(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0087009
(43) 공개일자 2008년09월29일

(51) Int. Cl.
H01L 51/50 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7018093
(22) 출원일자 2008년07월23일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년07월23일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2006/004767
국제출원일자 2006년12월19일
(87) 국제공개번호 WO 2007/071969
국제공개일자 2007년06월28일
(30) 우선권주장
0526393.4 2005년12월23일 영국(GB)

(71) 출원인
씨디티 옥스포드 리미티드
영국 씨비23 6디더블유 캠브리지셔 캠버른 비지니스 파크 빌딩 2020 아이피 디파트먼트 내
(72) 발명자
도우링, 마크
영국 씨비23 6디더블유 캠브리지셔 캠버른 비지니스 파크 빌딩2020 아이피 디파트먼트 씨디티 리미티드 내
윌슨, 리차드
영국 씨비23 6디더블유 캠브리지셔 캠버른 비지니스 파크 빌딩2020 아이피 디파트먼트 캠브리지 디스플레이 테크놀로지리미티드 내
(74) 대리인
허용록

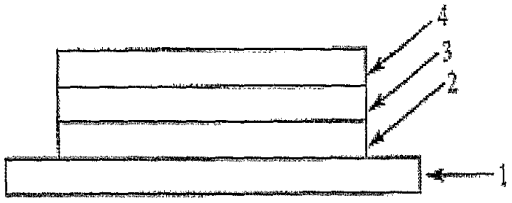
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발광 소자

(57) 요 약

유기 발광 소자는 애노드, 캐소드, 및 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이의 전기장 발광 물질을 포함하는 유기 발광 영역을 포함하며, 상기 전기장 발광 물질로부터의 발광은 상기 유기 발광 영역에서 색 변환 유닛의 존재에 의해 색 변환된다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드 및 상기 캐소드 사이의 전기장 발광 물질을 포함하는 유기 발광 영역을 포함하되, 상기 전기장 발광 물질로부터의 발광은 상기 유기 발광 영역에 존재하는 색 변환 유닛에 의해 색 변환되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 색 변환 유닛의 존재 상태에서 적색 및 청색 전기장 발광 물질들로부터의 발광의 결합된 색은 CIE 좌표들 (0.31, 0.33)을 가지는 백색광(white radiation)인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

적색 및 청색 전기장 발광 물질들을 제외한 다른 발광 물질들은 존재하지 않는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 색 변환 유닛은 상기 청색 전기장 발광 물질 및 상기 적색 전기장 발광 물질 중 적어도 하나로부터의 발광의 색을 녹색으로 변환시키는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 색 변환 유닛은 스틸벤 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 청색 전기장 발광 물질은 청색 전기장 발광 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적색 전기장 발광 물질은 적색 전기장 발광 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

홀 전달 물질을 포함하는 홀 전달 층이 상기 애노드 및 상기 유기 발광 영역 사이에 존재하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 청색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 색 변환 유닛에 의해 색 변환되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 청색 전기장 발광 물질로부터의 최대 발광(peak emission)은 15 nm 내지 35 nm까지 녹색 변환되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

상기 색 변환된 청색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 CIE 좌표들(0.28 〈X 〈0.32, 0.30 〈y 〈0.38)을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 12

청구항 9 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적색 및 청색 전기장 발광 물질들은, 상기 유기 발광 영역에서 서로 혼합되는, 별개의 물질들인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 13

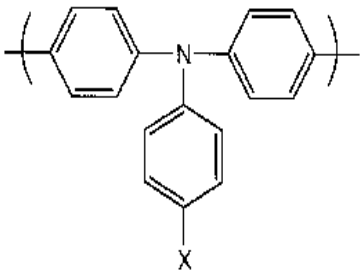
청구항 9 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,,

상기 청색 전기장 발광 물질은 폴리머를 포함하고, 상기 색 변환 유닛은 상기 폴리머의 기본 골격에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

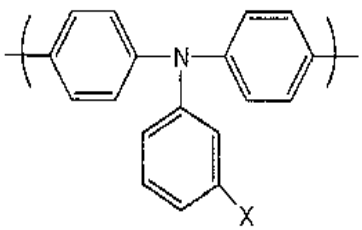
청구항 14

청구항 13에 있어서,

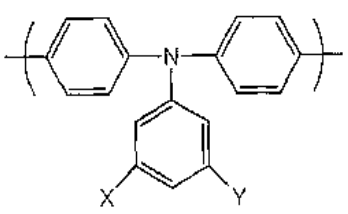
상기 폴리머의 상기 기본 골격은 화학식 1 내지 6의 청색 발광 반복 유닛을 함유하되,



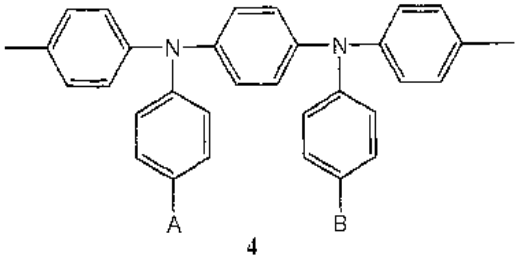
1



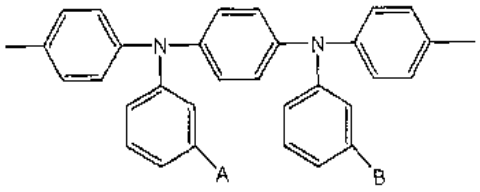
2



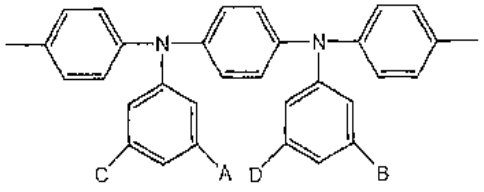
3



4



5



6

여기서, X, Y, A, B, C 및 D는 독립적으로 H 또는 임의의 치환기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 상기 색 변환 유닛에 의해 색 변환되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 적색 전기장 발광 물질로부터의 최대 발광은 8nm 내지 12nm까지 녹색 변환되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 17

청구항 15 또는 청구항 16에 있어서,

상기 색 변환된 적색 전기장 발광 물질로부터의 상기 발광은 CIE 좌표들(0.58 〈X 〈0.64, 0.33 〈y 〈0.40)을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 18

청구항 15 내지 청구항 17 중 어느 한 항에 있어서,

상기 청색 전기장 발광 물질은 상기 색 변환 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 청색 전기장 발광 물질은 화학식 9의 반복 유닛을 포함하는 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자:

(9)

청구항 20

청색 또는 적색 전기장 발광 물질 및 비-발광 색 변환 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기장 발광 물질.

청구항 21

청구항 20에 있어서,

상기 청색 또는 적색 전기장 발광 물질은 청색 또는 적색 전기장 발광 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기장 발광 물질.

청구항 22

청구항 20 또는 청구항 21에 있어서,

상기 청색 또는 적색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 상기 비-발광 색 변환 유닛에 의해 색 변환되는 것을 특징으로 하는 전기장 발광 물질.

청구항 23

청구항 20 내지 청구항 22 중 어느 한 항에 있어서,

청구항 13, 14 또는 19에 기재된 바와 같은 청색 전기장 발광 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 전기장 발광 물질.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 유기 발광 소자들에 관한 것으로서, 특히, 이와 같은 소자들을 제조하기 위한 방법 및 조명 응용 분야들(lighting application)에서 이와 같은 소자들의 사용에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 유기 발광 소자들(organic light emissive devices: OLEDs)은 일반적으로 캐소드(cathode), 애노드(anode) 및 캐소드와 애노드 사이의 유기 발광 영역을 포함한다. 발광 유기 물질들은 미국 특허 번호 제4,539,507호에서 설명된 것과 같은 소분자 물질들(small molecular materials) 또는 PCT/WO90/13148에서 설명된 것들과 같은 고분자 물질들(polymeric materials)을 포함할 수 있다. 캐소드는 발광 영역에 전자들(electrons)을 주입하고, 애노드는 홀들(holes)을 주입한다. 전자들 및 홀들은 결합하여 광자들(photons)을 생성한다.

<3> 도 1은 유기 발광 소자의 전형적인 단면 구조를 보여준다. 유기 발광 소자는 일반적으로 인듐 주석 산화물(indium-tin-oxide: ITO) 층과 같은 투명 애노드(transparent anode)(2)로 도포된 유리 또는 플라스틱 기판(1) 상에 제조된다. 인듐 주석 산화물로 도포된 기판은 전기장 발광(electroluminescent) 유기 물질(3)의 박막(thin film)의 적어도 한층으로 덮혀지며, 칼슘(calcium)과 같은 낮은 일 함수(low work function)의 캐소드 물질(4)은 알루미늄(aluminium)(미 도시)의 캡 층(capping layer)으로 선택적으로 적용된다. 예를 들어, 전극들 및 전기장 발광 물질들 사이에서 전하 전달(charge transport)을 향상시키기 위하여 다른 층들이 소자에 부가될 수 있다.

<4> 종래의 디스플레이 장치들을 능가하는 유기 발광 소자들의 잠재적 이점들 때문에 디스플레이 응용 분야에서 유기 발광 소자들의 사용에 대한 관심은 증가하고 있다. 유기 발광 소자들은 상대적으로 낮은 동작 전압 및 소비 전력을 가지며, 대형 디스플레이 장치들을 쉽게 생산할 수 있다. 실제로, 선명하게 그리고 능률적으로 동작시킬

수는 있지만, 생산에서의 신뢰성 및 사용상의 안정성을 또한 가지는 유기 발광 소자의 생산이 필요하다.

<5> 유기 발광 소자들은 또한 평판 패널 디스플레이 장치들(flat panel displays)을 위한 백라이트들(backlights)과 같은 조명 응용 분야들에 사용될 수 있다. 여기서, 백색광(white light)을 방출하는 유기 발광 소자들을 생산하는 것에 특별히 관심을 갖는다. 그러나, 비록 제안들(proposals)이 백색에 근접하는 CIE 좌표들(CIE coordinates)을 가지는 광을 생성할 수 있는 유기 발광 소자들을 제조하도록 맞춰져 있지만, 본 출원자들(present applicants)은 실제적인 사용(practical use)을 위하여 성공적으로 제조되는 이와 같은 유기 발광 소자들을 인식하지 못한다.

