



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월09일
(11) 등록번호 10-1412956
(24) 등록일자 2014년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7003820
(22) 출원일자(국제) 2007년06월28일
심사청구일자 2012년06월27일
(85) 번역문제출일자 2009년02월24일
(65) 공개번호 10-2009-0035004
(43) 공개일자 2009년04월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/005722
(87) 국제공개번호 WO 2008/011953
국제공개일자 2008년01월31일
(30) 우선권주장
06015459.8 2006년07월25일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010034572 A
KR1020010014061 A
W02005053052 A1
US20010026979 A1
전체 청구항 수 : 총 30 항

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
판 권유
독일 60435 프랑크푸르트 지그문트-프로이트-슈트라세 105
마이어 프랑크
독일 69120 하이델베르크 라텐부르거 슈트라세 46
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 박성용

(54) 발명의 명칭 중합체 블렌드 및 유기 발광 장치에서의 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 정공 수송 중합체 및 하나 이상의 전자 수송 중합체를 포함하는 신규한 중합체 블렌드, 전자 및 전기광학 장치, 특히 유기 발광 다이오드 (OLED) 에서 상기 블렌드의 용도, 및 상기 중합체 블렌드를 포함하는 OLED 에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- 정공 수송 성질 (정공 수송 단위)를 갖는 단위를 포함하는 제1 중합체,
- 전자 수송 성질 (전자 수송 단위)를 갖는 단위 및 엑시톤 형성 성질 (엑시톤 형성 단위)을 갖는 단위를 포함하고, 방출 성질 (방출 단위) 및/또는 엑시톤 형성 성질을 갖는 하나 이상의 추가 단위를 임의로 포함하는 제2 중합체를 포함하고,
- 여기서, 상기 단위 각각은 HOMO ("Highest Occupied Molecular Orbital", "최고 점유 분자궤도") 및 LUMO ("Lowest Unoccupied Molecular Orbital", "최저 비점유 분자궤도")를 갖는 중합체 블렌드로서,

치환 또는 비치환된 플루오렌 및 트리아릴아민 단위를 포함하는 중합체를 포함하고, 치환 또는 비치환된 플루오렌 및 벤조티아디아졸 단위를 포함하는 중합체를 추가로 포함하는 블렌드가 제외되는 조건에서, 상기 제1 중합체의 정공 수송 단위 및 상기 제2 중합체의 엑시톤 형성 단위 모두의 HOMO 가 상기 제2 중합체의 전자 수송 단위의 HOMO 보다 0.2 eV 이상 높은 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 제1 중합체의 정공 수송 단위 및 제2 중합체의 엑시톤 형성 단위 모두의 HOMO 가 제2 중합체의 전자 수송 단위의 HOMO 보다 0.3 eV 이상 높은 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제2 중합체의 엑시톤 형성 단위의 HOMO 가 제2 중합체의 전자 수송 단위의 HOMO 보다 0.4 eV 이상 높은 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제2 중합체의 엑시톤 형성 단위의 LUMO 가 제2 중합체의 전자 수송 단위의 LUMO 보다 더 높은 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제2 중합체가 방출 성질을 갖는 하나 이상의 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제2 중합체의 엑시톤 형성 단위는 그 자체가 방출 단위인 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제2 중합체가 하나 이상의 추가 방출 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드로서,

여기 에너지는 엑시톤 형성 단위로부터 상기 추가 방출 단위 각각으로 전달되고, 상기 추가 방출 단위 각각의 HOMO 및 LUMO 의 사이에서의 차이인 에너지 갭은 상기 엑시톤 형성 단위의 에너지 갭보다 더 작은 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 추가 방출 단위가 청색, 녹색 및/또는 적색 광을 방출하는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 엑시톤 형성 단위의 비율이 0.01 내지 10 mol% 인 것을 특징으로 하는 중합체

블렌드.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 추가 방출 단위의 비율이 0.01 내지 10 mol% 인 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제2 중합체가 제1 중합체에 비해 낮은 정공 이동도를 갖는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제1 중합체가 제2 중합체에 비해 낮은 전자 이동도를 갖는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 블렌드에서 중합체 1의 비율이 0.1 내지 50 중량% 인 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 14

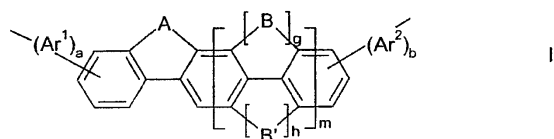
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제1 중합체가 하나 이상의 추가 방출 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 추가 방출 단위가 제1 중합체의 정공 수송 단위의 HOMO 보다 낮은 HOMO 를 갖고, 제2 중합체의 전자 수송 단위의 LUMO 보다 높은 LUMO 를 갖고, 에너지 전달에 의해 제2 중합체의 엑시톤 형성 단위로 부터 여기 에너지를 받는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 1 및/또는 제2 중합체가 하나 이상의 동일하거나 상이한 하기의 화학식 I인 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드:



여기서 A, B 및 B' 는 서로 독립적으로, 다수의 경우에서 서로 독립적으로, 2가기이고, $-CR^1R^2-$, $-NR^1-$, $-PR^1-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CSe-$, $-P(=O)R^1-$, $-P(=S)R^1-$ 및 $-SiR^1R^2-$ 로부터 선택되며,

R^1 및 R^2 은 서로 독립적으로 H, 할로젠, $-CN$, $-NC$, $-NCO$, $-NCS$, $-OCN$, $-SCN$, $-C(=O)NR^0R^0$, $-C(=O)X$, $-C(=O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^0R^0$, $-SH$, $-SR^0$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, $-OH$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, 임의로 치환된 실릴, 또는 임의로 치환되고, 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함하는 탄소수 1 내지 40의 카르빌 또는 하이드로카르빌로부터 선택된 동일하거나 상이한 기이고, 임의로 R^1 및 R^2 기는 부착되는 플루오렌 부분을 갖는 스피로기를 형성하며,

X 는 할로젠이고,

R^0 및 R^0 는 각각 독립적으로 H 또는 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함하는 치환된 카르빌 또는 하이드로카르빌기이며,

각 g 는 독립적으로 0 또는 1 이고, 동일한 부단위에서 상응하는 각 h 는 0 및 1 이외의 것이고,

m 은 1 이상의 정수이며,

Ar¹ 및 Ar² 는 서로 독립적으로 임의로 치환되고, 인데노플루오렌기의 7,8-위치 또는 8,9-위치에 임의로 결합된 단핵- 또는 다핵의 아릴 또는 헤테로아릴이고,

a 및 b 는 서로 독립적으로 0 또는 1 임.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 제1 중합체에서 화학식 I 인 기의 비율이 10 내지 80 mol% 인 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 18

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제1 중합체가 하나 이상의 동일하거나 상이한 하기의 화학식 II인 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드:



여기서,

Y 는 N, P, P=O, PF₂, P=S, As, As=O, As=S, Sb, Sb=O 또는 Sb=S 이고,

Ar¹ 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 다른 반복 단위에서 지만, 독립적으로 단일 결합 또는 임의로 치환된 단핵 또는 다핵의 아릴기를 나타내고,

Ar² 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 다른 반복 단위에서 지만, 독립적으로 임의로 치환된 단핵 또는 다핵의 아릴기를 나타내며,

Ar³ 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 다른 반복 단위에서 지만, 독립적으로 임의로 치환된 단핵 또는 다핵의 아릴기를 나타내고, 이는 화학식 II의 다른 사슬 잔기를 연결하는 가교기에 의해 임의로 치환될 수 있으며,

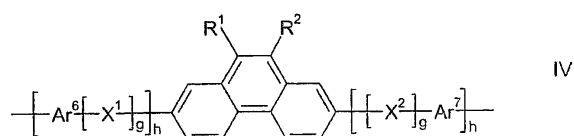
m 은 1, 2 또는 3 임.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 제1 중합체에서 화학식 II 인 기의 비율은 10 내지 80 mol% 인 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드.

청구항 20

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제2 중합체는 하나 이상의 동일하거나 상이한 하기의 화학식 IV인 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드:



여기서,

R¹ 및 R² 는 서로 독립적으로 제 16 항에 주어진 의미 중 하나이고,

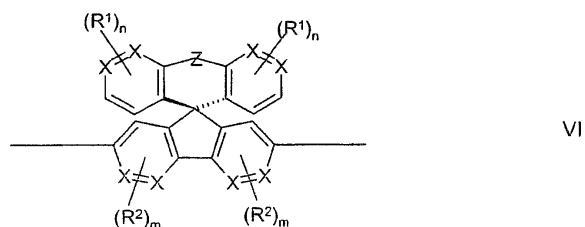
X¹ 및 X² 는 서로 독립적으로 -CR¹=CR¹-, -C≡C- 또는 -N-Ar⁸- 이며,

Ar⁶⁻⁸ 은 다수의 경우에서 서로 독립적으로 탄소수 2 내지 40 의 2가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 이

는 제 16 항에 정의된 바와 같이 하나 이상의 R^1 기에 의해 임의로 치환되며,
 g 는 각 발생에서 서로 독립적으로 0 또는 1이고,
 h 는 각 발생에서 서로 독립적으로 0, 1 또는 2 임.

청구항 21

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제2 중합체는 하나 이상의 동일하거나 상이한 하기의 화학식 VI 인 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드:



여기서

X 는 각 발생에서 서로 독립적으로 CH , CR^1 또는 N 이고,

Z 는 각 발생에서 서로 독립적으로 단일 결합, CR^5R^6 , $CR^5R^6-CR^5R^6$, $CR^5=CR^6$, O , S , $N-R^5$, $C=O$, $C=CR^5R^6$ 또는 SiR^5R^6 이며

$R^{1,2}$ 는 서로 독립적으로 제 16 항에 주어진 의미이고,

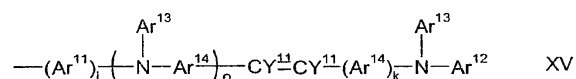
$R^{5,6}$ 는 서로 독립적으로 R^1 의 의미 중 하나이며,

m 은 각각의 경우 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3 이고,

n 은 각각의 경우 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4 임.

청구항 22

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제2 중합체는 하나 이상의 동일하거나 상이한 하기의 화학식 XV 인 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드:



여기서,

Ar^{11} 은 각 발생에서 서로 독립적으로 모노- 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴이고, 이는 하나 이상의 R^{21} 기에 의해 임의로 치환되고,

Ar^{12} 는 각 발생에서 서로 독립적으로 모노- 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴이고, 이는 하나 이상의 R^{22} 기에 의해 임의로 치환되며,

Ar^{13} 은 각 발생에서 서로 독립적으로 모노- 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴이고, 이는 하나 이상의 R^{23} 기에 의해 임의로 치환되고,

Ar^{14} 는 각 발생에서 서로 독립적으로 모노- 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴이고, 이는 하나 이상의 R^{24} 기에 의해 임의로 치환되며,

Y^{11} 은 다수의 경우에서 서로 독립적으로 H , F , Cl 또는 임의로 치환되고 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함하는 탄소수 1 내지 40 의 카르빌 또는 하이드로카르빌에서 선택되고, 임의로 둘의 Y^{11} 기 또는 하나의 Y^{11} 기

는 및 인접한 R^{21} , R^{24} , Ar^{11} 또는 Ar^{14} 기는 함께 방향족, 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성하며

R^{21-24} 다수의 경우에서 서로 독립적으로 H, 할로젠, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, $-C(=O)NR^{00}$, $-C(=O)X^0$, $-C(=O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^{00}$, -SH, $-SR^0$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, -OH, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, 임의로 치환된 실릴, 또는 임의로 치환되고 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 갖는 탄소수 1 내지 40 의 카르빌 또는 하이드로카르빌 이고, 여기서 임의로 둘 이상의 R^{21-24} 기는 함께 지방족 또는 방향족, 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성하며; 여기서 R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 또한 중합체에서 공유결합을 나타내고,

X^0 , R^0 및 R^{00} 은 제 16 항에 정의된 바와 같으며,

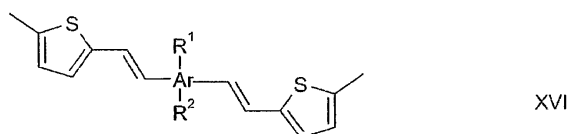
i 는 각 발생에서 서로 독립적으로 1, 2 또는 3 이고,

k 는 각 발생에서 서로 독립적으로 1, 2 또는 3 이며,

o 는 각 발생에서 서로 독립적으로 0 또는 1 임.

청구항 23

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제2 중합체는 하나 이상의 동일하거나 상이한 하기의 화학식 XVI 인 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 블렌드:



여기서, R^1 및 R^2 는 제 16 항에 정의된 바와 같고, Ar 은 제 18 항에 주어진 Ar^1 의 의미 중 하나임.

청구항 24

전자 수송 단위 및 엑시톤 형성 단위(a)를 포함하고, 하나 이상의 추가 방출 단위 및/또는 엑시톤 형성 단위(b)를 임의로 포함하는 중합체로서,

상기 단위 각각은 HOMO 및 LUMO 를 갖고, 상기 엑시톤 형성 단위(a)의 HOMO 가 전자 수송 단위의 HOMO 보다 0.3 eV 이상 높은 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 제 3 항에 정의된 제2 중합체인 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 26

삭제

청구항 27

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 중합체 블렌드 또는 제 24 항에 따른 중합체를 포함하는 전자 장치.

청구항 28

제 27 항에 있어서, 장치는 전도성 중합체층 및/또는 정공 수송층을 포함하고, 중합체 블렌드가 전도성 중합체 및/또는 정공 수송층 위에 직접적으로 코팅되어 있는 전자 장치.

청구항 29

제 27 항에 있어서, 전도성 중합체 또는 정공 수송층을 포함하지 않는 전자 장치.

청구항 30

제 27 항에 있어서, 중합체 발광 다이오드 (PLED)인 전자 장치.

청구항 31

제 1 항 또는 제 2 항에 정의된 제1 중합체와 제2 중합체, 및 임의로 전자 전도성, 정공 전도성, 엑시톤 형성 및 방출 성질 중 하나 이상을 갖는 중합체로부터 선택되는 하나 이상의 추가 중합체를 혼합함으로써 중합체 블렌드를 제조하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 정공 수송 중합체 및 하나 이상의 전자 수송 중합체를 포함하는 신규한 중합체 블렌드에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 전자 및 전기광학 장치, 특히 유기 발광 다이오드 (OLED) 에서 상기 블렌드의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 중합체 블렌드를 포함하는 OLED 에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 중합체 물질에 기초한 OLED, 또한 중합체 발광 다이오드 (PLED)로 알려진 이는 차세대 패널 디스플레이에서 이들의 잠재적 적용성 때문에 많은 관심을 받고 있다. 거대한 개선이 지난 수년간 달성되어 왔지만, PLED 의 성능, 특히 수명 (특히 청색 PLED의 경우) 은 상업적으로 성공하기 위해 추가 개선을 여전히 필요로 한다. 정공 수송, 전자 수송 및 방출층이 한 층에 조합된 단층 PLED 는 단순한 공정의 장점을 갖지만, 종종 수명이 좋지 않음을 보여준다. WO 2004/084260 A2 는 정공 주입층 (HIL)과 발광 중합체 (LEP) 의 사이의 중간층과 특정 음극 금속과의 조합이 통상적인 단층 PLED 와 비교하여 수명을 향상시키는 것으로 보고된 PLED 를 개시한다.

[0003] 여기서 언급된 "중간층" 은 정공 주입층 (HIL)과 방출층 (EL)과의 사이 또는 전자 주입층 (EIL)과 EL 과의 사이에 놓여진, OLED 장치의 층을 의미하고, 각각 전자가 HIL 로 흐르거나, 정공이 EIL 로 흐르는 것을 막는 것으로 의도된다. HIL과 EL의 사이에 사용하기 위한 중간층은 보통 정공 수송 및 전자 블록킹 성질을 갖는 물질을 포함해야 하고, EIL 과 EL 의 사이에 사용하기 위한 중간층은 전자 수송 및 정공 블록킹 성질을 갖는 물질을 포함해야 한다.

[0004] 그러나 추가적인 중간층은 대량 생산에 있어 바람직하지 않다. 또한, 이의 공정이 쉽게 잘 조종되지 않아, 이러한 중간층을 포함하는 PLED 의 성능의 신뢰성은 보통 대량 생산의 경우 흡족하지 않다.

[0005] 따라서 본 발명의 하나의 목적은 종래 PLED 와 유사하거나 더 나은 중간층 시스템의 수명을 갖는 단층 PLED 을 찾는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 유리한 성질, 특히 우수한 가공성 및 긴 수명을 갖는, 단층 PLED 에 사용하기 위한 신규한 물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 전문가에게 이용가능한 PLED 물질의 풀을 확장하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 하기 상세한 설명으로부터 전문가에게 즉시 분명하다.

[0006] 이들 목적들은 본 발명에서 청구된 중합체 블렌드를 제공함으로써 달성될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 특히, 놀랍게도 정공 전도성 중합체 (이후 "중합체 1" 로도 언급됨) 및 전자 전도성 중합체 (이후 "중합체 2" 로도 언급됨) 의 블렌드를 단층 PLED 장치에서 LEP 로서 사용함으로써, 중합체 1 이 중간층의 기능을 갖고, 중합체 2 가 방출층의 기능을 갖는 PLED 에서 보다 더 긴 수명을 달성시킬 수 있는 가능성이 있다는 것이 밝혀졌다.

[0007] WO 2005/053052 A1 는 트리아릴아민 단위를 갖는 첫번째 및 두번째 중합체를 포함하는 중합체 블렌드를 개시하고, 여기서 둘의 중합체는 정공 수송 성질을 갖는다. 반대로, 본 발명에 따른 중합체 블렌드는 다른 형태의 전하 운반체를 수송하는 것을 특징으로 하고, 바람직하게는 하나의 중합체가 오직 한 형태의 전하 운반체를 수송한다.

[0008] Morteani et al., Adv. Mater. 2003, 15(20), 1708 및 WO 02/28983 A1 는 플루오렌 단위와 벤조티아디아졸 단위를 갖는 중합체 및 플루오렌 단위와 트리아릴아민 단위를 갖는 중합체를 포함하는 중합체 블렌드, 및 PLED에서의 이의 용도를 개시한다. 그러나, 이들 문헌에 기재된 중합체는 엑시톤이 블렌드 계면에 설치될 수 있도록 엑시톤 결합 에너지보다 더 작은 밴드갭 오프셋을 갖도록 제안되고, 따라서 장벽이 없는 이질접합 및 상기 블렌드를 사용한 고효율 녹색 PLED 를 실현시킨다. 대조적으로, 큰 밴드갭 오프셋을 갖는 중합체로 이루어진 블렌드는 보통 태양전지(photovoltaic cell)에 사용기에만 유리하나, PLED 에 사용하기에는 불리한 것으로 여겨진다. 이는 예를 들어 JJ. M. Halls et al., Phys. Rev. B. 1999, 60, pp5721 에 보고되어 있다.

또한, WO 02/28983 A1 에는 블렌드에 사용되는 중합체의 분자량에 대해 좁고, 한정된 범위를 개시하고 있다.

[0009] Birgersson et al., Adv. Mater. 1996, Vol 8, pp982, "Efficient blue-light emitting devices from conjugated polymer blends" 는 방출층이 PDHPT (폴리(2,5-디헵틸-1,4-페닐렌-알트-2,5-티에닐렌)) 및 PDPP (폴리(2,5-디헵틸-2',5'- 디펜톡시비페닐렌))의 블렌드로 이루어진 장치를 개시하고 있다. US 5,378,519 는 트리아릴아민의 골격을 갖고, 카르보닐기를 갖는 화합물을 함유하는 PLED 를 개시하고 있다. 상기 화합물은 방출층으로서 다른 중합체와 혼합될 수 있다. Cimrova et al., in Adv. Mater. 1998, Vol 10, pp676, "blue light emitting devices based on novel polymer blends" 는 방출층이 PPBSi (폴리(페닐비페닐일실릴렌)), P3V (폴리(p-티페닐디일-비닐렌)) 및 PBD (2-(4-비페닐일)-5-(4-tert-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸))로 이루어진 장치를 개시하고 있다. 상기 중합체 둘은 유사한 HOMO 준위를 갖는다. Berggren et al., Nature 1994, Vol. 372, pp444 에는 색상이 전압 동작의 기능으로서 다양한 중합체 블렌드를 포함하는 PLED 가 개시되어 있다. 상기 장치에 사용된 중합체는 4개의 다른 티오펜 단독중합체이다.

