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 대체될 수 있음),

[0083] 하나 이상의 기 R⁴로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴,

[0084] NR⁵₂, OR⁵, SR⁵,

[0085] 불소, 나이트로 및 시아노, 및

[0086] 가교결합가능한 기

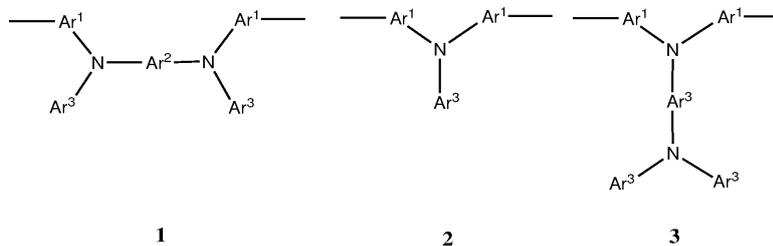
[0087] (이때, 각각의 R⁴는 독립적으로 알킬, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬이고, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 탄소 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 알킬 기의 하나 이상의 H 원자가 F로 대체될 수 있고, 각각의 R⁵는 알킬, 및 하나 이상의 알킬 기로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다).

[0088] 화학식 (V)의 반복 단위에서 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 2가 연결 원자 또는 기에 의해 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O, S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.

[0089] 존재하는 경우, R³, R⁴ 또는 2가 연결 기의 치환된 N 또는 치환된 C는 각각의 경우, NR⁶ 또는 CR⁶₂일 수 있고; R⁶은 알킬 또는 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 아릴 또는 헤테로아릴 기 R⁶에 대한 임의의 치환체는 R⁴ 또는 R⁵로부터 선택될 수 있다.

[0090] 하나의 바람직한 배열에서, R은 Ar³이고, 각각의 Ar¹, Ar² 및 Ar³는 독립적으로 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기로 임의적으로 치환된다.

[0091] 화학식 (V)를 만족하는 특히 바람직한 단위는 하기 화학식 1 내지 3의 단위를 포함한다:



[0092]

[0093] 상기 식에서, Ar¹ 및 Ar²는 상기 정의된 바와 같고; Ar³는 임의적으로 치환된 아릴 및 헤테로아릴이다. 존재하는 경우, Ar³에 대한 바람직한 치환체는 Ar¹ 및 Ar²에 대해 기술된 바와 같은 치환체, 특히 알킬 및 알콕시 기를 포함한다.

[0094] Ar¹, Ar² 및 Ar³는 바람직하게는 페닐이고, 이들 각각은 독립적으로 상기 기술된 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다.

[0095] 또 다른 바람직한 배열에서, 화학식 (V)의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 페닐이고, 각각의 페닐 기는 하나 이상의 알킬 기로 임의적으로 치환된다.

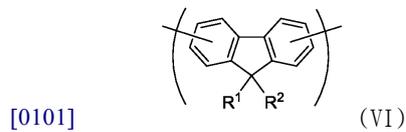
[0096] 또 다른 바람직한 배열에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 페닐이고, 이들 각각은 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있고, $r = 1$ 이다.

[0097] 또 다른 바람직한 배열에서, Ar^1 및 Ar^2 는 페닐이고, 이들 각각은 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있고, R은 3,5-다이페닐벤젠이고, 이때 각각의 페닐은 하나 이상의 알킬 기로 치환될 수 있다.

[0098] 아릴아민 반복 단위는 정공-수송 및/또는 발광 특성을 제공할 수 있고, 아릴아민 반복 단위를 포함하는 중합체는 바람직하게는 OLED의 정공 수송 층 및/또는 발광층에 존재한다.

[0099] 아릴아민 반복 단위는 5 mol% 이하, 10 mol% 이하, 25 mol% 이하, 50 mol% 이하 또는 75 mol% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 중합체는 하나의 화학식 (V)의 반복 단위를 포함할 수 있거나, 또는 2개 이상의 상이한 화학식 (V)의 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0100] 화학식 (I)의 반복 단위 외에 중합체의 예시적인 플루오렌 반복 단위는 하기 화학식 (VI)의 임의적으로 치환된 반복 단위를 포함한다:

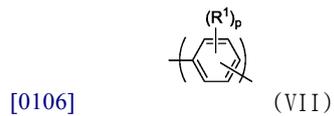


[0102] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 화학식 (I)과 관련하여 상기 기술된 바와 같고, 반복 단위의 4-위치는 치환체 A로 치환되지 않는다. 바람직하게는, 화학식 (VI)의 반복 단위는 이의 4-위치에서 비치환된다.

[0103] 화학식 (VI)의 반복 단위는 2,7-결합될 수 있다.

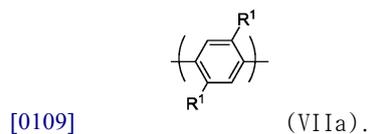
[0104] 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 공중합체는 1 내지 99 mol%, 임의적으로 10 내지 95 mol%의 화학식 (I)의 반복 단위를 포함할 수 있다. 상기 중합체는 화학식 (I)의 반복 단위 및, 존재하는 경우, 화학식 (VI)의 반복 단위 둘 모두를 포함하여, 50 mol% 미만, 50 mol% 또는 50 mol% 초과와 플루오렌 반복 단위를 포함한다. 중합체는, 특히 중합체가 50 mol% 초과와 플루오렌 반복 단위를 포함하는 경우, 화학식 (I) 및, 존재하는 경우, 화학식 (VI)의 플루오렌 반복 단위의 쇠를 포함한다. 특히 화학식 (I) 및 (VI)의 플루오렌 반복 단위가 이의 2- 및 7-위치를 통해 연결되는 경우, 플루오렌 반복 단위의 쇠는 공액결합될 수 있다.

[0105] 예시적인 페닐렌 반복 단위는 하기 화학식 (VII)의 반복 단위를 포함한다:

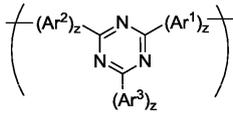


[0107] 상기 식에서, R^1 은 화학식 (I)과 관련하여 상기 기술된 치환체이고, p는 0, 1, 2, 3 또는 4, 임의적으로 1 또는 2이다. 하나의 배열에서, 반복 단위는 1,4-페닐렌 반복 단위이다.