<6> 미국 특허 번호 제5,807,627호는 다층 구조(multiple layers)를 가지는 전기장 발광 소자들에 관한 초기 제품을 설명한다. 미국 특허 번호 제5,807,627호에서 예시된 소자들은 폴리(p-페닐렌 비닐렌)(poly(p-phenylene vinylene) 및 polyphenylenevinylene (PPV)과 같은 폴리아릴렌 비닐렌 폴리머들(polyarylene vinylene polymers) 혼합시킨다. 미국 특허 번호 제5,807,627호에서 설명된 소자 구성들(configurations)은 적색으로부터 노란색/녹색까지의 발광 색들을 보여준다. 백색 발광의 예들은 설명되지 않았다.

<7> 미국 특허 번호 제5,683,823호는 생성된 광이 실질적으로 백색광이라고 말할 수 있도록 청-녹색 영역들에서 발광하는 호스트 물질(host material)로 분산되는 적색 발광 물질을 포함하는 형광 발광 층(fluorescent emitting layer)을 가지는 전기장 발광 소자와 관계가 있다.

<8> 미국 특허 번호 제6,127,693호는 백색광에 가깝게 발광할 수 있는 발광 다이오드(light-emitting diode: LED)를 제공한다. 소자의 유기 발광 층은 발광 다이오드가 태양광과 유사한 누르스름한 백색광(sun light-like yellowish white light)을 발광하도록 청색광을 발광하는 폴리(파라페닐렌 비닐렌)(blue light emitting poly(paraphenylene vinylene) 및 적색광을 발광하는 알콕시 치환된 PPV 유도체(red light emitting alkoxy substituted PPV derivative)의 혼합물(blend)을 포함한다.

<9> Chen et al in Polymer Preprints, 41, 835 (2000)는 백색광을 발광하도록 의도된 발광 다이오드들을 설명한다. 전하 트래핑(charge trappling)에 의해 적색 상태로 발광하는 크로스 링크 홀 전달층(cross-linked hole transport layer)에 인접한 불순물 첨가된(doped) 청-녹색 폴리머 층을 포함하는 이중 층 소자들(duble-layer devices)이 설명된다. 청/녹색 층은 녹색 형광 색소 피롬에텐 546(green fluorescent dye pyrromethene 546: Py546)으로 도핑된 9,9-비스(2'-에틸 헥실)-폴리플루오렌(9,9-bis(2'-ethyl hexyl)-polyfluorene: DEHF)으로 구성된다. 녹색 불순물 색소(green dopant dye)의 존재는 청, 녹 및 적색 상태인 세 개의 다른 발광들(three distinct emissions)의 조합(combination)으로서 나타나는 백색 발광을 얻도록 요구된다.

<10> 미국 특허 번호 제2005/013289호는 백색 유기 발광 소자를 제공한다. 청색 발광 특성(blue luminescence porperty)을 가지는 호스트(host) 및 오랜지 및 적색 발광 특성들 중 하나를 가지는 게스트(guest)는 발광층으로 도핑된다. 녹색 발광 특성을 가지는 물질은 전자 전달층(electron transport layer)에 포함된다.

<11> EP 1434284는 백색 발광 유기 전기장 발광 소자들(white light-emitting organic electroluminescent devices)과 관계가 있다. 소자들은 적어도 두 개의 유기 전기장 발광(EL) 물질들 및 적어도 하나의 광발광(photoluminescent)(PL) 물질을 포함한다. 단락(paragraph) [0043]에서, 청색 및 적색 전기장 발광 물질들 및 녹색 광발광 물질의 조합은 백색광을 생성하는 것으로 개시된다.

<12> Gong et al, in Advanced Materials, 17, 2053-2058 (2005),는 발광층으로서의 발광 반도체 폴리머들(luminescent semiconducting polymers) 및 유기 금속 복합체들(organometallic complexes)의 혼합물을 이용하여 제조된 다층 백색 발광 고분자 광발광 다이오드들(multilayer white-light-emitting polymer LEDs (PLEDs))을 개시한다.

<13> 상술한 설명을 요약하면, 청색 및 적색 발광기들(emitters)을 혼합함으로써 백색광을 생성하도록 시도하는 것을 알 수 있다. 그러나, 이것은 매우 낮은 CIEy를 가지는 색상을 야기한다. 색상을 향상시키기 위하여, 녹색 발광기를 부가하는 것은 알려져 있다. 그러나, 최근에 사용된 녹색 발광기들는 그들의 수명(lifetime)에 의하여 소자의 용인할수 없는 색 변환(unacceptable colour shift)으로 매우 빠르게 감쇠시킨다.

<14> 따라서, 조명 응용 분야들을 위한 백색광으로서의 실제적인 사용에 적합한 유효 레벨(level of efficiency)에서 충분하게 안정적으로 동작하는 유기 발광 소자의 필요성이 대두된다.

발명의 상세한 설명

<15> 본 발명은 이러한 문제를 적어도 부분적으로 해결한다. 일 견지에 있어서, 본 발명은:

<16> 애노드;

<17> 캐소드; 및

<18> 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이의 전기장 발광 물질을 포함하는 유기 발광 영역을 포함하되, 상기 전기장 발광 물질로부터의 발광은 유기 발광 소자 내의 비-발광 색 변환 유닛(non-emitting colour shifting unit)의 존재 상태로 인하여 색 변환되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.

<19> 바람직하게는, 전기장 발광 물질은 색 변환 유닛을 포함하는 전기장 발광 분자(electroluminescent molecule)를 포함한다. 더 바람직하게는, 전기장 발광 물질은 색 변환 유닛을 포함하는 전기장 발광 폴리머를 포함한다.

<20> 청색 전기장 발광 물질 또는 적색 전기장 발광 물질로부터의 발광의 색 변환은 색 변환 유닛의 부재(absence) 및 존재(presence) 상태에서 전기장 발광 물질의 전기장 발광 스펙트라(EL spectra)(고체 상태에서 측정)를 참조하여 측정될 수 있다. 변환은 정도는 최대 발광(peak emission)에서 관찰된 변환과 관련하여 측정될 수 있다. 변환의 정도는 또한 관찰된 장 파장 모서리 변환(long wavelength edge shift) 또는 단 파장(short wavelength) 모서리 변환을 참조하여 측정될 수 있다.

<21> 각각의 적색 및 청색 전기장 발광 물질들은 전하 운반 주입(charge carrier injection)으로 인한 여기 복사 붕괴(exciton radiative decay)에 의해 광을 발광한다. 청색으로부터의 어떤 여기 붕괴는 적색으로 전달될 수 있고, 그리고 포스터 전달(Forster transfer)로서 알려진 공정(process)에 의해 적색 상태로 발광을 유도할 수 있다.

<22> 본 발명의 목적을 위하여, 청색 전기장 발광 물질은 전기장 발광이 400 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 430 내지 500 nm 범위의 파장을 가지는 복사(radiation)를 방출함에 따라 유기 물질로서 정의될 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 청색 발광은 0.25 이하의, 더욱 바람직하게는, 0.2 이하의 CIE x 좌표(co-ordinate)를 가지고, 그리고 0.25 이하, 더욱 바람직하게는, 0.2 이하의 CIE y 좌표를 가지는 광으로서, 가장 바람직하게는 CIE 좌표들(0.15, 0.20)을 가지는 광으로서 정의될 수 있다.

<23> 본 발명의 목적을 위하여, 적색 전기장 발광 물질은 전기장 발광이 600 내지 750 nm, 바람직하게는 600 내지 700 nm, 더욱 바람직하게는 610 내지 650 nm 범위의 파장, 가장 바람직하게는 650 내지 660 nm 근방의 발광 피크를 가지는 복사광(radiation)를 발광함에 따라 유기 물질로서 정의될 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 적색 발광은 0.4 이상의, 바람직하게는, 0.64 이상의 동일한 CIE x 좌표를 가지고, 그리고 0.4 이하의, 바람직하게는, 0.33 이하의 CIE y 좌표를 가지는 광으로서 정의될 수 있다.

<24> 바람직하게는, 색 변환 유닛의 존재 상태에서 적색 및 청색 전기장 발광 물질들로부터의 결합된 발광의 관찰된 색은 백색 또는 백색에 근접한 색이다. 백색광은 3000 내지 9000 K에서 흑체(black body)에 의해 발광된 복사 또는 CIE 좌표 (0.31, 0.33)를 가지는 복사로서 정의될 수 있다. 이 경우에, 백색광 또는 백색에 근접한 광의 영역을 관통할 때까지 색 변환 유닛의 존재 상태에서 적색 및 청색 전기장 발광 물질들로부터 발광의 제1 및 제2 CIE 좌표들 사이에 각각 직선(straight line)을 그린다는 것을 당업자는 이해할 수 있을 것이다.

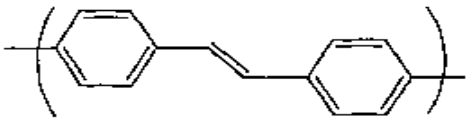
<25> 일반적으로, 다른 발광 물질들은 없고, 단지 적색 및 청색 전기장 발광 물질들이 존재하도록 장치는 두 개의 발광 성분 시스템(emissive component system)을 포함한다. 이점에 있어서는, 장치는 일반적으로 녹색 전기장 발광 물질을 포함하지 않는다. 더욱이, 바람직하게는, 청색광 전기장 발광 물질은 발광된 불순물(emissive dopant)로 도핑되지 않는다.

<26> 바람직하게는, 청색 또는 적색 전기장 발광 물질이 색 변환되던지 아니면 그렇지 않든 간에, 즉, 청색 또는 적색 전기장 발광 물질이 색 변환 유닛을 포함하던지 아니면 그렇지 않든 간에 색 변환 유닛은 존재한다. 그러나, 이것은 필수적인 것은 아니며, 색 변환 유닛은 청색 또는 적색 전기장 발광 물질이 색 변환되던 안 되든 간에 별개의(separate) 물질에 포함될 수 있다. 단일 물질(single material)은 색 변환 유닛, 적색 전기장 발광 물질 및 청색 전기장 발광 물질을 포함할 수 있다.

