



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월07일
(11) 등록번호 10-1916480
(24) 등록일자 2018년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C08G 61/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7001927
(22) 출원일자(국제) 2011년06월24일
심사청구일자 2016년06월24일
(85) 번역문제출일자 2013년01월24일
(65) 공개번호 10-2014-0000660
(43) 공개일자 2014년01월03일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2011/000962
(87) 국제공개번호 WO 2011/161425
국제공개일자 2011년12월29일
(30) 우선권주장
1010741.5 2010년06월25일 영국(GB)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003013056 A*
JP2003155476 A*
KR1020060132597 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 주오구 신가와 2초메 27-1
(72) 발명자
필로우 조나단
영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼튼 비지니
스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
지 리미티드
로버츠 매튜
영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼튼 비지니
스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로
지 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 19 항

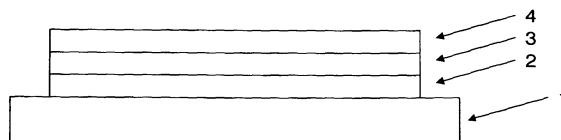
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 유기 발광 소자 및 방법

(57) 요약

본 발명은 유기 발광 다이오드에서 사용될 수 있는 조성물에 관한 것으로서, 발광 반복 단위체를 포함하는 형광 발광 중합체, 및 상기 발광 중합체에 결합된 삼중항-수용 단위체를 갖는다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

판타니 마르티나

영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼튼 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드

킹 사이몬

영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼튼 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드

카스 마이클

영국 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼튼 비지니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드

(30) 우선권주장

1010742.3 2010년06월25일 영국(GB)

1010743.1 2010년06월25일 영국(GB)

1010745.6 2010년06월25일 영국(GB)

1101642.5 2011년01월31일 영국(GB)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 IIb의 반복 구조를 포함하는 삼중항-수용(triplet-accepting) 올리고머 또는 중합체와 혼합된 형광 발광 중합체를 포함하고, 하기 수식 1을 만족하는 조성물:

[화학식 IIb]

(TAU-스페이서)_m

[수식식 1]

$T_{IE} > T_{IA}$

상기 식에서,

TAU는 삼중항-수용 단위체를 나타내고,

스페이서는 스페이서 기이고,

m은 2 이상이며,

T_{IE} 는 형광 발광 중합체의 삼중항 여기 상태 에너지 준위를 나타내고,

T_{IA} 는 삼중항-수용 올리고머 또는 중합체의 삼중항 여기 상태 에너지 준위를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 스페이서가 아릴렌 및 헤테로아릴렌 기로부터 선택되는, 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

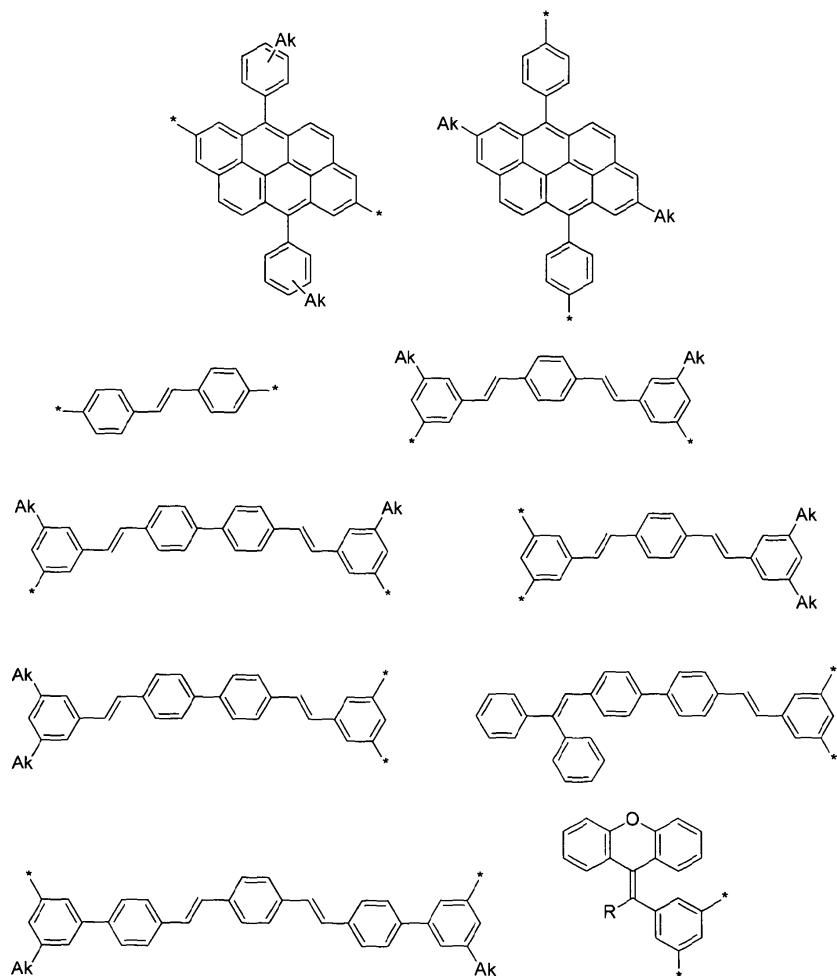
상기 스페이서가, 치환된 페닐, 바이페닐 및 플루오렌으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 삼중항-수용 올리고머 또는 중합체가 중합체이고,

상기 TAU가 하기 반복 단위체로부터 선택되는, 조성물:



상기 식들에서,

*는 반복 단위체를 중합체 쇄에 연결하기 위한 연결점을 나타내고,

Ak는 알킬이고,

R은 H 또는 치환체이다..

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 삼중항-수용 단위체가 하나 이상의 가용화 기(solubilising group)로 치환되는, 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 가용화 기가 알킬 및 알콕시로부터 선택되는, 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

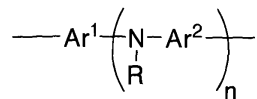
상기 발광 중합체가 아릴아민 반복 단위체를 포함하는, 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 아릴아민 반복 단위체가 하기 화학식 V의 단위체인, 조성물:

[화학식 V]



상기 식에서,

Ar¹ 및 Ar²는, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고,

n은 1 이상이고,

R은 H 또는 치환체이다.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

n이 1 또는 2인, 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

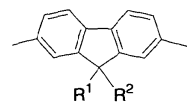
상기 발광 중합체가 아릴 또는 헤테로아릴 반복 단위체를 포함하는, 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 발광 중합체가 하기 화학식 IV의 반복 단위체를 포함하는 조성물:

[화학식 IV]



상기 식에서,

R¹ 및 R²는 독립적으로 H 또는 치환체이며, R¹ 및 R²는 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 400 내지 500 nm 범위의 광발광성 발광(photoluminescent light emission) 피크 파장을 갖는, 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 삼중항-수용 단위체가 페릴렌을 포함하지 않는, 조성물.

청구항 15

용매 및 제 1항 내지 제 4항, 제 6항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 배합물

(formulation).

청구항 16

애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이의 발광층을 포함하는 유기 발광 소자로서,
상기 발광층이 제 1항 내지 제 4항, 제 6항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 17

제 16 항에 따른 유기 발광 소자의 제조 방법으로서,
상기 조성물 및 용매를 포함하는 배합물을 침착시키는 단계, 및
용매를 증발시키는 단계
를 포함하는, 제조 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,
상기 삼중항-수용 단위체가, 상기 발광 중합체에 의해 생성된 삼중항 여기자를 켄칭시키는, 조성물.

청구항 19

제 1 항에 있어서,
상기 삼중항-수용 단위체가, 상기 발광 중합체로부터 삼중항-수용 단위체로 전달되는 삼중항 여기자의 삼중항-삼중항 소멸(annihilation)을 매개하는, 조성물.

청구항 20

제 1 항에 있어서,
상기 삼중항-수용 단위체가, 비치환 또는 하나 이상의 알킬 기로 치환된 안트라센인, 조성물.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

발명의 설명

기술 분야

본원은 유기 발광 조성물, 이를 함유하는 소자 및 상기 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 본원은, 2010년 6월 25일자로 출원된 영국 특허출원 제 1010741.5 호, 2010년 6월 25일자로 출원된 영국 특허출원 제 1010742.3 호, 2010년 6월 25일자로 출원된 영국 특허출원 제 1010745.6 호, 2010년 6월 25일자로 출원된 영국 특허출원 제 1010743.1 호, 및 2011년 1월 31일자로 출원된 영국 특허출원 제 1101642.5 호를 우선권으로 주장한다. 각각의 전술한 우선권-주장 출원의 내용은 그 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0003] 활성 유기 물질을 포함하는 전자 소자는 유기 발광 다이오드, 유기광전 소자, 유기 광센서, 유기 트랜지스터 및 메모리 어레이 소자와 같은 소자에서 사용하기 위해 관심이 증가하고 있다. 유기 물질을 포함하는 소자는, 저-중량, 저 전력 소비 및 가요성과 같은 장점을 제공한다. 게다가, 가용성 유기 물질을 사용하면, 소자 제조에서의 용액 가공, 예를 들어 잉크젯 인쇄 또는 스핀-코팅을 사용하는 것이 허용된다.
- [0004] 전형적인 유기 발광 소자("OLED")는 예를 들어, 인듐-주석-옥사이드("ITO")와 같은 투명 애노드로 코팅된 유리 또는 가소성 기판 위에 제작된다. 하나 이상의 전기발광 유기 물질의 박막의 층이 제 1 전극 위에 제공된다. 마지막으로, 전기발광 유기 물질의 층의 위에 캐소드가 제공된다. 전하 수송층, 전하 주입층 또는 전하 차단층이 애노드와 발광층 사이 및/또는 캐소드와 발광층 사이에 제공될 수 있다.
- [0005] 작동 중, 애노드를 통해 정공이 소자에 주입되며, 캐소드를 통해 전자가 소자에 주입된다. 정공 및 전자는 유기 발광층에서 조합되어 여기자를 형성하고, 그다음 이 여기자는 방사성 감쇠를 겪어서 광을 방출한다.
- [0006] 국제특허 공개공보 제 W090/13148 호에서, 유기 발광 물질은 공액결합 중합체, 예를 들어 폴리(페닐렌비닐렌)이다. 미국특허 제 4,539,507 호에서, 유기 발광 물질은 작은 분자 물질, 예를 들어 트리스-(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄("Alq₃")으로 공지된 부류의 물질이다.
- [0007] 이러한 물질은 단일항 여기자의 방사성 감쇠에 의해 전기발광(형광)되지만, 스핀 통계학으로 보면 75%까지의 여기자는 삼중항 여기자이고, 이는 비-방사성 감쇠를 겪어서, 즉 형광 OLED의 경우 양자 효율은 25% 정도로 낮을 수 있다. 예를 들어, 문헌[Chem. Phys. Lett., 1993, 210, 61], 문헌[Nature (London), 2001, 409, 494], 문헌[Synth. Met., 2002, 125, 55] 및 그 내부의 참고 문헌을 참고한다.
- [0008] 상대적으로 긴-수명을 갖는 삼중항으로 여기된 상태를 가질 수 있는 삼중항 여기자의 존재는, 삼중항-삼중항 또는 삼중항-단일항 상호작용의 결과로서 OLED 수명에 해로울 수 있음이 상정되어 왔다(OLED 수명의 문맥에서 본원에 사용되는 "수명"이란, 정전류에서의 OLED 휘도가 초기 휘도 값으로부터 50%로 떨어지는데 걸리는 시간의 길이를 의미하며, 삼중항 여기 상태의 수명의 문맥에서 본원에 사용되는 "수명"은 삼중항 여기자의 1/2 수명을 의미한다).
- [0009] 국제특허 공개공보 제 W02005/043640 호는 페릴렌 유도체를 유기 발광 소자 내의 유기 발광 물질과 블렌딩시키는 것은 소자의 수명을 약간 증가시킬 수 있다고 개시하고 있다. 그러나, 더 높은 농도의 페릴렌 유도체는 수명에 있어서 더 큰 개선을 제공하지만, 이는 발광 스펙트럼에서 상당한 적색-이동(red-shift)을 제공한다.
- [0010] 미국특허출원 제 2007/145886 호는 삼중항-삼중항 또는 삼중항-단일항 상호작용을 억제 또는 감소하기 위한 삼중항-퀸칭(quenching) 물질을 포함하는 OLED를 개시하고 있다.
- [0011] 미국특허출원 제 2005/095456 호는, 호스트 물질, 염료 또는 안료, 및 에너지 준위가 상기 염료 또는 안료의 흡수 엣지보다 높은 첨가제를 포함한다.
- [0012] OLED는 디스플레이 및 조명 제품에서 큰 잠재력을 나타낸다. 그러나, 이러한 소자의 성능을 개선시킬 필요가 있다.