[0010] Cina et al., Proceedings of SPIE Vol. 4279 pp221 에는 스즈키 교차-커플링에 의해 제조된 둘의 폴리플루오렌과 전자 수송자 및 방출자인 제1 성분 및 정공 수송자인 제2 성분과의 블렌드에 기초한 PLED 를 개시하고 있다. 상기 중합체 조성물에 대한 정보는 주어지지 않았다. 그러나, 상기 문헌에는 방출자 및 전자 수송 단위는 첫번째 성분에서 동일한 단위로 주어진 것이 명시되어 있다. Morgado, et al., Appl. Phys. Lett. 2002, Vol 80, pp2436 에 단독 중합체 폴리(9,9'-디옥틸-플루오렌) (PFO)과 교차 중합체 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌-알트-벤조티아디아졸) (F8BT)의 블렌드를 방출층으로 사용하고, 표준 전구체 루트를 통해 제조된 PPV를 중간층으로 사용한 PLED 를 개시하고 있다. 상기 동일한 블렌드는 픽셀 치수에의 성능 의존에 대해 Wilkinson 등에 의해 Appl. Phys. Lett. 2001 Vol 79 pp171 에 논의되어 있다. Niu 등은 디옥틸-플루오렌 (F8), 벤조티아디아졸 (BT) 및 디티에닐벤조티아디아졸 (DBT)의 삼원공중합체와 MEHPPV 와의 블렌드로 이루어진 적색 PLED 을 기재한다. 상기 MEHPPV 는 정공 수송 성분으로서, 상기 삼원공중합체의 중합체 백본(backbone)은 전자 수송 단위로서, BT 및 DBT 는 방출자 단위로서 사용된다. 여기서 전자 수송 및 방출자 단위의 모든 HOMO 는 정공 수송 단위 MEHPPV 보다 낮다. Suh 등에 의해, Adv. Mater. 2003, Vol 15 pp1254 에, 청색 비스피로플루오렌 중합체가 정공 수송 작은 분자 (HTSM), 이를 테면 1,3,5-트리스(N,N-비스(4-메톡시페닐) 아미노페닐) 벤젠 (TDAPB), 4,4',4"-트리스(N-3-메틸-페닐-N-페닐아미노) 트리-페닐아민 (MTDATA), N,N'-디(4-(N,N'-디페닐-아미노)페닐)-N,N'-디페닐벤지딘 (DNTPD) 및 1,1-비스(4-비스(4-메틸페닐) 아미노-페닐)시클로헥산 (TAPC) 과 혼합됨으로써 향상될 수 있다는 것을 보고하였다. 여기, 모든 HTM 은 청색 중합체와 비슷한 HOMO 를 갖는다. Yong Cao 및 그외의 사람은 전자 수송 물질과 공액된 중합체, OC1C10-PPV 및 MEHPPV 을 혼합함으로써 얻은 공액된 중합체에서 단일항/삼중항 비율을 연구하였다.

[0011] WO 99/48160 A1 에서, 정공 수송 성분 (첫번째 성분), 전자 수송 성분 (두번째 성분) 및 방출 성분 (세번째 성분)의 혼합물을 사용한 OLED 가 개시되어 있고, 여기에 첫번째, 두번째 및 세번째 성분 중 하나 이상은, 첫번째, 두번째 및 세번째 성분 중 다른 것과 함께 II 타입 반도체 계면을 형성한다. II 타입 계면은 최고 HOMO 및 최저 LUMO 상태 사이의 최소 에너지 차이가 이질접합의 다른 측 상의 준위 사이인 것에서 계면으로서 정의되어 있다. 또한, 첫번째 및 두번째 성분 중 하나와 세번째 성분은, 공중합체를 말하는 동일한 분자 중 펜던트기(pendant group)로서 말하는 기능 부분으로서 제공될 수 있다. 그러나, 추가의 가능한 기술 공개는 이러한 방향으로 제공되지 않는다. 사실, 이러한 긴 수명을 갖는 블렌드 시스템은 지금껏 보고되지 않았다.

[0012] 현재 놀랍게도, 중합체 둘과 큰 HOMO 준위 오프셋과의 블렌드를 본 발명에 청구된 바와 같이 사용함으로써, 개선된 성능을 갖는 PLED 장치, 특히 중간층 PLED 보다 유사하거나 더 나은 수명을 갖는 단층 PLED 가 달성될 수 있어서, 따라서 대량생산에서 단순한 공정 및 높아진 신뢰성을 가져온다는 것이 밝혀졌다. 또한, 놀랍게도 본 발명에 따른 블렌드에 고분자량을 갖는 중합체조차도 사용될 수 있다는 것이 밝혀졌고, 이는 종래 기술 관점에서는 기대될 수 없었다.

[0013] 본 발명의 중합체 블렌드는 유리하게는 중간층이 있는 PLED 및 중간층이 없는 PLED 둘 모두에서 사용될 수 있다. 한편, 본 발명에 따른 중합체 블렌드가 PLED 장치에 사용되는 경우, 중간층이 필요없는 장치의 수명을 증가시키기가 가능하므로, 중간층이 생략될 수 있고, 장치 어셈블리는 단순화될 수 있다. 한편, 본 발명에 따른 중합체 블렌드가 중간층을 포함한 PLED 장치에 사용되는 경우, 여전히 상기 장치의 성능을 명백히 향상시킨다.

발명의 상세한 설명

- [0014] [발명의 요약]
- [0015] 본 발명은
- [0016] - 정공 수송 성질 (정공 수송 단위)를 포함하는 단위를 포함하는 제1 중합체(중합체 1),
- [0017] - 전자 수송 성질 (전자 수송 단위)를 갖는 단위 및 엑시톤 형성 성질 (엑시톤 형성 단위)을 갖는 단위를 포함하고, 방출 성질 (방출 단위) 및/또는 엑시톤 형성 성질을 갖는 하나 이상의 추가 단위를 임의로 포함하는 제2 중합체(중합체 2)를 포함하고,
- [0018] - 여기서, 상기 단위 각각은 HOMO ("최고 점유 분자 궤도") 및 LUMO ("최저 비점유 분자 궤도")를 갖고, 상기 HOMO 및 LUMO 의 사이에서의 차이는 여기서 "에너지 갭"으로 언급되는 중합체 블렌드에 관한 것이고,
- [0019] 이때, 치환 또는 비치환된 플루오렌 및 트리아릴아민 단위를 포함하는 중합체를 포함하고 치환 또는 비치환된 플루오렌 및 벤조티아디아졸 단위를 포함하는 중합체를 추가로 포함하는 블렌드가 제외되는 조건에서, 상기 제1 중합체의 정공 수송 단위 및 상기 제2 중합체의 엑시톤 형성 단위 모두의 HOMO 가 상기 제2 중합체의 전자 수송 단위의 HOMO 보다 0.2 eV 이상 높다.
- [0020] 바람직하게는, 상기 제2 중합체의 엑시톤 형성 단위의 LUMO 는 제2 중합체의 전자 수송 단위의 LUMO 보다 높다.
- [0021] 바람직하게는, 제1 중합체의 정공 수송 단위의 HOMO 는 제2 중합체의 전자 수송 단위의 HOMO 보다 0.4 eV 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 eV 이상 높다.
- [0022] 바람직하게는, 제2 중합체의 엑시톤 형성 단위의 HOMO 는 제2 중합체의 전자 수송 단위의 HOMO 보다 0.4 eV 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 eV 이상 높다.
- [0023] 임의로 상기 엑시톤 형성 단위는 그 자체가 방출 단위이고, 예를 들어 이것은 엑시톤 형성 성질 및 방출 성질을 갖는다.
- [0024] 바람직하게는, 제2 중합체 하나 이상의 추가 방출 단위를 포함하고, 여기서 여기 에너지는 엑시톤 형성 단위로부터 상기 추가 방출 단위 각각으로, 바람직하게는 퍼스터 전달 (Foerster transfer)에 의해 전달되고, 추가 방출 단위 각각의 에너지 갭은 엑시톤 형성 단위의 에너지 갭 보다 더 작다.
- [0025] 바람직하게는, 상기 추가 방출 단위는 청색, 녹색 및/또는 적색 광을 방출한다.
- [0026] 바람직하게는, 제2 중합체는 제1 중합체에 비해 무시할 정도의 정공 이동도를 가지고, 예를 들면 제1 중합체의 정공 이동도 보다 3 이상의 자리수가 낮다.
- [0027] 바람직하게는, 제1 중합체는 제2 중합체에 비해 무시할 정도의 전자 이동도를 가지고, 예를 들면 제2 중합체의 전자 이동도 보다 3 이상의 자리수가 낮다.
- [0028] 바람직하게는, 제1 및 제2 중합체는 공액된 중합체이다.
- [0029] 임의로, 제1 중합체는 하나 이상의 추가 방출 단위를 포함하고, 이는 바람직하게는 제1 중합체의 정공 수송 단위의 HOMO 보다 낮은 HOMO 및 제2 중합체의 전자 수송 단위의 LUMO 보다 높은 LUMO 를 갖고, 제2 중합체의 엑시톤 형성 단위로부터 에너지 전달, 바람직하게는 퍼스터 전달에 의해 여기 에너지를 받는다.
- [0030] 본 발명은 추가로 전자 또는 전기광학 장치, 특히 중합체 발광 다이오드 (PLED)에서 상기 및 하기 기재되는 바와 같은 중합체 블렌드의 용도에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명은 추가로 상기 및 하기 기재되는 바와 같은 중합체 블렌드를 포함하는 전자 또는 전기광학 장치, 특히 PLED 에 관한 것이다.
- [0032] 추가로 전자 또는 전기광학 장치는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 박막 트랜지스터 (TFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser), 유기 집적회로 (O-IC), 전자식별 (RFID) 태그, 광검출기, 센서, 논리 회로, 메모리 소자, 캐패시터, 전하 주입층, 쇼트키 다이오드, 평판화층, 대전 방지막, 도전성 기재, 도전성 패턴, 광전도체, 전자사진식 소자, 또는 유기 발광 트랜지스터 (OLET)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0033] 본 발명은 추가로 양극, 음극, 반도체 또는 상기 및 하기 기재되는 바와 같은 중합체 블렌드를 포함하는 방출층 및 정공 수송 및 전자 블록킹 성질을 갖는 물질을 포함하고, 양극 및 반도체 또는 방출층 사이에 제공되는 중간층을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다. 상기 중간층을 갖는 장치는 일반적으로 WO 2004/084260 A2 에 기

재되어 있다.

- [0034] 본 발명은 상기 및 하기 기재되는 바와 같은 중합체 블렌드를 포함하고, 전도성 중합체층 및/또는 정공 수송층을 추가로 포함하는 전자 장치에 관한 것이고, 상기 중합체 블렌드는 상기 전도성 중합체 및/또는 정공 수송층에 직접적으로 코팅된다.
- [0035] 본 발명은 추가로 하기 기재되는 바와 같은 순서로,
- [0036] - 임의로 첫번째 기관,
- [0037] - 양극층,
- [0038] - 임의로 정공 주입층,
- [0039] - 임의로 전자 블록킹 성질을 갖는 물질을 포함하는 중간층,
- [0040] - 상기 및 하기에 기재된 바와 같은 중합체 블렌드를 포함하는 층,
- [0041] - 음극층,
- [0042] - 임의로 두번째 기관을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.
- [0043] 제2 중합체 그 자체가 본 발명의 다른 목적이다. 따라서, 본 발명은 또한 전자 수송 단위 및 엑시톤 형성 단위를 포함하고, 임의로 하나 이상의 추가 방출 단위 및/또는 엑시톤 형성 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이고, 여기서 각각의 상기 단위는 HOMO 및 LUMO 을 갖고, 상기 첫번째 엑시톤 형성 단위의 HOMO 는 상기 전자 수송 단위의 HOMO 보다 0.2 이상, 바람직하게는 0.3 eV 이상 높다. 바람직하게는, 상기 중합체는 하나 이상의 방출 단위를 포함한다. 추가로 바람직하게는 상기 중합체가 상기 및 하기 중합체 2 에 대해 기재된 바와 같은 중합체이다.
- [0044] [용어의 정의]
- [0045] "정공 수송 성질" 은 정공 주입 물질 또는 양극으로부터 주입된 정공 (예를 들어 양전하)를 수송할 수 있는 물질 또는 단위를 의미한다. "전자 수송 성질" 은 전자 주입 물질 또는 음극으로부터 주입된 전자 (예를 들어 음전하)를 수송할 수 있는 물질 또는 단위를 의미한다. "엑시톤 형성 성질" 은 광학적 여기에 의해, 예컨대 하나의 광자를 흡수함으로써 엑시톤을 형성할 수 있는 물질 또는 단위를 의미하고, 여기서 정공 및 전자는 엑시톤을 형성하기 위해 재결합할 수 있다. "방출 성질" 은 다른 단위로부터 에너지 전달에 의하거나, 전기화학적으로 또는 광학적으로 엑시톤을 형성함으로써 엑시톤 에너지를 받아, 광을 방출하는 방사성 붕괴 (radiative decay) 를 견디는 물질 또는 단위를 의미한다.
- [0046] "전자 블록킹 성질" 은 다층 구조에서 전자 수송층에 인접하게 코팅되어 있는 경우 전자 흐름을 막는 물질 또는 단위를 의미한다. 이는 보통 인접한 전자 수송층에서 전자 수송 물질보다 높은 LUMO 를 갖는다.
- [0047] "백본기(Backbone group)"는 달리 언급되지 않는 한, 중합체에서 존재하는 모든 기의 최고 함량, 바람직하게는 20% 이상, 더욱 바람직하게는 30% 이상, 특히 40% 이상, 가장 바람직하게는 50% 이상을 갖는 기(들)을 의미한다. 백본기는 또한 단독으로 또는 다른 기와 조합하여 전자 수송 단위, 정공 수송 단위, 엑시톤 형성 단위 또는 방출 단위를 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체에 존재하는 다른 기보다 함량이 명백히 높은 두 개의 기가 있거나, 중합체에 오직 두 개의 기만이 존재하는 경우, 상기 양쪽 기가 백본기로서 여겨진다. 바람직하게는 상기 백본기는 정공 수송기 또는 전자 수송기이다.
- [0048] 용어 "중합체" 는 단독중합체 및 공중합체, 예를 들어 통계적, 교대(alternating) 또는 블록 공중합체를 포함한다. 또한, 여기에 사용된 바와 같은 용어 "중합체" 는 또한 덴드리머를 포함하고, 이는 통상적으로, 예를 들어 M. Fischer 및 F. Voegtli, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 885 에 기재된 바와 같이, 추가의 분지된 단량체가 나무형 구조를 주는 규칙적인 방법으로 첨가되는 다기능 코어기(core group)로 이루어진 분지된 거대 분자(macromolecular)이다.
- [0049] 용어 "공액된 중합체" 는 이의 백본 (또는 주사슬)에 주로 sp^2 -혼성화(또는 임의로 또한 sp -혼성화) 탄소 원자를 함유하는 중합체를 의미하고, 이는 또한 헤테로 원자에 의해 대체될 수 있는 가장 단순한 경우에, 예를 들어 이는 교대 C-C 단일 및 이중 (또는 삼중) 결합을 갖는 백본이지만, 또한 1,3-페닐렌 같은 단위를 갖는 중합체를 포함한다. "주로" 는 이와 관련하여 공액의 중단을 야기시키는, 자연적으로 (자발적으로) 발생하는 결합을 갖는 중합체가 여전히 공액된 중합체로서 간주되는 것을 의미한다. 또한 백본이 예를 들어 아릴 아민, 아릴

포스핀 및/또는 특정 헤테로사이클 (예를 들어, N-, O-, P- 또는 S-원자를 통한 공액) 및/또는 금속 유기 복합체 (예를 들어, 금속 원자를 통한 공액) 같은 단위를 포함하는 중합체가 상기 의미에 포함된다.

[0050] 본 발명에 따른 중합체에서 용어 "단위" 는 중합체에서 반복 단위를 의미하고, 이는 단일 단량체기로 이루어질 수 있고, 또한 둘 이상의 단량체기로 형성될 수 있다. 예를 들어, 방출 단위는 방출기 A^{em} 및 두 개의 중합체 백본기 B에 의해 형성될 수 있고, 그리고 나서 식 $B-A^{\text{em}}-B$ 으로 주어진다. 달리 언급되지 않는 한, (상기 언급된 바와 같은) 양자 화학 모의실험은 상기 식의 단위로 수행된다.

[0051] 본 발명의 중합체 1 및 2 에서 단위는 바람직하게는 식 $B-A^x-B$ 이고, 여기서 B 기는 서로 독립적으로 동일하거나 상이한 백본기, 바람직하게는 동일한 백본기를 나타내고, A^x 는 정공 수송 성질 (A^h), 전자 수송 성질 (A^e), 엑시톤 형성 성질 (A^{ex}), 또는 방출 성질 (A^{em})을 갖는 기들로부터 선택되는 기이다. 따라서, 중합체 1은 바람직하게는 식이 $B-A^h-B$ (여기서 A^h 는 정공 수송 성질을 갖는 기임)인 하나 이상의 정공 수송 단위를 포함한다. 중합체 2 는 바람직하게는 식이 $B-A^e-B$ (여기서 A^e 는 전자 수송 성질을 갖는 기임)인 하나 이상의 전자 수송 단위 및 식이 $B-A^{\text{ex}}-B$ (A^{ex} 는 엑시톤 형성 성질을 갖는 기임)인 하나 이상의 엑시톤 형성 단위를 포함한다. 또한, 중합체 1 및 2 중 하나 이상, 바람직하게 중합체 2는, 바람직하게는 식이 $B-A^{\text{em}}-B$ (여기서 A^{em} 은 방출 성질을 갖는 기임)인 하나 이상의 방출 단위를 포함한다.

[0052] 그러나, 또한 중합체 1 및/또는 중합체 2 는 단일기 B, A^h , A^e , A^{ex} , A^{em} 에 의해 형성되는 단위를 하나 이상 포함하는 것이 가능하고, 이는 상기 기재된 바와 같이 삼원소 $B-A^x-B$ 의 형태로 존재하지 않는다.

[0053] 일부 중요한 에너지 준위는 이후에 설명될 것이다. 공액된 중합체의 경우, 중요한 특징은 결합 에너지이고, 이는 전자 에너지 준위, 특히 "최고 점유 분자 궤도" (HOMO) 및 "최저 비점유 분자 궤도" (LUMO) 준위의 진공도에 대하여 측정된다. 이들은 광전자 방출(photoemission), 예컨대 XPS (X-선 광전자 분광법) 및 UPS (UV 광전자 분광법)에 의하거나, 산화 및 환원에 대한 순환 전압전류법 (cyclic voltammetry) (이후 CV 로서 언급함)에 의해 측정될 수 있다. 절대 에너지 준위는 사용된 방법에 의존적이고, 동일한 방법에 대한 평가 방법에 더욱 의존적이며, 예를 들어 곡선상 CV 에서 개시 지점 및 피크 지점은 다른 값을 제공한다고 이해된다. 따라서, 논리적인 비교는 동일한 측정방법의 동일한 평가방법에 의해 실시되어야 한다. 최근, 양자 화학 방법, 예를 들어 밀도 함수 이론 (Density Functional Theory) (이후 DFT로 언급함)은 또한 분자 궤도, 특히 점유 분자 궤도를 연산하기 위해 확립되어 왔고, 특히 HOMO 준위는 상기 방법에 의해 잘 평가될 수 있다. 따라서, 시판 소프트웨어, 예를 들어 "Gaussian 03W" (Gaussian, Inc.)에 의해 주어지는 DFT 을 이용하여, 공액된 중합체에서 다른 단위의 HOMO/LUMO 가 연산될 수 있다.