<27> 비-발광 색 변환 유닛이 적색 또는 청색 전기장 발광 물질로부터의 발광의 주파수(frequency)를 변환시키는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이것은 도 2a에서 보여진다. 이것은 육안(naked eye)으로 보여질 수 있는 광의 색이 변환된 색인 것 같이 보이도록 그들 스스로 광을 발광하는 다른 구조상의 유닛들(other structural units)과 대조를 이룰 수 있다(도 2b 참조).

<28> 바람직하게는, 색 변환 유닛에서 녹색은 발광 색을 변환시킨다.

<29> 바람직하게는, 색 변환 유닛은 스틸벤 유닛(stilbene unit)을 포함한다.



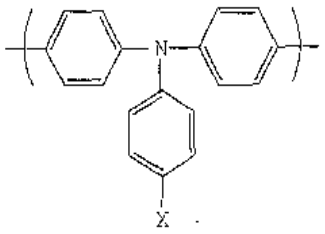
<30>

<31> 스틸벤 유닛은 치환(substituted)되거나 치환되지 않을(unsubstituted) 수 있다.

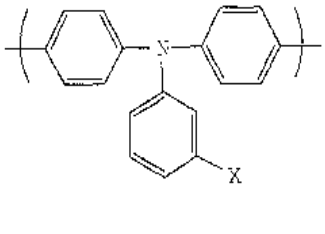
<32> 색 변환 유닛의 바람직한 농도(concentrations)는 반복 유닛들(repeat unit)의 모노머 비(monomer ratio)에 의해 1 내지 20%이며, 바람직하게는, 5 내지 15%이고, 가장 바람직하게는 10%이다.

<33> 바람직하게는, 청색 전기장 발광 물질은 청색 전기장 발광 폴리머, 더욱 바람직하게는, 결합된 폴리머(conjugated polymer), 일반적으로는, 코폴리머(copolymer)를 포함한다. 바람직하게는, 폴리머는 용액 가공성(solution processable)을 가진다. 바람직하게는, 청색 전기장 발광 물질은 형광성(fluorescent)을 가진다.

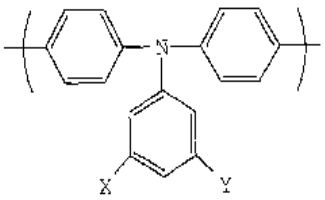
<34> 바람직하게는, 청색 전기장 발광 물질은 반도체성 폴리머(semiconductive polymer)이며, 트리아릴아민 반복 유닛(triarylamine repeat unit)을 포함할 수 있다. 특히, 바람직한 트리아릴아민 반복 유닛들은 화학식(formulae) 1 내지 6에서 보여진다:



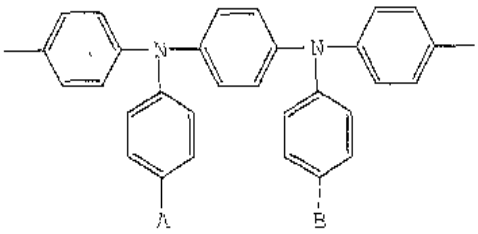
1



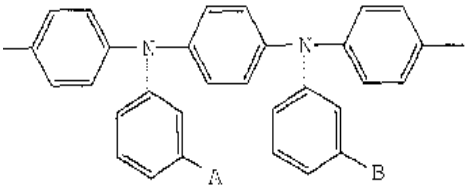
2



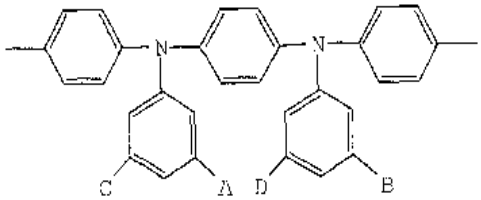
3



4



5



6

<35>

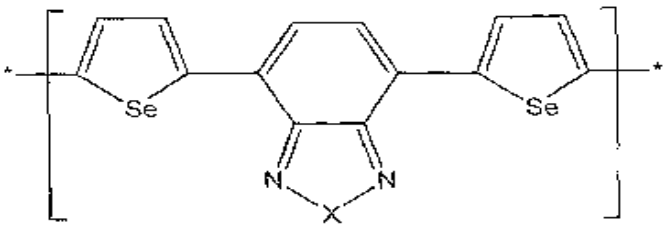
<36> 여기서, X, Y, A, B, C 및 D는 독립적으로 H 또는 임의의 치환기(a substituent group)로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, X, Y, A, B, C 및 D 중 하나 이상은 임의적으로 치환되거나, 분지(branched)되거나 또는 선형의 알킬(linear alkyl), 아릴(aryl), 퍼플루오로알킬(perfluoroalkyl), 티오알킬(thioalkyl), 시아노(cyano), 알콕시(alkoxy), 헤테로아릴(heteroaryl), 알킬아릴(alkylaryl) 및 아릴알킬(arylalkyl) 기들(groups)로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. 가장 바람직하게는, X, Y, A 및 B는 C_{1-10} 알킬이다. 화학식 4의 반복 유닛이 가장 바람직하다. 1 내지 6 반복 유닛의 임의의 두 개의 페닐기들(phenyl groups)은 직접 결합되거나 또는 2가 모이어티(divalent moiety), 바람직하게는, 헤테로원자(heteratom), 더욱 바람직하게는, O 또는 S에 의해

결합될 수 있다. 유닛들이 결합된 경우에는, 1 내지 3 유닛들의 폴리머 기본 골격(backbone) 내에서 페닐 반복 유닛들의 결합(linkage)이 가장 바람직하다.

<37> 더욱 바람직하게는, 청색 전기장 발광 폴리머는 코폴리머, 특히, 화학식 1 내지 6의 하나 또는 그 이상의 반복 유닛들, 더욱 바람직하게는, 화학식 4의 반복 유닛 및 적어도 하나의 아릴렌 반복 유닛(arylene repeat unit)을 포함하는 본래의 청색 전기장 발광 코폴리머이다. 특히, 바람직한 아릴렌 반복 유닛들은 보다 긴 파장 발광기(longer wavelength emitter)와 관련하여 위에서 설명된 것과 같다.

<38> 바람직하게는, 적색 전기장 발광 물질은 적색 전기장 발광 폴리머, 더욱 바람직하게는, 결합된 폴리머, 일반적으로는, 코폴리머를 포함한다. 바람직하게는, 폴리머는 용액 가공성을 가진다. 얕은 최저 점령된 분자 오비탈 레벨(shallow LUMO level), 예를 들어, 2.5 eV보다 다소 큰 레벨을 가지는 적색 전기장 발광 폴리머들이 바람직하다. 이것은 소자 내에서 전자 이송을 보조한다.

<39> 얕은(shallow) LUMO 적색 형광 물질은 여기의 어딘가에서 설명된 형광 반복 유닛의 코폴리머 및 Se-함유(Se-containing) 반복 유닛을 포함한다. Se-함유 반복 유닛은 화학식 52를 포함한다:



(52)

<40>

<41> 여기서, X는 O, S, Se, CR_2, SiR_2 또는 NR이며, 더욱 바람직하게는, O, S 또는 Se이고, 각각의 R은 독립적인 알킬, 아릴 또는 H이다. 화학식 52의 반복 유닛은 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 화학식 52의 반복 유닛의 바람직한 치환기(substituent)는 화학식 52의 반복 유닛의 하나 또는 그 이상의 링들(rings) 상에 존재할 수 있는 C_{1-20} 알킬이다.

<42> 이러한 얕은 LUMO 적색 형광 물질은 예를 들어, Macromolecules 2005, 38, 244-253에서 알려져 있다.

<43> 적색 인광(phosphorescent) 물질들은 얕은 LUMO 적색 전기장 발광 물질들로서 바람직한 선택 물질들이다. 바람직하게는, 적색 인광 물질은 코어(core)를 포함하는 덴드리머(dendrimer) 및 표면기들(surface groups)을 포함하는 하나 또는 그 이상의 결합된 덴드론들(dendrons)을 포함한다. 그러나, 이것은 필수적인 것은 아니며, 적색 인광 물질은 적색 인광 저 분자(red phosphorescent small molecule), 예를 들어, 세 개의 바이덴테이트 리간드들(three bidentate ligands) 또는 적색 인광 선형 폴리머에 의해 둘러쌓인 금속(M)을 포함한다.

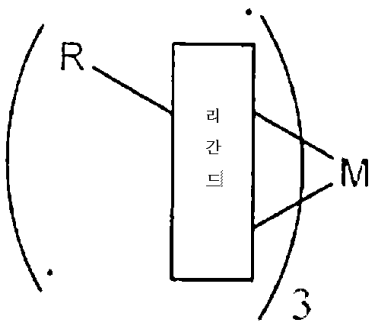
<44> 덴드리머들의 용액 가공성은 처리 특성들(processing properties)이 발광 코어(light emitting core)로 인하여 독립적으로 변경될 수 있는 표면기들로서 매우 적합하다.

<45> 적색 인광 물질은 금속 복합체(metal complex)를 포함한다. 바람직한 금속 복합체들은 화학식 53의 임의적으로 치환된 복합체들을 포함한다.

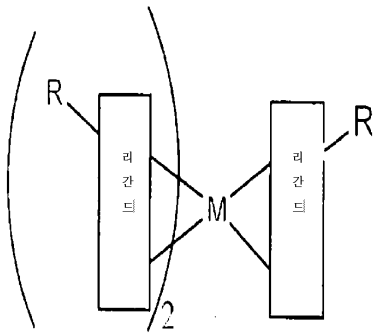
<46> $$ML^1_qL^2_rL^3_s \qquad (53)$$

<47> 여기서, M은 금속이고; 각각의 L^1, L^2, 및 L^3는 배위 기(coordinating group)이고; q는 정수이고; r 및 s는 각각 독립적으로 0 또는 정수이고; (a. q) + (b. r) + (c.s)의 합은 M 상에서 이용할 수 있는 배위 위치들(coordination sites)의 개수이며, 여기서 a는 L^1 상에서의 배위 위치의 개수이고, b는 L^2 상에서의 배위 위치의 개수이고, c는 L^3 상에서의 배위 위치의 개수이다.