[0108] 화학식 (VII)의 반복 단위는 하기 화학식 (VIIa)의 구조를 가질 수 있고, 이때 R^1 은 각각의 경우, 동일하거나 상이할 수 있고, 하기 치환체이다:



[0110] 상기 중합체는 트리아진을 포함하는 반복 단위, 예를 들어 하기 화학식 (VIII)의 반복 단위를 포함할 수 있다:



(VIII)

- [0111]
- [0112] 상기 식에서, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 화학식 (V)의 반복 단위와 관련하여 기술된 바와 같고, z는 독립적으로 각각의 경우, 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이다. 각각의 Ar¹, Ar² 및 Ar³은 독립적으로 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 하나의 배열에서, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 각각의 경우 페닐이다. 예시적인 치환체는 화학식 (V)의 반복 단위와 관련하여 기술된 R³를 포함하고, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬 또는 알콕시이다. Ar¹, Ar² 및 Ar³는 바람직하게는 페닐이다.
- [0113] 중합체 합성
- [0114] 본 발명의 중합체의 바람직한 제조 방법은 "금속 삽입(metal insertion)"을 포함하며, 이때 금속 착체 촉매의 금속 원자는 아릴 또는 헤테로아릴 기와 단량체의 이탈기 사이에 삽입된다. 전형적인 금속 삽입 방법은, 예를 들면 WO 00/5365에 기재된 스즈키(Suzuki) 중합 및 예를 들면 문헌[T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π - Conjugate Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 기재된 야마모토(Yamamoto) 중합이다. 야마모토 중합의 경우에는 니켈 착체 촉매가 사용되고, 스즈키 중합의 경우에는 팔라듐 착체 촉매가 사용된다.
- [0115] 예를 들면, 야마모토 중합에 의한 선형 중합체의 합성에서는, 2개의 반응성 할로젠 기를 갖는 단량체가 사용될 수 있다. 유사하게, 스즈키 중합 방법에 따르면, 하나 이상의 반응성 기는 보론 유도체, 예컨대 보론산 또는 보론산 에스테리이고, 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드이고, 가장 바람직하게는 브롬이다.
- [0116] 따라서, 본원 전체에 걸쳐 예시된 반복 단위는 적합한 이탈기를 갖는 단량체로부터 유도될 수 있다. 마찬가지로, 말단 기 또는 측부 기는 적합한 이탈기의 반응에 의해 상기 중합체와 결합될 수 있다.
- [0117] 스즈키 중합은 위치규칙성, 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 특히, 단독중합체 또는 랜덤 공중합체는 하나의 반응성 기가 할로젠이고 다른 반응성 기가 보론 유도체인 경우에 제조될 수 있다. 다르게는, 블록 또는 위치규칙성 공중합체는 제 1 단량체의 2개의 모든 반응성 기가 보론이고 제 2 중합체의 2개의 모든 반응성 기가 할로젠인 경우에 제조될 수 있다.
- [0118] 할라이드에 대한 대안으로, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈기는 설펜산 및 설펜산 에스테르, 예컨대 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함한다.
- [0119] 장치
- [0120] 본 발명의 중합체는 유기 전자 장치, 예를 들어 유기 발광 다이오드, 유기 광반응 장치(특히 유기 광발전 장치 및 유기 광센서) 또는 유기 트랜지스터에 활성 성분으로서 사용될 수 있다.
- [0121] 도 1은 기관 (1)에 지지된 애노드 (2), 캐소드 (4), 및 애노드와 캐소드 사이의 발광층 (3)을 포함하는 유기 발광 장치를 도시한다. 애노드와 캐소드 사이에 추가의 층, 예를 들어 정공-주입 층, 정공-수송 층, 정공-차단 층, 전자-수송 층, 전자-차단 층, 및 하나 이상의 추가의 발광 층으로부터 선택되는 하나 이상의 층이 제공될 수 있다. 하나의 바람직한 배열에서, 정공-수송 층이 애노드와 발광 층 또는 층들 사이에 제공된다. 또 다른 바람직한 배열에서, 정공-주입 층 및 정공-수송 층이 애노드와 발광 층 사이에 제공된다.
- [0122] 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 중합체는 발광 층 (3) 및/또는 상기 기술된 추가의 층중 하나 이상에 제공될 수 있다. 하나의 바람직한 배열에서, 상기 중합체는 발광 층에 제공된다. 또 다른 바람직한 배열에서, OLED는 애노드와 하나 이상의 발광 층 사이의 정공-수송 층을 포함하고, 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 중합체는 정공-수송 층에 제공된다.
- [0123] 발광 층에 존재하는 경우, 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 중합체는, 발광 중합체로서 기능할 수 있다. 추가의 배열에서, 발광 층은 하나 이상의 발광 물질, 및 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 비-발광성 중합체, 예를 들어 형광성 또는 인광성 발광 물질과 함께 사용되는 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 호스트 중합체,

또는 형광성 발광 물질과 함께 사용되는 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 3중항-수용 중합체이다.

[0124] 형광성 또는 인광성 물질에 대한 호스트로서 사용되는 경우, 화학식 (I)의 반복단위를 포함하는 중합체의 최저 단일항 또는 최저 3중항 여기 상태는 바람직하게는 함께 사용되는 각각의 형광성 또는 인광성 도판트의 상태보다 더 높거나 적어도 동일하다. 호스트로 사용되는 경우, 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 중합체는 바람직하게는 발광 층의 성분의 50 mol% 이상을 형성한다. 3중항-수용 중합체로 사용되는 경우, 화학식 (I)의 반복단위를 포함하는 중합체의 최저 3중항 여기 상태는 바람직하게는 함께 사용되는 형광성 물질의 상태보다 더 낮거나 적어도 동일하여 3중항 엑시톤이 형광성 발광 물질에서 3중항-수용 중합체로 전달될 수 있도록 한다. 3중항-수용 중합체는 이로부터 형성된 3중항 엑시톤을 켜칠 수 있거나, 또는 3중항-3중항 소멸을 매개하여 지연된 형광을 제공할 수 있다. 발광 중합체 : 3중항-수용 중합체 비율은 약 99 : 1 내지 70 : 30 mol%, 임의적으로 약 99 : 5 내지 80 : 20 mol%의 범위일 수 있다. 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 3중항-수용 중합체는 바람직하게는 공중합체이다. 예시적인 공-반복 단위는 안트라센 및 피렌 반복 단위를 포함하고, 이들 각각은 비치환되거나, 하나 이상의 치환체로 치환된다. 예시적인 치환체는 C₁₋₂₀ 하이드로카빌, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬을 포함한다.

[0125] 애노드

[0126] 애노드 (2)에 대한 예시적인 물질은 전도성 유기 화합물, 전도성 금속 옥사이드, 예컨대 인듐주석 옥사이드, 및 금속을 포함한다. 애노드를 통해 발광하는 경우, 애노드는 전도성 투명 물질의 부류, 예를 들어 인듐 주석 옥사이드로부터 선택될 수 있다.

[0127] 캐소드

[0128] 캐소드 (4)는 발광 층 내로 전자의 주입을 허용하는 일 함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 캐소드와 발광 물질 간의 부정적인 상호작용 가능성 등과 같은 다른 요소들이 캐소드의 선택에 영향을 준다. 캐소드는 알루미늄 층과 같은 단일 물질로 이루어질 수 있다. 다르게는, 캐소드는 복수 개의 금속, 예를 들면 낮은 일 함수 물질과 높은 일 함수 물질의 이중 층, 예컨대 WO 98/10621에 개시된 칼슘과 알루미늄의 이중 층; WO 98/57381 문헌 [Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 WO 02/84759에 개시된 원소 바륨; 또는 전자 주입을 돕기 위한 금속 화합물, 특히 알칼리 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드, 예컨대 WO 00/48258에 개시된 리튬 플루오라이드 박층; 문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바륨 플루오라이드; 및 바륨 옥사이드를 포함할 수 있다. 장치 내로 전자의 효율적인 주입을 제공하기 위해, 캐소드는 바람직하게는 3.5 eV 미만, 더 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일 함수를 갖는다. 금속의 일 함수는, 예를 들면 문헌[Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 확인할 수 있다.