발명의 내용

- [0013] 제 1 양태에서, 본 발명은, 형광 발광 중합체 및 삼중항-수용(triplet-accepting) 단위체를 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0014] 하나의 임의적 양태에서, 상기 삼중항-수용 단위체는 상기 발광 중합체 또는 상기 조성물 중의 임의의 다른 성분과 혼합된 삼중항 수용 화합물이다.
- [0015] 또 다른 임의적 양태에서, 상기 삼중항-수용 단위체는 상기 발광 중합체 또는 상기 조성물 중의 임의의 다른 성

분에 결합된다.

[0016] 임의적으로, 상기 조성물은 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질 중 하나 이상을 포함하고, 상기 삼중항-수용 단위체가 상기 정공 수송 물질, 상기 전자 수송 물질 및 상기 발광 물질 중 하나 이상에 결합된다.

[0017] 임의적으로, 상기 삼중항-수용 단위체는 상기 발광 중합체에 결합된다.

[0018] 임의적으로, 상기 발광 중합체는, 전자 수송능 제공 반복 단위체 및 정공 수송능 제공 반복 단위체 중 하나 이상, 및 발광 반복 단위체를 포함하고, 상기 삼중항-수용 물질은 상기 발광 반복 단위체, 전자 수송능 제공 반복 단위체 및 정공 수송능 제공 반복 단위체 중 하나 이상에 결합된다.

[0019] 임의적으로, 상기 삼중항-수용 단위체는 상기 발광 중합체의 주쇄 내의 반복 단위체이거나 또는 상기 발광 중합체의 측쇄 기 또는 말단 기이다.

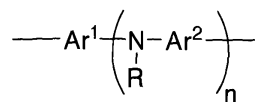
[0020] 임의적으로, 상기 삼중항-수용 단위체는 하나 이상의 가용화 기로 치환된다.

[0021] 임의적으로, 상기 가용화 기는 알킬 및 알콕시로부터 선택된다.

[0022] 임의적으로, 상기 발광 중합체는 아릴아민 반복 단위체를 포함한다.

[0023] 임의적으로, 상기 아릴아민 반복 단위체는 하기 화학식 V의 단위체이다:

[0024] [화학식 V]



[0025]

[0026] 상기 식에서,

[0027] Ar^1 및 Ar^2 는 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고,

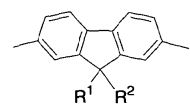
[0028] n 은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고,

[0029] R은 H 또는 치환체이다.

[0030] 임의적으로, 상기 중합체는 아릴 또는 헤테로아릴 반복 단위체를 포함한다.

[0031] 임의적으로, 상기 중합체는 하기 화학식 IV의 반복 단위체를 포함한다:

[0032] [화학식 IV]



[0033]

[0034] 상기 식에서,

[0035] R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 또는 치환체이며, R^1 및 R^2 는 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0036] 임의적으로, 삼중항-수용 물질은 0.1몰% 이상의 양으로 존재한다.

[0037] 임의적으로, 상기 조성물은 400 내지 500 nm 범위에서 광발광성 발광(photoluminescent light emission) 피크 파장을 갖는다.

[0038] 임의적으로, 상기 삼중항-수용 단위체는 페릴렌을 포함하지 않는다.

[0039] 제 2 양태에서, 본 발명은, 용매 및 제 1 양태에 따른 조성물을 포함하는 배합물(formulation)을 제공한다.

[0040] 제 3 양태에서, 본 발명은, 애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이의 발광층을 포함하는 유기 발광 소자를 제공하며, 이때 상기 발광층은 제 1 양태에 따른 조성물을 포함한다.

[0041] 제 4 양태에서, 본 발명은, 제 2 양태에 따른 배합물을 침착시키는 단계, 및 용매를 증발시키는 단계를 포함하는, 제 3 양태에 따른 유기 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.

- [0042] 제 5 양태에서, 본 발명은, 삼중항-수용 단위체의, 상기 단위체 및 발광 중합체를 포함하는 조성물에서 상기 발광 중합체에 의해 생성된 삼중항 여기자를 수용하기 위한 용도를 제공한다.
- [0043] 상기 삼중항-수용 단위체 및 발광 중합체는 본 발명의 제 1 양태를 참고하여 기재될 수 있다.
- [0044] 임의적으로, 제 5 양태에 따르면, 상기 삼중항-수용 단위체는 상기 발광 중합체와 물리적으로 혼합된다.
- [0045] 임의적으로, 제 5 양태에 따르면, 상기 삼중항-수용 단위체는 상기 발광 중합체에 화학적으로 결합된다.
- [0046] 임의적으로, 제 5 양태에 따르면, 상기 삼중항-수용 단위체는 상기 발광 중합체에 의해 생성된 삼중항 여기자를 켄칭시킨다.
- [0047] 임의적으로, 제 5 양태에 따르면, 상기 삼중항-수용 단위체는, 상기 발광 중합체로부터 삼중항-수용 단위체로 전달되는 삼중항 여기자의 삼중항-삼중항 소멸을 매개한다.
- [0048] 제 1 양태에서의 발명은 화학식 I의 삼중항-수용 단위체가 실질적으로 어떠한 광도 방출하지 않는 조성물에 관한 것임을 알 것이다. 발광 물질의 S_1 에너지 준위로부터 삼중항-수용 물질의 S_1 준위로 단일항 여기자의 임의의 실질적인 이동을 예방하기 위해서, 발광 물질의 여기된 단일항 상태 에너지 준위(S_1)는 삼중항-수용 단위체의 상응하는 에너지 준위 이하, 바람직하게는 미만이다.
- [0049] 본원에 사용된 "삼중항-수용 단위체"는 발광 단위체로부터 삼중항 여기자를 수용할 수 있는 단위체를 의미한다. 효율적으로 작동하기 위해서, 상기 삼중항-수용 단위체는 발광 단위체보다 에너지 측면에서 낮은 삼중항 여기 상태 에너지 준위 T_1 를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0050] 도 1은 화학식 I의 화합물에 의한 삼중항 켄칭을 도시한 개략도이다.
- 도 2는 화학식 I의 화합물을 포함하는 제 1 삼중항-삼중항 소멸 기작을 도시한 개략도이다.
- 도 3은 제 2 삼중항-삼중항 소멸 기작을 도시한다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자를 도시한다.
- 도 5는 실시예 소자 및 비교예 소자에 대한 외부 양자 효율 대 전압의 그래프이다.
- 도 6은 실시예 소자 및 비교예 소자에 대한 삼중항 밀도를 도시한 그래프이다.
- 도 7은 실시예 소자의 시간별(time resolved) 전기발광의 그래프이다.
- 도 8은 실시예 소자 및 비교예 소자의 외부 양자 효율 대 시간의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] 본 발명의 발명자들은 소자 수명의 강하를 유발하는 경로에 의한 감쇠를 줄이거나 배제하기 위해서, 삼중항 여기자가 감쇠를 겪는 것을 유발할 수 있는 복수개의 경로를 확인하였다. 이는, 켄칭 과정에 의해 삼중항 여기자가 방사선 없이 감쇠되는 경로, 및 삼중항 여기자가 삼중항-삼중항 소멸을 겪어서, 비-방사선 켄칭 경로에 비해 우수한 소자 효율을 제공할 수 있는 지연된 형광을 유발하는 경로를 포함한다.
- [0052] 삼중항 켄칭
- [0053] 도 1은 예시적인 OLED에 대한 제 1 에너지 전달 기작을 도시한다. 어떠한 의심도 피하기 위해서, 도 1을 포함하는 본원의 에너지 준위 다이어그램은 어떠한 척도로도 도시되지 않았다. 도 1은, 단일항 여기 상태 에너지 준위 S_{1E} 및 단일항 바닥 상태 에너지 준위 S_{0E} 를 갖는 발광 물질을 포함하는 OLED에 대한 에너지 전달을 도시한다. 형광 $h\nu$ 의 방출에 의한 에너지 S_{1E} 감쇠를 갖는 단일항 여기자는 도 1에서 S_{1E} 및 S_{0E} 사이의 직선 화살표에 의해 도시된다. 삼중항-삼중항 여기자 상호작용 또는 삼중항-단일항 여기자 상호작용은 발광 물질 상에 "초-여기된" 상태를 유발할 수 있다. 이론으로 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 발광 물질 상의 이러한 매우 에너지적인 "초-여기" 상태의 형성은 상기 물질의 작동 수명에 악영향을 미칠 수 있는 것으로 여겨진다. 그러나, T_{1E}

미만의 여기된 삼중항 상태 에너지 준위 T_{1A} 를 갖는 삼중항-수용 단위체를 제공함으로써, 삼중항 여기자가, 도 1에서 점선으로 도시한, 스핀-금지 과정인 T_{1E} 로부터 S_{0E} 로의 방사성 감쇠의 대안으로서 삼중항-수용 단위체로의 켄칭을 위해 전달되는 것이 가능해진다. S_1 및 T_1 준위는, 각각 형광 및 인광 스펙트럼들로부터 측정될 수 있다.

[0054] 삼중항-수용 단위체는, S_{1E} 로부터 S_{1A} 로의 단일항 여기자의 전달을 실질적으로 또는 완전히 억제하도록, 단일항 여기자 상태 에너지 준위인 S_{1E} 보다 높은 단일항 여기 상태 에너지 준위, S_1 를 갖는다. 바람직하게, S_{1A} 는 여기자의 어떠한 실질적 역-전달(back-transfer)도 방지하기 위하여, 에너지 측면에서 S_{1E} 보다 kT 이상 높다. 유사하게, T_{1E} 는, 에너지 측면에서 T_{1A} 보다 kT 이상 높다. 에너지 준위 S_{1A} 가 S_{1E} 보다 큰 것이 바람직할 수 있지만, 이는 삼중항 흡수가 일어나기 위해 필수적인 것은 아님을 이해할 것이다.

[0055] 삼중항-삼중항 소멸

[0056] 도 2는 예시적인 OLED에 대한 제 2 에너지 전달 기작을 도시한다.

[0057] 이러한 실시양태에 따르면, 2개의 삼중항-수용 단위체 사이의 상호작용에 의해 유발되는 삼중항-삼중항 소멸(TTA)은, $2 \times T_{1A}$ 이하의 에너지를 갖는 삼중항-삼중항 소멸 단일항 여기자를 유발하며, 여기서 T_{1A} 는 삼중항-수용 물질의 삼중항 여기 상태 에너지 준위를 나타낸다. 2개의 삼중항-수용 단위체 상에 형성된 이러한 단일항 여기자는, 에너지 측면에서 S_{1A} 및 S_{1E} 보다 높은 에너지 준위인 S_{nA} 를 갖고, 그래서 이것은 S_{1A} 로 전달되고, 그다음 S_{1E} 로 전달되고, 이로부터 광 $h\nu$ 가 지연된 형광으로 발광될 수 있다. 2개의 삼중항-수용 단위체 중 두 번째 위의 삼중항 여기자는 바닥 상태인 T_{0A} 로 감쇠될 수 있다.

[0058] 초기에, T_{1E} 에 형성된 삼중항 여기자는 T_{1A} 로 전달된다. T_{1E} 보다 낮은 에너지 준위인 T_{1A} 를 갖는 삼중항-수용 물질을 제공함으로써, T_{1E} 로부터 T_{1A} 까지의 여기자의 신속한 전달이 발생할 수 있다. 이러한 전달은, 스핀-금지 과정인, 도 1에서 점선 화살표로 표시한, T_{1E} 로부터 S_{0E} 로의 삼중항 여기자의 감쇠 속도에 비해 상대적으로 신속하다. T_{1E} 와 T_{1A} 사이의 에너지 갭은, T_{1A} 로부터 T_{1E} 로의 여기자의 역-전달을 피하기 위해서, kT 보다 큰 것이 바람직하다. 유사하게, S_{1A} 와 S_{1E} 사이의 에너지 갭은, S_{1E} 로부터 S_{1A} 로의 여기자의 역-전달을 피하기 위해서, kT 보다 큰 것이 바람직하다.