<48> 적색 인광 물질은 화학식 54 또는 55를 가진다:



<49> (54)



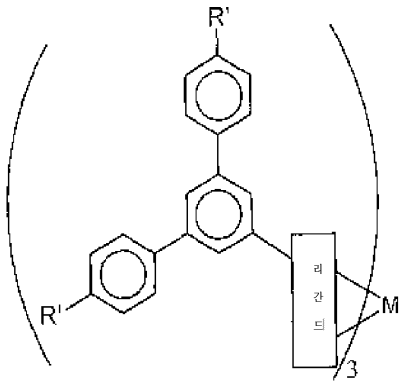
<50> (55)

<51> 여기서, M은 금속을 의미하고, R은 H, 치환기, 또는 표면기를 포함하는 덴드론을 의미한다.

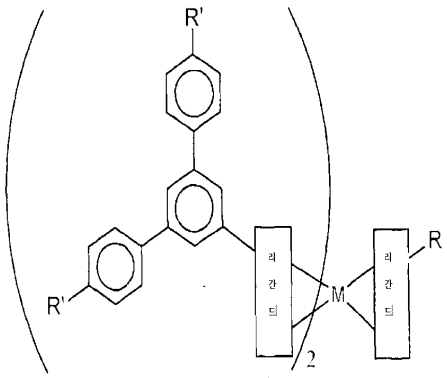
<52> 적색 인광 물질이 작은 분자(small molecule)일 때, R은 H 또는 치환기를 의미한다. 치환체들의 예들은 C_{1-20} 알킬 또는 알콕시와 같은 가용기들(solubilising groups); 플루오린, 니트로(nitro) 또는 시아노와 같은 전자끌기 그룹들(electron withdrawing groups); 그리고 폴리머의 유리 전이 온도(glass transition temperature: Tg)를 증가시키기 위한 치환체들을 포함한다.

<53> 적색 발광 물질이 R은 덴드리머가 되도록 R은 표면기를 가지는 덴드론을 의미한다.

<54> 바람직하게는, 적색 인광 덴드리머는 화학식 56 또는 57을 가진다:



<55> (56)



<56> (57)

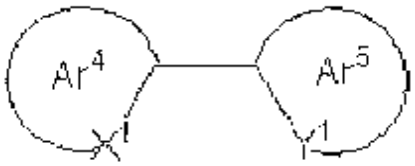
<57> 여기서, M 및 R은 위에서 정의된 것과 같고, 그리고 R'는 H 또는 표면기를 의미한다.

<58> 표면기들 R'의 예들은 C_{1-20} 알킬 또는 알콕시와 같은 가용기들; 플루오린, 니트로 또는 시아노와 같은 전자끌기 그룹들; 그리고 폴리머의 유리 전이 온도(Tg)를 증가시키기 위한 치환기들을 포함한다.

<59> R'은 바람직하게는 알킬 또는 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 C1 내지 C20 알킬 또는 알콕시이다. ,

<60> M은 임의의 적당한 금속일 수 있는데, 특히, 2열 및 3열의 금속들과 같은 d-블록 금속, 즉 원자번호 39 내지 48 및 72 내지 80, 특히, 루테늄(ruthenium), 로듐(rhodium), 팔라듐(palladium), 레늄(rhenium), 오스뮴(osmium), 이리듐(iridium), 플라티늄(platinum), 텅스텐(tungsten) 및 금(gold)가 열을 이룬 것과 같은 d-블록 물질(d-block metal)을 의미한다. 바람직하게는, M은 이리듐(Ir)을 의미한다.

<61> 화학식 53 내지 57에서 "리간드(Ligand)" 또는 "L"은 포르피린(porphyrin) 또는 화학식 58의 바이덴테이트 리간드와 같은 카본(carbon) 또는 니트로젠 도너(nitrogen donor)를 의미한다:

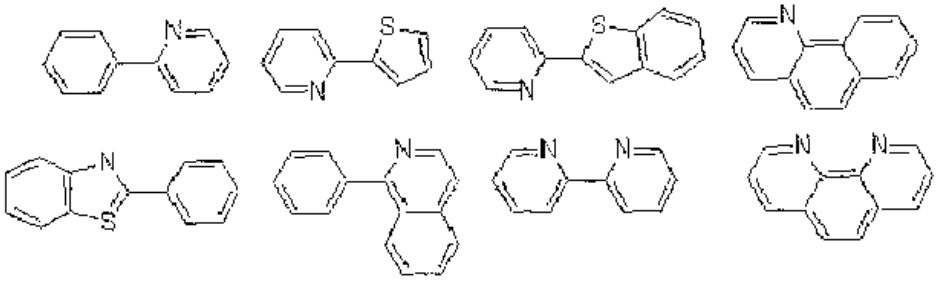


(58)

<62>

<63> 여기서, Ar^4 및 Ar^5는 동일하거나 다를 수 있으며, 임의적으로 치환된 알킬 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택될 수 있고, 그리고 X^1 및 Y^1은 동일하거나 다를 수 있으며, 카본 또는 니트로젠으로부터 독립적으로 선택될 수 있고, 그리고 Ar^4 및 Ar^5는 서로 융합될 수 있다. 여기에서 X^1은 카본이고, Y^1은 니트로젠인 리간드들이 특히 바람직하다.

<64> 바이덴테이트 리간드들의 예들은 아래에 도시된다:

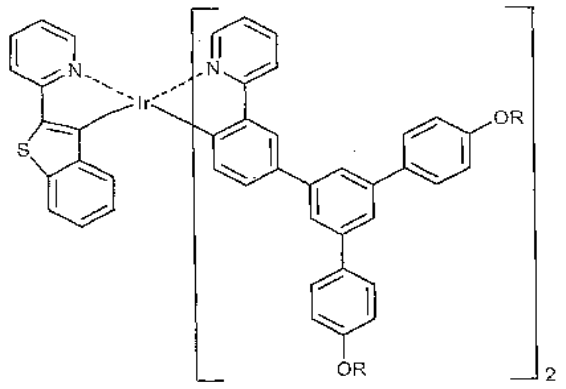


<65>

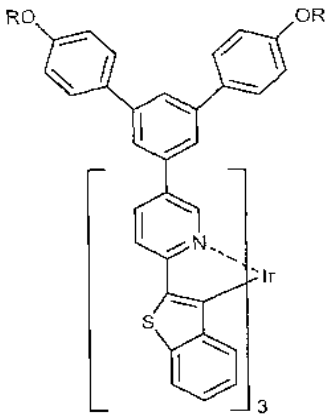
<66> Ar^4 및 Ar^5 각각은 하나 또는 그 이상의 치환기들을 가질 수 있다. 특히, 바람직한 치환기들은 WO 02/45466, WO 02/44189, US 2002-117662 및 US 2002-182441에서 개시된 것과 같은 복합물의 발광에 사용될 수 있는 플루오린 또는 트리플로우로메틸; JP 2002-324679에 개시된 알킬 또는 알콕시기들; WO 02/81448에서 개시된 것과 같은 발광 물질로서 사용될 때, 복합체로 홀 이송을 보조하는데 사용될 수 있는 카르바졸(carbazole); WO 02/68435 및 유럽 특허 제1245659호에서 개시된 것과 같은 추가적인 기들의 부착을 위한 리간드를 기능적으로서 역할할 수 있게 하는 브롬(bromine), 염소(chlorine) 또는 요오드(iodine); 및 WO 02/66552에서 개시된 것과 같은 금속 복합물의 용액 가공성(solution processability)을 얻거나 향상시키는데 사용될 수 있는 덴드론들을 포함한다.

<67> d-블록 원소들과 사용하기에 적합한 다른 리간드들은 디케토네이트들(diketonates), 특히, 각각이 서로 치환될 수 있는 아세틸아세토네이트(acetylacetonate; acac), 트리아릴포스핀들(triarylphosphines) 및 피리딘(pyridine)을 포함한다.

<68> 적색 형광 덴드리머는 화학식 59 또는 60을 가질 수 있다:



(59)



(60)

<69>

<70> 여기서, R = 2-에틸,헥실(2-ethyl,hexyl)이다.

<71> 임의의 적당한 호스트 물질은 적색 인광 물질과 사용될 수 있다. 호스트 물질은 저 분자 또는 폴리머일 수 있다. 바람직하게는, 호스트 물질은 폴리머, 더욱 바람직하게는 결합된 폴리머이다.

<72> 폴리머 호스트 내에서 적색 발광 물질의 농도는 폴리머 호스트로부터의 발광이 눈에 보이지 않도록 충분할 수 있다. 폴리머 호스트 내에서 적색 발광 물질의 농도는 적어도 7.5 중량 퍼센트(wt%)보다 클 수 있다. 폴리머 호스트 내에서 적색 발광 물질의 농도는 적어도 10wt%일 수 있다.

<73> 폴리머 호스트 내에서 적색 발광 물질의 농도는 폴리머 호스트로부터의 발광이 눈에 보이도록 충분할 수 있다.

<74> 바람직한 적색 및 청색 전기장 발광 폴리머들은 치환된다. 치환기들의 예들은 C_{1-20} 알킬 또는 알콕시와 같은 가용기들(solubilizing groups); 플루오린, 니트로 또는 시아노과 같은 전자끌기그룹들; 그리고 폴리머의 유리 전이 온도(Tg)를 증가시키기 위한 치환 물질들을 포함한다.

<75> 적색 전기장 발광 물질은 청색 전기장 발광 물질과는 별개의 물질일 수 있다. 이 경우에, 적색 및 청색 전기장 발광 물질들은 유기 발광 영역에서 서로 혼합될 수 있다. 적색 전기장 발광 물질이 적색 인광 물질일 때, 청색 전기장 발광 물질은 적색 전기장 발광 물질에 대하여 호스트로서의 역할을 할 수 있다.

<76> 대안적으로, 적색 및 청색 전기장 발광 물질들은 유기 발광 영역의 별개의 서버-층들(separate sub-layers)에 포함될 수 있다. 이 경우에, 청색 전기장 발광 물질은 또한 홀들을 적색 전기장 발광 물질로 전달하는 기능을 수행할 수 있으며, 그 역도 가능하다.