[0054] 본 출원인들은 유기 물질의 에너지 준위를 결정하기 위해 매우 일정한 조합법을 설립하였다. 일련의 물질 (20 이상 다른 물질)의 HOMO/LUMO 준위는 안정한 평가방법인 CV 에 의해 측정되고, 또한 동일한 보정 기능을 갖는 Gaussian 03W 의 DFT, 예를 들어 B3PW91 및 동일한 베이스 세트, 예를 들어 6-31G(d)에 의해 연산된다. 그리고 나서, 연산된 값은 측정된 값에 따라 보정된다. 상기 보정계수는 추가 연산을 위해 사용된다. 하기 보여질 바와 같이, 연산 및 측정 사이의 일치는 매우 우수하다. 따라서, 본 발명의 에너지 준위의 비교는 정상 기준(sound base)에 설정되어 있다. 그렇게 하는 것으로, 본 출원인들은 비페닐과 동등하거나 더 큰 기 대부분의 경우, 상기 언급된 삼원소, 예를 들어 $B-A^h-B$ 의 모의실험이 매우 일정한 결과로 주는 것을 발견하였다.

[0055] 에너지 갭 또는 밴드갭의 측정을 위해, 다른 단위의 HOMO 와 같은 에너지 준위는 동일한 방법으로 측정 또는 연산되어야 한다. 본 발명에서 사용된 바람직한 방법은 특히 단위의 농도가 중합체에서 낮을 때 연산된 DFT 방법 및 CV 측정이고, 가장 바람직하게는, 보정된 DFT 방법이다.

[0056] 달리 언급되지 않는 한, 본 발명을 통해 주어진 에너지 갭 또는 밴드갭에 대한 값은 보정된 DFT 방법에 의해 수득된다.

[0057] 전체 공액된 중합체의 HOMO 는 이의 다른 단위의 최고 HOMO 에 의해 측정되고, 전체 공액된 중합체의 LUMO 는 이의 다른 단위의 최저 LUMO 에 의해 측정되는 것을 또한 지적되어야 한다. 따라서, 상기 제2 중합체의 HOMO 는 이의 엑시톤 형성 단위의 HOMO에 의해 측정될 수 있고, 상기 제2 중합체의 LUMO 는 이의 전자 수송 단

위의 LUMO 에 의해 측정될 수 있다.

[0058] 달리 언급되지 않는 한, Ar^1 , R^1 , 단수형 등과 같은 기 또는 색인은 다수의 경우에서 서로 독립적으로 선택되고, 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 따라서, 몇몇 다른 기들은 " R^1 " 같은 단일 부호로 표시될 수 있다.

[0059] 용어 "아릴" 또는 "아릴렌" 은 방향족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기로부터 유도된 기를 의미한다. 용어 "헤테로아릴" 또는 "헤테로아릴렌" 은 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 "아릴" 또는 "아릴렌" 기를 의미한다. 용어 "알킬", "아릴", "헤테로아릴" 등은 또한 다가 중, 예를 들어 알킬렌, 아릴렌, "헤테로아릴렌" 등을 포함한다.

[0060] 상기 및 하기에서 사용된 바와 같은 용어 "카르빌기" 는 (예를 들어 $-C\equiv C-$ 같이) 임의의 비탄소 원자가 없거나, N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge (예를 들어 카르보닐기 등) 같은 하나 이상의 비탄소 원자와 임의로 조합된 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 임의의 1가 또는 다가 유기 라디칼 부분을 나타낸다. 용어 "탄화수소기" 및 "하이드로카르빌기" 는 추가적으로 하나 이상의 H 원자를 함유하고, 예를 들어 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 와 같은 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유하는 카르빌기를 나타낸다.

[0061] 탄소수 3 이상의 사슬을 포함하는 카르빌기 또는 하이드로카르빌기는 스피로 및/또는 축합 고리를 포함하는 선형, 분지형 및/또는 환형일 수 있다.

[0062] 바람직한 카르빌기 및 하이드로카르빌기는 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 및 알콕시카르보닐옥시를 포함하고, 이들 중 각각은 임의로 치환되고, 탄소수 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 25, 더욱 바람직하게는 1 내지 18 개를 갖고, 또한 탄소수 6 내지 40, 바람직하게는 6 내지 25 개를 갖는 임의로 치환된 아릴 또는 아릴옥시이며, 또한 알킬아릴, 아릴알킬, 알킬아릴옥시, 아릴알킬옥시, 아릴카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 아릴카르보닐옥시 및 아릴옥시카르보닐옥시를 포함하고, 이들 중 각각은 임의로 치환되고, 탄소수 6 내지 40, 바람직하게는 6 내지 25 개를 갖는다.

[0063] 카르빌기 또는 하이드로카르빌기는 포화 또는 불포화 비환형기 또는 포화 또는 불포화 환형기일 수 있다. 불포화 비환형기 또는 환형기는 특히 알케닐기 및 알키닐기 (특히 에티닐) 가 바람직하다. C_1-C_{40} 카르빌기 또는 하이드로카르빌기는 비환식이고, 상기 기는 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0064] C_1-C_{40} 카르빌 또는 하이드로카르빌기는 예를 들어 C_1-C_{40} 알킬, C_2-C_{40} 알케닐, C_2-C_{40} 알키닐, C_3-C_{40} 알릴기, C_4-C_{40} 알킬디에닐, C_4-C_{40} 폴리에닐, C_6-C_{40} 아릴, C_6-C_{40} 아릴옥시, C_6-C_{40} 알킬아릴, C_6-C_{40} 아릴알킬, C_6-C_{40} 알킬아릴옥시, C_6-C_{40} 아릴알킬옥시, C_6-C_{40} 헤테로아릴, C_6-C_{40} 시클로알킬, C_4-C_{40} 시클로알케닐 등을 포함한다. 때때로 바람직하게는 C_1-C_{20} 알킬, C_2-C_{20} 알케닐, C_2-C_{20} 알키닐, C_3-C_{20} 알릴, C_4-C_{20} 알킬디에닐, C_6-C_{12} 아릴, C_6-C_{20} 아릴알킬 및 C_6-C_{20} 헤테로아릴이다.

[0065] 추가로 바람직한 카르빌기 및 하이드로카르빌기는 탄소수 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 25의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬을 포함하고, 이는 비치환, F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해, 모노- 또는 다치환되고, 여기서 하나 이상의 비인접한 CH_2 기는 각 경우에 서로 독립적으로 O 및/또는 S 원자는 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^0-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-O-CO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, $-CO-NR^0-$, $-NR^0-CO-$, $-NR^0-CO-NR^0-$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 임의로 대체되고, 여기서 Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN 이고, R^0 및 R^0 는 각각 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 임의로 치환된 지방족 또는 방향족 탄화수소이다.

[0066] R^0 및 R^0 는 바람직하게는 H, 탄소수 1 내지 12 의 직쇄 또는 분지형 알킬 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴로부터 선택된다.

[0067] 할로젠은 F, Cl, Br 또는 I 이다.

[0068] 바람직한 알킬기는 비제한적으로, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 2-에틸헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 도데카닐, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로-n-부틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 퍼플루오로옥틸, 퍼플루오로헥실 등을 포함한다.

- [0069] 바람직한 알케닐기는 비제한적으로, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐 등을 포함한다.
- [0070] 바람직한 알킬닐기는 비제한적으로, 에틸닐, 프로피닐, 부틸닐, 펜틸닐, 헥시닐, 옥틸닐 등을 포함한다.
- [0071] 바람직한 알콕시기는 비제한적으로, 메톡시, 에톡시, 2-메톡시에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, 2-메틸부톡시, n-펜톡시, n-헥소키, n-헵톡시, n-옥톡시 등을 포함한다.
- [0072] 바람직한 아미노기는 비제한적으로, 디메틸아미노, 메틸아미노, 메틸페닐아미노, 페닐아미노 등을 포함한다.
- [0073] 아릴기는 예를 들어 하나의 방향족 고리(예를 들어 페닐 또는 페닐렌)만을 갖는 단핵, 또는 예를 들어 (예를 들어 나프틸 또는 나프틸렌 같이)축합, (예를 들어 비페닐 같이) 개별적으로 공유 연결, 및/또는 축합되고 개별적으로 연결된 방향족 고리가 조합될 수 있는 둘 이상의 방향족 고리를 갖는 다핵 일 수 있다. 바람직하게는 아릴기는 실질적으로 전체 기에 걸쳐 실질적으로 공액된 방향족기 이다.
- [0074] 바람직한 아릴기는 비제한적으로, 벤젠, 비페닐렌, 트리페닐렌, [1,1':3',1"]터페닐-2-일렌, 나프탈렌, 안트라센, 비나프틸렌, 페난트렌, 피렌, 디하이드로피렌, 크라이센, 페릴렌, 테트라센, 펜타센, 벤즈피렌, 플루오렌, 인텐, 인데노플루오렌, 스피로비플루오렌 등을 포함한다.
- [0075] 바람직한 헤테로아릴기는 비제한적으로, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 테트라졸, 퓨란, 티오펜, 셀레노펜, 옥사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸 같은 5-원 고리, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진 같은 6-원 고리 및 카바졸, 인돌, 이소인돌, 인돌리진, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 퓨린, 나프티이미다졸, 페난트림이다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 벤족사졸, 나프트옥사졸, 안트록사졸(anthroxazole), 페난트록사졸, 이속사졸, 벤조티아졸, 벤조퓨란, 이소벤조퓨란, 디벤조퓨란, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프테리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 벤조이소퀴놀린, 아크리딘, 페노티아진, 페녹사진, 벤조피리다진, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 페나진, 나프티리딘, 아자카바졸, 벤조카르볼린, 페난트리딘, 페난트롤린, 티에노[2,3b]티오펜, 티에노[3,2b]티오펜, 디티에노티오펜, 디티에노피리딘, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 벤조티아디아조티오펜과 같은 축합계 또는 이의 조합을 포함한다. 헤테로아릴기는 알킬, 알콕시, 티오알킬, 플루오로, 플루오로알킬 또는 추가 아릴 또는 헤테로아릴 치환기로 치환될 수 있다.
- [0076] 바람직한 아릴알킬기는 비제한적으로, 2-톨릴, 3-톨릴, 4-톨릴, 2,6-디메틸페닐, 2,6-디에틸페닐, 2,6-디-i-프로필페닐, 2,6-디-t-부틸페닐, o-t-부틸페닐, m-t-부틸페닐, p-t-부틸페닐, 4-페녹시페닐, 4-플루오로페닐, 3-카르보메톡시페닐, 4-카르보메톡시페닐 등을 포함한다.
- [0077] 바람직한 알킬아릴기는 비제한적으로, 벤질, 에틸페닐, 2-페녹시에틸, 프로필페닐, 디페닐메틸, 트리페닐메틸 또는 나프탈리닐메틸을 포함한다.
- [0078] 바람직한 아릴옥시기는 비제한적으로, 페녹시, 나프톡시, 4-페닐페녹시, 4-메틸페녹시, 비페닐옥시, 안트라세닐옥시, 페난트레닐옥시 등을 포함한다.
- [0079] 아릴, 헤테로아릴, 카르빌 및 하이드로카르빌기는 바람직하게는 실릴, 실포, 실포닐, 포르밀, 아미노, 이미노, 니트릴로, 머캅토, 시아노, 니트로, 할로젠, C₁₋₁₂ 알킬, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시, 하이드록시 및/또는 이들의 조합으로부터 선택된 치환기를 하나 이상 임의로 포함한다. 임의의 치환기는 전술된 기들 중 동일한 기 및/또는 다수 (바람직하게는 둘)에서 화학적으로 가능한 모든 조합(예를 들어 서로 직접적으로 부착되는 경우 아미노 및 실포닐은 실파모일 라디칼을 나타냄)을 포함할 수 있다.
- [0080] 바람직한 치환기는 비제한적으로, 알킬 또는 알콕시 같은 수용성기, 불소, 니트로 또는 시아노 같은 전자구인기, 및 벌키기, 예를 들어 t-부틸 또는 임의로 치환된 아릴과 같은 중합체의 유리전이온도를 증가시키는 치환기를 포함한다.
- [0081] 바람직한 치환기는 비제한적으로, F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X⁰, -C(=O)R⁰, -NR⁰R⁰⁰, 탄소수 4 내지 40, 바람직하게는 6 내지 20의 임의로 치환된 실릴, 아릴 또는 헤테로아릴, 및 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12 의 직쇄 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보

닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시를 포함하고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl에 의해 임의로 대체되고, 이때 R^0 및 R^{00} 는 상기 정의된 바와 같고, X^0 는 할로겐이다.

[0082] [발명의 상세한 설명]

[0083] 단층 PLED 장치에서 LEP 로서 정공 전도성 중합체 (중합체 1) 및 전자 전도성 중합체 (중합체 2)를 포함하는 본 발명의 중합체 블렌드를 사용함으로써, 중간층으로서 중합체 1 및 LEP 로서 중합체 2 를 사용한 다층 PLED 장치에서 보다 긴 수명을 달성하는 것이 가능하다.

[0084] 본 발명에 따른 PLED 장치에서, 상기 블렌드를 형성하는 중합체의 백본, 예를 들어 중합체 2 의 경우에 있어 전자 수송 백본 및 중합체 1의 경우에 있어 정공 수송 백본 상에 엑시톤 밀도를 가능한 낮게 유지하는 것이 요망되고, 따라서 바람직하다. 즉, 단일 운반체 상태에서 중합체 백본을 유지하고, 엑시톤 형성 또는 방출 단위에서만 주로 엑시톤을 유지하는 것이 바람직하다. 이는 중합체 1 및 중합체 2 를 함유하는 블렌드 시스템을 사용함으로써 달성되는데, 이때 상기 중합체 1의 정공 수송 단위 및 상기 중합체 2 의 엑시톤 형성 단위 둘 모두는, 중합체 2의 전자 수송 단위 보다 바람직하게는 0.3 eV 이상, 더욱 바람직하게는 0.4 eV 이상, 가장 바람직하게는 0.5 eV 이상 높은 HOMO 를 갖고; 중합체 2는 하나 이상의 엑시톤 형성 단위, 바람직하게는 이의 HOMO 가 중합체 1의 백본 단위의 HOMO 보다 높고, 중합체 2 의 백본 단위보다 높은 LUMO 를 함유한다. 엑시톤 형성 단위는, a) 추가 방출 단위로 에너지 전달이 없거나, b) 추가 방출 단위가 중합체 1 또는 중합체 2 에 존재하지 않거나, c) 추가 방출 단위로 에너지 전달이 오직 부분적인 경우에서, 그 자체로 방출 단위이다.

[0085] 중합체 1 에서 정공 수송 단위의 비율은 바람직하게는 25 내지 99 mol% 이다.

[0086] 중합체 2 에서 전자 수송 단위의 비율은 바람직하게는 25 내지 99 mol% 이다.

[0087] 중합체 2에서 엑시톤 형성 단위의 비율은 바람직하게는 0.01 내지 10 mol% 이고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 4 mol% 이며, 가장 바람직하게는 0.01 내지 2.5 mol% 이다. 엑시톤 형성 단위의 비율이 0.1 mol% 이상인 중합체 2 를 사용하는 경우가 바람직하다.

[0088] 중합체 2 및/또는 중합체 1 에서 추가 방출 단위의 비율은 바람직하게는 0.01 내지 10 mol%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 4 mol%, 가장 바람직하게는 0.01 내지 2.5 mol% 이다. 추가 방출 단위의 비율이 0.1 mol% 이상인 중합체 2 를 사용하는 경우가 바람직하다.

[0089] 상기 블렌드에서 중합체 1 의 비율은 바람직하게는 0.1 내지 50 mol%, 더욱 바람직하게는 5 내지 25 mol%, 가장 바람직하게는 10 내지 20 mol% 이다.

[0090] 상기 블렌드에서 중합체 2 의 비율은 바람직하게는 50 내지 99.9 mol%, 더욱 바람직하게는 75 내지 95 mol%, 가장 바람직하게는 80 내지 90 mol% 이다.

[0091] 특히 바람직한 것은 중합체 1 및 중합체 2 로만 이루어진 블렌드이다.

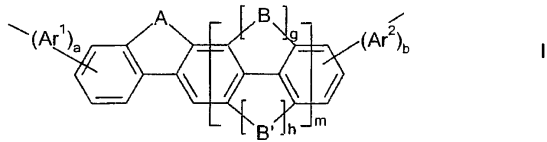
[0092] 상기 블렌드에서 중합체 1 의 중량 평균 분자량 M_w 은 바람직하게는 10,000 내지 900,000, 더욱 바람직하게는 50,000 내지 500,000, 가장 바람직하게는 200,000 내지 400,000 이다.

[0093] 상기 블렌드에서 중합체 2 의 중량 평균 분자량 M_w 은 바람직하게는 10,000 내지 900,000, 더욱 바람직하게는 50,000 내지 500,000, 가장 바람직하게는 200,000 내지 400,000 이다.

[0094] 중합체 1 및 2 에 추가적으로, 중합체 블렌드는 바람직하게는 전자 전도성, 정공 전도성, 엑시톤 형성 및 방출 성질을 하나 이상 갖는 중합체로부터 선택되는 하나 이상의 추가 중합체를 포함할 수 있다.

[0095] 바람직하게는 중합체 1 및 2 는 페닐렌, 비페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 디하이드로페난트렌, 플루오렌, 비플루오렌, 스피로비플루오렌, 페닐렌-비닐렌, 카바졸, 피렌, 페릴렌, 9,10-디하이드로페난트렌, 티에노[2,3b]티오펜 또는 티에노[3,2b] 티오펜, 디티에노티오펜과 같은 융합 티오펜, 디벤조티오펜, 페난트롤린, 트랜스-인데노플루오렌, 시스-인데노플루오렌, 디벤조인데노플루오렌, 인데노나프타렌(indenonaphtharene), 트리aryl 아민, 또는 이들의 유도체로부터 선택된 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 A^x 및 B 기를 포함한다.

[0096] 바람직한 백본기 B 는 화학식 I (시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌 유도체) 인 것들이다:



[0097]

[0098] 여기서,

[0099] A, B 및 B' 는 서로 독립적으로, 다수의 경우에서 서로 독립적으로, 2가기이고, 바람직하게는 $-CR^1R^2-$, $-NR^1-$, $-PR^1-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CSe-$, $-P(=O)R^1-$, $-P(=S)R^1-$ 및 $-SiR^1R^2-$ 로부터 선택되며,

[0100] R^1 및 R^2 은 서로 독립적으로 H, 할로젠, $-CN$, $-NC$, $-NCO$, $-NCS$, $-OCN$, $-SCN$, $-C(=O)NR^0R^0$, $-C(=O)X$, $-C(=O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^0R^0$, $-SH$, $-SR^0$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, $-OH$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, 임의로 치환된 실릴, 또는 임의로 치환되고, 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함하는 탄소수 1 내지 40의 카르빌 또는 하이드로카르빌로부터 선택된 동일하거나 상이한 기이고, 임의로 R^1 및 R^2 기는 부착되는 플루오렌 부분을 갖는 스피로기를 형성하며,

[0101] X 는 할로젠이고,

[0102] R^0 및 R^0 는 서로 독립적으로 H 또는 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함하는 임의로 치환된 카르빌 또는 하이드로카르빌기이며,

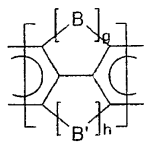
[0103] 각 g 는 독립적으로 0 또는 1 이고, 동일한 부단위에서 상응하는 각 h 는 0 및 1 이외의 것이며,

[0104] m 는 1 이상의 정수이고,

[0105] Ar^1 및 Ar^2 는 서로 독립적으로, 인데노플루오렌기의 7,8-위치 또는 8,9-위치에 임의로 결합되면 임의로 치환된 단핵- 또는 다핵의 아릴 또는 헤테로아릴이고,

[0106] a 및 b 는 서로 독립적으로 0 또는 1 임.

[0107] R^1 및 R^2 기가 부착된 플루오렌기와 스피로기를 형성하는 경우, 바람직하게는 스피로비플루오렌이다.