[0059] 삼중항-삼중항 소멸과의 경쟁에서, T_{1A} 에서의 삼중항 여기자의 감쇠를 위한 경로는, 도 1을 참고하여 전술한 S_{0A} 로의 비-방사선(켄칭) 경로이다. S_{0A} 로의 감쇠보다 TTA의 가능성(probability)을 극대화하기 위해서 여러 가지의 조치를 취할 수 있으며, 특히 하기와 같다:

[0060] i) T_{1A} 위에서의 삼중항 여기자가 비교적 긴 수명 τ_{TA} 를 갖도록 삼중항-흡수 물질이 선택될 수 있다. 비교적 긴 수명은 S_{0A} 로의 감쇠 속도가 비교적 느림을 의미할 뿐만 아니라, TTA의 가능성이 비교적 높다는 점도 의미한다.

[0061] ii) 발광층 내 삼중항-흡수 물질의 농도는 비교적 높을 수 있고, 예를 들어, 1몰% 초과, 예를 들어 0.1 내지 10 몰%의 범위, 또는 1 내지 10몰%의 범위일 수 있다.

[0062] iii) 2종 이상의 삼중항-수용 물질은, 예를 들어 화학식 II의 단위체와 관련하여 후술하는 바와 같이, 보다 근접하게 제공될 수 있다.

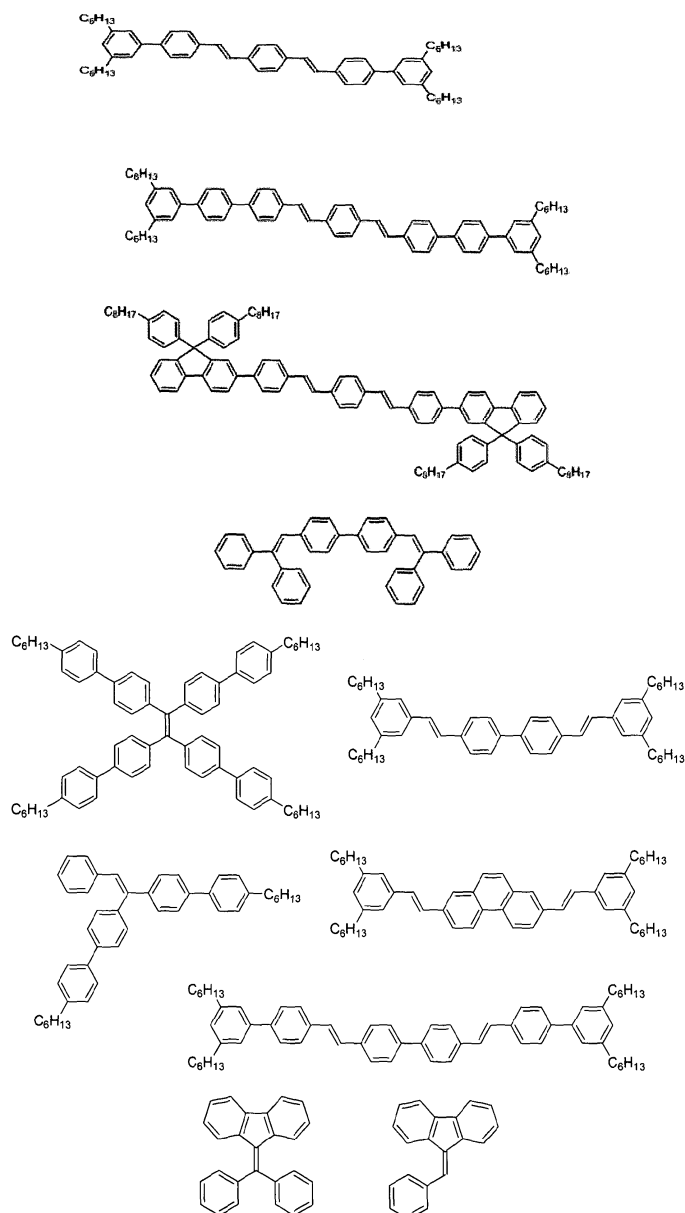
[0063] 상기 각각의 조치들은 단독으로 또는 함께 사용될 수 있다.

[0064] 도 3은 예시적인 OLED의 제 3 에너지 전달 기작을 도시한다.

[0065] 이러한 경우에, 삼중항-수용 단위체 상에 위치한 에너지 T_{1A} 의 삼중항 여기자와, 발광 물질 위에 위치한 에너지 T_{1E} 의 삼중항 여기자 사이에서 삼중항-삼중항 소멸이 발생한다. $T_{1E} + T_{1A}$ 이하의 에너지를 갖는 삼중항-삼중항 소멸 단일항 여기자(TTAS)를 유발함을 이해할 것이다. 이러한 단일항 여기자의 에너지 준위인 S_{nA} 는 S_{1E} 보다 높은 것이며, 이는 그의 에너지를 S_{1A} 로, 이로부터 S_{1E} 로, 이로부터 광 $h\nu$ 가 지연된 형광으로 방출될 수 있음을 이해할 것이다.

- [0066] 도 2 및 3에서, 에너지 준위 S_{1A} 이 S_{1E} 보다 높은 것이 바람직할 수 있지만, 이는 삼중항 흡수가 일어나기 위해 필수적인 것이 아님을 이해할 것이다.
- [0067] 어떠한 이론에 구속됨을 의도하지 않지만, OLED 구동 중 형성된 켄칭 사이트를 통한 삼중항 켄칭을 피함으로써, 소자의 수명이 개선될 수 있는 것으로 여겨진다. 게다가, 안정한 지연된 형광을 제조하기 위해서 TTA를 사용함으로써, 모든 삼중항 여기자가 켄칭되는 소자(도 1에서 도시한 바와 같음)에 비해 또는 지연된 형광의 밀도가 초기 OLED 구동 이후에 급격하게 강해질 수 있는 어떠한 삼중항-수용 단위체도 없는 소자에 비해, 효율을 개선시키는 것이 가능하다.
- [0068] 전술한, 2개 또는 모든 3개의 삼중항-켄칭 기작 및 2개의 TTA 기작이 동일한 소자에서 발생하는 것이 가능하다는 점, 및 TTA의 2개의 기작 각각으로부터의 지연된 형광의 양이 발광 물질의 농도, 삼중항-수용 단위체의 농도, 및 발광 단위체 및 삼중항-수용 단위체 상의 삼중항 여기자의 여기 상태 수명과 같은 인자에 좌우될 것이라는 점이 이해될 것이다. 도 2에 대해 전술된 측정은 TTA의 가능성을 증가시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0069] 발광 중합체로부터 삼중항-수용 물질로의 삼중항 여기자의 전달에 대한 속도 상수는 삼중항 여기자의 켄칭에 대한 속도 상수보다 높도록 선택될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 발광 조성물로부터 방출된 광은 전술된 지연 형광뿐만 아니라, 발광 물질 상에서의 정공 및 전자 재조합으로부터 직접적으로 발생하는 형광("즉각적 형광")을 포함할 수 있다.
- [0071] 당업자는, 발광 조성물로부터 방출된 광에서의 지연된 형광의 존재를 측정하는 방법, 예컨대 즉각적 형광 후에 발광 조성물로부터의 광 방출을 측정하는 방법을 알 것이다.
- [0072] 상기 발광 조성물을 포함하는 OLED의 경우에서, 지연 형광은 TTA 공정 또는 비교적 긴 수명을 갖는 포획된 전하들의 재조합으로부터 기원할 수 있다. TTA 공정은, 문헌[PoPovic, Z.D. & Aziz, H. Delayed electroluminescence in small molecule based organic light emitting diodes: evidence for triplet-triplet annihilation and recombination centre mediated light generation mechanism. J. Appl. Phys. 98, 013510-5 (2005)]에 상세하게 기재된 바와 같이, 음의 바이어스의 짧은 스파이크를 적용하면서 지연 형광의 강도를 측정하는 것에서, 포획된 전하 재조합 공정과 구별될 수 있다. 음의 바이어스가 지연 형광의 강도에 대한 지속 효과가 없는 경우, TTA를 시사한다(상기 바이어스의 제거 이후 지연 형광이 감소되는, 포획된 전하들의 재조합으로부터 발생하는 비-즉각적 형광과 대조적임).
- [0073] 삼중항-수용 단위체
- [0074] 사용되는 삼중항-수용 단위체는, 발광 물질과 화학적으로는 결합되지 않았지만 발광 중합체 및 발광 조성물 중의 임의의 다른 성분과 물리적으로 블렌딩되어 있는 화합물일 수 있다. 다르게는, 삼중항-수용 물질은 발광 물질에 또는 존재하는 경우 전술한 임의의 기타 성분들에 결합될 수 있다.
- [0075] 삼중항-수용 단위체가 발광 물질과 블렌딩되는 경우에, 상기 단위체는 바람직하게는 가용화 기로 치환된다.
- [0076] 예시적 삼중항-수용 화합물은 하나 이상의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 고리를 포함하고, 임의적으로 하나 이상의 알켄일 또는 알킨일 기를 포함하는 방향족 또는 헤테로방향족 화합물, 예컨대 폴리방향족 탄화수소, 예를 들면 안트라센 및 안탄트렌 및 이들의 유도체; 모노스티릴 또는 디스티릴 아릴 및 이들의 유도체, 예를 들면 디스티릴벤젠, 디스티릴바이페닐, 스틸벤, 풀벤, 다이벤조풀벤, 사이클로옥타테트라엔과 같은 사이클릭 폴리엔을 비롯한 선형 폴리엔(2 내지 6 알켄), 및 본원에 참고로 인용된 문헌[Handbook of Photochemistry, 2nd Edition, Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hug]에 기재된 추가의 물질을 포함한다. 상기의 각각의 화합물은 예를 들면 알킬 기로 임의적으로 치환될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 삼중항-수용 단위체는 12 개 초과 sp^2 하이브리드화된 탄소 원자를 포함하는 폴리사이클릭 방향족 탄화수소 단위체를 포함하지 않는다.
- [0077] 예시적인 모노스티릴 및 디스티릴 아릴 화합물은 하기의 것을 포함한다:

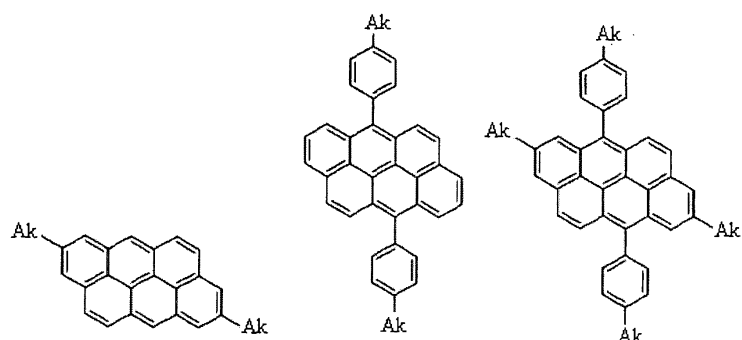
[0078]



[0079]

[0080]

예시적 안탄트렌 화합물은 하기의 것을 포함한다:



[0081]

[0082]

상기 식에서,

[0083]

Ar 은 알킬, 특히 분지쇄 또는 직쇄 C₁₋₁₀ 알킬이다. 특히 바람직한 알킬 기는 n-부틸, t-부틸, n-헥실 및 n-옥틸이다.

[0084]

삼중항-수용 단위체는, 발광 중합체 및 조성물 중에 존재할 수 있는 임의의 다른 성분들과 물리적으로 혼합된 화합물일 수 있거나, 이는 발광 조성물 또는 이러한 다른 성분들(존재하는 경우) 중의 하나에 결합될 수 있다.