[0129] 캐소드는 불투명하거나 투명할 수 있다. 장치 내의 투명한 애노드를 통한 방출이 방출 픽셀 아래에 위치한 드라이브 회로에 의해 적어도 부분적으로 차단될 수 있기 때문에 투명한 캐소드가 능동 매트릭스 장치의 경우에 특히 유리하다. 투명한 캐소드는 투명하도록 충분히 얇은 전자 주입 물질의 층을 포함한다. 전형적으로, 상기 층의 측면 전도성은 이의 얇은 두께로 인해 낮을 것이다. 이 경우에, 전자 주입 물질의 층은 투명한 전도성 물질, 예컨대 인듐 주석 옥사이드의 더 두꺼운 층과 함께 사용된다.

[0130] 투명한 캐소드 장치는 투명한 애노드를 가질 필요는 없으며(물론 완전히 투명한 장치를 필요로 하지 않는 한), 따라서 배면 발광 장치에 사용되는 투명한 애노드는 반사성 물질의 층, 예컨대 알루미늄의 층으로 대체되거나 보강될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 투명한 캐소드 장치의 예는 예를 들면 GB 2348316에 개시되어 있다.

[0131] 하나의 배열에서, 캐소드의 표면은 발광 층의 표면에 접촉된다. 또 다른 배열에서, 하나 이상의 층이 캐소드와 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 예를 들어, 유기 전자-수송 층이 발광 층과 캐소드 사이에 제공될 수 있다.

[0132] 정공 주입 층

[0133] 전도성 유기 또는 무기 물질로부터 형성될 수 있는 전도성 정공 주입 층은, 애노드로부터 반전도성 층(들) 내로의 정공 주입을 돕기 위해 도 1에 도시된 애노드 (2)와 발광 층 (3) 사이에 제공될 수 있다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는 비치환되거나 비치환된 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDOT), 특히 전하-균형 폴리산 예컨대 EP 0901176 및 EP 0947123에 개시된 폴리스타이렌 설펜에이트(PSS)로 도핑된 PEDT, 폴리아크릴산 또는 플루오르화된 설펜산 예컨대 나피온(Nafion(등록상표)); US 5723873 및 US 5798170에 개시된 폴리아닐린; 및 치환되거나 비치환된 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 VO_x, MoO_x 및

RuO_x를 포함한다.

- [0134] 발광 층
- [0135] 발광 층 (3)에서 사용되는 적합한 발광 물질은 소 분자, 중합체성 및 텐드리머성물질, 및 이의 조성물을 포함한다. 적합한 발광 중합체는 공액 중합체, 예를 들어 임의적으로 치환된 폴리(아릴렌 비닐렌)예컨대 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및 임의적으로 치환된 폴리아릴렌, 예컨대: 폴리플루오렌, 특히 2,7-결합된 9,9-다이알킬 폴리플루오렌 또는 2,7-결합된 9,9-다이아릴 폴리플루오렌; 폴리스피로플루오렌, 특히 2,7-결합된 폴리-9,9-스피로플루오렌; 폴리인데노플루오렌, 특히 2,7-결합된 폴리인데노플루오렌; 폴리페닐렌, 특히 알킬 또는 알콕시 치환된 폴리-1,4-페닐렌을 포함한다. 이러한 중합체는 예를 들어 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750 및 이의 참조]에 기술되어 있다.
- [0136] 화학식 (I)의 반복단위를 포함하는 중합체는 발광 층에서 발광 중합체로서 제공될 수 있다.
- [0137] 상기 발광 층은 발광 물질 단독으로 이루어질 수 있고, 또는 이 물질은 하나 이상의 추가의 물질과 함께 물질을 포함할 수 있다. 특히, 발광 물질은 정공 및/또는 전자 수송 물질과 블렌딩될 수 있거나 또는 예를 들어, WO 99/48160에 기술된 바와 같이, 정공 및/또는 전자 수송 물질에 공유결합될 수 있다.
- [0138] 발광 공중합체는, 예를 들어 WO 00/55927 및 US 6353083에 기술된 바와 같이 발광 구역 및 하나 이상의 정공 수송 구역 및 전자 수송 구역을 포함할 수 있다. 정공 수송 구역 및 전자 수송 구역 중 단 하나가 제공된다면, 상기 전자발광 구역은 또한 다른 정공 수송 및 전자 수송 기능을 제공할 수 있다(예를 들어 상기 기술된 화학식 (V)의 아민 단위가 정공 수송 및 발광 기능 모두를 제공할 수 있음). 발광 반복 단위 및 정공 수송 반복 단위 및 전자 수송 반복 단위 하나 또는 둘 모두를 포함하는 발광 공중합체는 US 6353083에서와 같이 중합체 주쇄 내 또는 중합체 주쇄로부터 매달린 중합체 측부기에 상기 단위를 제공할 수 있다.
- [0139] 적합한 발광 물질은 전자기 스펙트럼의 UV, 가시선 및/또는 적외선 영역에서 방광될 수 있다. OLED는 적색, 녹색 및 청색 발광 물질 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0140] 청색 발광 물질은 480 nm 이하의 범위, 예컨대 400 내지 480 nm의 범위의 피크 파장을 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0141] 녹색 발광 물질은 480 nm 내지 560 nm 초과 범위의 피크 파장을 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0142] 적색 발광 물질은 560 nm 내지 630 nm 초과 범위의 피크 파장을 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0143] 1종 초과 발광 물질이 사용될 수 있다. 예를 들어, 적색, 녹색 및 청색 발광 물질이 백색 광 방출을 수득하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 상이한 발광 물질은 동일하거나 상이한 발광 층에 있을 수 있다.
- [0144] 발광 층은 호스트 물질 및 하나 이상의 발광 도판트를 포함할 수 있다. 상기 호스트 물질은 도판트의 부재 하에서 스스로 광을 방출할 수 있는 물질일 수 있다. 호스트 물질 및 도판트가 장치에서 사용되는 경우, 도판트 자신은 광을 방출할 수 있다. 달리, 호스트 물질 및 하나 이상의 도판트는 광을 방출할 수 있다. 백색 광은 다중 광원으로부터의 방출, 예컨대 호스트 및 하나 이상의 도판트 모두로부터의 방출 또는 다중 도판트로부터의 방출로부터 발생될 수 있다.
- [0145] 형광성 발광 도판트의 경우, 단일항 엑시톤이 호스트 물질에서 형광성 발광 도판트로 수송될 수 있도록, 호스트 물질의 단일항 여기 상태 에너지 수준(S₁)은 형광성 발광 도판트의 것보다 더 높아야만 한다. 이와 같이, 형광성 발광 도판트의 경우, 3중항 엑시톤이 호스트 물질에서부터 인광성 발광 도판트로 전달될 수 있도록 호스트 물질의 3중항 여기 상태 에너지 수준(T₁)은 인광성 발광 도판트의 것보다 더 높아야만 한다. 상기 호스트 물질은 본 발명에 따른 중합체일 수 있다. 2,7-위치 외의 다른 위치에서의 화학식 (I)의 반복단위의 플루오렌 고리의 결합은 덜 공액결합된 중합체를 제공할 수 있고, 따라서 화학식 (I)의 반복 단위가 2,7-위치 외의 다른 위치를 통해 연결되는 상응하는 중합체보다 더 높은 S₁ 및/또는 T₁ 수준을 가질 수 있다.