<77> 홀 전달 물질을 포함하는 홀 전달 층은 애노드 및 유기 발광 영역 사이에 존재할 수 있다. 홀 전달 물질을 위한 적당한 물질들 홀 전달 폴리머, 특히, 트리아릴아민 반복 유닛을 포함하는 폴리머를 포함한다. 바람직한 트리아릴아민 반복 유닛들은 화학식 1 내지 6을 가지는 것들을 포함한다.

<78> 특히 바람직하게는, 이러한 타입의 바람직한 홀 전달 폴리머들은 플루오렌 반복 유닛 및 트리아릴아민 반복 유닛의 AB 코폴리머들이다.

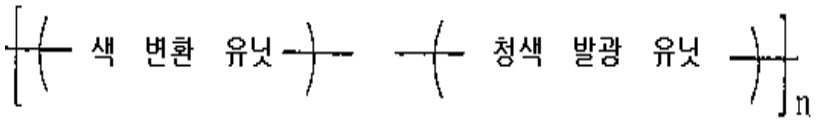
<79> 제1 실시예에서, 청색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 색 변환 유닛에 의해 색 변환된다.

<80> 바람직하게는, 청색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 청색 변환된다. 이 점에 있어서, 바람직하게는, 최대 발광은 10 내지 40 nm, 더욱 바람직하게는, 15 내지 35 nm, 더 더욱 바람직하게는, 20 내지 30 nm로 변환된다. 바람직하게는, 장 파장 모서리는 10 내지 35 nm, 더욱 바람직하게는, 20 내지 25 nm로 변환된다. 바람직하게는, 단 파장 모서리는 0 내지 16 nm, 바람직하게는, 4 내지 16 nm, 더욱 바람직하게는, 8 내지 12 nm로 변환된다.

<81> 본 실시예에서, 바람직하게는, 색 변환된 청색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 CIE 좌표($0.15<x<0.3$, $0.3<y<0.45$), 더욱 바람직하게는, ($0.18<x<0.25$, $0.36<y<0.44$), 가장 바람직하게는, (0.22,0.4)의 좌표를 가진다. 본 실시예에서, 바람직하게는, 색 변환된 청색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 420 내지 520 nm, 더욱 바람직하게는, 450 내지 520 nm의 파장을 가진다. 발광 색은 시안으로서 설명될 수 있었다.

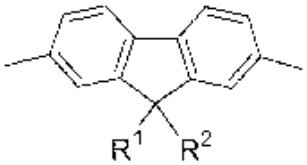
<82> 제1 실시예에서, 바람직하게는, 적색 및 청색 전기장 발광 물질들은 일반적으로 유기 발광 영역에서 서로 혼합되는 별개의 물질들이다. 바람직하게는, 유기 발광 영역은 65 내지 70 nm 범위의 두께를 가지는 층이다.

<83> 청색 전기장 발광 물질은 임의의 적당한 물질일 수 있다. 제1 실시예에서, 바람직하게는, 청색 전기장 발광 물질은 색 변환 유닛을 포함한다. 바람직하게는, 청색 전기장 발광 물질은 폴리머를 포함하고, 색 변환 유닛은, 예를 들어, 아래의 화학식 7에서 보여지는 것과 같이 폴리머의 기본 골격에 포함된다.



<84> (7)

<85> 다른 반복 유닛들은 화학식 7에서 위와 같이 보여진 폴리머 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 폴리머는, 예를 들어, 화학식 8을 가지는 플루오렌 반복 유닛들(바람직하게는, 치환된 2,7 결합 플루오렌 반복 유닛들)과 같은 하나 또는 그 이상의 다른 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 반복 유닛들을 더 포함할 수 있다.



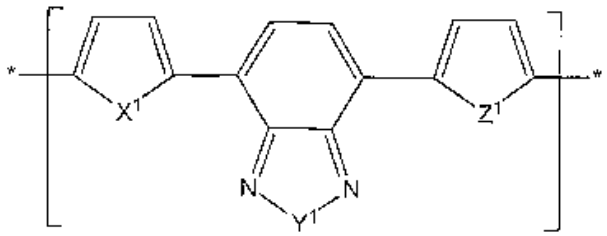
<86> (8)

<87> 여기서, R^1 및 R^2는 수소(hydrogen) 또는 임의적으로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬(heteroarylalkyl)로부터 독립적으로 선택된다. 더욱 바람직하게는, 적어도 하나의 R^1 및 R^2는 임의적으로 치환된 C_4-C_{20} 알킬 또는 아릴기를 포함한다.

<88> 다른 아릴렌 반복 유닛들은 폴리(p-페닐린 비닐렌들)(poly(p-phenylene vinylenes); 2,7-결합된 9,9 디아릴 폴리플루오렌들(2,7-linked 9,9 diaryl polyfluorenes); 폴리스피로플루오렌들(polyspirofluorenes), 특히, 2,7-결합된 폴리-9,9-스피로플루오렌(2,7- linked poly-9,9-spirofluorene); 폴리인데노플루오렌들, 특히, 2,7-결합된 폴리인데노플루오렌들; 폴리페닐렌들(polyphenylenes), 특히, 알킬 또는 알콕시 치환된 폴리-1,4-페닐렌들(alkyl or alkoxy substituted poly-1,4-phenylene)과 같은 폴리(아릴렌 비닐렌들)(poly(arylene vinylenes)을 포함한다. 예를 들어, Adv. Mater. 2000 12(23) 1737- 1750에서 개시된 것과 같은 이러한 폴리머들은 거기에서 언급된다. 바람직하게는, 청색 전기장 발광 물질은 반복 유닛들의 모노머 비에 의해 1 내지 20%, 바람직하게는 5 내지 15%, 가장 바람직하게는 10%의 색 변환 유닛의 농도를 포함한다. 바람직하게는, 청색 전기장 발광 물질은 1 내지 30 몰 퍼센트(mol%)의 청색 발광 유닛을 포함한다. 바람직하게는, 청색 전기장 발광 물질은 하나 또는 그 이상의 다른 플루오렌 반복 유닛들의 3 내지 10 몰 퍼센트를 포함한다.

<89> 바람직한 청색 발광 유닛들은 위의 화학식 1 내지 6에서 보여지는 것과 같다.

<90> 바람직한 적색 발광 물질들은 화학식 (I)의 임의적으로 치환된 반복 유닛을 포함하는 폴리머들을 포함한다.



(I)

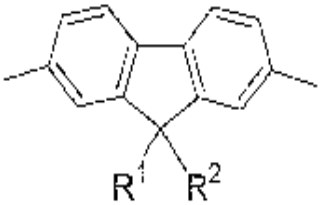
<91>

<92> 여기서, X^1 , Y^1 및 Z^1은 각각 독립적으로 O, S, CR_2, SiR_2 또는 NR이고, 더욱 바람직하게는 O 또는 S이고, 가장

바람직하게는 S이고, 그리고 각각의 R은 독립적으로 알킬, 아릴 또는 H이다. 화학식 (I)의 반복 유닛을 위한 바람직한 치환체는 화학식 (I)의 반복 유닛의 하나 또는 그 이상의 링들 상에 존재할 수 있는 C_{1-20} 알킬이다.

<93> 더욱 바람직하게는, 적색 발광 물질은 J. Appl. Phys. 1996, 79, 934에서 개시된 것과 같은 임의적으로 치환된 1,4-페닐렌 반복 유닛들로부터 선택된 화학식 (I)의 임의적으로 치환된 반복 유닛 및 아릴렌 코-반복 유닛(arylene co-repeat unit); 유럽 특허 번호 제0842208호에서 개시된 것과 같은 플루오렌 반복 유닛들; 예들 들어, Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020에서 개시된 것과 같은 인데노플루오렌 반복 유닛들; 및 예를 들어 유럽 특허 번호 제0707020호에서 개시된 것과 같은 스피로플루오렌 반복 유닛들을 포함하는 코폴리머이다. 치환 물질들의 예들은 C_{1-20} 알킬 또는 알콕시와 같은 가용기들(solubilising groups); 플루오린, 니트로(nitro) 또는 시아노와 같은 전자끌기그룹들(electron withdrawing groups); 그리고 폴리머의 유리 전이 온도(glass transition temperature: Tg)를 증가시키기 위한 치환 물질들을 포함한다.

<94> 특히, 바람직한 아릴렌 반복 유닛들은 임의적으로 치환된 2,7-결합된 플루오렌들, 더욱 바람직하게는, 화학식 II의 반복 유닛들을 포함한다.



<95>

<96> (II)

<97> 여기서, R^1 및 R^2는 수소 또는 임의적으로 치환된 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬로부터 독립적으로 선택된다. 더욱 바람직하게는, R^1 및 R^2 중 하나 이상은 임의적으로 치환된 C_4-C_{20} 알킬 또는 아릴기를 포함한다.

<98> 제1 실시예에서, 적색, 녹색 및 청색 전기장 발광 물질들의 앞서 알려진 세 개의 성분(component) 혼합물과 비교해보면, 더욱 안정한 백색 발광 및 매우 긴 소자 수명이 혼합된 적색 전기장 발광 물질 및 청-녹색(색 변환된 청색) 전기장 발광 물질로부터의 결합된 발광으로부터 얻어진다는 것을 알 수 있다. DC 및 펄스화된(pulsed) 소자 수명은, 적색, 녹색 및 청색 전기장 발광 물질들의 앞서 알려진 세 개의 성분 혼합물과 비교해보면, 혼합된 적색 전기장 발광 물질 및 청-녹색 전기장 발광 물질로부터의 결합된 발광을 가지는 본 발명에 따른 소자를 위하여 증가하는 것으로 관찰될 수 있었다.

<99> 더욱 안정한 백색 발광은 펄스화 및 DC 상태 하에서 녹-청색 폴리머의 긴 수명 및 소자의 동작상의 수명(operational lifetime) 동안 매우 적게 변하는 녹-청색 폴리머의 발광 스펙트라에 기인한다. 적색, 녹색 및 청색 전기장 발광 물질들의 세 성분 혼합물로 인하여, 발광 색은 매우 변화될 수 있으며, 적색 및 특히 녹색 성분들의 상대적인 발광의 감소로 인하여 청색화(bluer)된다.

<100> 제2 실시예에서, 적색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 색 변환 유닛에 의해 색 변환된다.