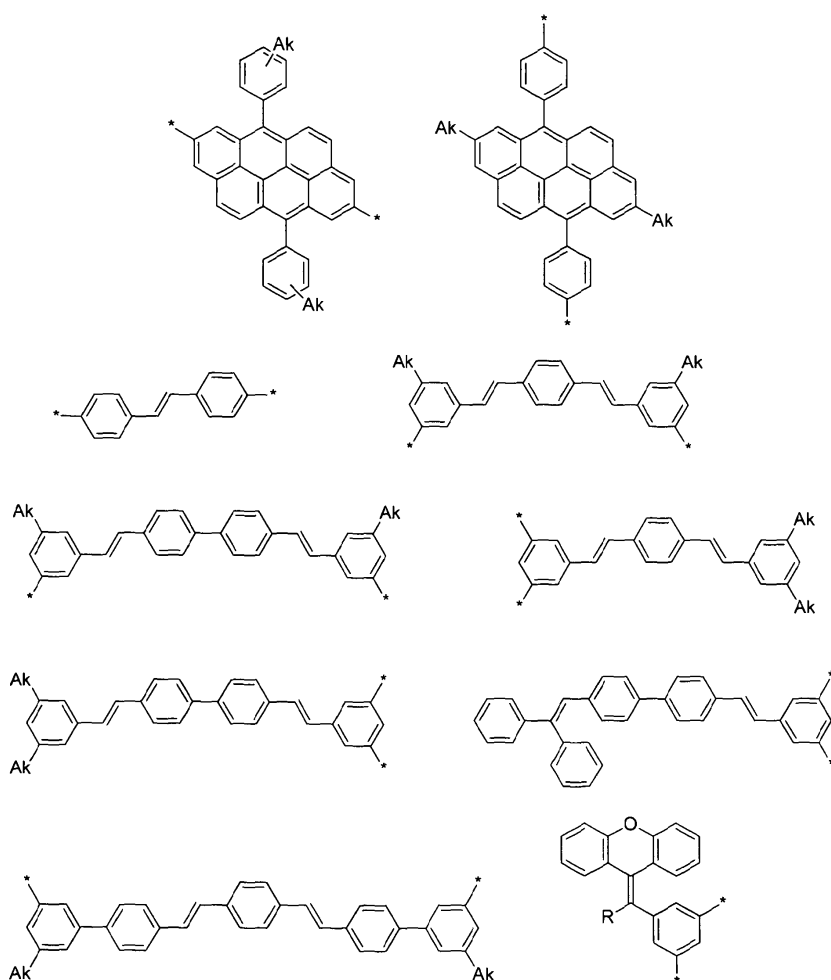
다른 성분 또는 성분들은 예컨대 하나 이상의 전하 수송 물질, 예를 들면 정공 수송 또는 전자 수송 물질일 수 있다. 삼중항-수용 단위체가 발광 중합체에 결합된 경우, 이는 중합체 주쇄 내의 반복 단위, 중합체 주쇄에 매달린 하나 이상의 측쇄 기, 또는 중합체 말단 기로서 제공될 수 있다.

[0085]

삼중항-수용 단위체는, 2개 이상의 치환체, 예를 들면 금속-촉매작용 교차-커플링 반응에 참여할 수 있는 이탈기로 치환된 삼중항-수용 반복 단위체를 포함하는 단량체를 중합시킴으로써 발광 중합체의 주쇄에 결합될 수 있다(2개 초과와 이탈기를 포함하는 단량체의 중합은, 이탈기들 중 2개 초과가 반응하는 경우 중합체 내에 분지점을 생성할 것으로 이해될 것이다). 삼중항-수용 단위체의 sp^2 탄소 원자 상의 이탈기의 치환이 이런 목적으로 이용될 수 있다. 예시적 이탈기는 스즈키 또는 야마모토 중합 반응에서 사용하기 위한 할로젠 및 붕소산 또는 그의 에스터 기를 포함한다. 이러한 반응들은 하기에서 보다 상세하게 설명한다. 삼중항-수용 단위체는 후술되는 발광 중합체의 임의의 반복 단위체, 예컨대 발광 반복 단위체, 전자-수송 반복 단위체 및/또는 정공 수송 반복 단위체에 결합될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 이런 중합체는 삼중항-수용 단위체 및 아릴렌 공-반복 단위체, 예컨대 후술되는 화학식 IV의 반복 단위체를 포함한다.

[0086]

예시적 반복 단위체는 하기를 포함한다:



[0087]

[0088]

상기 식에서,

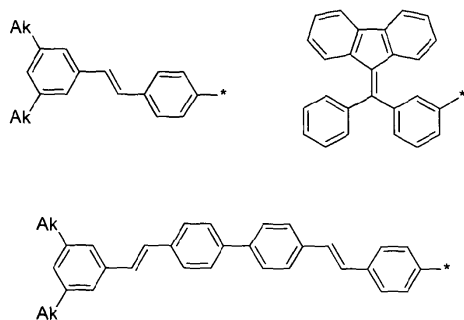
[0089]

*는 반복 단위체를 중합체 쉘에 연결하기 위한 연결점을 나타내고, Ak는 알킬, 특히 분지쇄 또는 직쇄 C_{1-10} 알킬이다. 특히 바람직한 알킬 기는 n-부틸, t-부틸, n-헥실 및 n-옥틸이다. R은 H 또는 치환체, 임의적으로 알킬 또는 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴, 예를 들어 하나 이상의 알킬기로 치환된 페닐이다.

[0090]

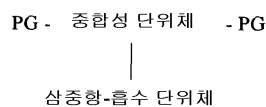
삼중항-수용 단위체는, 중합성 기, 예컨대 금속-촉매작용 교차-커플링 반응에 참여할 수 있는 이탈기, 예를 들어 할로젠 또는 붕소산 또는 그의 에스터로 치환된 화합물을, 중합체 상의 이탈기와 반응시킴으로써 발광 중합체의 측쇄 기 또는 말단 기로서 제공될 수 있다.

[0091] 예시적 말단 기는 하기를 포함한다:



[0092]

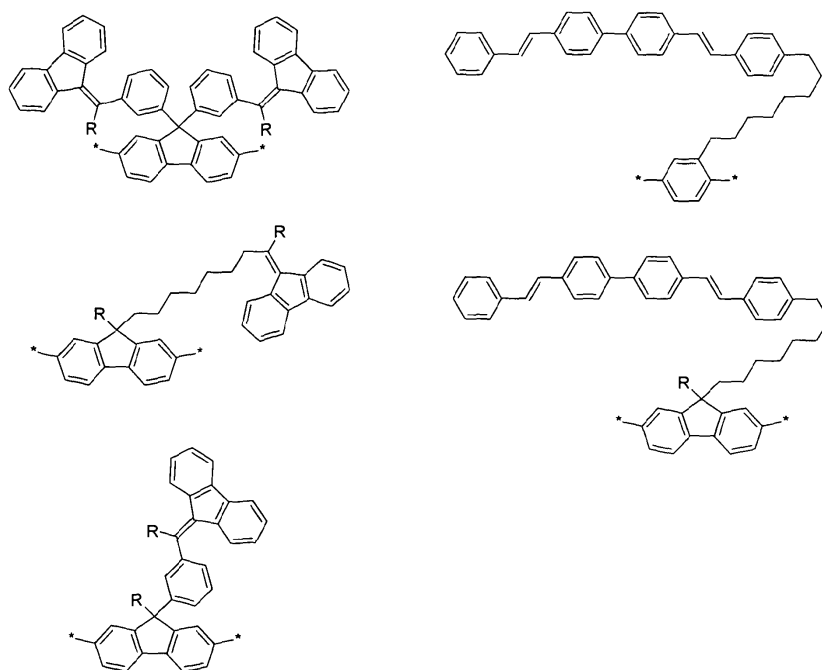
[0093] 다르게는, 측쇄 기는, 하기에서 도시하는 바와 같이, 단량체의 치환체로서 제공됨으로써 발광 중합체에 혼입될 수 있다:



[0094]

[0095] 여기서, PG는 중합성 기, 예를 들어 전술한 바와 같은 이탈기 또는 중합성 이중 결합을 나타낸다.

[0096] 예시적 측쇄 기는 하기를 포함한다:



[0097]

[0098] 상기 식에서,

[0099] *는 반복 단위체를 중합체 체에 연결하기 위한 연결점을 나타내고, R은, 임의적인 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 치환체를 갖는, 알킬(특히, 분지쇄 또는 직쇄 C₁₋₁₀ 알킬), 헤테로아릴 또는 아릴이다.

[0100] 전술한 바와 같은 TTA의 가능성 및 지연된 형광을 증가시키기 위해서, 복수개의 삼중항-수용 단위체들이 근접하게 제공될 수 있다. 예를 들어, 2개의 이러한 단위체들이, 하기 화학식 II을 갖는 임의적으로 치환되는 단위체에 제공될 수 있다:

[0101] [화학식 II]

[0102] TAU-스페이스-TAU

[0103] 상기 식에서, "TAU"는 화학식 I의 삼중항-수용 단위체를 나타내고, "스페이스"는 공액결합되거나 비-공액결합된

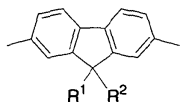
스페이스 기이다. 스페이스 기는 2개의 삼중항-수용 TAU 기를 분리하고 바람직하게는 이들의 전자 특성들(예를 들어 HOMO 및 LUMO)을 분리한다. 공액결합 및 오비탈 중첩의 정밀한 특성에 따라, 스페이스(Sp)는 임의적으로 하나 이상의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기, 예를 들어 치환된 페닐, 바이페닐 또는 플루오렌을 포함할 수 있다. 다르게는, Sp는 임의적으로, 비-공액결합된 연결기, 예를 들어 알킬, 또는 TAU 기들 사이에 공액결합 경로를 제공하지 않는 또 다른 분자 연결을 포함한다.

- [0104] 화학식 II의 단위체는 발광 물질과 물리적으로 혼합된 개별적인 화합물일 수 있거나 이것은 발광 물질에 결합될 수도 있다. 발광 물질이 중합체인 경우, 화학식 II의 단위체는 전술한 바와 같은 주쇄 반복 단위체, 측쇄 기 또는 말단 기로서 결합될 수 있다.
- [0105] 다르게는 또는 추가로, 삼중항-수용 단위체는, 하기 화학식 IIb의 반복 구조를 포함하는, 올리고머 또는 중합체, 또는 올리고머 또는 중합체의 성분일 수 있다:
- [0106] [화학식 IIb]
- [0107] (TAU-스페이스)_m
- [0108] 상기 식에서, m은 2 이상이다. 이러한 올리고머 또는 중합체는 발광 물질과 혼합될 수 있거나, 중합체 골격(backbone) 내부에 제공될 수 있다.
- [0109] 삼중항-수용 단위체를 발광 중합체에 결합시키는 것이 전술되어 있지만, 삼중항-수용 단위체는, 존재하는 경우 조성물의 임의의 다른 성분에 동일한 방식으로 결합될 수 있음을 알 것이다. 화학식 I의 삼중항-수용 단위체의 농도는 임의적으로 0.1몰% 이상, 또는 1몰% 이상, 예를 들어 0.1 내지 10몰% 또는 1 내지 10몰%이다. 보다 높은 농도의 삼중항-수용 물질은 TTA의 가능성을 증가시킨다.
- [0110] TTA의 가능성을 증가시키기 위해서, 삼중항-수용 물질 위에 체류하는 여기 상태의 삼중항의 수명은 임의적으로 1 마이크로초 이상, 임의적으로 10 마이크로초 이상, 임의적으로 100 마이크로초 이상이다. 삼중항 여기자의 수명은, 본원에서 그 내용을 참고로 인용하는 문헌[Handbook of Photochemistry, 2nd Edition, Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hug] 및 그의 참고문헌에서 기술한 바와 같이 단일분자 삼중항 수명을 측정하는 플래쉬 광분해에 의해 측정될 수 있는 그의 반감기이다.
- [0111] 인광성 도판트와는 달리, 삼중항-수용 물질은, 흡수된 삼중항이 방사성 감쇠를 겪는 에너지적으로 선호가능한 경로를 제공하지 않으며, 그 결과 삼중항-수용 물질에 의해 흡수된 삼중항 여기자의 에너지 중 실질적으로 어떠한 것도 삼중항-수용 물질로부터의 발광의 형태로 삼중항-수용 물질로부터 손실되지 않음을 이해할 것이다.
- [0112] 발광 물질, 예를 들어 공액결합된 발광 중합체의 중합체 골격 상의 삼중항 여기자의 밀도는, 하기에서 보다 상세하게 기술하는 바와 같이 쿼지(quasi)-연속성 웨이브(쿼지-cw) 여기상 흡수를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0113] 도 4는 본 발명의 실시양태에 따른 OLED의 구조를 도시한다. OLED는 투명한 유리 또는 플라스틱 기판(1), 애노드(2), 캐소드(4) 및 상기 애노드(2)와 캐소드(4) 사이에 제공된 발광층(3)을 포함한다. 추가 층들, 예를 들어 전하 수송층, 전하 주입층 또는 전하 차단층은 애노드(2)와 캐소드 사이에 위치될 수 있다.
- [0114] 발광 중합체
- [0115] 발광 중합체는 발광 반복 단위체를 포함하는 발광 단독중합체일 수 있거나, 이것은 발광 반복 단위체 및 추가의 반복 단위체, 예를 들어 정공 수송 및/또는 전자 수송 반복 단위체(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 00/55927 호에 개시된 것들)를 포함하는 공중합체일 수 있다. 각각의 반복 단위체는 중합체의 주쇄 또는 측쇄 내에 제공될 수 있다.
- [0116] 층(3)에 사용하기에 적합한 발광 중합체는 폴리(아릴렌 비닐렌) 및 폴리아릴렌, 예를 들어 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; 폴리인덴오픈플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리인덴오픈플루오렌; 폴리페닐렌, 특히 알킬 또는 알콕시 치환된 폴리-1,4-페닐렌을 포함한다. 이러한 중합체는, 예를 들어 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 그의 참고문헌에 개시되어 있다.
- [0117] 본 발명에 따른 소자 내 발광 물질로서 사용하기 위한 중합체는 바람직하게는, 예를 들어 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 그의 참고문헌에서 개시된 바와 같은 아릴렌 반복 단위체 중에서 선택된 반복 단위체를 포함한다. 예시적인 제 1 반복 단위체는, 1,4-페닐렌 반복 단위체(예를 들어, 문헌[J. Appl. Phys. 1996, 79, 934]에 개시됨); 플루오렌 반복 단위체(유럽특허 제 0842208 호에 개시됨); 인덴오픈플루오렌 반복 단위체(예

를 들어, 문헌[Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020]에 개시됨); 및 스피로플루오렌 반복 단위체(예를 들어, 유럽특허 제 0707020 호에 개시됨)를 포함한다. 이러한 반복 단위체 각각은 임의적으로 치환된다. 치환체의 예는 가용화 기, 예를 들어 C_{1-20} 알킬 또는 알콕시; 전자 흡인 기, 예를 들어 불소, 니트로 또는 시아노; 및 중합체의 유리 전이 온도(T_g)를 증가시키기 위한 치환체를 포함한다. 아릴렌 반복 단위 또는 이의쇄는 전자-수송 작용기를 제공할 수 있다. 예컨대, 폴리플루오렌의쇄는 중합체에 전자 수송 작용기를 제공할 수 있다.