[0146] 예시적인 인광성 발광 도판트는 하기 화학식 (IX)의 임의적으로 치환된 착체를 포함하는 금속 착체를 포함한다:

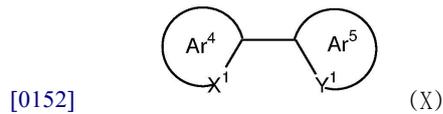


[0148] (IX)

[0149] 상기 식에서, M은 금속이고; 각각의 L^1 , L^2 및 L^3 는 배위 기이고; q는 정수이고; r 및 s는 각각 독립적으로 0 또는 정수이고; (a. q) + (b. r) + (c. s)의 합은 M에 이용가능한 배위 위치의 수와 일치하고, 이때 a는 L^1 상의 배위 위치의 수이고, b는 L^2 상의 배위 위치의 수이고, c는 L^3 상의 배위 위치의 수이다.

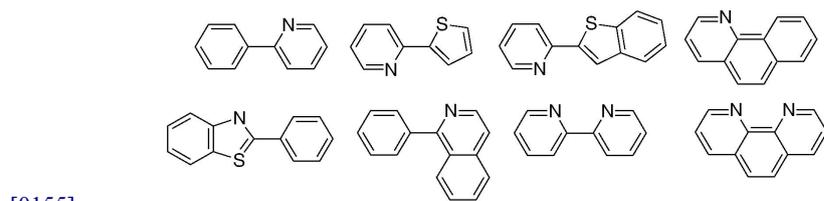
[0150] 무거운 원소 M은 강한 스핀-오비탈 커플링을 유도하여 빠른 시스템간의 교차와 3중항 또는 더 높은 위치로부터의 방출을 가능하게 한다(인광). 적합한 중금속 M은 d-블록 금속, 특히 열 2 및 3, 즉 원소 39 내지 48 및 72 내지 80, 특히 루테튬, 로튬, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 플래티늄 및 금을 포함한다. 이리듐이 특히 바람직하다.

[0151] 예시적인 리간드 L^1 , L^2 및 L^3 은 탄소 또는 질소 도너, 예컨대 하기 화학식 (X)의 포르피린 또는 바이텐테이트 리간드를 포함한다:



[0153] 상기 식에서, Ar^4 및 Ar^5 는 동일하거나 상이할 수 있고, 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고; X^1 및 Y^1 은 동일하거나 상이하고, 독립적으로 탄소 또는 질소로부터 선택되고; Ar^4 및 Ar^5 는 서로 융합될 수 있다. X^1 이 탄소이고 Y^1 이 질소인 리간드가 특히 바람직하다.

[0154] 바이텐테이트 리간드의 예가 하기에 설명되어있다:



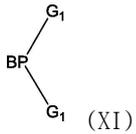
[0156] 각각의 Ar^4 및 Ar^5 는 하나 이상의 치환체를 포함할 수 있다. 이러한 치환체의 둘 이상이 연결되어 고리, 예컨대 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0157] d-블록 원소와 함께 사용되는 적절한 리간드는 다이케토네이트, 특히 아세틸아세토네이트(acac); 프리아아릴포스핀 및 피리딘을 포함하고, 이들 각각은 치환될 수 있다.

[0158] 예시적인 치환체는 화학식 (V)과 관련하여 상술된 기 R^3 을 포함한다. 특히 바람직한 치환체는, 예를 들어 WO 02/45466, WO 02/44189, US 2002-117662 및 US 2002-182441에 개시된 바와 같이 착물의 방출의 청색-이동에 사용될 수 있는 불소 또는 트라이플루오로메틸; JP 2002-324679에 개시된 바와 같은 알킬 또는 알콕시 기, 예를 들어 C_{1-20} 알킬 또는 알콕시; 예를 들어 WO 02/81448에 개시된 바와 같이, 발광 물질로서 사용될 경우, 착물로의 정공 수송을 돕기 위해 사용될 수 있는 카바졸; 예를 들어 WO 02/68435 및 EP 1245659에 개시된 바와 같이 추가의 기의 부착을 위해 리간드를 작용성화할 수 있는 브롬, 염소 또는 요오드; 및 예를 들어 WO 02/66552에 개시된 바와 같이 금속 착물의 용액 공정 가공성을 수득하거나 향상시키는데 사용될 수 있는 덴드론을 포함한다.

[0159] 발광 덴드리머는 전형적으로 하나 이상의 덴드론에 결합된 발광 중심을 포함하고, 이때 각각의 덴드론은 분지 점 및 2개 이상의 덴드라이트 분지를 포함한다. 바람직하게는, 덴드론은 적어도 부분적으로 공액되어있고, 분지 점 및 덴드라이트 분지 중 하나 이상은 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예를 들어 페닐 기를 포함한다. 하나의 배열에서, 분지 점 및 분지 기는 모두 페닐이고, 각각의 페닐은 독립적으로, 하나 이상의 치환체, 예를 들어 알킬 또는 알콕시로 치환될 수 있다.

[0160] 덴드론은 임의적으로 치환된 하기 화학식 (XI)를 가질 수 있다:



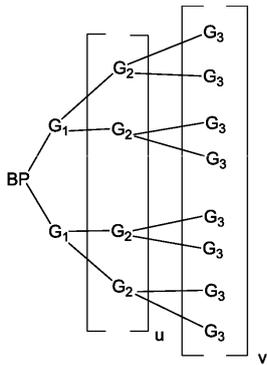
[0161]

[0162]

[0163]

상기 식에서, BP는 중심에 부착된 분지 점을 나타내고, G₁은 제 1 세대 분지 기를 나타낸다.

덴드론은 제 1 세대, 제 2 세대, 제 3 세대 또는 이보다 더 높은 세대의 덴드론일 수 있다. G₁은 임의적으로 치환된 하기 화학식 (XIa)에서와 같이, 2개 이상의 제 2 세대 분지 기 G₂ 등으로 치환될 수 있다:



[0164]

[0165]

상기 식에서, u는 0 또는 1이고; u가 0일 경우 v는 0이거나, u가 1인 경우 0 또는 1이고; BP는 중심에 부착되는 분지 점을 나타내고, G₁, G₂ 및 G₃는 제 1 세대, 제 2 세대, 제 3 세대 발생 덴드론 분지 기를 나타낸다.