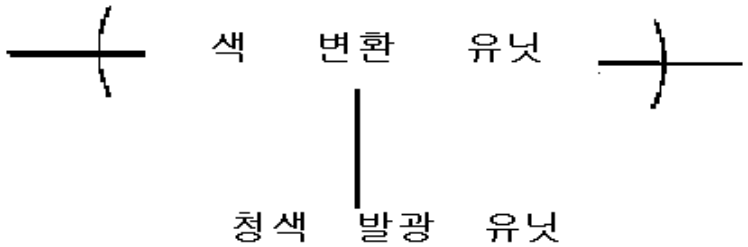
<101> 바람직하게는, 적색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 녹색으로 변환된다. 상술한 바와 같이, 변환의 정도는 색 변환 유닛의 부재 및 존재 상태에서 적색 전기장 발광 물질의 전기장 발광 스펙트라를 참조하여 측정될 수 있다. 이 점에 있어서는, 바람직하게는, 최대 발광은 5 내지 30 nm, 바람직하게는 5 내지 15 nm, 더욱 바람직하게는, 8 내지 12 nm, 더 더욱 바람직하게는, 약 10 nm로 변환된다. 바람직하게는, 장 파장 모서리는 3 내지 12 nm, 더욱 바람직하게는, 5 내지 10 nm로 변환된다. 바람직하게는, 단 파장 모서리는 12 내지 23 nm, 더욱 바람직하게는, 15 내지 20 nm로 변환된다.

<102> 본 실시예에서, 바람직하게는, 색 변환된 적색 전기장 발광 물질로부터의 발광은 (0.64, 0.33) 근방, 더욱 바람직하게는, (0.60,0.38) 근방의 CIE 좌표를 가진다. 발광 색은 적색-오랜지색으로서 설명될 수 있었다.

<103> 제2 실시예에서, 바람직하게는, 청색 전기장 발광 물질은 색 변환 유닛을 포함한다. 이 점에 있어서는, 바람직한 청색 전기장 발광 물질은 폴리머를 포함하며, 상기 폴리머는 다수의 색 변환 유닛들 및 청색 발광 유닛들을

포함하는 기본 골격으로부터 팬던트된 사이드 체인들(side chains)을 포함하는 기본 골격을 가지며, 예를 들어, 상기 폴리머는 아래의 화학식 9에서 보여지는 것과 같은 반복 유닛들 포함할 수 있다.

<104>



(9)

<105> 바람직하게는, 청색 발광 유닛은 트리아릴아민을 포함한다.

<106> 제2 실시예에서, 적색 전기장 발광 물질은 임의의 적당한 물질을 포함할 수 있다.

<107> 본 발명의 제1 견지에 따른 소자는 평판 패널 디스플레이 장치 및 다른 조명 적용 분야들을 위한 백라이트, 특히 주변 조명(ambient lighting) 근원으로서 사용될 수 있다.

<108> 본 발명의 제2 견지에서, 제1 견지와 관련하여 위의 어떤 곳에서 설명된 것과 같이 청색 또는 적색 전기장 발광 물질 및 비-발광 색 변환 장치를 포함하는 전기장 발광 물질을 제공한다. 광을 발광하기 위한 전기장 발광 물질의 사용이 또한 제공된다.

실 시 예

<114> 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 전기장 발광 소자의 구조(architecture)는 투명 유리 또는 플라스틱 기판(1), 인듐 주석 산화물의 애노드(2) 및 캐소드(4)를 포함한다. 유기 발광 영역은 애노드(2)와 캐소드(4) 사이에 제공된다.

<115> 전하 전달, 전하 주입 또는 전하 방지 층들(charge blocking layers)과 같은 다른 층들이 애노드(2)와 캐소드(4) 사이에 배치될 수 있다.

<116> 특히, 애노드(2) 및 전기장 발광 층(3) 사이에 위치된 도핑된 유기 물질로 형성된 도전성 홀 주입 층(conductive hole injection layer)을 제공하여 상기 층 또는 반도체 폴리머의 층으로 애노드로부터의 홀 주입을 보조하는 것이 바람직하다. 도핑된 유기 홀 주입 물질들의 예들은 폴리(에틸렌 다이옥시이소프렌)(poly(ethylene dioxythiophene: PEDT), 특히 유럽 특허 번호 제0901176호 및 유럽 특허 번호 제0947123호에서 개시된 것과 같은 폴리스티렌 슐포네이트(polystyrene sulfonate: PSS) 또는 미국 특허 번호 제5723873호 및 미국 특허 번호 제5798170호에서 개시된 폴리아닐린(polyaniline)으로 도핑된 PEDT를 포함한다.

<117> 만일 표현한다면, 바람직하게는, 애노드(2) 및 전기장 발광 층(3) 사이에 배치된 홀 전달 층은 5.5 eV, 더욱 바람직하게는 4.8 내지 5.5 eV 근방보다 작거나 또는 동일한 HOMO 레벨을 가진다.

<118> 만일 표현한다면, 바람직하게는, 전기장 발광 층(3) 및 캐소드(4) 사이에 배치된 전자 전달 층은 3 내지 3.5 eV 근방의 LUMO 레벨을 가진다.

<119> 유기 발광 영역(3)은 색 변환 유닛, 청색 전기장 발광 물질 및 적색 전기장 발광 물질로 구성될 수 있거나, 또는 하나 또는 그 이상의 다른 물질들과 결합한 이것들을 포함할 수 있다. 특히, 이것들은, 예를 들어, WO 99/48160에서 개시된 것과 같이 홀 및/또는 전자 전달 물질과 혼합될 수 있다. 대안적으로, 청색 및/또는 적색 전기장 발광 물질은 전하 전달 물질에 공유 결합(covalently bound) 될 수 있다.

<120> 캐소드(4)는 유기 발광 영역으로 전자들의 주입을 가능하게 하는 일 함수를 가지는 물질들로부터 선택된다. 다른 인자들(factors)은 캐소드와 유기 발광 영역 사이에서의 역방향 상호 작용(adverse interactions)의 가능성과 같은 캐소드의 선택에 영향을 미친다. 캐소드는 알루미늄 층과 같은 단일 물질로 구성될 수 있다. 대안적으로, 캐소드는, 예를 들어, WO 98/10621에서 개시된 것과 같은 칼슘(calcium) 및 알루미늄의 이중층(bilayer), WO 98/57381, Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 및 WO 02/84759에서 개시된 엘리멘탈 바륨(elemental barium) 다수의 금속들 또는 절연 물질의 얇은 막으로 구성되어 전자 주입, 예를 들어, WO 00/48258에서 개시된 리튬 플루오르화물(lithium fluoride) 또는 Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001에서 개시된 바륨 플루오르화물의 주입을 보조한다. 소자 내부로의 전자들의 효과적인 주입을 제공하기 위하여, 바람직하게는, 캐소드는 3.5

eV, 더욱 바람직하게는, 3.2 eV보다 작은, 가장 바람직하게는, 3 eV보다 작은 일 함수를 가진다.

<121> 광 소자들(optical devices)은 습기(moisture) 및 산소에 민감한(sensitive) 경향이 있다. 따라서, 바람직하게는, 기판(substrate)은 습기 및 산소가 소자 내부로 들어오는 것을 방지하기 위한 훌륭한 장벽 특성들(good barrier properties)을 가진다. 기판은 일반적으로 유리이며, 그러나 선택적으로, 기판들은, 특히 소자의 유연성(flexibility)이 요구되는 곳에 사용될 수 있다, 예를 들어, 기판은 교차 플라스틱(alternating plastic)의 기판 및 장벽 층들(barrier layers)을 개시한 미국 특허 번호 제6268695호에서와 같은 플라스틱 또는 유럽 특허 번호 제0949850호에서 개시된 것과 같은 얇은 유리 및 플라스틱의 판(laminate)을 플라스틱을 포함할 수 있다.

<122> 바람직하게는, 소자는 인캡슐런트(encapsulant)(미 도시)로 둘러싸여서 습기 및 산소의 진입을 방지한다. 적당한 인캡슐런트들은, 예를 들어, 유리 시트(sheet), WO 01/81649에서 개시된 것과 같은 폴리머 및 절연막의 교차 적층들(alternating stacks)과 같은 적당한 장벽 특성들을 가지는 필름들(films) 또는, 예를 들어, WO 01/19142에서 개시된 것과 같은 기밀 컨테이너(airtight container)를 포함한다. 기판 또는 인캡슐런트를 통하여 침투할 수 있는 어떤 주변 습기 및/또는 산소의 흡수를 위한 게터(getter) 물질은 기판과 인캡슐런트 사이에 배치될 수 있다.

<123> 실질적인 소자에 있어서, 전극들 중 적어도 하나는 광이 흡수되거나(광 응답성 소자(photoresponsive device)의 경우) 또는 발광되도록(유기 발광 소자의 경우) 반투성(semi-transparent)이다. 애노드가 투명하다는 점에서, 애노드는 일반적으로 인듐 주석 산화물을 포함한다. 투명 애노드들의 예들은, 예를 들어, 영국 특허 번호 제2348316호에서 개시된다.

<124> 도 1의 실시예는 전기장 발광 층 및 캐소드의 증착(deposition)에 의해 뒤따르는 기판 상에 애노드를 먼저 형성함으로써 형성된 소자를 보여주며, 그러나, 본 발명의 소자는 또한 전기장 발광 층 및 애노드의 증착(deposition)에 의해 뒤따르는 기판 상에 캐소드를 먼저 형성될 수 있음을 인정할 수 있다.

<125> 플루오렌 반복 유닛을 포함하는 폴리머는 하나 또는 그 이상의 홀 전달, 전자 전달 및 소자의 층에 따른 발광의 기능들을 제공할 수 있으며, 이것은 코-반복 유닛들에 그리고 코-반복 유닛들의 물질계(nature)에 사용된다. 바람직한 플루오렌 반복 유닛들은 예를 들어, 화학식 8을 가지는 임의적으로 치환된 2, 7-결합된 플루오렌들이다.