[0118] 특히 바람직한 중합체는 임의적으로 치환되는, 2,7-연결된 플루오렌, 가장 바람직하게는 화학식 IV의 반복 단위체를 포함한다:

[0119] [화학식 IV]



[0120]

[0121] 상기 식에서,

[0122] R^1 및 R^2 는 독립적으로 H 또는 치환체이고, R^1 및 R^2 는 연결되어 고리를 형성할 수 있다. R^1 및 R^2 는 바람직하게는 수소; 임의적으로 치환되는 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있음); 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기; 및 임의적으로 치환되는 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬로 구성된 군 중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, R^1 및 R^2 중 하나 이상은, 임의적으로 치환되는 C_{1-20} 알킬 또는 아릴 기를 포함한다.

[0123] 본원에 사용된 "아릴" 및 "헤테로아릴"은 각각 융합 및 비융합 아릴 및 헤테로아릴 기를 모두 포함한다.

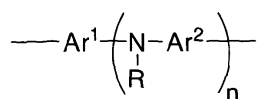
[0124] 임의적으로, 플루오렌 반복 단위는 50몰% 이상의 양으로 존재한다.

[0125] R^1 또는 R^2 가 아릴 또는 헤테로아릴을 포함하는 경우, 바람직한 임의적 치환기는, 하나 이상의 비-인접 C 원자가 O, S, N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있는 알킬 기를 포함한다.

[0126] 치환기 R^1 및 R^2 이외에, 플루오렌 단위체에 대한 임의적 치환기는 바람직하게는, 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있음), 임의적으로 치환되는 아릴, 임의적으로 치환되는 헤테로아릴, 알콕시, 알킬티오, 불소, 시아노 및 아릴알킬로 구성된 군 중에서 선택된다.

[0127] 바람직하게, 상기 중합체는 전술한 바와 같은 아릴렌 반복 단위체 및 아릴아민 반복 단위체, 특히 화학식 V의 반복 단위체를 포함한다:

[0128] [화학식 V]



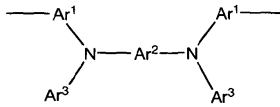
[0129]

[0130] 상기 식에서,

[0131] Ar^1 및 Ar^2 는, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고, R은 H 또는 치환체, 바람직하게는 치환체이다. R은 바람직하게는 알킬 또는 아릴 또는 헤테로아릴이고, 가장 바람직하게는 아릴 또는 헤테로아릴이다. 화학식 1의 단위체(R이 아릴 또는 헤테로아릴인 경우 포함)에서 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 치환될 수 있고, 하나의 실시양태에서, Ar^1 , Ar^2 및 R은 각각, 임의적으로 치환되는 페닐이다. 바람직한 치환체는, 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있음), 임의적으로 치환되는 아릴, 임의적으로 치환되는 헤테로아릴, 알콕시, 알킬티오, 불소, 시아노 및 아릴알킬 중에서 선택된다. 바람직한 치환체는 알킬 및 알콕시 기를 포함한다. 화학식 1의 반복 단위체에서 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 직접 결합 또는 이중 연결 원자 또는 기에 의해 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O, S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.

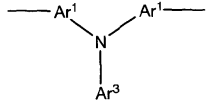
[0132] 화학식 1을 만족시키는 특히 바람직한 단위체는 화학식 1 내지 3의 단위체를 포함한다:

[0133] [화학식 1]



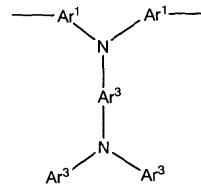
[0134]

[0135] [화학식 2]



[0136]

[0137] [화학식 3]



[0138]

[0139] 상기 식에서,

[0140] Ar^1 및 Ar^2 는 전술한 바와 같고; Ar^3 은, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴이다. 존재하는 경우, Ar^3 의 바람직한 치환체는 알킬 및 알콕시 기를 포함한다.

[0141] 아릴아민 반복 단위체는 바람직하게는 30몰% 이하, 바람직하게는 20몰% 이하의 양으로 존재한다. 이러한 백분율은, 하나 초과 유형의 화학식 V의 반복 단위체가 사용되는 경우, 중합체 내에 존재하는 아릴아민 단위체의 총 개수에 적용된다. 화학식 V의 반복 단위는 정공 수송 작용기 및 발광 작용기 중 하나 이상을 제공할 수 있다.

[0142] 중합체는 전하 수송 또는 발광을 위해 헤테로아릴렌 반복 단위체를 포함할 수 있다.

[0143] 삼중항-수용 단위체를 발광 물질에 결합하면, 결과적으로 발광 물질과 삼중항-수용 물질을 혼합하는 경우에 비해 보다 효율적인 삼중항-수용이 유발될 수 있는데, 그 이유는 이러한 결합이 해당 혼합된 시스템에서는 유용하지 않는, 분자내 삼중항-수용 경로를 제공할 수 있기 때문이다.

[0144] 게다가, 공정상의 이유에서 결합이 유리할 수 있다. 예를 들어, 삼중항-수용 단위체가 낮은 용해도를 갖는 경우, 이것을 가용성 전하 수송 또는 발광 물질, 특히 가용성 전하 수송 또는 발광 중합체에 결합하면, 삼중항-수용 단위체가 전하 수송 또는 발광 물질에 의해 용액 중으로 수송되도록 하여, 용액 가공 기법을 사용한 소자 제조를 가능하게 한다. 게다가, 삼중항-수용 단위체가 비교적 휘발성인 물질, 예컨대 스티벤 또는 이의 유도체인 경우, 소자 제작 중 삼중항-수용 물질의 증발 위험이 제거된다. 이것은 용액 가공 방법을 사용하여 형성된 OLED의 경우 특히 문제점인데, 그 이유는 용액의 침착에 의해 형성된 전하 수송층 및 발광층들이 소자 제작 과정의 일부로서(예를 들어, 용매를 증발시키기 위해서) 전형적으로 가열되며, 이는 휘발성 삼중항-수용 단위체의 증발의 개연성을 증가시키기 때문이다. 마지막으로, 삼중항-수용 단위체를 전하 수송 또는 발광 물질에 결합시키면 소자 성능에 악영향을 미칠 수 있는 용액-가공된 소자에서 상 분리 영향을 예방할 수 있다.

[0145] 발광 물질이 발광 반복 단위체 및 추가 반복 단위체, 예를 들어 화학식 V의 발광 아민 반복 단위체 및 화학식 IV의 플루오렌 반복 단위체를 포함하는 공액결합된 중합체인 경우, 삼중항-수용 단위체의 중합체 주쇄로의 공액결합(예를 들어, 플루오렌 반복 단위체와의 공액결합)은, 삼중항-수용 단위체의 T_1 에너지 준위를 줄일 수 있고, 그 결과 에미터 단위체로부터 삼중항-수용 단위체로의 삼중항 여기자 전달의 에너지적 선호를 증가시킨다. 삼중항-수용 단위체의 T_1 에너지 준위의 이러한 감소는, 이러한 방식으로 공액결합되지 않은 삼중항-수용 단위체와 함께 사용하기에는 너무 낮은 T_1 준위를 갖는 발광 물질을 삼중항-수용 단위체와 함께 사용하는 것을 가능하게 할 수 있다.

- [0146] 공액결합된 전하 수송 및 발광 중합체의 제조를 위해 바람직한 방법은, 금속 착체 측매의 금속 원자가 단량체의 아릴 또는 헤테로아릴 기 및 이탈기 사이에 삽입되는, "금속 삽입"을 포함한다. 예시적인 금속 삽입은, 스즈키 중합(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 00/53656 호에서 기술함) 및 야마모토 중합(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]에서 기술함)이다. 야마모토 중합의 경우, 니켈 착체 측매가 사용되고, 스즈키 중합의 경우, 팔라듐 착체 측매가 사용된다.
- [0147] 예를 들어, 야마모토 중합에 의한 선형 중합체의 합성에서, 2개의 반응성 할로젠 기를 갖는 단량체가 사용된다. 유사하게, 스즈키 중합의 방법에 따라, 하나 이상의 반응성 기가 붕소 유도 기, 예를 들어 붕소산 또는 붕소산 에스테리이고, 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드, 가장 바람직하게는 브롬이다.
- [0148] 따라서, 본원 명세서 전반에 걸쳐서 설명한 반복 단위체는 적합한 이탈기를 보유하는 단량체로부터 유도될 수 있음을 이해할 것이다. 유사하게, 말단 기 또는 측쇄 기는 적합한 이탈기의 반응에 의해 중합체에 결합될 수 있다.
- [0149] 스즈키 중합은 입체규칙적, 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하기 위해서 사용될 수 있다. 특히, 단독중합체 또는 랜덤 공중합체는, 하나의 반응성 기가 할로젠이고 다른 반응성 기가 붕소 유도체 기인 경우, 제조될 수 있다. 다르게는, 제 1 단량체의 반응성 기 둘다가 붕소이고 제 2 단량체의 반응성 기 둘다가 할로젠인 경우, 블록 또는 입체규칙적, 특히 AB 공중합체가 제조될 수 있다.
- [0150] 할라이드의 대안으로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 또 다른 이탈기는 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함한다.
- [0151] 발광층(3)은 발광 중합체 및 삼중항-수용 단위체 단독으로 구성될 수 있거나 이러한 물질들을 하나 이상의 추가 물질과 함께 포함할 수 있다. 특히, 발광 중합체는 정공 및/또는 전자 수송 물질로 블렌딩될 수 있거나, 다르게는, 예를 들어 국제특허 공개공보 제 WO 99/48160 호에서 개시한 바와 같이 정공 및/또는 전자 수송 물질에 공유 결합될 수 있다.
- [0152] 발광 공중합체는, 예를 들어 국제특허 공개공보 제 WO 00/55927 호 및 미국특허 제 6,353,083 호에서 개시한 바와 같이, 발광 영역, 및 정공 수송 영역과 전자 수송 영역 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 정공 수송 영역 및 전자 수송 영역 중 단지 하나만 제공되는 경우, 전기발광 영역은 또한 전공 수송 및 전자 수송 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 전술한 아민 단위체는 정공 수송 및 발광 기능 둘다를 제공할 수 있다. 발광 반복 단위체; 및 정공 수송 반복 단위체와 전자 수송 반복 단위체 중 하나 또는 둘다를 포함하는 발광 공중합체는, 미국특허 제 6,353,083 호에서 개시한 바와 같이 중합체 주쇄에서 또는 중합체 골격에 매달린 중합체 측쇄 기에 상기 단위체 등을 제공할 수 있다.
- [0153] 발광 중합체는, 삼중항-수용 단위체에 대한 그의 S_1 및 T_1 에너지 준위가 전술한 바와 같은 경우, 임의의 색상의 광을 방출할 수 있지만, 발광 중합체는 바람직하게는 청색 발광 중합체, 특히 400 내지 500 nm, 바람직하게는 430 내지 500 nm의 범위의 피크 파장을 갖는 광발광성 발광을 갖는 물질이다.
- [0154] 발광층(3)은 패턴화되거나 비패턴화될 수 있다. 패턴화된 층을 포함하는 소자는 예를 들어 조명 공급원으로서 사용될 수 있다. 백색 발광 소자는 이러한 목적을 위해 특히 적합하다. 패턴화 층을 포함하는 장치는, 예를 들어 능동 매트릭스 디스플레이 또는 수동 매트릭스 디스플레이일 수 있다. 능동 매트릭스 디스플레이인 경우, 패턴화된 발광층은 전형적으로 패턴화된 애노드 층과 미패턴화된 캐소드 층과 함께 사용된다. 수동 매트릭스 디스플레이인 경우, 애노드 층은 애노드 물질의 평행 스트라이프, 및 상기 애노드 물질에 대해 수직으로 배열된 전기발광 물질 및 캐소드 물질의 평행 스트라이프로 형성되며, 여기서 상기 전기발광 물질 및 캐소드 물질의 스트라이프는 전형적으로 포토리소그래피에 의해 형성된 절연 물질("캐소드 세퍼레이터")의 스트라이프로 분리된다.
- [0155] 정공 주입층
- [0156] 전도성 유기 또는 무기 물질로 형성될 수 있는, 전도성 정공 주입층은, 애노드(2)와 전기발광층(3) 사이에 제공될 수 있어서, 애노드로부터 반도체 중합체의 층 또는 층들의 정공 주입을 보조할 수 있다.
- [0157] 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는, 임의로 치환된, 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 특히 전하-균형 다가 산으로 도핑된 PEDT, 예를 들어 폴리스티렌 설포네이트(PSS)(예를 들어, 유럽특허 제 0901176 호 및 유