[0166]

BP 및/또는 임의의 기 G는 하나 이상의 치환체, 예를 들어 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 또는 알콕시 기로 치환될 수 있다.

[0167]

사용되는 경우, 발광 도판트는 이의 호스트 물질에 비해 약 0.05 mol% 내지 약 20 mol% 이하, 임의적으로 약 0.1 내지 10 mol%의 양으로 존재할 수 있다.

[0168]

상기 발광 도판트는 호스트 물질과 물리적으로 혼합되어 있거나, 전하 수송 물질에 발광 도판트를 결합하는 것과 관련하여 상기 기술된 동일한 방법으로 호스트 물질에 화학적으로 결합될 수 있다.

[0169]

화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 중합체는 방출 도판트, 예를 들어 적색 또는 녹색 인광성 도판트를 위한 호스트로서 사용될 수 있다.

[0170]

하나 초과와 발광 층이 존재할 수 있다.

[0171]

상기 발광 층은 패터닝되거나 비패터닝될 수 있다. 비패터닝된 층을 포함하는 장치는 예를 들어 조명 원으로서 사용될 수 있다. 백색 광방출 장치가 이러한 목적에 특히 적합하다. 패터닝된 층을 포함하는 장치는, 예를 들어, 활성 매트릭스 디스플레이 또는 비활성 매트릭스 디스플레이일 수 있다. 활성 매트릭스 디스플레이의 경우, 패터닝된 전자발광 층은 전형적으로 패터닝된 애노드 층과 비패터닝된 캐소드와 함께 사용된다. 비활성 매트릭스 디스플레이의 경우, 애노드 층은 애노드 물질의 평행 스트라이프, 및 전자발광 물질의 및 애노드 물질에 수직으로 배열된 캐소드 물질의 평행 스트라이프로 형성되고, 이때 전자발광 물질 및 캐소드 물질의 스트라이프가 전형적으로 포토리소그래피로 형성된 절연 물질("캐소드 분리기")의 스트라이프에 의해 분리된다.

[0172]

전하 수송 층

[0173]

정공 수송 층은 애노드와 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 마찬가지로, 전자 수송 층은 캐소드와 발광 층 사이에 제공될 수 있다.

[0174]

유사하게, 전자 차단 층이 애노드와 발광 층 사이에 제공될 수 있으며, 정공 차단 층이 캐소드와 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 수송 층 및 차단 층은 조합되어 사용될 수 있다. HOMO 및 LUMO 수준에 따라, 단일 층은 정공 및 전자 중 하나를 수송하고 정공 및 전자 중 다른 하나를 차단할 수 있다.

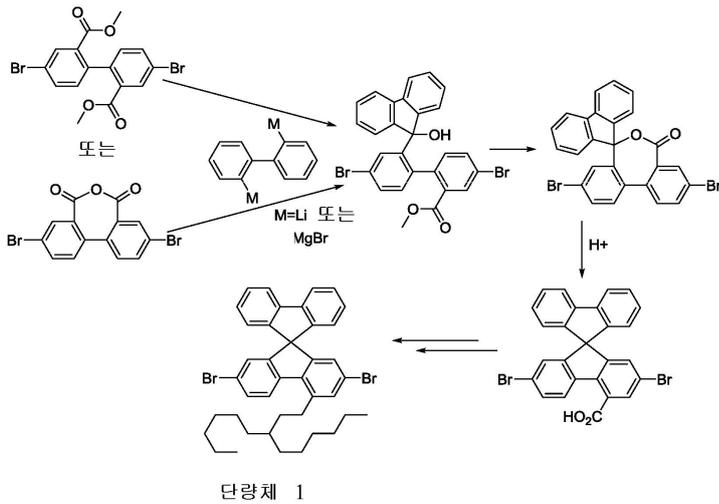
[0175]

존재하는 경우, 애노드와 발광 층 사이에 위치하는 정공 수송 층은 바람직하게는 5.5 eV 미만, 더 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5 eV의 HOMO 수준을 갖는다. HOMO 수준은 예를 들면 순환 전류전압법에 의해 측정될 수 있다.

- [0176] 존재하는 경우, 발광 층 (3) 및 캐소드 (4) 사이에 위치한 전자 수송 층은 바람직하게는 순환 전류전압법에 의해 측정시 약 3 내지 3.5 eV의 LUMO 수준을 갖는다. 예를 들어, 0.2 내지 2 nm의 범위의 두께를 갖는 일산화규소 또는 이산화규소의 층 또는 다른 박막 유전 층이 발광층 (3) 및 층 (4) 사이에 제공될 수 있다.
- [0177] 정공-수송 중합체는 아릴아민 반복 단위, 특히 화학식 (V)의 반복 단위를 포함할 수 있다. 이 중합체는 단일중합체일 수 있거나 또는 아릴렌 공-반복 단위, 예를 들어 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다.
- [0178] 전하 수송 단위는 중합체 주쇄 또는 중합체 측쇄에 제공될 수 있다.
- [0179] 캡슐화
- [0180] OLED는 수분 및 산소에 민감할 수 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는 장치 내로 수분 및 산소의 진입을 막기 위한 우수한 장벽 특성을 갖는다. 기판은 통상적으로 유리이지만, 특히 장치의 유연성이 요구되는 경우에는 다른 기판이 사용될 수 있다. 예를 들면, 기판은, 플라스틱과 장벽 층이 교대로 존재하는 기판을 개시하고 있는 US 6,268,695에서와 같은 플라스틱, 또는 EU 0949850에 개시된 바와 같은 얇은 유리와 플라스틱의 라미네이트를 포함할 수 있다. 기판은 OLED가 투명한 캐소드를 갖는 경우 불투명할 수 있다.
- [0181] 상기 장치는 바람직하게는, 수분과 산소의 진입을 막기 위해 캡슐화제(도시되어 있지 않음)로 캡슐화될 수 있다. 적합한 캡슐화제는 유리 시트, 적합한 장벽 특성을 갖는 필름, 예컨대 이산화 규소, 일산화 규소, 질화 규소, 또는 예를 들면 WO 01/81649에 개시된 바와 같은 중합체와 유전체의 교호 스택, 또는 예를 들면 WO 01/19142에 개시된 바와 같은 기밀 용기를 포함한다. 투명한 캐소드 장치의 경우, 투명한 캡슐화 층, 예컨대 일산화 규소 또는 이산화 규소는 μm 수준의 두께로 침착될 수 있으나, 하나의 바람직한 실시양태에서, 이러한 층의 두께는 20 내지 300 nm의 범위이다. 기판 또는 캡슐화제를 통해 스며들 수 있는 임의의 대기 수분 및/또는 산소의 흡수를 위한 게터(getter) 물질이 기판과 캡슐화제 사이에 위치될 수 있다.
- [0182] 용액 공정
- [0183] 상기 중합체를 포함하는 층은 하나 이상의 용매 중의 상기 중합체의 용액을 침착시킨 후, 용매를 제거함으로써 형성될 수 있다.
- [0184] 용액 침착 방법은 코팅 기술, 예컨대 스핀-코팅, 딥-코팅 및 블레이드 코팅 및 프린팅 기술, 예컨대 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅 및 롤 프린팅을 포함한다.
- [0185] 코팅 방법, 예컨대 스핀-코팅은 전기발광 물질의 패터닝이 불필요한 장치(예컨대, 조명 기구 또는 단순히 단색 분할된 디스플레이)에 특히 적합하다.
- [0186] 프린팅 기술, 예컨대 잉크젯 프린팅은, 높은 정보 콘텐츠 디스플레이, 특히 풀 컬러 디스플레이에 특히 적합하다. 장치는, 제 1 전극 상에 패터닝된 층을 제공하고 하나의 색(단색 장치의 경우) 또는 여러가지의 색(다색, 특히 풀 컬러 장치의 경우)의 프린팅을 위한 웰을 한정함으로써 잉크젯 프린팅될 수 있다. 패터닝된 층은 전형적으로 예를 들면 EP 0880303에 기재된 바와 같이 웰을 한정하도록 패터닝된 포토레지스트 층이다.
- [0187] 웰에 대한 대안으로서, 잉크는 패터닝된 층 내에 한정된 채널로 프린팅될 수 있다. 특히, 포토레지스트는, 웰과 달리, 다수의 픽셀 상에 연장되고 채널 말단에서 폐쇄되거나 개방될 수 있는 채널을 형성하도록 패터닝될 수 있다.
- [0188] OLED의 다중 층이 용액 공정으로 형성되는 경우, 인접한 층들의 상호혼합을 방지하기 위한 기술은, 하나의 층을 가교결합한 후 다음의 층을 증착시키거나 또는 인접한 층을 위한 물질을 선택하여, 이러한 층의 제 1 층을 형성하는 물질이 제 2 층을 침착시키는데 사용되는 용매에 용해되지 않도록 하는 것을 포함한다. 예를 들어, 용매 중의 용액으로부터 정공-수송 물질을 침착시킴으로써 형성되는 정공-수송 층은, 발광 물질이 용액 침착되어 발광 층을 형성하기 전에 가교결합될 수 있다. 가교결합은 열 또는 광-가교결합일 수 있다.
- [0189] 본 발명의 중합체는 가교결합가능한 기로 치환될 수 있다. 이 치환체는 화학식 (I)의 반복 단위 및/또는, 존재하는 경우 공-반복 단위에 결합될 수 있다. 적합한 교차가능한 기는, 반응성 탄소-탄소 결합을 포함하는 기, 예컨대 비닐 및 아크릴레이트 기, 특히 CH_2 기를 포함하는 이중 결합 기, 및 임의적으로 치환된 벤조사이클로부탄을 포함하는 기를 포함한다.