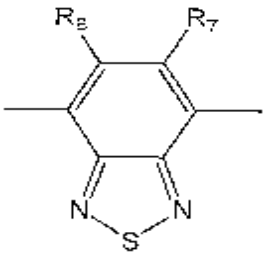
<126> 특히:

<127> - 9,9-디알킬플루오렌의 호모폴리머(homopolymer)와 같은 플루오렌 반복 유닛의 호모폴리머가 이용되어 전자 전달을 제공할 수 있다.

<128> - 플루오렌 유닛 및 트리아릴아민 반복 유닛, 특히, 화학식 1 내지 6으로부터 선택된 반복 유닛을 포함하는 코폴리머가 사용되어 홀 전달 및/또는 발광을 제공할 수 있다.

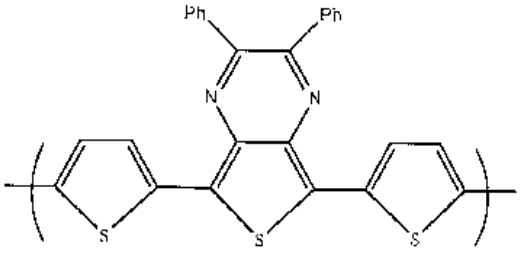
<129> - 플루오렌 유닛 및 헤테로아릴렌 반복 유닛을 포함하는 코폴리머는 전하 전달 및 발광을 위해 사용될 수 있다. 바람직한 헤테로아릴렌 반복 유닛들은 화학식 10 내지 24로부터 선택된다.

<130>

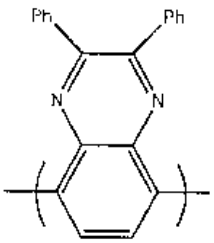


10

<131> 여기서, R_6 및 R_7은 같거나 다를 수 있으며, 각각은 독립적으로 수소 또는 치환기, 바람직하게는, 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬(perfluoroalkyl), 티오알킬(thioalkyl), 시아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬이다. 제조를 용이하게 하기 위하여, 바람직하게는, R_6 및 R_7은 동일하다. 더욱 바람직하게는, 그들은 동일하며, 각각 페닐기(phenyl group)이다.

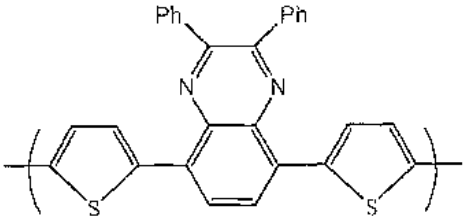


11

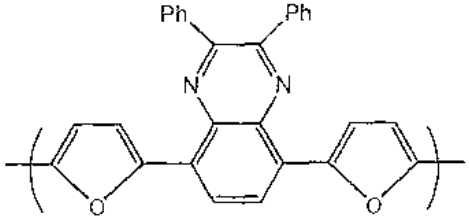


12

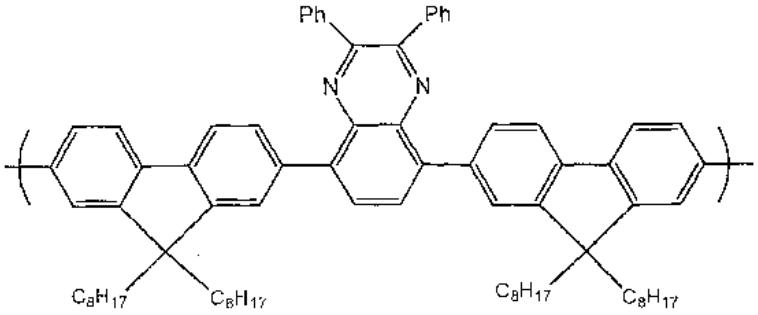
<132>



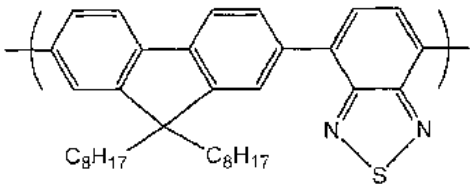
13



14

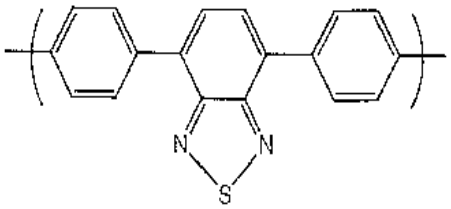


15

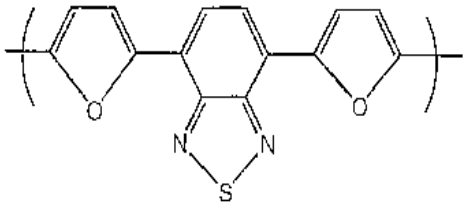


16

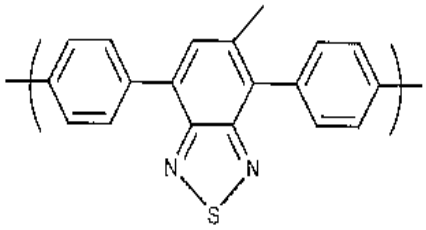
<133>



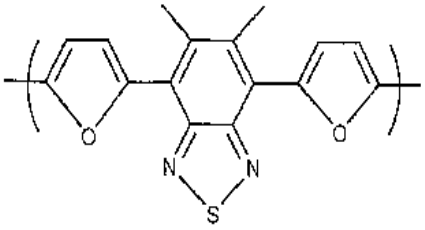
17



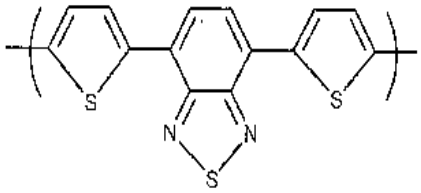
18



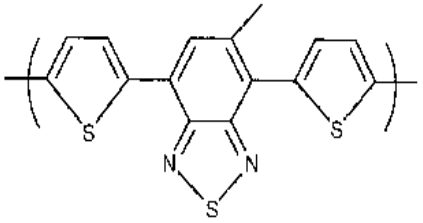
19



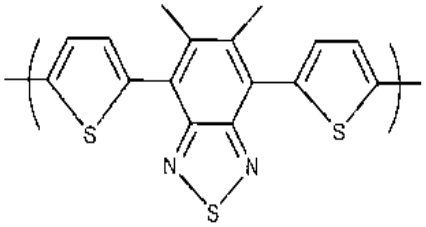
20



21

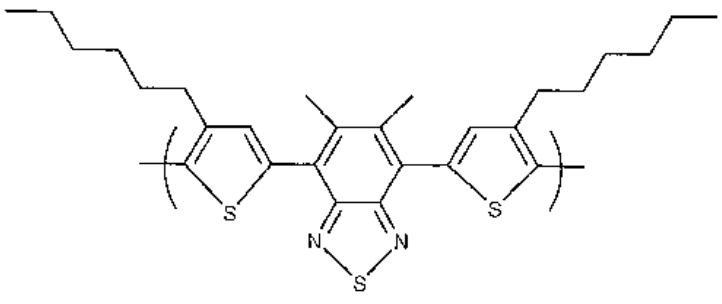


22



23

<134>



24

<135>

<136> 전기장 발광 코폴리머들은, 예를 들어, WO 00/55927 및 미국 특허 번호 제6353083호에서 설명된 것과 같은 전기

장 발광 영역 및 적어도 하나의 홀 전달 영역 및 전자 전달 영역을 포함한다. 만일 홀 전달 영역 및 전자 전달 영역 중 단지 하나가 제공된다면, 전기장 발광 영역은 또한 다른 홀 전달 및 전자 전달 기능성(functionality)을 제공할 수 있다.

<137> 이러한 폴리머 내의 다른 영역들이 미국 특허 번호 제6353083호를 따른 것과 같이 또는 WO 01/62869를 따른 것과 같이 폴리머 기본 골격을 따라 제공될 수 있다.

<138> 이와 같은 폴리머들의 준비를 위한 바람직한 방법들은, 예를 들어, WO 00/53656에서 설명된 것과 같은 스즈키 폴리머리제이션(Suzuki polymerisation) 및, 예를 들어, Polymer Science 1993, 17, 1153-1205의 T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π - Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes",라는 부제로 설명된 것과 같은 야마모토(Yamamoto) 폴리머리제이션이 있다.

<139> 이러한 폴리머리제이션 기술들은 둘다 "금속 주입(metal insertion)"을 통해서 동작하며, 여기서 금속 복합체 촉매(metal complex catalyst)의 금속 원자는 아릴기 및 모노머의 이탈기(leaving group) 사이에 삽입된다. 야마모토 폴리머리제이션의 경우, 니켈 복합체 촉매가 사용되며, 스즈키 폴리머리제이션의 경우에는 팔라듐(palladium) 복합체 촉매가 사용된다.

<140> 예를 들어, 야마모토 폴리머리제이션에 의한 선형 폴리머의 합성물(synthesis)에 있어서, 두 개의 반응성 할로겐기들(two reactive halogen groups)을 가지는 모노머가 사용된다. 이와 유사하게, 스즈키 폴리머리제이션의 방법에 따르면, 적어도 하나의 반응성기는 보론산(boronic acid) 또는 보로닉 에스테르(boronic ester)와 같은 보론 유도체기(boron derivative group)이며, 다른 반응성기는 할로겐이다. 바람직한 할로겐들은 염소, 브롬 및 요오드이고, 더욱 바람직하게는 브롬이다.

<141> 따라서, 본 명세서를 통하여 설명된 아릴기를 포함하는 반복 유닛들 및 끝단기들(end groups)이 적당한 이탈기를 운반하는 모노머로부터 유도(derived)될 수 있다.

<142> 스즈키 폴리머리제이션은 지역 규칙성의(regioregular), 볼록의(block), 그리고 랜덤한(random) 코폴리머들을 제조하는데 이용된다. 특히, 모노폴리머들 또는 랜덤한 코폴리머들은 하나의 반응성기가 할로겐이며, 다른 반응성기가 보론 유도체기일 때 제조될 수 있다. 대안적으로, 블록의 또는 지역 규칙성의, 특히 AB, 코폴리머들은 제1 모노머의 두 개의 반응성기가 보론이고 제2 모노머의 두 개의 반응성기가 할로겐일 때, 제조될 수 있다.