등록특허 제 0947123 호에 개시됨), 폴리아크릴산 또는 불소화된 설펜산, 예를 들어 나피온(Nafion, 등록상표); 폴리아닐린(미국특허 제 5,723,873 호 및 미국특허 제 5,798,170 호에 개시됨); 및 임의적으로 치환되는 폴리티오펜 또는 폴리(티에노티오펜)을 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는, 전이 금속 옥사이드, 예를 들어 VO_x, MoO_x 및 RuO_x(문헌[Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753]에 개시됨)를 포함한다.

[0158] 전하 수송층

[0159] 정공 수송층은 애노드와 전기발광층 사이에 제공될 수 있다. 유사하게, 전자 수송층은, 캐소드와 전기발광층 사이에 제공될 수 있다.

[0160] 유사하게, 전자 차단층은 애노드와 전기발광층 사이에 제공될 수 있고, 정공 차단층은 캐소드와 전기발광층 사이에 제공될 수 있다. 수송층 및 차단층은 함께 사용될 수 있다. 그의 HOMO 및 LUMO 준위에 따라, 단일층이 정공 및 전자 중 하나를 수송하는 것 및 정공 및 전자 중 다른 하나를 차단하는 것 둘다 할 수 있다.

[0161] 존재하는 경우, 애노드(2)와 전기발광층(3) 사이에 위치하는 정공 수송층은, 바람직하게는 5.5eV 이하의 HOMO 준위, 보다 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5 eV의 HOMO 준위를 갖는다. HOMO 준위들은 예를 들어 순환전압전류법(cyclic voltammetry)으로 측정될 수 있다.

[0162] 존재하는 경우, 전기발광층(3)과 캐소드(4) 사이에 위치한 전자 수송층은 바람직하게는 약 3 내지 3.5 eV의 LUMO 준위를 갖는다. 예를 들어, 0.2 내지 2nm의 범위의 두께를 갖는 실리콘 모노옥사이드 또는 실리콘 다이옥사이드의 층 또는 기타 얇은 유전체층이 전기발광층(3)과 층(4) 사이에 제공된다.

[0163] 전하 수송 물질로서 사용하기 위한 중합체는, 아릴렌 단위체, 예를 들어 전술한 화학식 IV의 플루오렌 단위체 및 기타 단위체들을 포함할 수 있다.

[0164] 정공 수송 중합체는 아릴아민 반복 단위체, 특히 화학식 V의 반복 단위체, 예를 들어 전술한 화학식 1 내지 3의 반복 단위체를 포함할 수 있다. 이러한 중합체는 단독중합체일 수 있거나, 95몰% 이하, 바람직하게는 70몰% 이하의 양으로 아릴렌 반복 단위체를 포함하는 공중합체일 수 있다. 이러한 백분율은, 하나 초과와 유형의 화학식 V의 반복 단위체가 사용되는 경우, 중합체 내에 존재하는 아릴아민 단위체의 총 개수에 적용된다.

[0165] 전하 수송 단위체는, 중합체 주쇄 또는 중합체 측쇄에 제공될 수 있다.

[0166] 캐소드

[0167] 캐소드(4)는 전자들을 전기발광층에 주입하는 것을 허용하는 일함수를 갖는 물질 중에서 선택된다. 예를 들어, 캐소드와 전기발광 물질 사이의 부정적인 상호작용의 가능성과 같은 다른 인자들이 캐소드의 선택에 영향을 미친다. 캐소드는 알루미늄의 층과 같은 단일 물질로 구성될 수 있다.

[0168] 다르게는, 이것은 복수개의 금속들, 예를 들어 저 일함수 물질 및 고 일함수 물질, 예를 들어 칼슘 및 알루미늄의 이중층(국제특허 공개공보 제 WO 98/10621 호에 개시됨); 바륨 원소(국제특허 공개공보 제 WO 98/57381 호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 국제특허 공개공보 제 WO 02/84759 호에 개시됨); 또는 금속 화합물의 박층, 특히 전자 주입을 보조하는 알칼리 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드(예를 들어 리튬 플루오라이드(국제특허 공개공보 제 WO 00/48258 호에 개시됨), 바륨 플루오라이드(문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시됨), 및 바륨 옥사이드)의 박층을 포함할 수 있다. 소자로의 전자의 효율적인 주입을 제공하기 위해서, 캐소드는 바람직하게는 3.5eV 미만, 보다 바람직하게는 3.2eV 미만, 가장 바람직하게는 3eV 미만의 일함수를 갖는다. 금속의 일함수는 예를 들어, 문헌[J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 발견할 수 있다.

[0169] 캐소드는 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명 캐소드가 능동 매트릭스 소자를 위해 특히 유리한데, 그 이유는 이러한 소자내 투명 애노드를 통한 발광이 발광 픽셀 밑에 위치한 구동 회로에 의해 적어도 부분적으로 차단되기 때문이다. 투명 캐소드는 투명하도록 충분히 얇은 전자 주입 물질의 층을 포함할 것이다. 전형적으로, 이러한 층의 측면 전도도는 그의 두께의 결과로서 낮을 수 있다. 이러한 경우, 전자 주입 물질의 층은 인듐 주석 옥사이드와 같은 투명 전도 물질의 두꺼운 층과 함께 사용된다.

[0170] 투명 캐소드 소자는 투명 애노드를 가질 필요가 없고(그렇지 않으면, 물론 완전히 투명한 소자가 바람직하다), 따라서 바닥-발광 소자를 위해 사용된 투명 애노드가 알루미늄의 층과 같은 반사 물질의 층으로 치환되거나 보충될 수 있음을 이해할 것이다. 투명 캐소드 소자의 예는, 예를 들어, 영국특허 제 2348316 호에 개시되어 있

다.

[0171] 밀봉처리

[0172] OLED는 습기 및 산소에 대해 민감한 경향이 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는 습기 및 산소의 소자로의 진입을 예방하기 위해서 우수한 배리어 특성을 갖는다. 상기 기판은 일반적으로 유리지만, 특히 소자의 가요성이 바람직한 경우, 대안의 기판들이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기판은 교차하는 플라스틱 및 배리어 층의 기판을 개시하는 미국특허 제 6,268,695 호에서와 같이 플라스틱, 또는 유럽특허 제 0949850 호에서 개시하는 것과 같은 얇은 유리 및 플라스틱의 적층체를 포함할 수 있다.

[0173] 상기 소자는 밀봉처리제(도시하지 않음)에 의해 밀봉처리되어 습기 및 산소의 유입을 예방한다. 적합한 밀봉처리제는, 유리 시트, 실리콘 다이옥사이드, 실리콘 모노옥사이드, 실리콘 니트라이드 또는 중합체와 유전체의 교차 스택(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 01/81649 호에 개시됨) 또는 밀폐된 용기(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 01/19142 호에 개시됨)를 포함한다. 투명 캐소드 소자의 경우에, 투명 밀봉처리 층, 예를 들어 실리콘 모노옥사이드 또는 실리콘 다이옥사이드는 마이크론 수준의 두께로 침착될 수 있지만, 하나의 바람직한 실시양태에서, 이러한 층의 두께는 20 내지 300 nm이다. 기판 또는 밀봉처리제를 통해 침투할 수 있는 임의의 대기의 습기 및/또는 산소의 흡수를 위한 게터(getter) 물질은 상기 기판과 밀봉처리제 사이에 배치될 수 있다.

[0174] 용액 가공

[0175] 발광층(3)은 진공 증발 및 용매 내 용액으로부터의 침착을 비롯한 임의의 공정에 의해 침착될 수 있다. 발광층이 폴리아릴렌, 예를 들어 폴리플루오렌을 포함하는 경우에, 용액 침착을 위해 적합한 용매는, 모노- 또는 폴리-알킬벤젠, 예를 들어 톨루엔 및 자이렌을 포함한다. 특히 바람직한 용액 침착 기법은, 인쇄 및 코팅 기법, 바람직하게는 스핀-코팅 및 잉크젯 인쇄를 포함한다.

[0176] 스핀-코팅은, 전기발광 물질의 패턴화가 불필요한 장치, 예를 들어 조명 적용례 또는 단순 흑백 분절 디스플레이(simple monochrome segmented display)에 특히 적합하다.

[0177] 잉크젯 인쇄는 고 정보 콘텐츠 디스플레이, 특히 풀 칼라 디스플레이에 특히 적합하다. 소자는, 제 1 전극 위에 패턴화된 층을 제공하고 하나의 색상(흑백 소자의 경우에) 또는 여러개의 색상들(다중 색상, 특히 풀 칼라 소자의 경우에)의 인쇄를 위한 웰을 한정함으로써 잉크젯 인쇄될 수 있다. 패턴화된 층은 전형적으로, 예를 들어 유럽특허 제 0880303 호에서 기술한 바와 같은 웰을 정의하기 위해서 패턴화된 포토레지스트의 층이다.

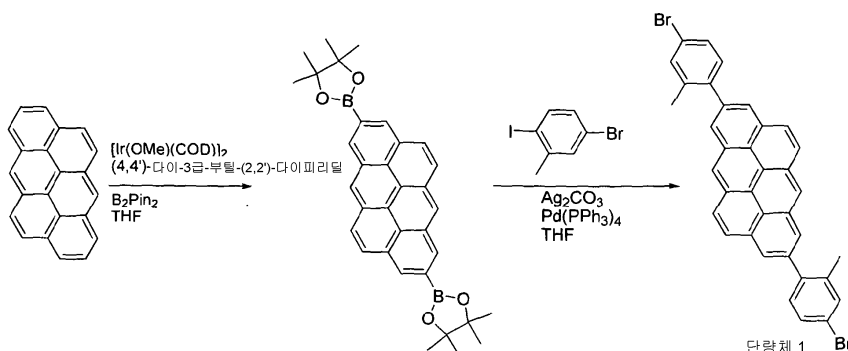
[0178] 웰에 대한 대안으로서, 잉크는 패턴화된 층 내에 한정된 채널로 인쇄될 수 있다. 특히, 포토레지스트는 패턴화되어 채널을 형성할 수 있고, 웰과는 다르게 복수개의 픽셀 위로 연장되고 채널 말단에서 밀폐되거나 개방될 수 있다.

[0179] 다른 용액 침착 기법은 침지-코팅, 롤 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함한다.

[0180] OLED의 다중층들이 용액 가공에 의해 형성되는 경우, 당업계의 숙련자라면 인접 층들의 상호혼합을 예방하는 기법들을 알고 있으며, 예를 들면 하나의 층을 가교결합한 후에 후속적인 층을 침착시키거나 또는 제 1 층 형성 물질이 제 2 층 침착에 사용되는 용매에 용해되지 않도록 인접 층들의 물질을 선택하는 것이다.