[0190] 실시예

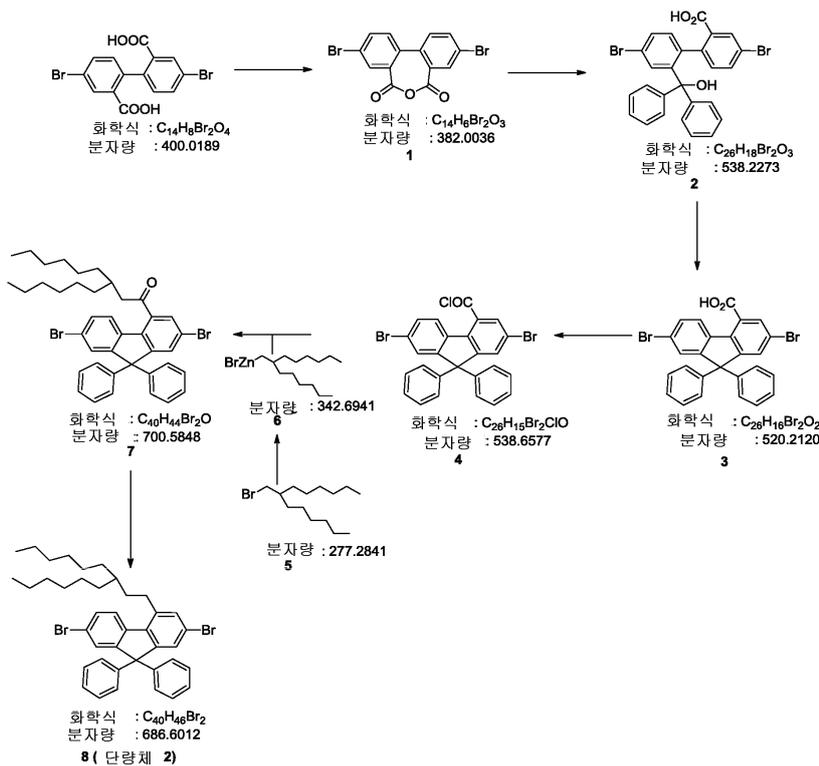
[0191] 단량체 실시예 1



[0192]

[0193] 단량체 실시예 2

[0194] 단량체 2를 하기 방법에 따라 제조하였다.



[0195]

[0196] 화합물 1:

[0197] 아세트산 무수물(408.36 g, 4 mol)을 4,4'-다이브로모다이펜산(400 g, 1 mol)에 첨가하였다. 수득된 슬러리를 교반시키고, 환류 하에서 밤새 가열한 후, 60℃로 냉각시켰다. 아세트산(600 ml)을 첨가하고, 교반된 혼합물을 환류 하에서 1시간 동안 가열시키고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 수득된 갈색 고체를 여과해내고, 아세토나이트릴로 세척하고, 진공 오븐(50℃, 약 2 일간)내에서 건조시켜, 화합물 1(368.42 g, 96%)을 갈색 고체로서 수득하였다.

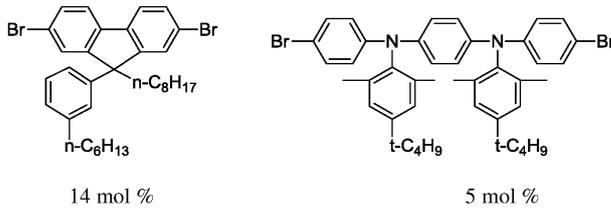
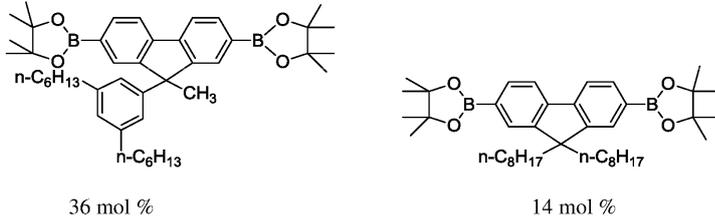
[0198] 화합물 2:

- [0199] 페닐 리튬(346.1 ml, 다이-n-부틸 에터 중 1.8 M, 0.623 mol)을, 건조 질소 하에서 무수 THF(1.5 L) 중의 화합물 1(119 g, 0.312 mol)의 교반되고 냉각된(-78℃) 용액에 적가하였다. 반응 혼합물을 약 2시간 동안 교반시키고, 이어서 실온으로 가온시키고, 밤새 교반시켰다. 반응 혼합물을 이어서 얼음/물 베스 내에서 냉각시키고, 물(200 ml)을 적가하고, 혼합물을 진공 하에서 농축시켜 암갈색 왁스형 고체를 수득하였다. 고체를 디에틸 에터 중에 용해시키고, 물로 2회 세척하고, 수성 성분을 디에틸 에터로 추출하고, 합친 유기 추출물을 무수 MgSO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에서 제거하여 갈색 오일을 수득하였다. 오일을 염산(2M 수성 용액) 중에 교반시켜 갈색 침전물을 수득하여 이를 여과시키고, 마쇄시켰다(헥산). 상기 공정으로 갈색 고체를 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.
- [0200] **화합물 3:**
- [0201] 클로로벤젠(750 ml)을 화합물 2(160 g, 0.297 mol)에 첨가하여 밝은 갈색 슬러리를 제공하였다. 트라이플루오로아세트산(750 ml)을 교반된 혼합물에 첨가하고(즉시 밝은 갈색에서 흑색으로 변색됨), 모든 잔여 물질을 용해시켰다. 교반된 혼합물을 환류 하에서 2일 동안 가열하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 물(300 ml)을 첨가하여 반응을 퀸칭하였다. 생성물을 에틸 아세테이트 내로 추출하고(5 x 500 ml), 물로 세척하고, 수성 추출물을 추가의 에틸 아세테이트로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 무수 MgSO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 진공 하에서 제거하여 화합물 3을 고체(139.06 g, 90%)로서 수득하였다.
- [0202] **화합물 4:**
- [0203] 화합물 3(139 g, 0.267 mol)을 건조 질소의 분위기 하에서, 격렬히 교반하면서 건조 톨루엔(1 L) 중에 용해시켰다. 티오닐 클로라이드(33.6 ml, 0.452 mol)를 첨가하고, 교반된 혼합물을 24시간 동안 환류 하에서 가열하면서 수소 클로라이드를 방출시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 톨루엔 및 과량의 티오닐 클로라이드를 진공 증류로 제거하여 갈색 고체를 수득하고, 이를 추가의 정제 없이 사용하였다.
- [0204] **화합물 6:**
- [0205] 아연 과립(32.93 g, 0.504 mol) 및 리튬 클로라이드(21.35 g, 0.504 mol)를 90분 동안 격렬히 교반시키면서 165℃로 진공 하에서 가열하고, 이어서 건조 질소 분위기를 도입하였다. 이어서 요오드(4.26 g, 16.8 mmol) 및 건조 THF(500 ml)를 교반된 혼합물에 첨가하였고, 이는 즉시 갈색 용액을 형성시켰고, 이는 10분에 걸쳐 탈색되었다. 혼합물을 환류 하에서 가열하고, 7-브로모메틸트라이데칸(5, 93 g, 0.336 mol)을 한 번에 첨가하였다. 가열을 약 65 시간 동안 지속하였고, 이때 GCMS는 반응이 완료된 것을 나타내었다. 생성 물질을 추가의 정제 없이 후속의 단계에서 사용하였다.
- [0206] **화합물 7:**
- [0207] 구리 시안나이드(33.1 g, 0.370 mol) 및 리튬 클로라이드(31.3 g, 0.738 mol)를 5시간 동안 격렬하게 혼합시키면서 진공하에서 165℃로 가열시켰다. 교반된 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 건조 THF(500 ml)를 첨가하고, 혼합물을 15분 동안 냉각시켰다(얼음/염 베스). 화합물 6(0.336 mol, 추정)을 카놀라로 첨가하고, 혼합물을 15분 동안 교반시켰다. 화합물 4(0.267 mol, 추정)를 카놀라로 상기 혼합물에 재빠르게 첨가하고, 교반된 혼합물을 실온으로 밤새 가온시켰다. 나트륨 하이드라이드(수성 10% w/v, 약 500 ml)를 혼합물에 첨가하고, 이를 5분 동안 함께 교반시키고, 이후 THF를 진공 하에 제거하였다. 생성물을 헥산(약 1L)으로 추출하고, 혼합물을 분리시켰다. 유기 상을 1시간 동안 블리치(bleach) 상에서 교반하고, 유기 상을 분리시키고, 무수 MgSO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 진공 하에서 제거하였다. 생성된 고체를 실리카의 플러그에 통과시켜(증가하는 부피 분획의 DCM을 가진 헥산으로 용리시킴) 오렌지색 오일(87 g, 46%)을 수득하였다. LCMS는 동종의 메틸 에스터(약 19%) 및 화합물 5의 에스터(약 5%)의 존재를 나타내었고, 이는 용이하게 분리되지 않았다. 혼합물을 추가의 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.
- [0208] **화합물 8:**
- [0209] 트라이플루오로아세트산(350 ml, 3.78 mol)을 화합물 7(85g, 0.121 mol)에 첨가하고, 혼합물을 교반시켰다. 트라이에틸실란(100 ml, 2.4 mol)을 혼합물에 첨가하고, 이를 밤새 함께 교반시켰다. TLC가 불완전한 반응을 나타내어, 추가의 트라이에틸실란(40 ml)을 첨가하고, 혼합물을 60℃로 가열시키고, 반응을 추가로 2 시간 동안 지속하였다. 온도를 70℃로 가열시키고, 반응을 밤새 지속하였다. 생성 침전물을 여과시키고, 물 및 아세트나이트릴로 세척하였다. 이어서, 고체를 실리카의 플러그에 통과시키고(10% DCM/헥산), 이어서 헥산/아세트나이트릴로부터 재결정화하였다. 생성된 고체를 에틸 아세테이트/IPA, 톨루엔/메탄올 및 톨루엔/아세트나이트릴로

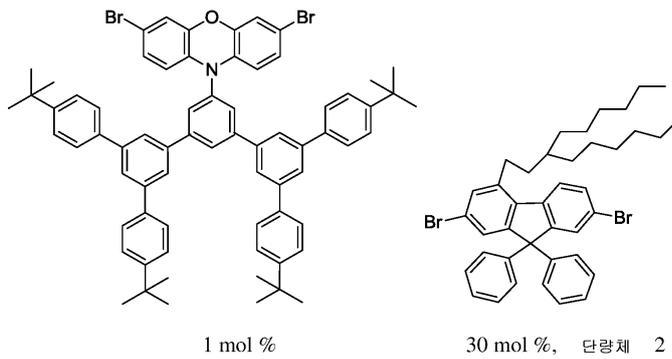
부터 2회 재결정화시키고, 이어서 DCM 중에 용해시키고, 메탄올로부터 석출시켜, 화합물 8을 무색의 고체(29.69 g, 36%, HPLC로 99.7% 순도)로서 수득하였다.

[0210] 중합체 예 1

[0211] 하기 단량체를 WO 00/53656에 기술된 바와 같이 스프키 중합하여 중합체를 제조하였다.



[0212]



[0213]

[0214] 중합체 1에 대한 유리 전이 개시 온도는 116°C였다.