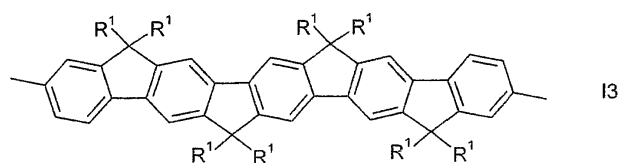
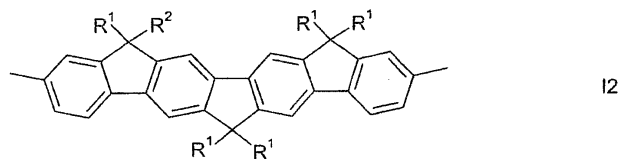
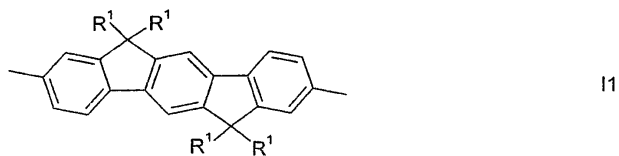
[0108] 화학식 I 에서, 용어 '부단위' 는 기를 의미한다.

[0109] 따라서, 화학식 I 에서 g 가 1 이고, h 는 0 인 부단위는 구조식 Ia 이고, g 가 0 이고, h 는 1인 부단위는 구조식 Ib 이다:

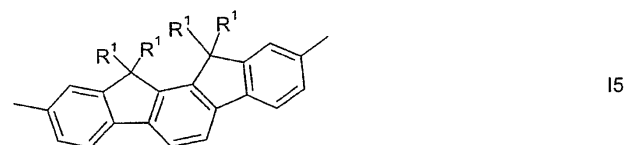
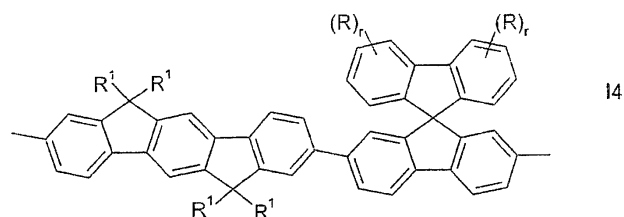


[0110]

[0111] 바람직하게는 화학식 I 의 기들은 하기 부화학식으로부터 선택된다:



[0112]

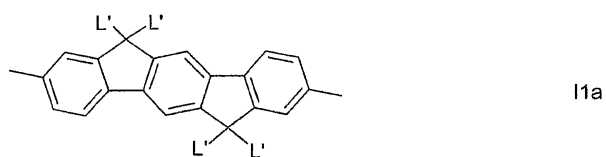


[0113]

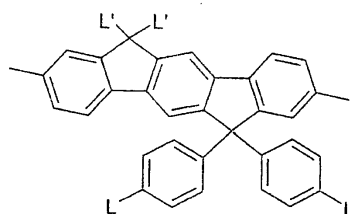
[0114] 여기서 R^1 은 화학식 I 에서 정의된 바와 같고, r 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이며, R 은 R^1 의 의미중 하나임.

[0115] R 은 바람직하게는 F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X⁰, -C(=O)R⁰, -NR⁰R⁰⁰, 임의로 치환된 실릴, 탄소수 4 내지 40, 바람직하게는 6 내지 20의 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시이고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl에 의해 임의로 치환되고, R⁰, R⁰⁰ 및 X⁰ 는 상기 정의된 바와 같다.

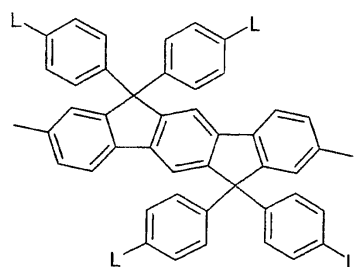
[0116] 화학식 I 의 바람직한 기는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



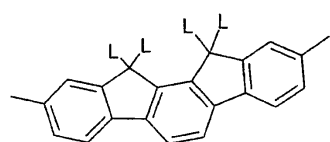
[0117]



I1b



I1c



I5a

[0118]

[0119]

여기서

[0120]

L 은 H, 할로겐 또는 임의의 탄소수 1 내지 12 의 불소화, 선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시이고, 바람직하게는 H, F, 메틸, i-프로필, t-부틸, n-펜톡시, 또는 트리플루오로메틸이며,

[0121]

L' 는 임의로 탄소수 1 내지 12 의 불소화, 선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시이고, 바람직하게는 n-옥틸 또는 n-옥틸옥시임.

[0122]

화학식 I 인 기는, 낮은 LUMO를 갖는 다른 기, 특히 바람직하게는 화학식 I1 인 기, 더욱 바람직하게는 화학식 I1b 인 기와 같이 사용될 때, 전자 수송기 A^e 로서 적합하다.

[0123]

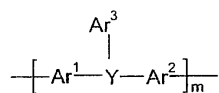
중합체 1에서 화학식 I 인 기의 총 비율은 바람직하게는 10 내지 80, 더욱 바람직하게는 30 내지 70, 가장 바람직하게는 40 내지 60 mol% 이다.

[0124]

중합체 2 에서 화학식 I인 기의 총 비율은 바람직하게는 1 내지 95 %, 더욱 바람직하게는 5 내지 60 % 및 가장 바람직하게는 10 내지 50 mol% 이다.

[0125]

바람직한 정공 수송기 A^h 는 화학식 II 인 기 (트리아릴아민 유도체)이다:



II

[0126]

[0127]

여기서

[0128]

Y 는 N, P, P=O, PF₂, P=S, As, As=O, As=S, Sb, Sb=O 또는 Sb=S 이고, 바람직하게는 N 이며,

[0129]

Ar¹ 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 다른 반복 단위에서 지만, 독립적으로 단일 결합 또는 임의로 치환된 단핵 또는 다핵의 아릴기를 나타내고,

[0130]

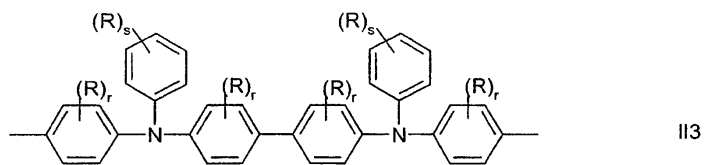
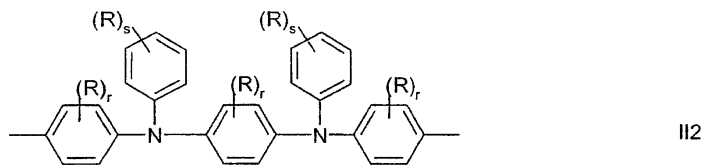
Ar² 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 다른 반복 단위에서 지만, 독립적으로 임의로 치환된 단핵 또는 다핵의 아릴기를 나타내며,

[0131]

Ar³ 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 다른 반복 단위에서 지만, 독립적으로 임의로 치환된 단핵 또는 다핵의 아릴기를 나타내고, 이는 화학식 II의 나머지 다른 사슬을 연결하는 가교기에 의해 임의로 치환될 수 있으며,

[0132] m 은 1, 2 또는 3 임.

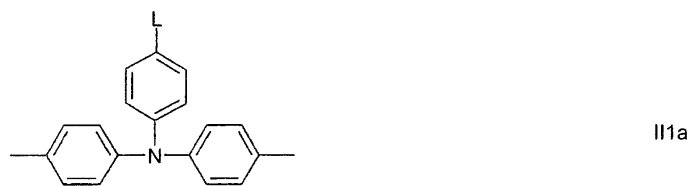
[0133] 화학식 II 인 기는 바람직하게는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



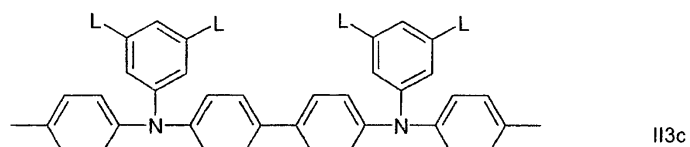
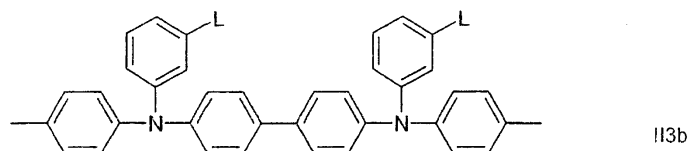
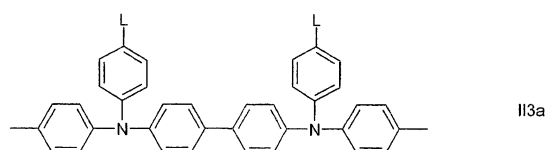
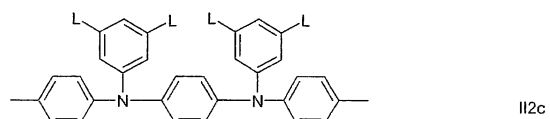
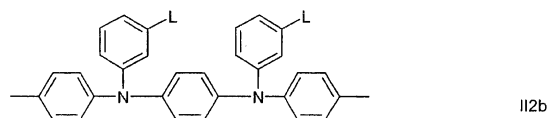
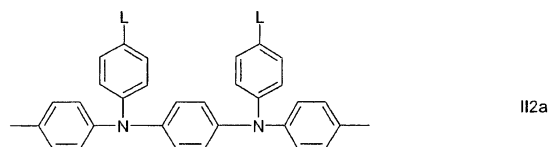
[0134]

[0135] 여기서 R 및 r 은 상기 정의된 바와 같고, s 는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5 임.

[0136] 더욱 바람직한 화학식 II 인 기는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



[0137]



여기서 L 은 상기 정의된 바와 같음.

매우 바람직한 정공 수송기 A^h 는 화학식 II1 인 기이다.

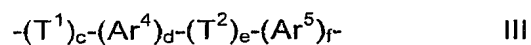
화학식 II 인 기는 또한 엑시톤 형성기 A^{ex} 로서 적합하고, 특히 바람직하게는 화학식 II2 인 기이다.

중합체 1 에서 화학식 II인 기의 총 비율은 바람직하게는 10 내지 80, 더욱 바람직하게는 30 내지 70, 가장 바람직하게는 40 내지 60 mol% 이다.

중합체 2 에서 화학식 II 인 기의 총 비율은 바람직하게는 0.01 내지 10 mol%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5 mol% 및 가장 바람직하게는 1 내지 2.5 mol% 이다.

중합체 2 는 하나 이상의 화학식 I 인 기 및 하나 이상의 화학식 II 인 기를 엑시톤 형성 단위, 또는 엑시톤 형성 단위의 일부로서 정공 수송 물질 대신 정공 트랩으로서 작용하기 위한 농도로 포함한다, 통상적인 농도는 0.01 내지 10 mol%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5 mol% 및 가장 바람직하게는 1 내지 2.5 mol% 이다.

추가로 바람직한 정공 수송기 A^h 는 화학식 III 인 기(티오펜 유도체)이다:



여기서,

[0149] T^1 및 T^2 는 서로 독립적으로 티오펜, 셀레노펜, 티에노[2,3b]티오펜, 티에노[3,2b]티오펜, 디티에노티오펜 및 피롤로부터 선택되고, 이들 모두는 하나 이상의 동일하거나 상이한 R^5 기로 임의로 치환되며,

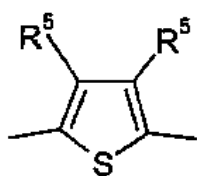
[0150] Ar^4 및 Ar^5 는 서로 독립적으로 하나 이상의 동일하거나 상이한 R^5 기로 임의로 치환되며, 인접한 티오펜 또는 셀레노펜기 중 하나 또는 둘 모두의 2,3-위치에 임의로 융합되는 단핵 또는 다핵의 아릴 또는 헤테로아릴이고,

[0151] R^5 는 다수의 경우에서 서로 독립적으로, 화학식 I 에서 H 와 다른 R^1 의 의미중 하나이고, 임의로 둘 이상의 R^5 기는 $T^{1,2}$ 및 $Ar^{4,5}$ 기들 중 하나 이상과 축합 고리기를 형성하며, 여기서 상기 축합 고리기는 전체 또는 부분적으로 불포화 및 임의로 치환되고,

[0152] c 및 e 는 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, $1 < c+e \leq 6$ 이며,

[0153] d 및 f 는 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4 이다.

[0154] T^1 및 T^2 기는 바람직하게는 하기로부터 선택된다:

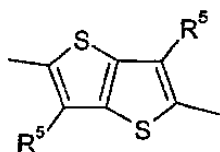


티오펜-2,5-디일,

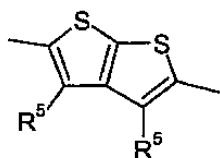


셀레노펜-2,5-디일,

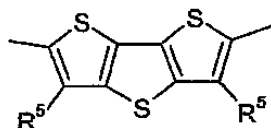
[0155]



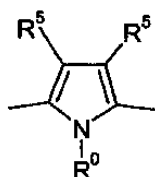
티에노[3,2b]티오펜-2,5-디일,



티에노[2,3b]티오펜-2,5-디일,



디티에노티오펜-2,6-디일 또는

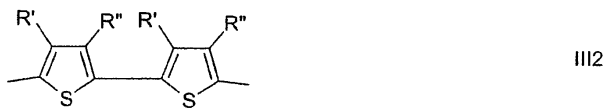


피롤-2,5-디일,

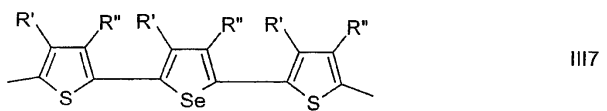
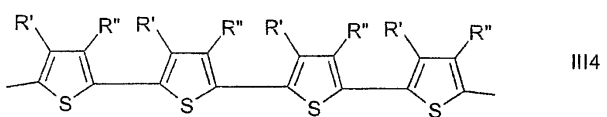
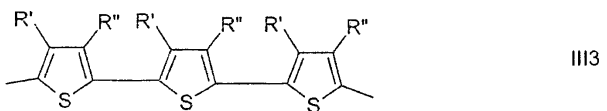
[0156]

[0157] 여기서, R^0 은 화학식 I 에 정의된 바와 같고, R^5 는 화학식 III에 정의된 바와 같음.

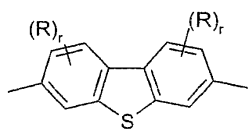
[0158] 화학식 III 인 기는 바람직하게는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



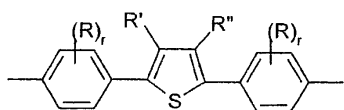
[0159]



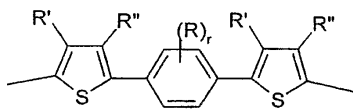
[0160]



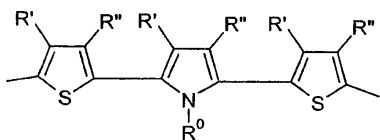
III11



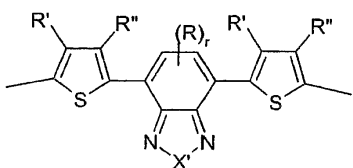
III12



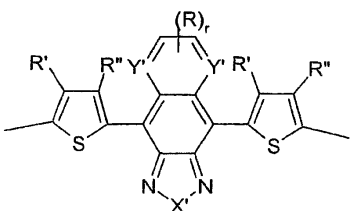
III13



III14

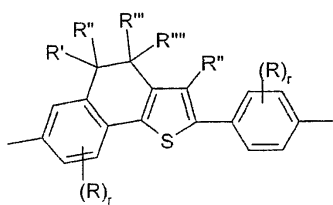


III15

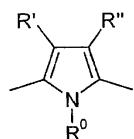


III16

[0161]



III17



III18

[0162]

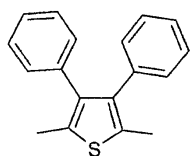
[0163]

여기서 Y' 는 CH 또는 N 이고, X' 는 S 또는 Se 이며,

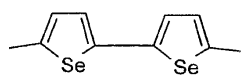
[0164]

R⁰, R 및 r 은 상기 정의된 바와 같고, R' R'', R''' 및 R'''' 는 서로 독립적으로 R 의 의미중 하나임.

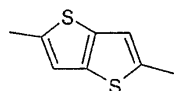
[0165] 특히 바람직한 화학식 III 인 기는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



III1a

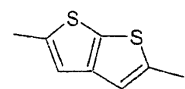


III6a

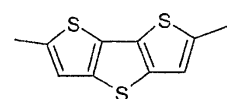


III8a

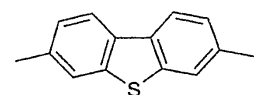
[0166]



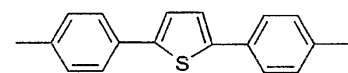
III9a



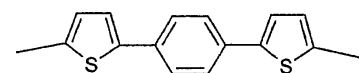
III10a



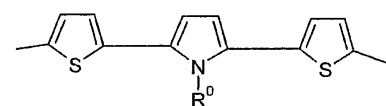
III11a



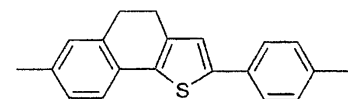
III12a



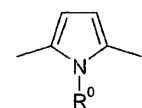
III13a



III14a



III17a



III18a

[0167]

[0168] 여기서, 티오펜, 티에노티오펜 및 페닐기는 또한 상기 정의된 하나 이상의 R' 기로 치환될 수 있고, R⁰ 은 상기 정의된 바와 같고, 바람직하게는 C₁₋₈-알킬, 더욱 바람직하게는 메틸이다.

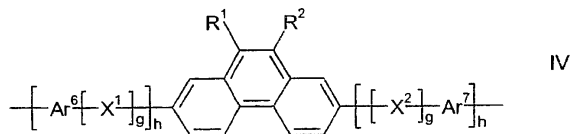
[0169] 중합체 1에서 화학식 III 의 단위의 비율은 바람직하게는 10 내지 80, 더욱 바람직하게는 30 내지 70, 가장 바람직하게는 40 내지 60 mol% 이다.

[0170] 상기 및 하기에 기재되는 화학식 I, II 및/또는 III 인 기에 추가하여, 중합체 1 은 바람직하게는 정공 수송 성질을 갖는 기들로부터 선택된 하나 이상의 추가 기를 포함할 수 있다. 적합한 정공 수송기 A^h 는 비제한적으로 벤지딘, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디하이드로페나진, 티안트렌, 디벤조-*p*-디옥신, 페녹사티

인 (phenoxathiine), 카바졸, 아줄렌, 피롤 및 퓨란 유도체, 또는 추가 O-, S- 또는 N- 함유, 바람직하게는 높은 HOMO 를 가진 헤테로사이클을 포함한다. 중합체에서 상기 추가 기의 양은 바람직하게는 1 내지 15 mol% 이다.

[0171] 추가적으로, 중합체 2 는 엑시톤 형성 단위로서 하나 이상의 화학식 I 단위 및 하나 이상의 화학식 II 단위를 정공 수송 물질 대신 정공 트랩으로서 작용하기 위한 농도로 포함한다. 통상적인 농도는 0.01 내지 15, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10, 가장 바람직하게는 1 내지 5 mol% 이다.

[0172] 추가 바람직한 백본기 B 는 예를 들어 WO 2005/104264 A1 에 기재된 바와 같은 화학식 IV 인 기 (페난트렌 유도체)의 것이다:



[0173]

[0174] 여기서

[0175] R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 화학식 I 에 주어진 의미 중 하나이고,

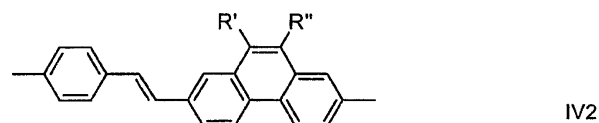
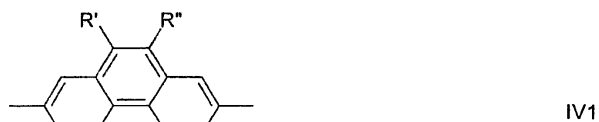
[0176] X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 $-CR^1=CR^1-$, $-C\equiv C-$ 또는 $-N-Ar^8-$ 이며,

[0177] Ar^{6-8} 은 다수의 경우에서 서로 독립적으로 탄소수 2 내지 40 의 2가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 이는 화학식 I 에 정의된 바와 같이 하나 이상의 R^1 기에 의해 임의로 치환되며,

[0178] g 는 각 발생에서 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

[0179] h 는 각 발생에서 서로 독립적으로 0, 1 또는 2 임.

[0180] 화학식 IV 인 기는 바람직하게는 하기 부화학식으로부터 선택된다:

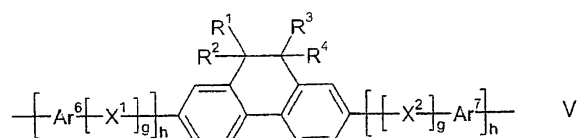


[0181]

[0182] 여기서 R' 및 R'' 는 상기 정의된 바와 같고, 바람직하게는 임의로 치환된 탄소수 1 내지 12 의 알킬 또는 알콕시 또는 탄소수 5 내지 12 의 아릴 또는 헤테로아릴임.