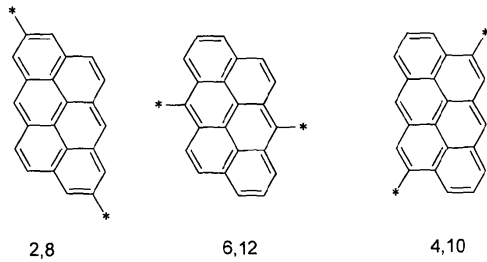
[0181] 단량체 실시예 1

[0182] 삼중항-켄칭 단위체 형성용 단량체를 하기 방법에 따라 제조하였다:



[0183]

[0184] 이 합성은 2번 및 8번 위치에서의 치환을 예시한다. 유사한 치환이 하기 예시되는 바와 같이 6번, 12번 위치 및/또는 4번, 10번 위치에서 제공될 수 있다.



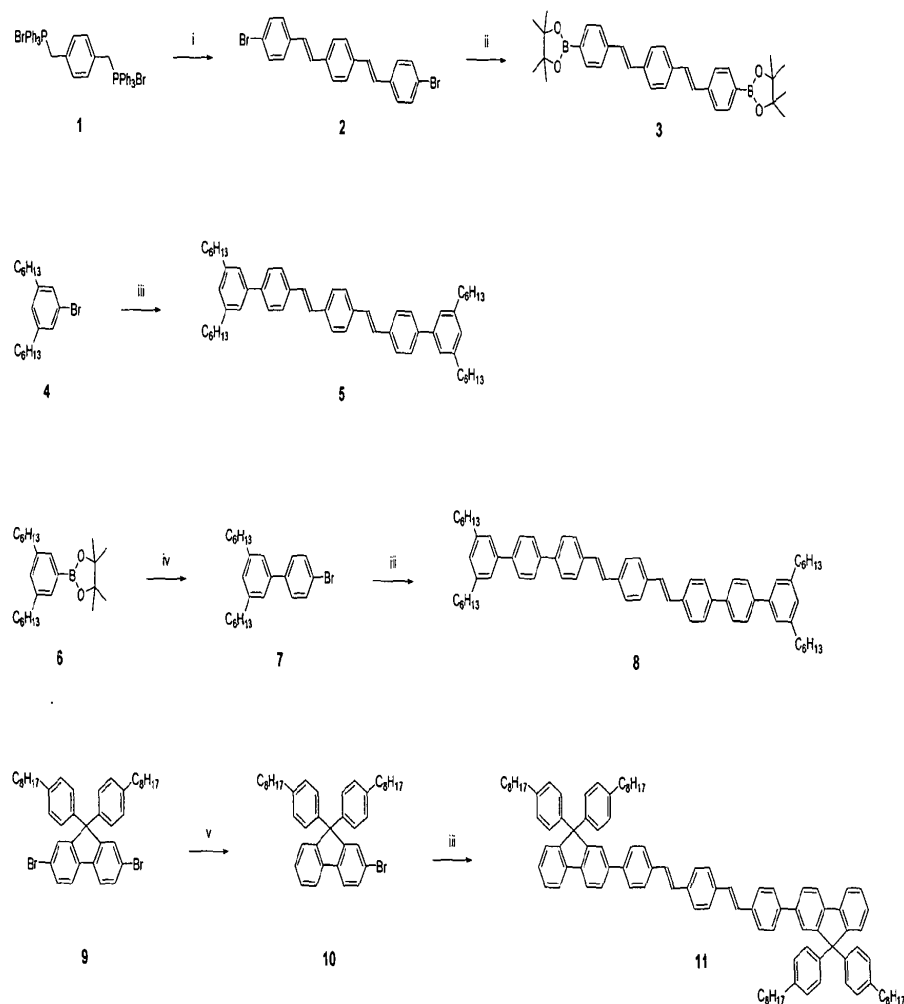
[0185]

[0186] 조성물 실시예 1

[0187] WO 00/53656에 기재된 스즈키 중합에 의해 단량체 1을 트리아릴아민 및 플루오렌 공-단량체와 함께 중합하여 화학식 V의 아민 반복 단위체 및 화학식 IV의 플루오렌 반복 단위체를 포함하는 공중합체를 형성하였다.

[0188] 조성물 실시예 2

[0189] 삼중항-켄칭 물질 11을 하기 방법에 따라 제조하였다:



i. 4-브로모벤조일리튬, NaO^tBu, THF, ii. BuLi, IPB, THF, iii. 3, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Et₃NOH, 톨루엔, iv. 1-브로모-4-요오도벤젠, Pd(PPh₃)₄, Ag₂CO₃, THF, v. BuLi, H₂O, THF

[0190]

[0191] 화합물 11을, 화학식 IV의 플루오렌 반복 단위체 및 화학식 V의 발광 아민 반복 단위체를 포함하는 발광 중합체와 함께 혼합하였다.

[0192] 소자 실시예 1

[0193] 하기 구조를 갖는 소자를 제조하였다:

[0194] ITO / HIL / HTL / EL / MF / Al

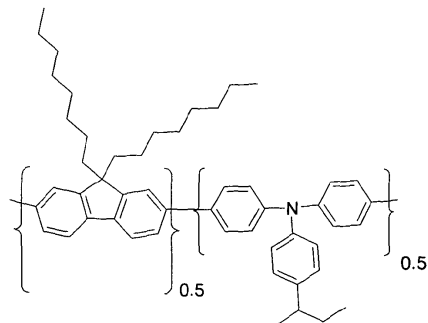
[0195] 여기서, ITO는 인듐-주석 옥사이드 애노드이고; HIL은 35 nm 정공-주입층이고; HTL은 15 nm 정공 수송층이고; EL은, 삼중항-수용 물질과 블렌딩된, 화학식 IV의 플루오렌 반복 단위체 및 화학식 V의 아민 반복 단위체를 포함하는 발광 중합체를 함유하는 전기발광층(70 nm)이고; MF는 금속 플루오라이드이고; MF/Al의 이중층은 소자를 위한 캐소드를 형성한다. HIL, HTL 및 EL 층을, 용액으로부터 조성물을 스핀코팅하고, 용매를 증발시킴에 의해 침착시켰다.

[0196] 소자 실시예 2

[0197] 소자는 소자 실시예 1에서와 같이 형성되되, 여기서 HTL은 50:50몰 공중합체 F8-TFB(폴리-(9,9-다이옥틸플루오렌-N-(4-(2-부틸)페닐)-다이페닐아민))를 포함하고, EL는, 삼중항 켄칭 첨가제 DPVBi(4,4'-비스(2,2' 다이페닐비닐)-1,1'-바이페닐)와 블렌딩된(1몰% 비), 95:5 몰 공중합체 F8-PFB(폴리-(9,9'-다이옥틸플루오렌-코-비스-N, N'-(4-부틸페닐)-비스-N,N'-페닐-1,4-페닐렌다이아민))를 포함한다.

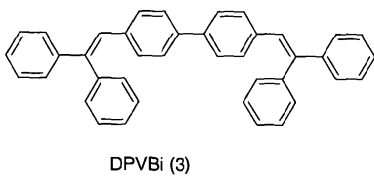
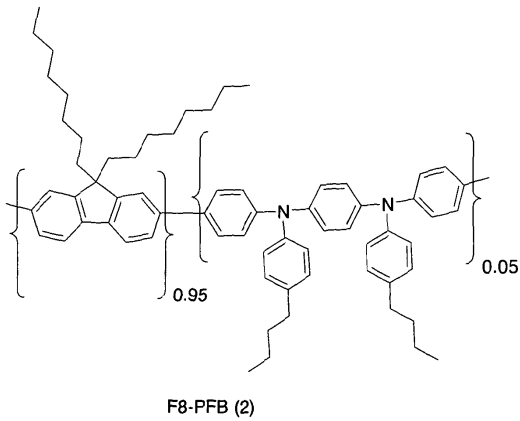
[0198] DPVBi는 스펙트럼의 적색-녹색 부분에서 삼중항 에너지를 갖는다(문헌[Chen, P. et al. White organic light-emitting devices with a bipolar transport layer between blue fluorescent and orange phosphorescent emitting layers. Appl. Phys. Lett. 91, 023505-3 (2007)]; 문헌[Schwartz, G., Fehse, K., Pfeiffer, M., Walzer, K. & Leo, K. Highly efficient white organic light emitting diode comprising an interlayer to separate fluorescent and phosphorescent regions, Applied Physics Letters 89, 083509 (2006)]; 및 문헌[Romanovskii, Y.V. et al. Phosphorescence of pi-conjugated oligomers and polymers. Phys. Rev. Lett. 84, 1027-1030 (2000)] 참조).

[0199] DPVBi는 또한 발광 중합체에 비해 높은 단일항 에너지(3.2eV)를 가져서, 이러한 분자는 발광성 단일항 상태에 영향을 미치지 않으면서 중합체 삼중항을 수용할 것이며, 이것은 이러한 작은 분자의 중합체로의 혼입이 소자 광발광의 스펙트럼 또는 강도 중 어떠한 것에도 영향을 미치지 않는다는 점의 관찰에 의해 확인된다.



F8-TFB (1)

[0200]



[0201]

[0202]

단일항 및 삼중항 여기자의 동력학은, 시간별 전기발광뿐만 아니라 쿼지-cw 및 시간별 여기 상태 흡광도를 사용하여 연구되었다. 여기된 상태의 흡수 기법은 다른 곳에서도 기술되어 있고(문헌[King, S., Rothe, C. & Monkman, A. Triplet build in and decay of isolated polyspirobifluorene chains in dilute solution. J. Chem. Phys. 121, 10803-10808 (2004)], 및 문헌[Dhoot, A.S., Ginger, D.S., Beljonne, D., Shuai, Z. & Greenham, N.C. Triplet formation and decay in conjugated polymer devices. Chemical Physics Letters 360, 195-201 (2002)] 참고) 폴리플루오렌의 삼중항 상태는 삼중항 상태를 원인으로 하는 780nm에서의 피크를 갖는 강한 여기 상태 흡광도 특징부와 함께 이러한 기법에 의해 잘 특징화되어 왔다(문헌[King, S., Rothe, C. & Monkman, A. Triplet build in and decay of isolated polyspirobifluorene chains in dilute solution. J. Chem. Phys. 121, 10803-10808 (2004)] 및 문헌[Rothe, C, King, S.M., Dias, F. & Monkman, A.P. Triplet exciton state and related phenomena in the beta-phase of poly(9,9-dioctyl)fluorene. Physical Review B 70, (2004)] 참조). 폴리플루오렌 삼중항 집단의 프로브(probe)가 780nm에서 수행되었고, 당분야의 숙련자라면 이러한 물질의 여기 상태 흡광도 특징부에 기초하여 다른 발광 물질의 이러한 프로브를 어떻게 변형하는지 이해할 것이다.

[0203]

도 5는 소자 실시예 2의 외부 양자 효율(EQE)(다이아몬드) 및 삼중항 켄칭 첨가제가 없는 비교예 소자의 외부 양자 효율(사각형)을 나타낸다. 삼중항 켄칭 첨가제를 갖는 소자는 높은 전압에서, 약 20%인 피크 EQE에서의 상당한 감소를 나타낸다. 소자의 전기발광 스펙트럼에서의 어떠한 변화도 없이 효율 손실이 발생하는데, 따라서, 단일항 에너지로부터 예상되는 바와 같이, 첨가제는 단일항 여기자를 켄칭하지 않으면서 소자의 발광에도 참여하지 않음이 예상되었다. 어떠한 이론에 의해 구속하고자 하는 것도 아니지만, 효율 손실은 발광 중합체로부터 삼중항의 켄칭에 의해 유발되는 TTA 성분의 제거에 기인하는 것으로 여겨진다.

[0204]

중합체 골격 상의 삼중항 여기자의 밀도는, 전술한 바와 같은 쿼지-cw 여기 상태 흡광도를 사용하여 측정된다.

[0205]

도 6은, 삼중항 켄칭을 포함하는 중합체 골격 상의 삼중항의 밀도(다이아몬드) 및 삼중항 켄칭을 포함하지 않는 중합체 골격 상의 삼중항의 밀도(사각형)를 도시하며, 첨가제를 포함하는 소자에서, 플루오렌 골격 상의 삼중항의 밀도가 약 10의 지수만큼 감소하여, 첨가제가 모든 소자 구동 전압에서 중합체로부터의 삼중항들을 켄칭하는데 매우 효과적임을 나타낸다. 공액결합된 중합체 내 삼중항 여기 상태 흡광도의 흡광계수의 문헌값은 10^{-16} 내지 10^{-15} cm^2 이며, 이는 50 mA cm^{-2} 의 전형적인 구동 전류에서 표준 소자에서 10^{16} 내지 10^{17} cm^{-3} 의 삼중항 밀도를 제공하며, 감쇠는 그의 상호간의 2분자성 소멸에 의해 지배되어, 발광 단일항 여기자를 생산한다.