[0215] 비교 중합체 1

[0216] 비교의 목적을 위해, 단량체 2를 비치환된 2-7-다이브로모-9,9-다이페닐플루오렌으로 대체하는 것을 제외하고, 중합체 예 1에 기술된 바와 같이 중합체를 제조하여 하기 구조의 비교 중합체 1을 형성하였다:



[0217]

[0218] 비교 중합체 1에 대한 유리 전이 개시 온도는 155°C였다.

[0219] 중합체 예 2

[0220] 하기 단량체의 WO 00/53656에 기술된 바와 같은 스프키 중합에 의해 중합체를 제조하였다:

[0234] 비교 장치 1

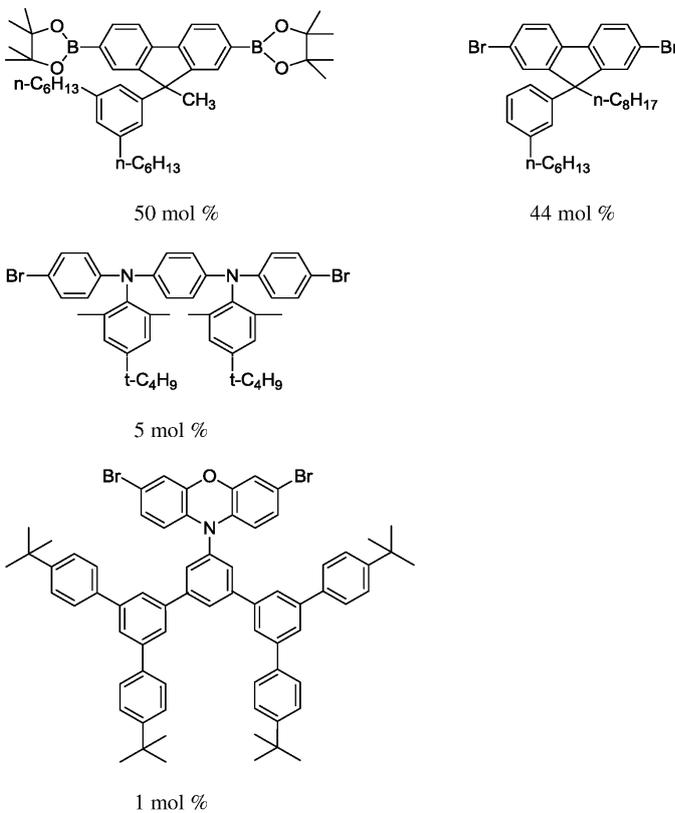
[0235] 비교 중합체 1을 중합체 예 1 대신에 사용하는 것을 제외하고, OLED를 장치 예 1에 따라 제조하였다.

[0236] 도 2를 참조하면, 장치 예 1(실선) 및 비교 장치 1(점선)의 전기 발광 스펙트라는 약간 더 짧은 피크 파장으로 이동되었다. 도 3을 참조하면, 장치 예 1의 T₆₀(즉, 일정한 전류에서, 장치의 휘도가 이의 원래 값의 60%로 떨어지는데 걸리는 시간)이 상당히 더 길다. 이론에 얽매는 것은 아니지만, 이러한 수명에서의 개선은 비교 중합체 1을 포함하는 필름에 비해 중합체 예 1을 포함하는 중합체의 필름에서 개선된 필름 모폴로지 때문일 수 있는 것으로 여겨진다.

[0237] 장치 예 2

[0238] 90:10 몰 비율의 하기 발광 중합체: 중합체 예 2(첨가 중합체로서)의 혼합물로부터 전기발광층을 형성하는 것을 제외하고, 장치를 장치 예 1에 따라 제조하였다.

[0239] 하기 단량체를 WO 00/53656에 기술된 바와 같이 스프키 중합하여, 장치 예 2의 발광 중합체를 형성하였다.



[0240]

[0241] 비교 장치 2

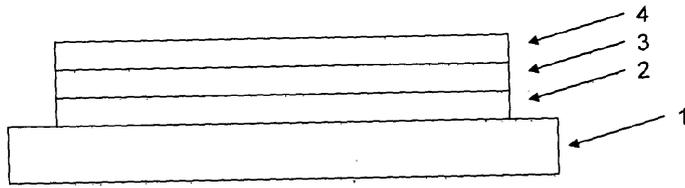
[0242] 상기 기술된 첨가 중합체 1 대신 중합체 예 2를 사용하는 것을 제외하고는 장치 예 2에 따라 장치를 제조하였다.

[0243] 도 4를 참조하면, 중합체 예 2를 첨가 중합체로 포함하는 장치 예 2가 비교 장치 2보다 더 긴 수명을 갖는 것을 알 수 있다.

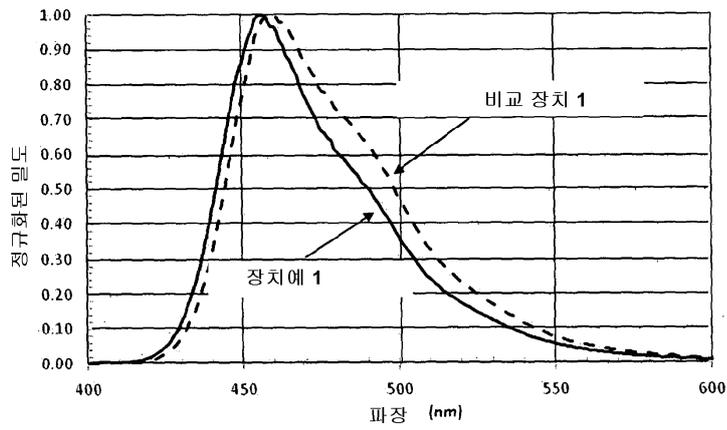
[0244] 본 발명이 특정 예시적인 실시양태에 관해 기술되었지만, 하기 청구범위에 개시된 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 본원에 개시된 특징들의 다양한 변형, 대체 및/또는 조합이 당업계 숙련자에게 명백함을 주지하고 있을 것이다.

도면

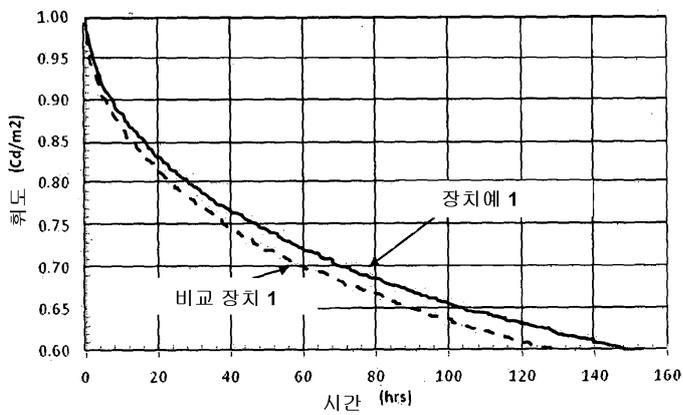
도면1



도면2



도면3



도면4