[0183] 중합체 2 에서 화학식 IV 인 기의 비율은 바람직하게는 1 내지 95 mol%, 더욱 바람직하게는 5 내지 60 mol% 및 가장 바람직하게는 10 내지 50 mol% 이다.

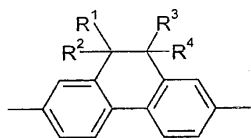
[0184] 추가 바람직한 백본기 B 는 예를 들어 WO 2005/014689 A2 에 개시된 바와 같은 화학식 V 인 기 (디하이드로페난트렌 유도체) 의 것이다:



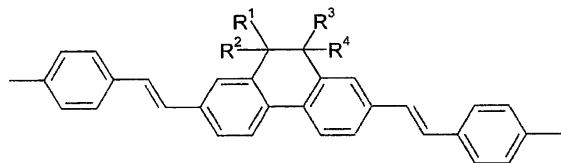
[0185]

[0186] 여기서 R^1 및 R^2 는 화학식 I 에 정의된 바와 같고, R^3 및 R^4 은 서로 독립적으로 R^1 의 의미중 하나이고, 및 $Ar^{6,7}$, $X^{1,2}$, g 및 h 는 화학식 IV 에 정의된 바와 같음.

[0187] 화학식 V 의 기는 바람직하게는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



V1



V2

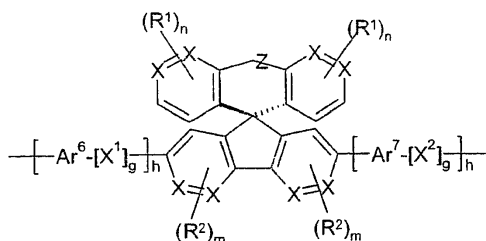
[0188]

[0189] 여기서 R^{1-4} 는 상기 정의된 바와 같음.

[0190] 중합체 2에서 화학식 V 인 기의 총 비율은 바람직하게는 1 내지 90 mol%, 더욱 바람직하게는 5 내지 60 mol%, 및 가장 바람직하게는 10 내지 50 mol% 이다.

[0191] 화학식 V2 인 기는 또한 방출기 A^{cm} 로서 적합하다.

[0192] 추가 바람직한 백본기 B 는 예를 들어 WO 03/020790 A1 에 개시된 바와 같은 화학식 VI 인 기 (스피로비플루오렌 유도체)의 것이다:



VI

[0193]

[0194] 여기서 $Ar^{6,7}$, $X^{1,2}$, g 및 h 는 화학식 IV 에서 정의된 바와 같고,

[0195] X 는 각 발생에서 서로 독립적으로 CH, CR¹ 또는 N 이고,

[0196] Z 는 각 발생에서 서로 독립적으로 단일 결합, CR^{5,6}, CR^{5,6}-CR^{5,6}, CR⁵=CR⁶, O, S, N-R⁵, C=O, C=CR^{5,6} 또는 SiR^{5,6} 이며,

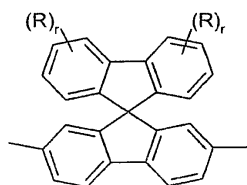
[0197] R^{1,2} 는 서로 독립적으로 화학식 I 에 주어진 의미이고,

[0198] R^{5,6} 는 서로 독립적으로 R¹의 의미 중 하나이며,

[0199] m 은 각 발생에서 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3 이고, 바람직하게는 0, 1 또는 2 이며, 더욱 바람직하게는 1 또는 2 이며,

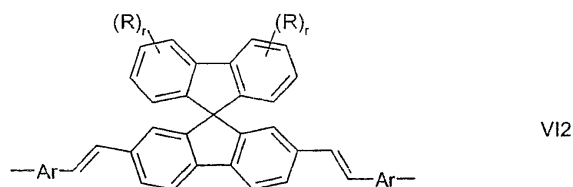
[0200] n 은 각 발생에서 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, 바람직하게는 0, 1 또는 2 이며, 더욱 바람직하게는 1 또는 2 임.

[0201] 화학식 VI 인 기는 바람직하게는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



VI1

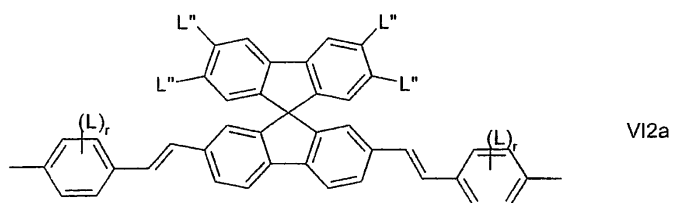
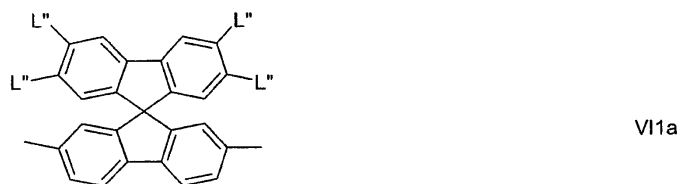
[0202]



[0203]

[0204] R 및 r 은 상기 정의된 바와 같고, Ar 은 Ar⁶ 의 의미 중 하나이고, 바람직하게는 상기 정의된 바와 같이 하나 이상의 L 기에 의해 임의로 치환된 1,4-페닐렌임.

[0205] 특히 바람직한 화학식 VI 인 기는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



[0206]

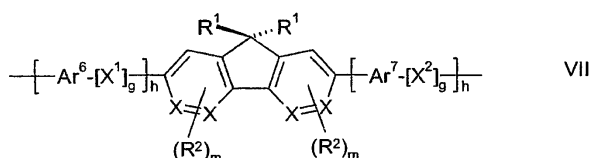
[0207] 여기서 r 및 L 은 상기 정의된 바와 같고, L'' 는 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 선형, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 또는 탄소수 5 내지 30 의 임의로 치환된 아릴, 또는 -N(Ar)₂ (여기서 Ar 은 상기 정의된 바와 같은 Ar⁶ 의 의미중 하나임)임.

[0208] 여기서 L'' 가 -N(Ar)₂ 인 화학식 VI1a 인 기는 정공 수송기 A^h 로서 적합하다.

[0209] 화학식 VI2 및 VI2a 인 기는 또한 방출기 A^{em} 로서 적합하다.

[0210] 중합체 2에서 화학식 VI 인 기의 총 비율은 바람직하게는 1 내지 95 mol%, 더욱 바람직하게는 5 내지 60 mol%, 가장 바람직하게는 10 내지 50 mol% 이다.

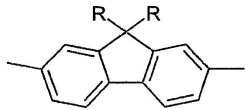
[0211] 추가 바람직한 백본기 B 는 화학식 VII (플루오렌 유도체)의 것이다:



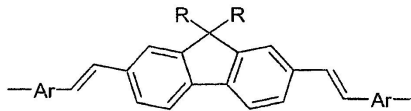
[0212]

[0213] 여기서 R^{1,2} 는 각 발생에서 서로 독립적으로 화학식 I 에서 주어진 의미 중 하나이고, Ar^{6,7}, X^{1,2}, g 및 h 는 화학식 IV 에 정의된 바와 같음.

[0214] 화학식 VII 인 기는 바람직하게는, 예를 들어 US 5,962,631 에 개시된 바와 같이 하기 부화학식으로부터 선택된다:



VII1

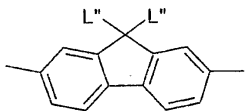


VII2

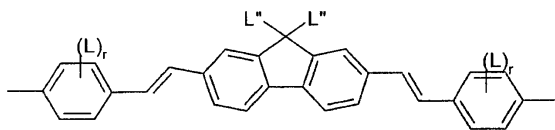
[0215]

[0216] 여기서 R 및 r 은 상기 정의된 바와 같고, Ar 은 Ar⁶ 의 의미 중 하나이며, 바람직하게는 상기 정의된 바와 같이 하나 이상의 L 기에 의해 임의로 치환된 1,4-페닐렌이다.

[0217] 특히 바람직한 화학식 VII 인 기는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



VII1a



VII2a

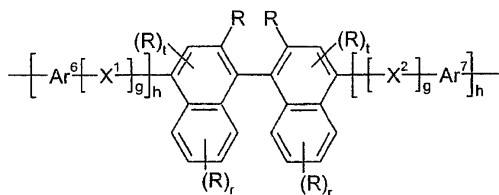
[0218]

[0219] 여기서 r 및 L 은 상기 정의된 바와 같고, L'' 은 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 선형, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시, 또는 탄소수 5 내지 30 의 임의로 치환된 아릴, 또는 -N(Ar)₂ (여기서 Ar 은 상기 정의된 바와 같은 Ar⁶ 의 의미 중 하나임) 임.

[0220] 화학식 VII2 및 VII2a 인 기는 또한 방출기 A^{em} 로서 적합하다.

[0221] 추가 바람직한 백본기 B 는 하기 화학식으로부터 선택되는 것이다:

[0222] 예를 들어 WO 2006/063852 A1 에 개시된 바와 같은 화학식 VIII 의 비나프틸기:

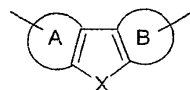


VIII

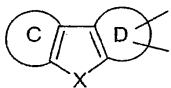
[0223]

[0224] 여기서 R, Ar⁶, Ar⁷, X¹, X², r, g 및 h 는 상기 정의된 바와 같고, t 는 0 또는 1 임.

[0225] 예를 들어 WO 2005/056633A1, EP1344788A1 및 W02007/043495A1 에 개시된 바와 같은 화학식 IX 인 기:



IX-1



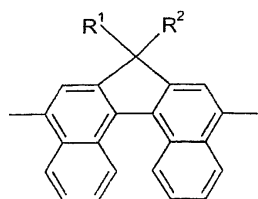
IX-2

[0226]

[0227] 여기서 고리 A, 고리 B, 고리 C 및 고리 D 는 서로 독립적으로 임의로 치환된 방향족 탄화수소 고리를 나타내고; X 는 -C(R¹R²)-, -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -Si(R¹R²)-, -B(R¹)-, -P(R¹)-, -P(=O)(R¹)-, -O-C(R¹R²)- 또는 -N=C(R¹)- 을 나타낸다. X 는 -C(R¹R²)₂ 이고, 고리 A 및 고리 B 중 하나 이상, 또는 고리 C

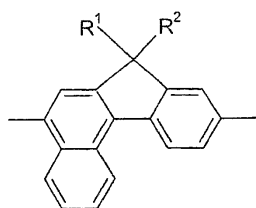
및 고리 D 중 하나 이상은 다수의 벤젠 고리를 축합함으로써 수득된 방향족 탄화수소 고리이며; 및 R^1 및 R^2 은 상기 주어진 의미 중 하나이고, 또한 함께 고리계를 형성할 수 있음. 고리 A, 고리 B, 고리 C 및 고리 D 는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기 및 이미노기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기를 가질 수 있다.

[0228] 바람직한 화학식 IX 의 기는 하기 부화학식으로부터 선택된다:

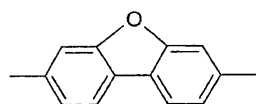


IXa

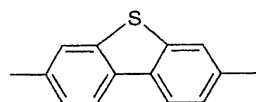
[0229]



IXb



IXc

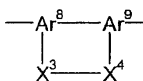


IXd

[0230]

[0231] 여기서 R^1 및 R^2 는 상기 정의된 바와 같다.

[0232] - 예를 들어 WO 2005/033174 A1 에 개시된 바와 같은 하기 화학식의 기:



X



XI

[0233]

[0234] 여기서

[0235] Ar^8 및 Ar^9 는 서로 독립적으로 3가 방향족 탄화수소기 또는 3가 헤테로시클릭기를 나타내고,

[0236] X^3 및 X^4 는 서로 독립적으로 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R¹)(R²), Si(R¹)(R²), N(R¹), B(R¹), P(R¹) 또는 P(=O)(R¹) 를 나타내며,

[0237] X^5 및 X^6 은 서로 독립적으로 N, B, P, C(R¹) 또는 Si(R¹) 를 나타내고,

[0238] $R^{1,2}$ 는 상기 정의된 바와 같으며,

[0239] 여기서

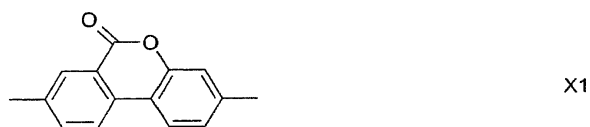
[0240] X^3 및 Ar^9 는 Ar^9 의 방향족 고리에서 인접한 탄소 원자와 결합되고,

[0241] X^4 및 Ar^8 은 Ar^9 의 방향족 고리에서 인접한 탄소 원자와 결합되며,

[0242] X^5 및 Ar^9 는 Ar^8 의 방향족 고리에서 인접한 원자와 결합되고,

[0243] X^6 및 Ar^8 은 Ar^9 의 방향족 고리에서 인접한 원자와 결합된다.

[0244] 화학식 X 인 기는 바람직하게는 하기 화학식이다:



[0245]

[0246] 예를 들어 W02003/099901A1 에 기재된 바와 같은 화학식 XII 인 기:



[0247]

[0248] 여기서

[0249] Ar' 및 Ar'' 는 방향족 탄화수소기 또는 헤테로시클릭기를 나타내고;

[0250] X^7 및 X^8 중 하나는 $C(=O)$ 또는 $C(R^1)(R^2)$ 을 나타내며, 다른 하나는 O , S , $C(=O)$, $S(=O)$, SO_2 , $C(R^1)(R^2)$, $Si(R^1)(R^2)$, $N(R^1)$, $B(R^1)$, $P(R^1)$ 또는 $P(=O)(R^1)$ 를 나타내고,

[0251] Q 는 X^9 , X^9-X^{10} 또는 $X^{11}=X^{12}$ 이며,

[0252] X^9 및 X^{10} 는 서로 독립적으로 O , S , $C(=O)$, $S(=O)$, SO_2 , $C(R^1)(R^2)$, $Si(R^1)(R^2)$, $N(R^1)$, $B(R^1)$, $P(R^1)$ 또는 $P(=O)(R^1)$ 이고,

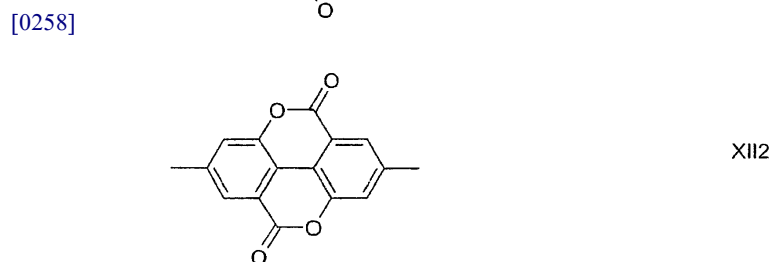
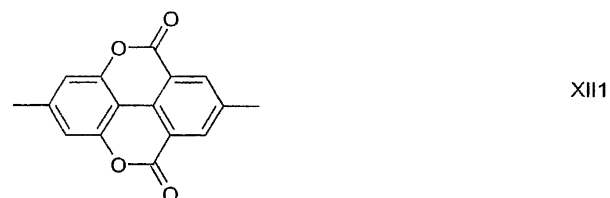
[0253] X^{11} 및 X^{12} 는 서로 독립적으로 N , B , P , $C(R^1)$ 또는 $Si(R^1)$ 를 나타내며,

[0254] Z 는 $-CR^1=CR^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 를 나타내고,

[0255] z 는 0 또는 1 이며,

[0256] $R^{1,2}$ 는 상기 정의된 바와 같음.

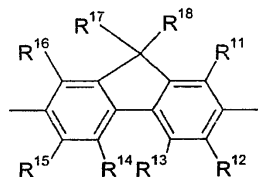
[0257] 화학식 XII 인 기는 바람직하게는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



[0259]

- 29 -

[0260] - 예를 들어 WO 2006/052457 A2 및 WO 2006/118345A1 에 기재된 바와 같은 화학식 XIII 인 기:



XIII

[0261]

[0262]

여기서

[0263]

R^{11} - R^{18} 는 서로 독립적으로 H, 할로젠, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, $-CN$, $-CHO$, $-COR^{20}$, $-CR^{20}=NR^{19}$, $-OR^{20}$, $-SR^{20}$, $-SO_2R^{20}$, $-POR^{20}R^{19}$, $-PO_3R^{20}$, $-OCOR^{20}$, $-CO_2R^{20}$, $-NR^{20}R^{19}$, $-N=CR^{20}R^{19}$, $-NR^{20}COR^{19}$ 및 $-CONR^{20}R^{19}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고; 임의의 R^{11-18} 은 중합체에서 인접한 반복 단위와 고리계를 임의로 형성하고; R^{17} 및 R^{18} 은 임의로 함께 고리계를 형성하며;

[0264]

R^{19} 및 R^{20} 은 서로 독립적으로 H, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴 및 치환된 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고; 인접한 $R^{19,20}$ 기는 임의로 함께 고리계를 형성하며;

[0265]

여기서

[0266]

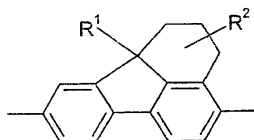
a) R^{17} 은 R^{16} 과 함께 고리계를 형성하거나,

[0267]

b) R^{17} 은 R^{16} 과 함께 고리계를 형성하고, R^{18} 은 R^{11} 과 함께 고리계를 형성하며, 여기서 고리계 둘은 임의로 하나 이상의 원자를 공유함.

[0268]

화학식 XIII 인 기는 바람직하게는 하기 부화학식이다:



XIIIa

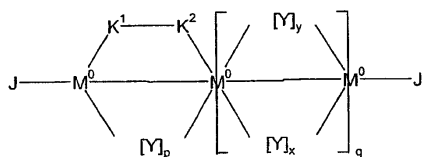
[0269]

[0270]

여기서 R^1 및 R^2 는 상기 정의된 바와 같음.

[0271]

- 예를 들어 DE 102006003710.3 에 개시된 바와 같이 화학식 XIV 인 기:



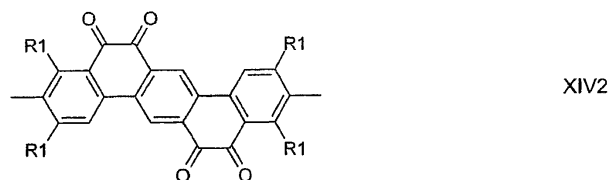
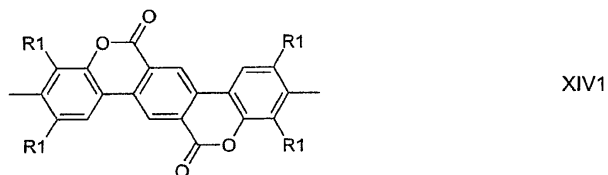
되며

[0277] R^1 은 화학식 I 에 정의된 바와 같고,

[0278] x, y, p 는 다수의 경우에서 서로 독립적으로 x 및 y 중 하나 이상 1 인 조건에서 0 또는 1 이며,

[0279] q 는 1 이상의 정수임.

[0280] 화학식 XIV 인 기는 바람직하게는 하기 부화학식으로부터 선택된다:

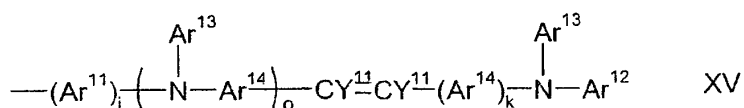


[0281]

[0282] 여기서 R^1 은 상기와 같이 정의됨.