[0206]

도 7은 시간별 전이 삼중항 흡수 및 그의 제곱에 비해, 소자 실시예 2의 턴오프 동안 시간별 전기발광을 나타냈

다. 점선은 동일한 기울기이다. 점선은 샘플의 기울기이다. 또한, 200ns 동안의 -10v의 역 바이어스 펄스가, 소자의 전류가 커진 후, 250ns 동안 소자에 적용되는 경우, 전기발광 턴 오프(turn off)에 대한 영향을 나타낸다.

[0207] 전류가 중단된 후에, 소자의 RC 시간 상수에 대해 유사한 시간 비율로 초기에 휘도가 빠르게 감소되고, 이어서 EL에서의 잔류 신호(원래 총 전기발광의 약 30%에 해당)가 수 마이크로초 내에 감소된다. 일반적으로, OLED에서의 느린 일시적 방출은, 깊은 트랩으로부터 또는 계면 전하층들 또는 TTA로부터의 전하의 재조합의 결과이다(문헌[Kondakov, D.Y. Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives. J. Appl. Phys. 102, 114504-5 (2007)], 문헌[Sinha, S., Rothe, C, Guentner, R., Scherf, U. & Monkman, A.P. Electrophosphorescence and Delayed Electroluminescence from Pristine Polyfluorene Thin Film Devices at Low Temperature. Physical Review Letters 90, 127402 (2003)], 및 문헌[Sinha, S., Monkman, A.P., Guntner, R. & Scherf, U. Space-charge-mediated delayed electroluminescence from polyfluorene thin films. Appl. Phys. Lett. 82, 4693-4695 (2003)] 참조).

[0208] 2개의 기작들을 구별하기 위해서, 소자 전류가 중단된 후, 10v 역 바이어스 펄스를 100ns 동안 적용하여, 동일한 일시적 전기발광 트레이스(trace)를 측정하였으며, 이 펄스는 휘도 감소에 대한 임의의 포획된 전하 기여를 제거하거나 적어도 상당히 교란시킬 것이다. 상기 데이터는, 단일한 여기자의 전기장 켄칭으로 인하여 역 바이어스 펄스 동안 발광이 약간 켄칭되지만, 역 바이어스 펄스 이후의 EL의 감소는 표준 감소 형태에 비해 변하지 않는다는 점을 보여준다. 따라서, 포획된 전하의 재조합은 잔류 휘도 신호에 대한 상당한 기여자가 아니라고 결론낼 수 있다(문헌[Popovic, Z.D. & Aziz, H. Delayed electroluminescence in small-molecule-based organic light-emitting diodes: Evidence for triplet-triplet annihilation and recombination-center-mediated light-generation mechanism. J. Appl. Phys. 98, 013510-5 (2005)] 참조). 게다가, 삼중항 밀도를 포함하는 잔류 휘도의 형태를 비교해 보면(도 11에 도시함), 2개의 관찰 사항이 있는데, 첫째는, 삼중항 감소 시간비율이 EL의 감소와 유사하다는 것이지만, 보다 중요하게는, 잔류 발광의 감소의 대략적인 기울기가 삼중항 밀도의 제곱의 기울기와 매우 유사하다는 점이다. 이러한 관찰은, EL의 잔류 감소가 2분자의 삼중항-삼중항 소멸 반응(이는 발광성 단일항 여기자를 유발한다)에 기인한 것이라는 점의 강한 증거이다. 삼중항 여기자 밀도는 10v 역 바이어스 펄스의 적용에 의해 그다지 켄칭되지 않으며, 그 이유는, 고유한 큰 여기자 결합 에너지로 인하여 전기장에 대해 삼중항이 단일항보다 상당히 안정하기 때문임에 주목하는 것이 중요하다(문헌[Rothe, C, King, S.M. & Monkman, A.P. Electric-field-induced singlet and triplet exciton quenching in films of the conjugated polymer polyspirobifluorene. Phys. Rev. B 72, 085220 (2005)] 및 문헌[Deussen, M., Scheidler, M. & Bassler, H. Electric-Field-Induced Photoluminescence Quenching in Thin-Film Lighting-Emitting-Diodes Based on Poly(Phenyl-P-Phenylene Vinylene). Synth. Met. 73, 123-129 (1995)] 참조).

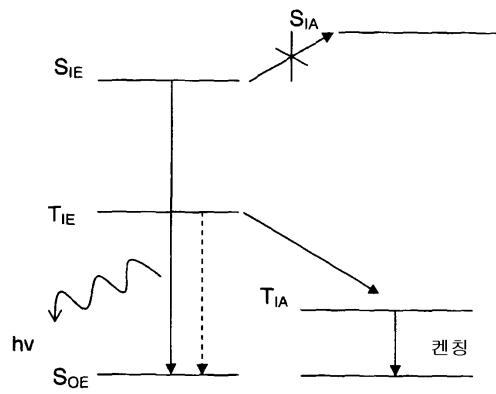
[0209] 도 8은 삼중항 켄칭 첨가제를 포함하거나(점선) 및 삼중항 켄칭 첨가제를 포함하지 않는(실선) 전기발광 감소를 도시하며, 수명에 대한 영향이 명백하며, T90의 측면에서 약 5배 개선되었으며 최종 소자 수명에 대해 3배 이상 개선되었음을 나타낸다. 수명 테스트 동안의 소자의 효율을 도시한 도 5의 하부 패널은, TTA 기여로부터의 여분 효율의 신장이 수명 테스트 초기에 손실된다는 점, 및 그 이후에 2개의 소자들의 감소는 뚜렷하게 유사하다는 점을 보여준다.

[0210] 수명 시간 측면에서 이러한 획득에 대한 대가는, TTA의 완전한 제거로부터의 EQE에서의 20% 강하인데, 이보다는 초기 감소의 이러한 안정화가 더욱 중요하다. 추가 양태에서, 고 효율 및 수명시간 둘다는, 전술한 바와 같이 안전한 TTA를 사용함으로써 달성될 수 있다.

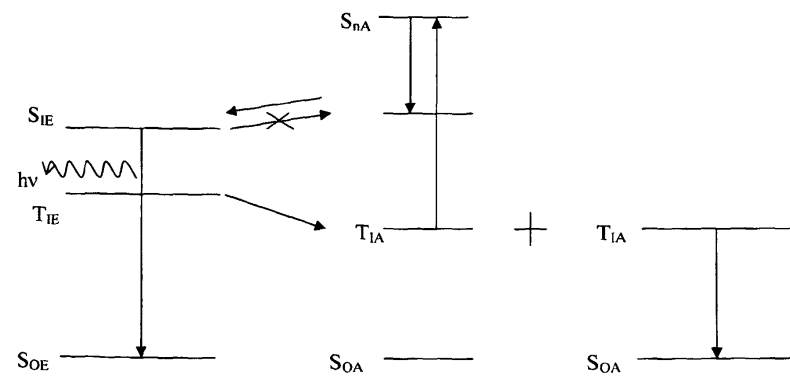
[0211] 본 발명은 구체적인 예시적 실시양태의 측면에서 기술하고 있지만, 본원에서 개시된 특징부들의 다양한 개질, 변형 및/또는 조합이, 하기 특허청구범위에서 설명하는 발명의 범주로부터 벗어나지 않으면서 당업계의 숙련자들에게 명백할 것임을 알 것이다.

도면

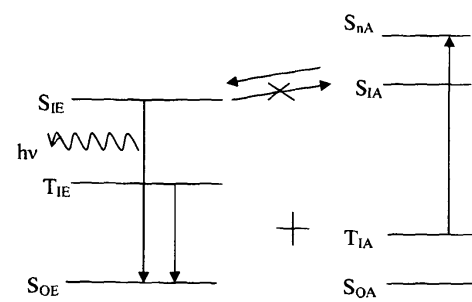
도면1



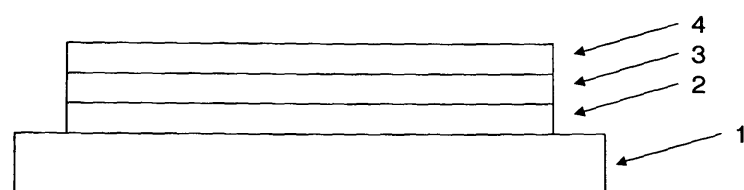
도면2



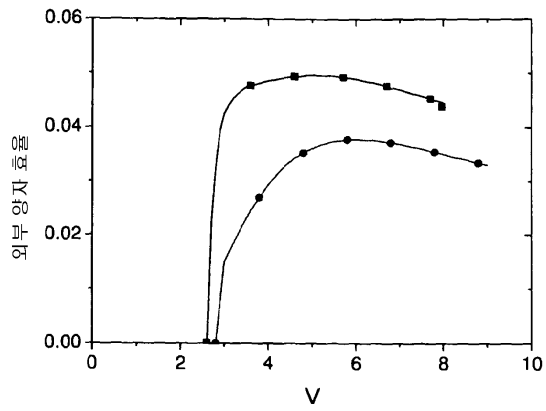
도면3



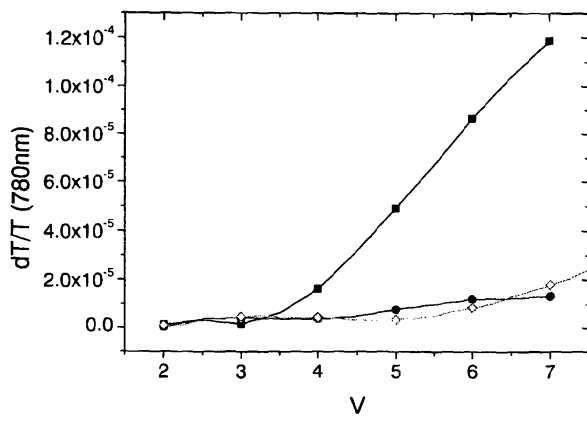
도면4



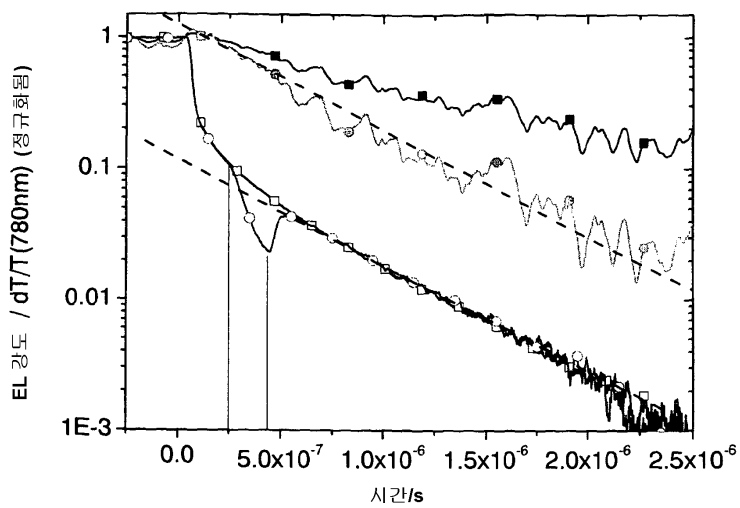
도면5



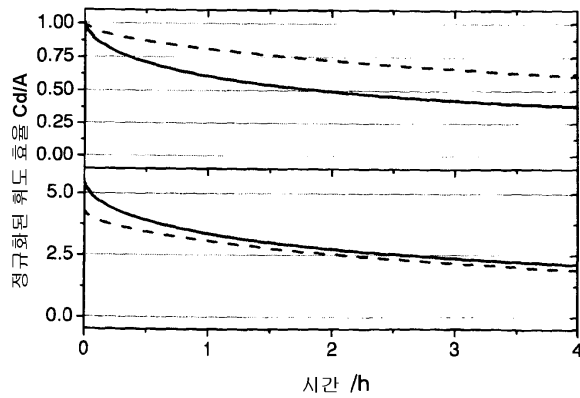
도면6



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제 15항, 제 16항

【변경전】

제 1항 내지 제 14항

【변경후】

제 1항 내지 제 4항, 제 6항 내지 제 14항