<143> 할로겐 화합물들(halides) 대신으로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈기들은 토실레이트(tosylate), 메실레이트(mesylate) 및 트리플레이트(triflate)를 포함하는 기들을 포함한다.

<144> 단일 폴리머 또는 다수의 폴리머들은 용액으로부터 증착되어 층을 형성한다. 폴리아릴렌들, 특히, 폴리플루오렌들을 위한 적당한 솔벤트들(solvents)은 톨루엔 및 크실렌(xylene)과 같은 모노- 또는 폴리-알킬벤젠들(mono- or poly-alkylbenzenes)을 포함한다. 특히, 바람직한 용액 정착 기술들은 스핀-코팅(spin-coating) 및 잉크젯 프린팅(inkjet printing)이다.

<145> 스핀-코팅은 전기장 발광 물질의 패터닝(patterning)이 필수적이지 않는 소자들, 예를 들어, 조명 적용 분야들 또는 단순한 단색 분활된 디스플레이 장치들(simple monochrome segmented displays)을 위해 특히 적합하다.

<146> 잉크젯 프린팅은 높은 정보 콘텐츠 디스플레이 장치들(high information content displays), 특히 풀 컬러 디스플레이 장치들(full colour displays)을 위해 특히 적합하다. 유기 발광 소자들의 잉크젯 프린팅은, 예를 들어, 유럽 특허 번호 제0880303호에서 설명된다.

<147> 만일 소자의 다층들이 용액 처리 공정에 의해 형성된다면, 당업자는, 예를 들어, 이러한 층들의 제1 층이 형성된 물질이 제2 층을 증착시키는데 사용된 솔벤트 내에서 용해되지 않도록 연속하는 층의 증착 또는 인접한 층들을 위한 물질들의 선택 전에 하나의 층의 교차결합(crosslinking)에 의한 인접한 층들과의 상호 혼합(intermixing)을 방지하는 기술을 알 수 있을 것이다.

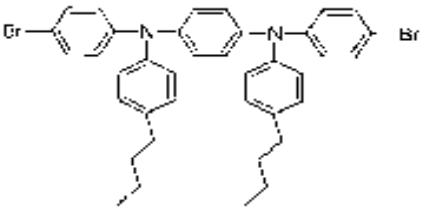
<148> 예시 1

<149> (a) 색 변환된 청색 전기장 발광 폴리머의 준비

<150> WO 03/095586에서 설명된 것과 같은 상대적인(comparative) 청색 전기장 발광 폴리머는 9,9-디페닐플루오렌(9,9-diphenylfluorene) 및 9,9-디옥실플루오렌(9,9-dioctylfluorene)의 디보로닉 에스테르들(diboronic esters) 및 디브로모 모노머들(dibromo monomers) 및 하기 모노머 1의 5몰 퍼센트(mol%)를 이용하여 WO 00/53656에서 설명된 설명된 것과 같이 스즈키 폴리머리제이션에 의해 제조되었다. 색 변환된 청색 전기장 발광

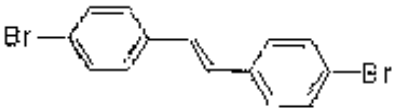
폴리머는 10 몰%의 플루오렌 모노머들이 아래의 10 몰%의 색 변환 모노머 2로 대체된 것을 제외하고는 동일한 방법에 의해 준비되었다.

<151>



모노머 1

<152>

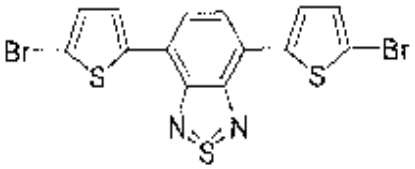


모노머 2

<153> 색 변환은 청색 전기장 발광 물질의 유기 발광 스펙트라와 색 변환된 청색(시안(cyan)) 전기장 발광 물질을 비교하는 도 3의 결과들로부터 보여질 수 있다.

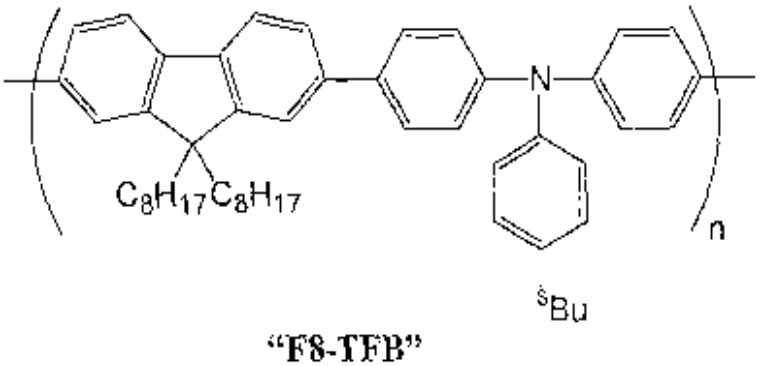
<154> (b) 본 발명에 따른 이중-혼합물 시스템(bi-blend system)을 이용한 백색 발광 소자의 준비

<155> WO 00/46321에서 개시된 것과 같이, 모노머 3으로부터 유도된 9,9-디알킬플루오렌 반복 유닛들, 벤조티아디아졸(benzothiadiazole) 반복 유닛들, 트리아릴아민 반복 유닛들 및 적색 반산 반복 유닛들을 포함한는 적색 전기장 발광 폴리머는 WO 00/53656에서 설명된 것과 같은 스즈키 폴리머리제이션에 의해 제조되었다.



<156> 모노머 3

<157> 폴리(에틸렌 디옥시이소펜(dioxythiophene))/폴리(스티렌 술폰네이트)(PEDT / PSS)(Baytron P®로서 독일의 H C Starck of Leverkusen로부터 구입가능)는 스핀 코팅에 의해 유리 기판(미국의 Applied Films, Colorado로부터 구입가능) 상에 지지된 인듐 주석 산화 애노드 전반에 걸쳐 증착되었다. F8-TFB(아래에 보임)의 홀 전달 층은 약 10 nm의 두께로 자일렌(xylene) 용액으로부터 스핀 코팅에 의해 PEDT/PSS 층 상에 증착되고 한 시간 동안 180℃의 온도로 가열된다. 99.5:0.5 비율의 색 변환된 청색 전기장 발광 폴리머 및 적색 전계방광 포리머의 혼합물은 65 nm 근방의 두께로 자일렌 용액으로부터 스핀 코팅에 의해 F8-TFB의 층 상에 증착된다. Ba/Al 캐소드는 반도체 폴리머 상에서 약 10 nm까지의 두께로 바륨의 제1 층 및 약 100 nm의 두께로 알루미늄 바륨의 제2 층을 증발시킴으로써 폴리머 상에 형성된다. 최종적으로, 기밀 씰(airtight seal)을 형성하기 위하여 소자 상에 배치되고 기판 상에 고정된 게터를 포함하는 금속 밀폐제(metal enclosure)를 이용하여 소자는 밀폐된다(sealed).



"F8-TFB"

<158>

도면의 간단한 설명

<109> 본 발명의 첨부된 도면들을 참조하여 상세히 설명될 것이며, 여기서,

<110> 도 1은 유기 발광 소자의 일반적인 단면을 보여주며;

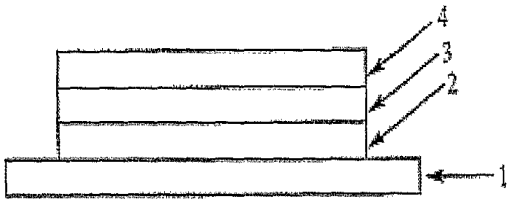
<111> 도 2a는 본 발명에 따른 발광에서 색 변환을 보여주며;

<112> 도 2b는 제2 발광기의 존재 상태에서 전기장 발광 스펙트라 상에서의 제2 발광 피크의 효과를 보여주며; 그리고

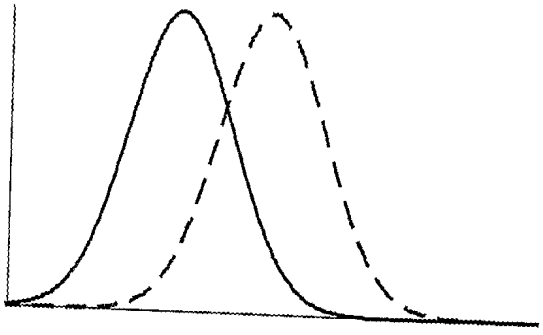
<113> 도 3은 예시 1a와 관련하여 설명된 것과 같이 스틸벤 반복 유닛의 결합(incorporation)으로부터의 색 변환을 보여준다.

도면

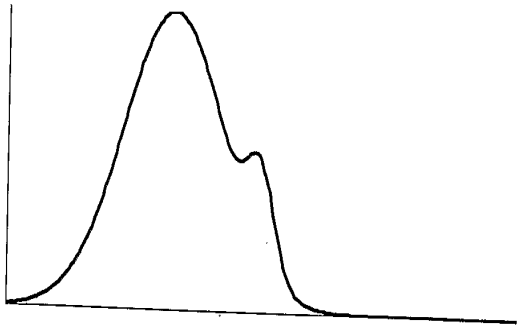
도면1



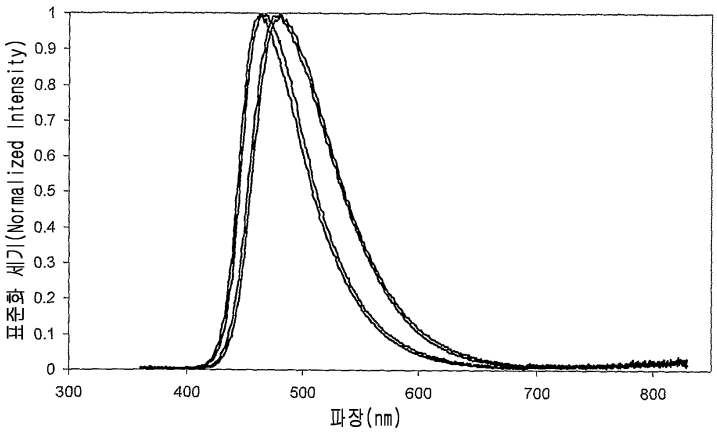
도면2a



도면2b



도면3


표준화 세기(Normalized Intensity)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
300
400
500
600
700
800
파장(nm)