[0283] 추가 바람직한 방출기 A^{em} 은 하기 화학식으로부터 선택되는 것이다:

[0284] - 예를 들어 DE 10 2005 060473.0 에 개시된 바와 같은 화학식 XV 인 비닐트리아릴아민:



[0285]

[0286] 여기서

[0287] Ar^{11} 은 각 발생에서 서로 독립적으로 하나 이상의 R^{21} 기에 의해 임의로 치환되는 모노- 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴이고,

[0288] Ar^{12} 는 각 발생에서 서로 독립적으로 하나 이상의 R^{22} 기에 의해 임의로 치환되는 모노- 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴이고,

[0289] Ar^{13} 은 각 발생에서 서로 독립적으로 하나 이상의 R^{23} 기에 의해 임의로 치환되는 모노- 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴이고,

[0290] Ar^{14} 는 각 발생에서 서로 독립적으로 하나 이상의 R^{24} 기에 의해 임의로 치환되는 모노- 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴이고,

[0291] Y^{11} 은 다수의 경우에서 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 임의로 치환되고 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함하는 탄소수 1 내지 40 의 카르빌 또는 하이드로카르빌에서 선택되고, 임의로 둘의 Y^{11} 기 또는 하나의 Y^{11} 기는 및 인접한 R^{21} , R^{24} , Ar^{11} 또는 Ar^{14} 기는 함께 방향족, 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성하며,

[0292] R^{21-24} 는 다수의 경우에서 서로 독립적으로 H, 할로젠, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, $-C(=O)NR^{00}$, $-C(=O)X^0$, $-C(=O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^{00}$, -SH, $-SR^0$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, -OH, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, 임의로 치환된 실릴, 또는 임의로 치환되고 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 갖는 탄소수 1 내지 40 의 카르빌 또는 하이드로카르빌이고, 여기서 임의로 둘 이상의 R^{21-24} 기는 함께 지방족 또는 방향족, 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를

형성하며; 여기서 R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 또한 중합체에서 공유결합을 나타낼 수 있고,

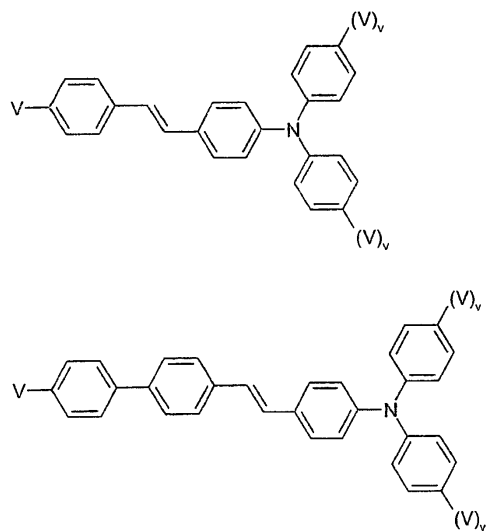
[0293] X^0 , R^0 및 R^{00} 은 화학식 I 에서 정의된 바와 같으며,

[0294] i 는 각 발생에서 서로 독립적으로 1, 2 또는 3 이고,

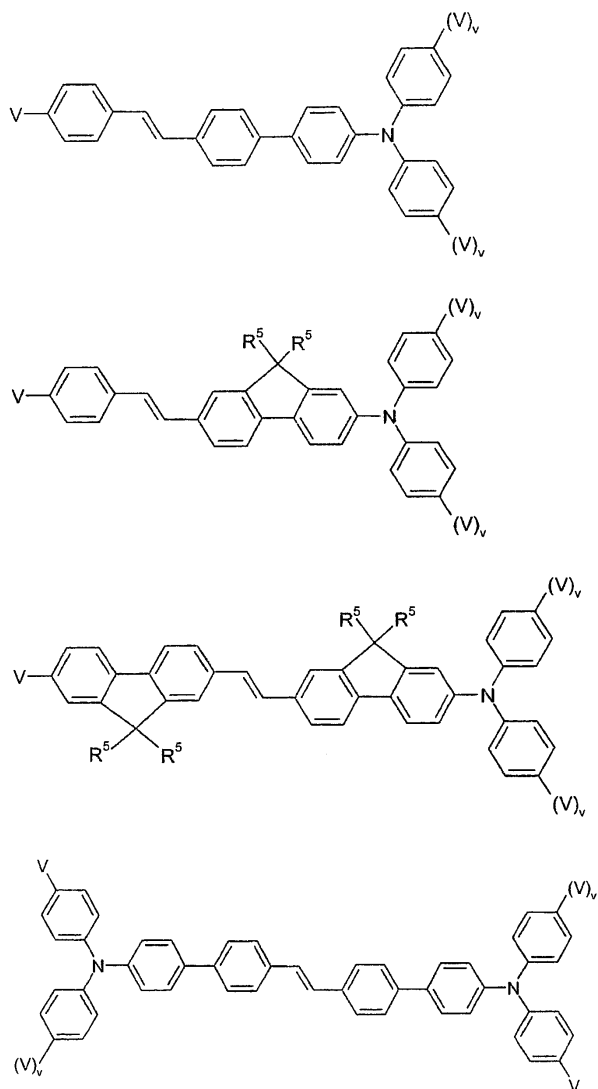
[0295] k 는 각 발생에서 서로 독립적으로 1, 2 또는 3 이며,

[0296] o 는 각 발생에서 서로 독립적으로 0 또는 1 임.

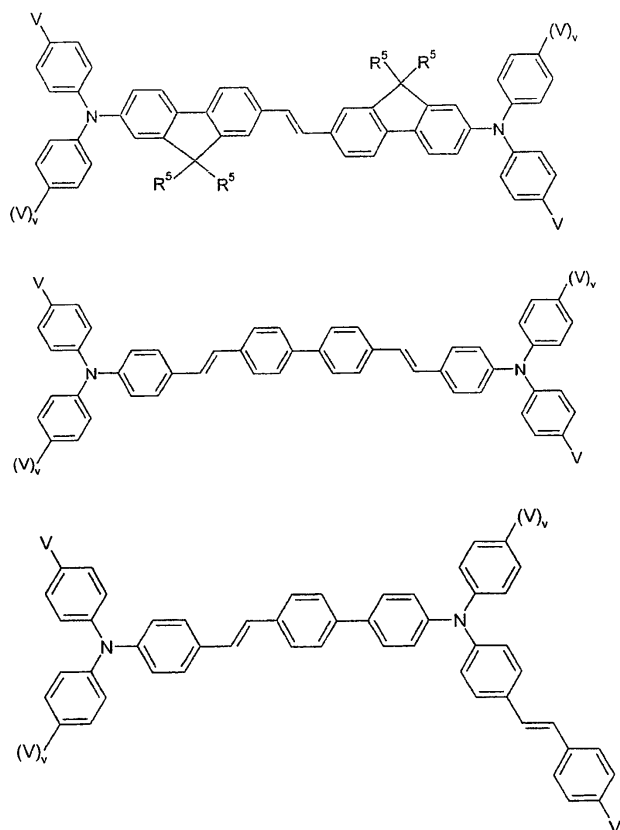
[0297] 상기 화학식 XV 인 기는 바람직하게는 하기 부화학식으로부터 선택된다:



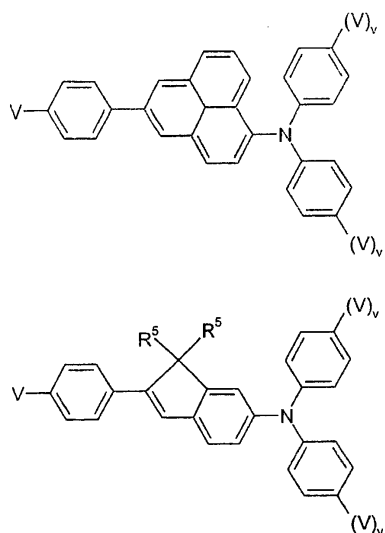
[0298]



[0299]



[0300]

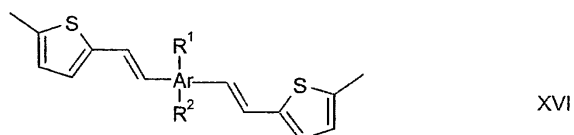


[0301]

[0302] 여기서 V 는 중합체에서 공유결합이고, v 는 0 또는 1 이며, R⁵ 는 상기 주어진 R²⁴ 의 의미 중 하나임. 벤젠 고리는 하나 이상의 R⁵ 기에 의해 임의로 치환된다.

[0303] 중합체 2 에서 화학식 XV 의 단위 비율은 바람직하게는 0.1 내지 10 mol%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 mol%, 가장 바람직하게는 1 내지 2.5 mol% 이다.

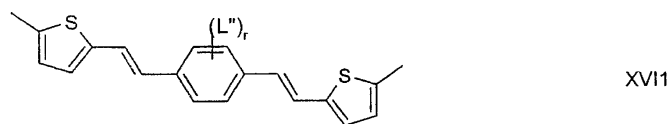
[0304] - 예를 들어 WO 2005/030827 에 개시된 바와 같은 화학식 XVI 의 1,4-비스(2-티에닐비닐)벤젠:



[0305]

[0306] 여기서 R^1 및 R^2 는 화학식 I 에 정의된 바와 같고, Ar 은 화학식 II 에 주어진 Ar^1 의 의미중 하나임.

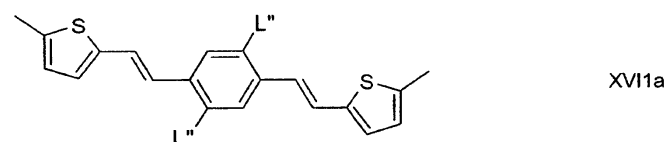
[0307] 화학식 XVI 인 기는 바람직하게는 하기 부화학식이다:



[0308]

[0309] 여기서 L'' 및 r 은 상기 정의된 바와 같고, L'' 은 바람직하게는 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 시아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬이고, 더욱 바람직하게는 H, 페닐, C_{1-12} -알킬 또는 -알콕시임.

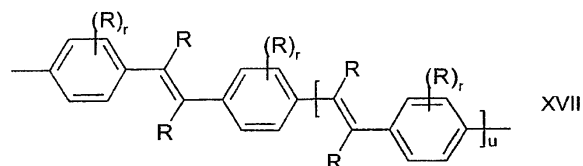
[0310] 매우 바람직한 화학식 XVI 인 기는 하기 부화학식이다:



[0311]

[0312] 여기서 L'' 은 바람직하게는 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 시아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬이고, 더욱 바람직하게는 H, 페닐, C_{1-12} -알킬 또는 -알콕시임.

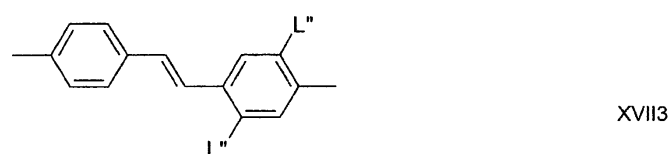
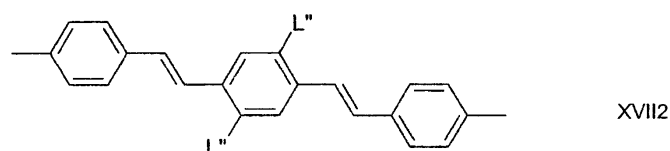
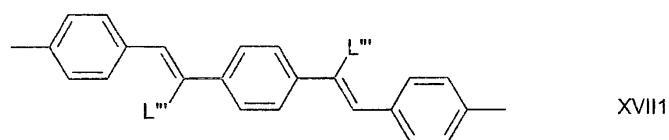
[0313] - 예를 들어 WO 00/46321 에 개시된 바와 같은 화학식 XVII 의 1,4-비스(2-아릴렌비닐)벤젠:



[0314]

[0315] 여기서 r 및 R 은 상기 정의된 바와 같고, u 는 0 또는 1 임.

[0316] 화학식 XVII 의 기는 바람직하게는 하기 부화학식으로부터 선택된다:

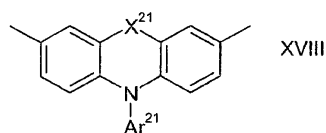


[0317]

[0318] 여기서 L'' 은 바람직하게는 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 시아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬이고, 더욱 바람직하게는 H, 페닐, C_{1-12} -알킬 또는 -알콕시이며; L''' 는 H, F, Cl, CN 또는 탄소수 1 내지 20 의 임의로 불소화된 선형, 분지형 또는 환형 알킬, 또는 탄소수 5 내지 30 의 임의로 치환된 아릴이

고, 바람직하게는 H 또는 페닐임.

[0319] 화학식 XVIII 인 기:



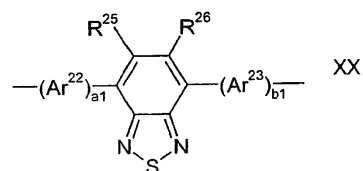
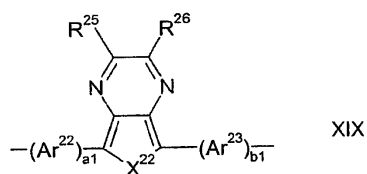
[0320]

[0321] 여기서

[0322] X^{21} 은 O, S, SO_2 , $C(R^x)_2$ 또는 $N-R^x$ 이고, 여기서 R^x 은 탄소수 6 내지 40 의 아릴 또는 치환된 아릴 또는 아르알킬, 또는 탄소수 1 내지 24 의 알킬, 바람직하게는 6 내지 24 의 아릴, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 내지 24 의 알킬화 아릴이고,

[0323] Ar^{21} 은 바람직하게는 탄소수 6 내지 40, 더욱 바람직하게는 6 내지 14의 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴임.

[0324] - 하기 화학식의 기:



[0325]

[0326] 여기서

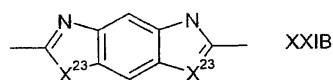
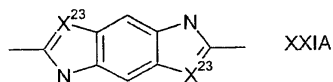
[0327] X^{22} 은 $R^{27}C=CR^{27}$ 또는 S 이고, 여기서 바람직하게는 각 R^{27} 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 시아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬로부터 선택되고,

[0328] R^{25} 및 R^{26} 은 동일하거나 상이하고, 각 치환기이며,

[0329] Ar^{22} 및 Ar^{23} 는 다수의 경우에서 서로 독립적으로 탄소수 2 내지 40의 2가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 이는 임의로 하나 이상의 R^{25} 기에 의해 치환되고,

[0330] a1 및 b1 은 각 발생에서 서로 독립적으로 0 또는 1 임.

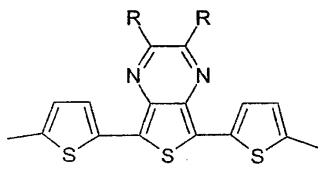
[0331] - 하기 화학식인 기:



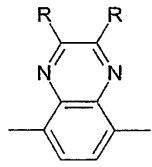
[0332]

[0333] 여기서 X^{23} 은 NH, O 또는 S 임.

[0334] - 하기 화학식인 기:

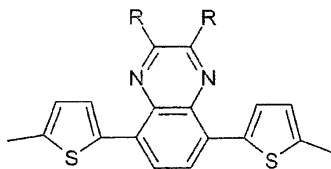


XXII

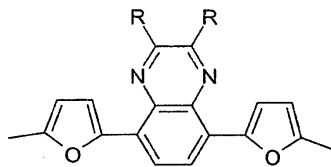


XXIII

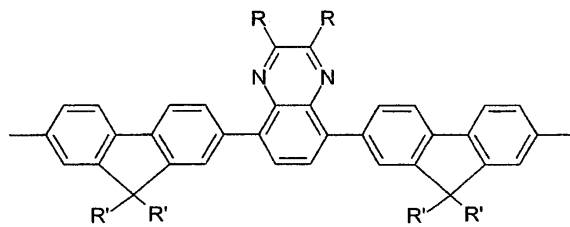
[0335]



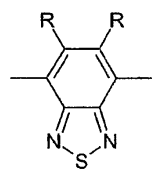
XXIV



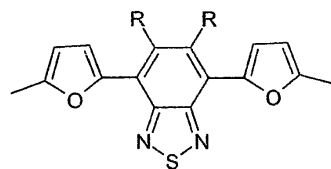
XXV



XXVI

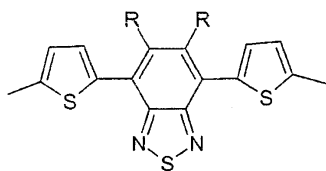


XXVII

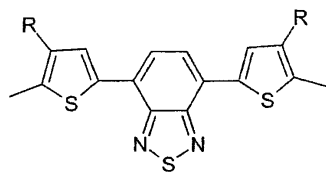


XXVIII

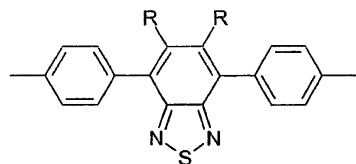
[0336]



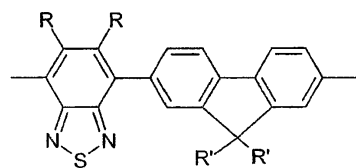
XXIX



XXX



XXXI



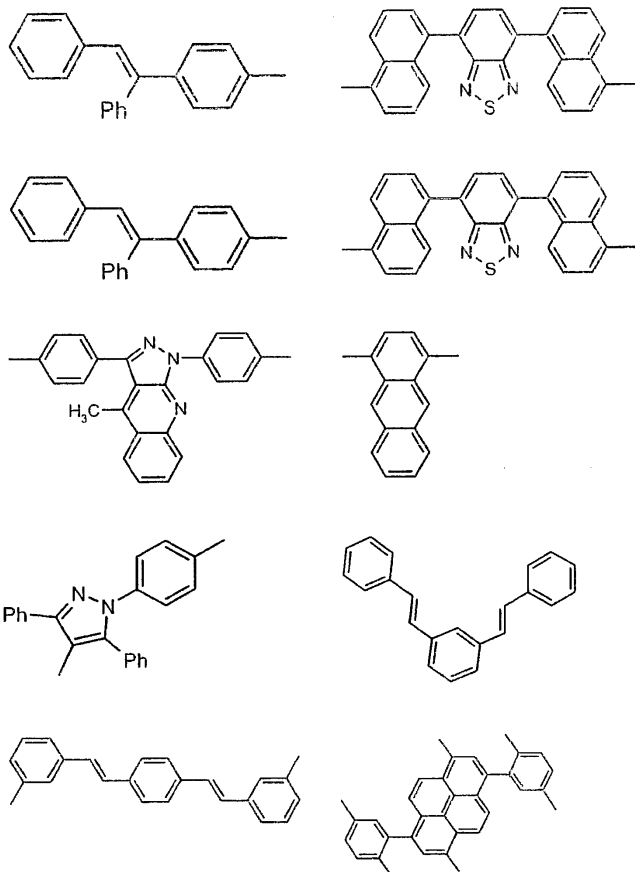
XXXII

[0337]

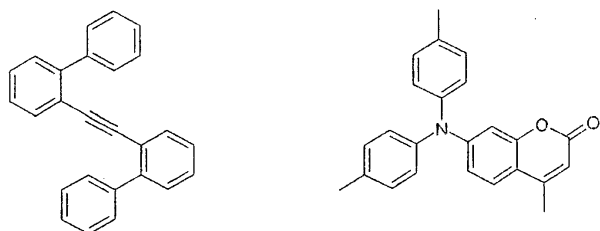
[0338]

여기서 R 및 R' 는 상기 정의된 바와 같고, 각 발생에서 서로 독립적으로 바람직하게는 H, 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 시아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬이다. R 은 바람직하게는 H, 페닐, 또는 탄소수 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 인 알킬이다. R' 는 바람직하게는 n-옥틸 또는 n-옥틸옥시임;

[0339] - 하기 화학식으로부터 선택되는 기:



[0340]



[0341]

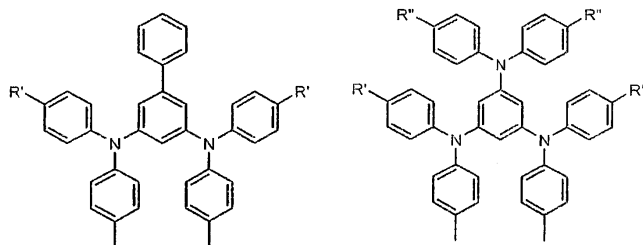
[0342] 여기서 Ph 는 페닐을 나타냄;

[0343] 엑시톤 형성기 A^{ex} 또는 방출기 A^{em} 로서 사용될 수 있는 추가의 적합하고 바람직한 기는 하기 화학식으로부터 선택되는 것이다:

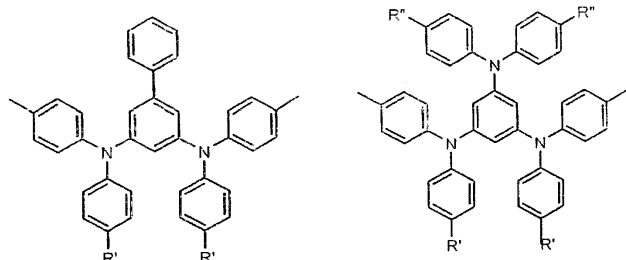
[0344] - 화학식 XXXIII 인 트리아진 (예를 들어 WO 01/49769 개시된 바와 같음):

[0345] $Ar^{24}-N(Ar^{25})_2$ XXXIII

[0346] 여기서 Ar²⁴ 는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고, 각 Ar²⁵ 는 동일하거나 상이하며, 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴기를 포함함. 이들 형태 중 바람직한 기는 하기와 같다:



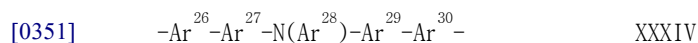
[0347]



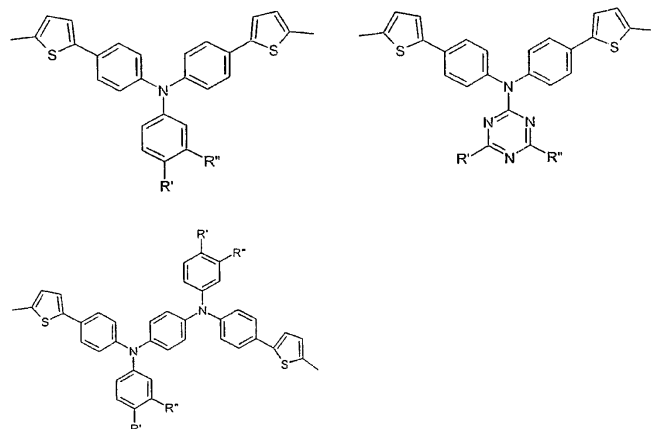
[0348]

[0349] 여기서 R' 및 R'' 상기 정의된 바와 같음;

[0350] 하나 이상의 헤테로방향족기를 포함하는 화학식 XXXIV 의 트리아릴아민 (예를 들어 WO 03/35714 에 개시되어 있음):



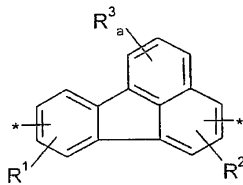
[0352] 여기서 Ar^{26-30} 은 서로 독립적으로 상기 주어진 Ar^1 의 의미 중 하나이고, Ar^{26-30} 중 하나 이상은 임의로 치환된 헤테로아릴, 예를 들어 티오펜 또는 트리아진임. 이들 형태 중 바람직한 기는 하기와 같다:



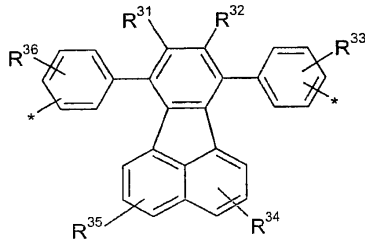
[0353]

[0354] 여기서 R' 및 R'' 상기 정의된 바와 같고, 바람직하게는 알킬, 퍼플루오로알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴, 아릴, 알콕시, 아릴옥시 또는 티오알킬임.

[0355] 추가의 적합하고 바람직한 백본기는 예를 들어 WO2006/114364A1 및 EP1345477A2 에 개시된 바와 같은 하기 화학식으로부터 선택되는 것이다:



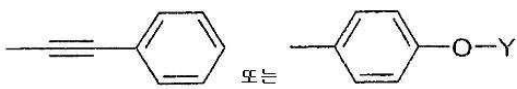
XXXXXI



XXXXXXII

[0356]

[0357] 여기서 R^{31-36} 은 서로 독립적으로 H, 알킬, 아릴옥시, 방향족 여분(rest), 축합 방향족 고리계, 헤테로방향족 여분, $-\text{CH}=\text{CH}(\text{E})-$ 또는 $(Z)-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, 아크릴로일, 메타크릴로일, 메틸스티릴, $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 또는 글리시딜,



[0358]

[0359] 여기서 Y 는 아크릴로일, 메타크릴로일, 오르토-, 또는 파라-메틸스티릴, $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 또는 글리시딜을 나타냄.

[0360] 본 발명의 추가 바람직한 구현예에서, 중합체 2 는 삼중항 상태에서부터 광을 방출하는 하나 이상의 동일하거나 상이한 방출기 A^{em} 을 포함한다. 이들 형태의 적합한 기는 전문가에게 공지되어 있고, 문헌에 개시되어 있다. 특히 바람직한 것은 금속 복합체에 기초하거나 금속 복합체로부터 유도된 기이다.

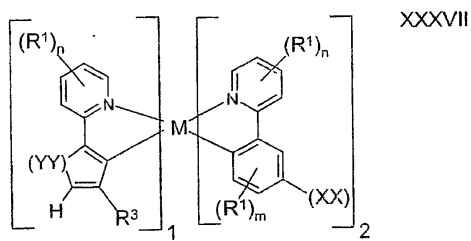
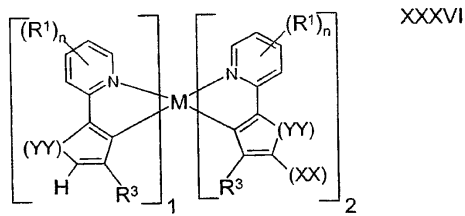
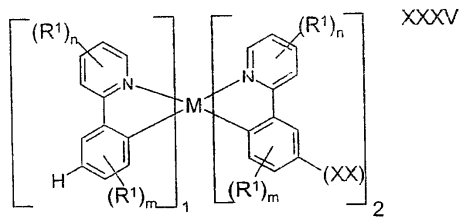
[0361] 이들 기는 바람직하게는 화학식 $\text{M}(\text{L})_z$ 으로부터 선택되고, 여기서 M 은 금속 원자이며, L 은 각 발생에서 서로 독립적으로 하나, 둘 이상의 위치를 통해 M 과 결합되거나 배위된 유기 리간드이고, z 는 1 이상 정수, 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이며, 여기서 이들 기는 하나 이상, 바람직하게는 하나, 둘 또는 셋 위치를 통해, 바람직하게는 리간드 L 을 통해 중합체에 연결된다.

[0362] M 은 금속 원자, 바람직하게는 전이 금속, 특히 VIII 족 또는 란타노이드 족의 것들이고, 더욱 바람직하게는 Rh, Os, Ir, Pt, Au, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Re, 가장 바람직하게는 Os, Ir, Rh 또는 Pt 로부터 선택된다. M 은 또한 Al, Be 또는 Zn 을 나타낼 수 있다.

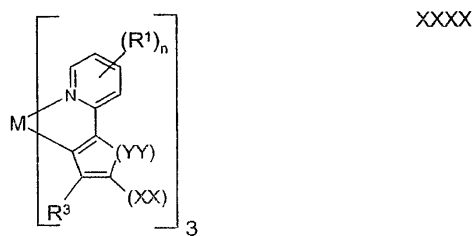
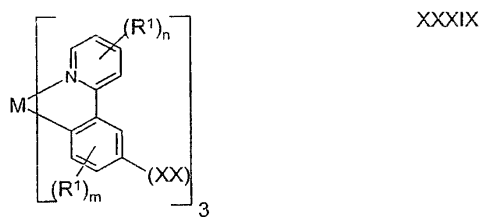
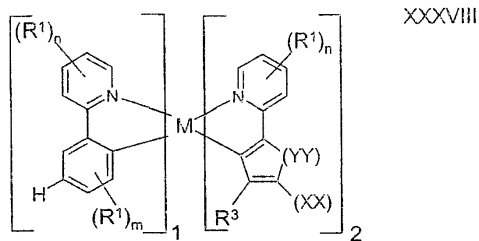
[0363] L 은 바람직하게는 중성 (비-이온성) 또는 음이온성 일 수 있는 모노- 또는 2자리 유기 리간드이다. 상기 리간드는 당업계에 공지되어 있다. 적합한 중성 1자리 리간드는 예를 들어 CO, 이소니트릴, 아민, 포스핀, 포스포이트, 아르신, 스틸빈, 또는 피리딘, 피리다진, 피라진 또는 트리아진 같은 N-헤테로사이클이다. 적합한 음이온성 모노덴테이트 리간드는 예를 들어 할로젠화물(halogenide), 시아나이드, 시아네이트, 이소시아네이트, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트, 알코올레이트, 티오알코올레이트, 아마이드, 카르복실레이트, 또는 피롤리드, 이미다졸리드, 피라졸리드 같은 음이온성 N-헤테로사이클이다. 적합한 바이덴테이트 리간드는 예를 들어 에틸렌디아민 같은 디아민 또는 이의 N-알킬화 유도체, 이민, 디이민, 두 개의 N 원자 갖는 헤테로사이클, 예컨대 2,2'-비피리딘 또는 o-페나트롤린, 디포스핀, 아세틸아세톤 같은 1,3-디케톤으로부터 유도된 1,3-디케토네이트, 3-케토 에스테르로부터 유도된 3-케토네이트, 피리딘-2-카르복실산과 같은 아미노 카르복실산으로부터 유도된 카르복실레이트, 퀴놀린-2-카르복실산, 피롤린산(피리딘-2-카르복실산), 살리실 이민으로부터 유도된 살리실 이미네이트, 에틸렌 글리콜과 같은 디알코올로부터 유도된 디알코올레이트 또는 1,2-에틸렌 디티올레이트와 같은 디티올로부터 유도된 디티올레이트이다. 추가 적합한 리간드는 탄소수 4 내지 50의, 바람직하게는 하나 이상의 N 원자를 포함하는 모노- 또는 폴리시클릭 방향족 또는 헤테로방향족기로부터 선택되고, 이는 임의로 치환되고, 예를 들어 8-퀴놀리놀, 벤조퀴놀리놀, 2-페닐 피리딘, 2-페닐 벤조티아졸, 2-페닐-벤조사졸, 포르피린 또는 이들의 유도체와 같다.

[0364] 상기 형태의 적절하고 바람직한 기는 (예를 들어 WO 02/68435 에 기재된 바와 같은) 예를 들어 하기 화학식인

기이다:



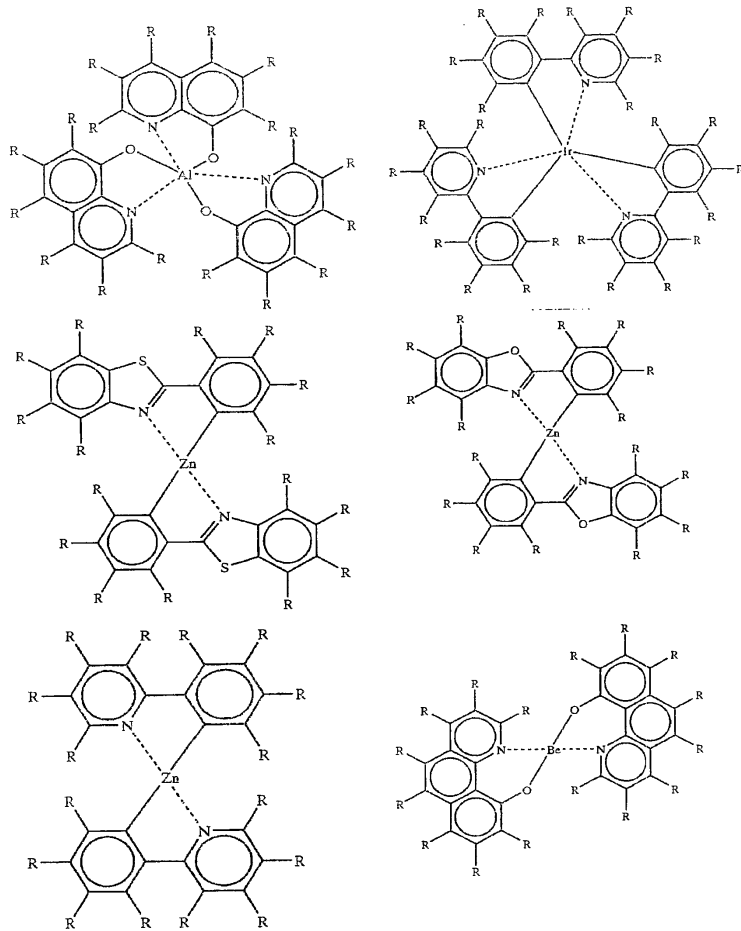
[0365]



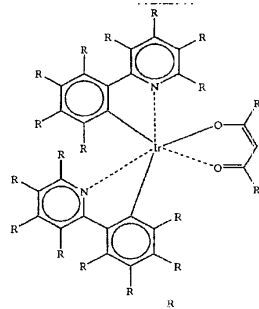
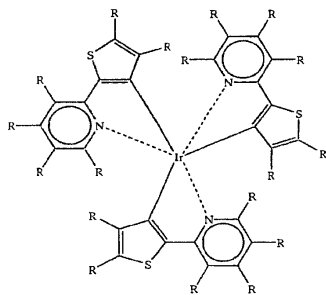
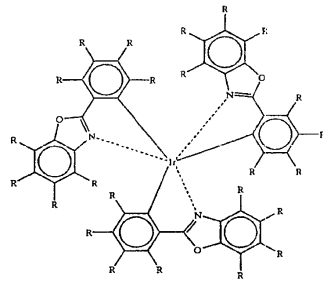
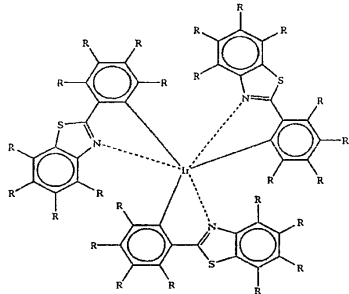
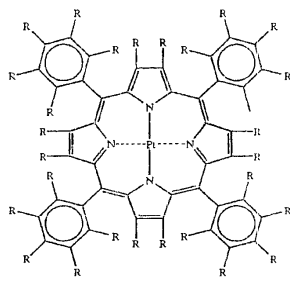
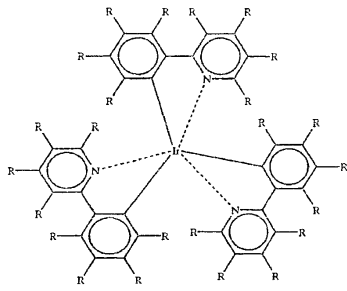
[0366]

[0367] 여기서 R^1 , R^3 , m 및 n 는 상기 정의된 바와 같고, M 은 상기 정의된 바와 같은 금속 원자, 바람직하게는 Rh 또는 Ir 이고, XX 는 중합체에서 가교이고, YY 는 각각의 경우에 서로 독립적으로 O, S 또는 Se 임.

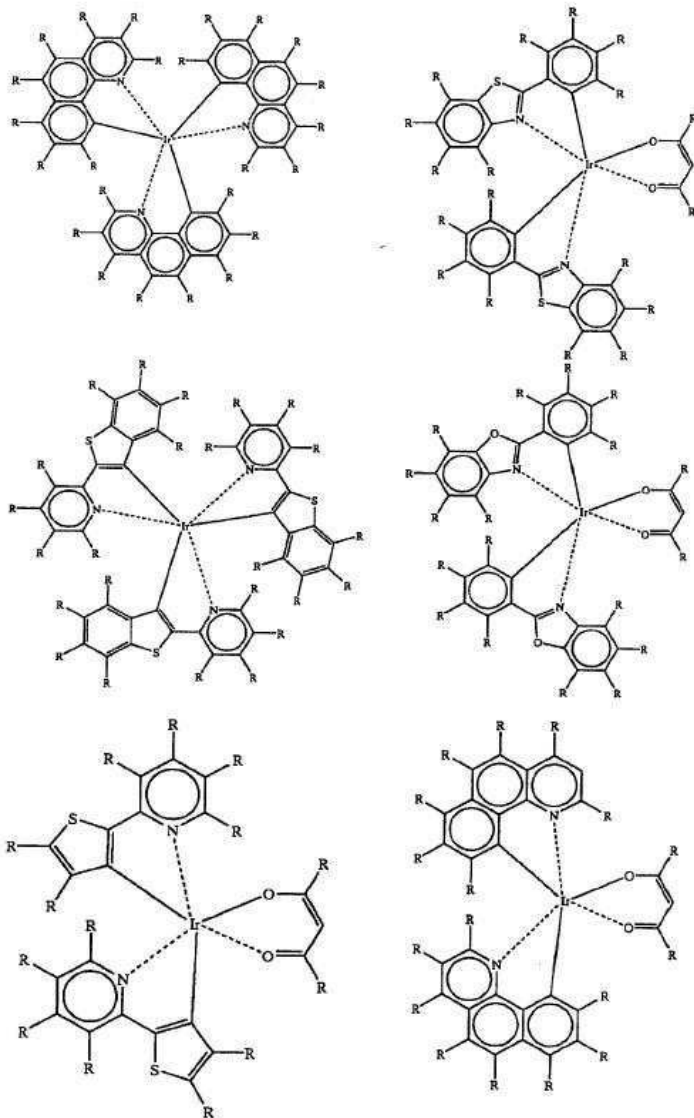
[0368] 추가로 상기 형태의 적절하고 바람직한 기는 예를 들어 US 6,696,180 또는 US 2002/0193532 A1 에 개시된 바와 같은 기이다:



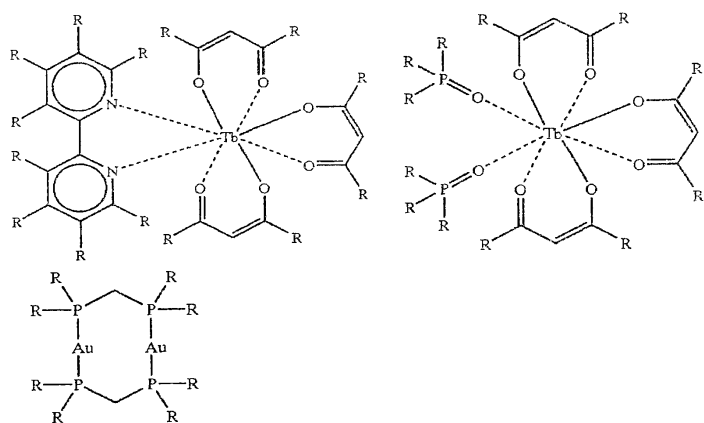
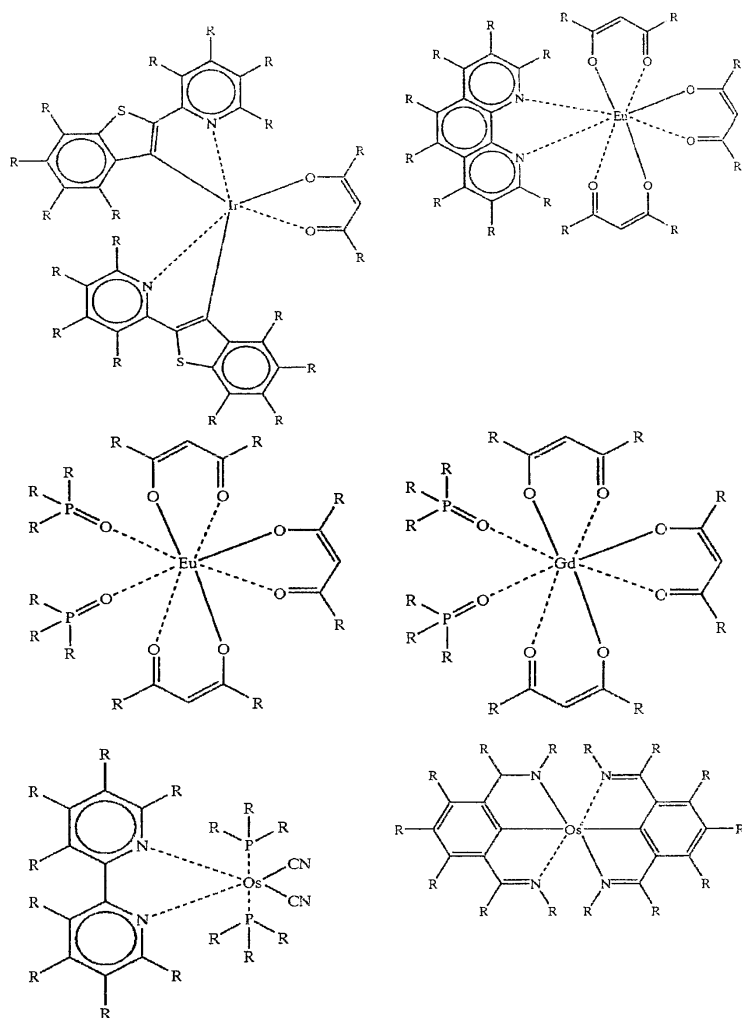
[0369]



[0370]



[0371]



[0374] 여기서 R 은 상기 주어진 R¹ 의 의미 중 하나이고, 하나, 둘, 또는 셋의 리간드에 하나 이상, 바람직하게는 하나, 둘 및 셋의 R, 매우 바람직하게는 하나의 기는 상기 중합체에서 이웃 단위에 대한 가교를 나타냄.

[0375] 중합체 1 은 바람직하게는 하기 화학식에서 선택된다:



[0376]

[0377] 여기서

[0378] A^h 는 상기 정의된 바와 같은 정공 수송기이고,

[0379] B 는 상기 정의된 바와 같은 백본기이며,

[0380] $m1$ 은 1 초과 정수이고,

[0381] $0 < n1 < 1$,

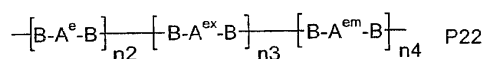
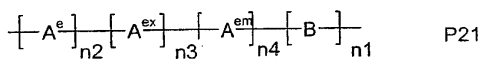
[0382] $0 < n2 < 1$,

[0383] $n2 < n1$, 및 바람직하게는 $n1 + n2 = 1$ 임.

[0384] 바람직하게는 화학식 P11-14 에서 A^h 는 화학식 II 및 III 에서 선택되고, B 는 화학식 I, IV, V, VI, VII, IX, X, XII, XIII 및 XIV 에서 선택된다.

[0385] 추가 바람직하게는 중합체 1 은 화학식 P11, P12, P13 및 P14 에서 선택된 하나 이상의 섹션을 포함하는 공중합체이다.

[0386] 중합체 2 는 바람직하게는 하기 화학식에서 선택된다:



[0387]

[0388] 여기서

[0389] A^e 는 상기 정의된 바와 같은 전자 수송기이고,

[0390] A^{ex} 는 상기 정의된 바와 같은 엑시톤 형성기이며,

[0391] A^{em} 는 상기 정의된 바와 같은 방출기이고,

[0392] B 는 상기 정의된 바와 같은 백본기이며,

[0393] $0 < n1 < 1$,

[0394] $0 < n2 < 1$,

[0395] $0 < n3 < 1$,

[0396] $0 \leq n4 < 1$,

[0397] 바람직하게는 $n1$ 은 각각의 $n2$, $n3$ 및 $n4$ 보다 크고,

[0398] 바람직하게는 $n1+n2+n3+n4 = 1$ 임.

[0399] A^{ex} 는 추가적으로 방출 성질을 가질 수 있다. A^{em} 는 추가적으로 엑시톤 형성 성질을 가질 수 있다. 바람직하게는 A^e , A^{ex} , A^{em} 및 B 기는 상기 지적된 바와 같은 화학식 I-XVII로부터 선택된다.

[0400] 상기 개시된 기에 추가적으로, 본 발명의 중합체는 발광 중합체에서 백본 단위로서 또는 청색 방사체로서 통상적으로 사용된 단위를 하나 이상 포함할 수 있다. 이들은 일반적으로 하나 이상의 방향족 또는 아니면 공액된 기를 포함하지만, 녹색 또는 적색으로 방출 파장을 쉬프트 하지 않는 단위이다. 바람직하게는, 탄소수 4 내지 40의 방향족 기(뿐만 아니라 스티벤 또는 톨란 유도체, 및 일부 비스(스티렌)아릴렌 유도체)이고, 이는 치환 또는 비치환된 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트라세닐렌, 2,7- 또는 3,6-페난트레닐렌, 4,4'-비페닐렌, 4,4'-터페닐렌, 4,4'-비-1,1'-나프틸렌, 4,4'-스티벤, 4,5-디하이드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라하이드로피렌 유도체 (예를 들어, EP 0 699 699에 기재된 바와 같음), 플루오렌 유도체 (예를 들어, EP 0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026, WO 00/46321에 개시된 바와 같음), 스피로비플루오렌 유도체 (예를 들어, EP 0 707 020, EP 0 894 107, WO 03/020790, WO 02/077060에 개시된 바와 같음) 및 5,7-디하이드로디벤조세핀 유도체, 또한 소위 "Ladder-PPPs" (LPPP) (예를 들어, WO 92/18552에 기재된 바와 같음) 및 안사(ansa) 구조를 포함하는 PPPs (예를 들어, EP 0 690 086에 기재된 바와 같음)을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

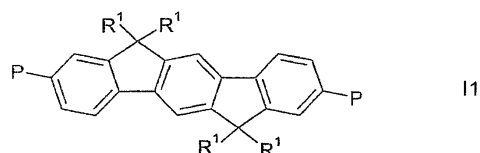
[0401] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 중합체 2는 예를 들어 태양광으로부터 광자를 흡수하여 엑시톤을 형성하고, 추가로 중합체 1에 정공을, 중합체 2에 전자를 전달함으로써 분열하는 하나 이상의 동일하거나 상이한 엑시톤 형성 단위 (염료)를 포함한다. 상기 형태의 바람직한 기들은 예를 들어 Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3364-3368에 개시된 바와 같은 페릴렌 유도체 및 예를 들어 Nature 1991, 353, pp737 및 Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5740-5744에 개시된 루테늄 염료 및 이들의 유도체이다.

[0402] 본 발명의 중합체는 통계 또는 랜덤 공중합체, 교대 또는 위치 규칙적(regioregular) 공중합체, 블록 공중합체 또는 이들의 조합일 수 있다. 이들은 둘, 셋 이상의 별개의 단량체 단위를 포함할 수 있다.

[0403] 본 발명의 중합체는 임의의 적절한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 이들은 아릴-아릴 커플링 반응, 이를 테면 야마모토 커플링, 스즈키 커플링, 스티븐 커플링, 소노가시라 커플링, 또는 핵 커플링에 의해 적절하게 제조될 수 있다. 스즈키 커플링 및 야마모토 커플링이 특히 바람직하다.

[0404] 본 발명의 중합체의 반복 단위를 형성하기 위해 중합되는 단량체는 전문가에게 공지되고 문헌에 개시되어 있는 적절한 방법에 따라 제조될 수 있다. 화학식 I의 인데노플루오렌 단량체의 적합하고 바람직한 제조방법은 예를 들어 WO 2004/041901에 기재되어 있다. 화학식 II의 트리아릴아민 단량체의 적합하고 바람직한 제조방법은 예를 들어 WO 99/54385에 기재되어 있다. 화학식 IV의 페난트렌 단량체의 적합하고 바람직한 제조방법은 예를 들어 WO 2005/104264 A1에 기재되어 있다. 화학식 XV의 비닐트리아릴아민 단량체의 적합하고 바람직한 제조방법은 예를 들어 DE102005060473.0에 기재되어 있다.

[0405] 바람직하게는, 상기 중합체는 상기 언급된 기들 중 하나를 포함하는 단량체로부터 제조되고, 중합가능한 둘의 P기에 연결된다. 따라서, 예를 들어 화학식 I1의 단위를 위한 단량체는 하기 화학식에서 선택된다:



[0406]

[0407] 여기서, P는 중합가능한 기이고, R^1 은 상기 정의된 바와 같음. 따라서, 상기 개시된 다른 화학식의 단위에 대한 단량체는 구축된다.

[0408] 바람직하게는, P기는 서로 독립적으로 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-메실레이트, O-노나플레이트, $SiMe_3-zF_z$ (여기서 z는 1 또는 2임), O-SO₂Z, B(OZ¹)₂, -CZ²=C(Z²)₂, -C≡CH 및 Sn(Z³)₃으로부터 선택되고, 여기서 Z 및 Z¹⁻³는 각각 임의로 치환된 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, Z¹기 둘은 환형기를 또한 형성할 수 있다.

[0409] 바람직한 중합방법은 예를 들어 WO 00/53656에 기재된 바와 같은 스즈키 중합, Yamamoto et al., Progress in

Polymer Science 1993, 17, 1153-1205 또는 WO 2004/022626 A1 에 기재된 바와 같은 야마모토 중합, 및 스틸 커플링이 있다. 예를 들어, 야마모토 중합에 의해 선형 중합체를 합성할 때, 반응성 할라이드 P 기 두개를 갖는 상기 기재된 바와 같은 단량체가 사용되기에 바람직하다. 스즈키 중합에 의해 선형 중합체를 합성할 때, 바람직하게는 하나 이상의 반응기 P 가 붕소 유도체 기인 상기 기재된 바와 같은 단량체가 사용된다.

[0410] 스즈키 중합은 위치 규칙적, 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 특히, 랜덤 공중합체는 하나의 반응기 P 가 할로겐이고, 다른 반응기 P 가 붕소 유도체기인 상기 단량체로부터 제조될 수 있다. 대안적으로, 블록 공중합체 또는 교대 공중합체, 특히 AB-형태 공중합체는 첫번째 단량체의 반응성기가 붕소이고, 두번째 반응성기가 할라이드인 상기 첫번째 및 두번째 단량체로부터 제조될 수 있다. 블록 공중합체의 합성은 예를 들어 WO 2005/014688 A2 에 상세히 기재되어 있다.

[0411] 또한, P-AB-P 구조를 갖는 단량체 단독으로부터 예를 들어, AB-형태 중합체를 제조할 가능성이 있다.

[0412] 스즈키 중합은 Pd(0) 복합체 또는 Pd(II) 염을 사용한다. 바람직한 Pd(0) 복합체는 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 와 같은 포스핀 리간드를 하나 이상 포함하는 것이다. 다른 바람직한 포스핀 리간드는 트리스(오르토-톨릴)포스핀, 예를 들어 $\text{Pd}(\text{O-Tol})_4$ 이다. 바람직한 Pd(II) 염은 팔라듐 아세테이트, 예를 들어 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 를 포함한다. 스즈키 중합은 염기, 예를 들어 나트륨 카르보네이트, 칼륨 포스페이트 또는 테트라에틸암모늄 카르보네이트와 같은 유기 염기의 존재하에서 수행된다. 야마모토 중합은 Ni(0) 복합체, 예를 들어 비스(1,5-시클로옥타디엔) 니켈(0) 을 사용한다.

[0413] 상기 기재된 바와 같은 할로겐에 대안적으로, 화학식 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}$ (Z 는 상기 기재된 바와 같음) 인 이탈기가 사용될 수 있다. 특히 상기 이탈기의 예는 토실레이트, 메실레이트 및 트리플레이트이다.

[0414] 본 발명의 추가 관점은 상기 및 하기에서 설명되는 중합체 블렌드를 하나 이상 포함하는 전자 또는 전기광학 장치이다. 추가 관점은 전자 또는 전기광학 장치에서 상기 및 하기에서 설명되는 중합체 블렌드의 용도이다. 특히 바람직한 장치는 PLED 이다.

[0415] 상기 장치 어셈블리는 통상적으로 기판 (예를 들어 유리 시트 또는 플라스틱 포일 같음), 제1 전극, 전도성, 도프된 중합체를 포함하는 중간층, 본 발명에 따른 반도체 층, 제2 전극으로 이루어져 있다. 상기 장치는 이의 수명을 완전히 감소시킬 수 있는 물 및 공기와의 접촉을 피하기 위해, 바람직한 적용에 따라 콘택트로 패팅되고 제공되며 봉합된다. 전극으로서 전도성, 전기 도프된 중합체를 사용하는 것 또한 바람직할 수 있고, 이 경우, 전도성 중합체를 포함하는 중간층은 생략될 수 있다. OFET 및 TFT 에 사용되기 위해서, 상기 장치는 제1 및 제2 전극 (소스 및 드레인 전극)에 추가하여 추가 전극 (게이트 전극)을 포함해야 한다. 상기 게이트 전극은 보통 높은 유전상수 (일부 경우에는 또한 낮을 수 있음) 를 갖는 유전 물질을 포함하는 절연막층에 의한 유기 반도체층으로부터 분리된다. 또한, 장치는 바람직한 적용에 따른 하나 이상의 추가 층을 포함하는 것이 적합할 수 있다.

[0416] 정공 또는 전자 주입이 가능한 효율적이게 하기 위해, 상기 전극은 이의 전위가 인접한 유기층의 전위와 부합하는 것이 선택된다. 바람직한 음극 물질은 낮은 전자 일함수를 갖는 금속, 금속 합금 또는 다른 금속, 이를테면 알칼린 토금속, 알칼린 금속, 주족 금속 또는 란타노이드계 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, 등) 를 포함하는 다층 구조이다. 다층 구조의 경우, 또한 상기 언급된 금속에 추가적으로 비교적 높은 전자 일함수를 갖는 추가 금속, 예를 들어 Ag 를 사용하는 것이 가능하다. 이런 경우, 금속의 정상 조합, 예를 들어 Ca/Ag 또는 Ba/Ag 이 사용된다. 또한, 금속 음극 및 유기 반도체 사이에 높은 유전상수를 갖는 물질의 중간 박층을 적용하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 목적을 위해 유용한 물질은 예를 들어 알칼린 또는 알칼린 토금속 불화물 또는 산화물 (예를 들어, LiF, Li_2O , BaF_2 , MgO, NaF 등) 이다. 상기 유전층의 두께는 바람직하게는 1 내지 10 nm 이다.

[0417] 바람직한 양극 물질은 높은 전자 일함수를 갖는 것들이다. 바람직하게는, 양극은 4.5 eV (vs. 진공) 이상의 전위를 갖는다. 상기 목적에 적합한 물질은 높은 산화환원 전위를 갖는 물질, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 이다. 또한 금속/산화금속 전극 (예를 들어, Al/Ni/ NiO_x , Al/Pt/ PtO_x) 을 사용하는 것이 바람직하다. 임의의 적용에 있어, 하나 이상의 전극은 예를 들어 (OSC 에서) 유기 물질의 조사 또는 (OLED/PLED, O-LASER 에서) 광의 디커플링을 가능하게 하기 위해, 투명해야 한다. 바람직한 어셈블리는 투명한 양극을 포함한다. 상기 목적에 바람직한 양극 물질은 전도성 혼합된 산화금속이다. 특히 바람직한 것은 산화인듐주석 (ITO) 또는 산화인듐아연 (IZO) 이다. 추가 바람직한 것은 전도성, 도프된 유기 물질, 특히 전도성 도프된 중합체

이다.

- [0418] 양극 상에 전하 주입층으로서, 다양한 도핑된 전도성 중합체가 사용될 수 있다. 10^{-8} S/cm 초과와 전도성을 갖는 중합체가 바람직하다. 상기 층의 전위는 바람직하게는 4 내지 6 eV (vs. 진공)이다. 층 두께는 바람직하게는 10 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 20 내지 250 nm 이다. 더욱 바람직하게는 폴리(3,4-에틸렌 디옥시-2,5-티오펜) (PEDOT) 및 폴리아닐린 (PANI) 같은 폴리 티오펜의 유도체가 사용된다. 도핑은 보통 산 또는 산화제로 수행된다. 바람직하게는 도핑은 중합성 또는 중합체 결합한 브렌스테드 산으로 수행된다. 상기 목적에 바람직한 물질은 중합성 설펜산, 특히 폴리스티렌 설펜산, 폴리비닐 설펜산 및 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-프로판 설펜산) (PAMPSA) 이다. 상기 전도성 중합체는 보통 수용액 또는 분산액으로 적용되고, 유기 용매에 불용성이며, 이것이 유기 용액으로부터 후속 층에 도포될 수 있게 한다.
- [0419] 통상적으로, 상기 블렌드는 전도성 중합체 층에 의해 피복되었던 ITO-코팅된 유리로 이루어진 장치 구조에 코팅된다. 전도성 중합체의 두께는 ITO-거칠기에 따라 10 내지 200 nm 사이에서 다양할 수 있다. 상기 중합체 블렌드는 20 내지 120 nm, 바람직하게는 60 내지 100 nm 의 다양한 두께로 전도성 중합체에 용액으로부터 코팅된다. 통상적으로, 전도성 중합체 및 블렌드는 나머지 용매 (물 및 유기 용매) 를 제거하기 위해 코팅 후 특정 기간 동안 베이킹된다. 베이킹 온도는 사용된 중합체로부터 다양하고, 통상적으로 1 ~ 120 분 동안 100 ~ 200 °C, 바람직하게는 1 ~ 60 분 동안 130 ~ 200 °C, 가장 바람직하게는 10 ~ 30 분 동안 150 ~ 180 °C 의 범위이다.
- [0420] 상기 블렌드 위에 음극을 코팅한 후, 장치는 통상적으로 수분 및 산소의 투과를 피하기 위해 덮개로 피복된다.
- [0421] 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 블렌드는 중간층에 또한 코팅될 수 있다. 이런 경우, 중합체 1 또는 다른 중합체일 수 있는, 정공 수송 성질을 갖는 중합체는 전도성 중합체 상에 유기 용액으로부터 코팅되고, 필름은 중간층을 형성하기 위해 고온에서 가열된다. 그리고 나서, 중간층에서 고체화되지 않은 부분은 유기 용매로 세척되 버리고, 상기 블렌드는 증착된 중간층에 직접적으로 코팅된다. 대안적으로 상기 블렌드는 또한 중간층에 직접 코팅될 수 있다. 블렌드가 코팅된 후, 상기 기재된 가열 절차는 다시 적용된다.
- [0422] 또한 전자 또는 전기광학 장치는, 예를 들어 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 박막 트랜지스터 (TFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser), 유기 집적회로 (O-IC), 전자식별 (RFID) 태그, 광검출기, 센서, 논리 회로, 메모리 소자, 캐패시터, 전하 주입층, 쇼트키 다이오드, 평탄화층, 대전 방지막, 전도성 기판 또는 패턴, 광전도체, 전자사진식 소자, 또는 유기 발광 트랜지스터 (OLET)일 수 있다.
- [0423] 본 발명의 다른 관점은 상기 및 하기에 기재되는 바와 같은 하나 이상의 중합체 블렌드 및 하나 이상 유기 용매를 포함하는 용액에 관한 것이다.
- [0424] 적합하고 바람직한 유기 용매의 예는 비제한적으로, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 모노클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란, 아니솔, 모폴린, 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 1,4-디옥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1,2- 디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭시드, 테트라린, 데칼린, 인단, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 메시틸렌 및/또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0425] 상기 용액에서 중합체의 농도는 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% 이다. 또한, 상기 용액은 임의로, WO 2005/055248 A1 에 기재된 바와 같이 유동학적(rheological) 성질을 조절하기 위해 하나 이상의 결합제를 포함한다.
- [0426] 적절한 혼합 및 숙성 후, 용액은 하기 카테고리 중 하나로서 평가된다: 완전한 용액, 경계형 용액 또는 불용성. 등고선은 용해성 및 불용성을 나누는 용해성 변수-수소 결합 한계의 윤곽을 나타내기 위해 그려진다. 용해성 구역 내에 있는 '완전한' 용매는 "Crowley, J. D., Teague, G. S. Jr 및 Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No 496, 296 (1966)" 에 공개된 바와 같은 문헌 수치로부터 선택될 수 있다. 용매 블렌드는 또한 사용될 수 있고, "Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986" 에 기재된 바와 같이 정의될 수 있다. 이런 절차는, 블렌드에서 하나 이상의 진용매를 가지는 것이 바람직할지라도, 본 발명의 중합체를 용해할 "비" 용매의 블렌드를 야기시킬 수 있다.
- [0427] 현대 마이크로 전자공학에서 작은 구조 또는 패턴을 발생시켜 비용 (더 많은 장치/유닛 부분) 및 전력 소비를 감소시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 층의 패턴닝은 예를 들어 포토리소그래피 또는 전자빔 리소그래피에 의해 수행될 수 있다.

- [0428] 전자 또는 전기광학 장치에서 박층으로서 사용하기 위해, 본 발명의 중합체 블렌드 또는 용액은 임의의 적합한 방법에 의해 증착될 수 있다. OLED 와 같은 장치의 액체 코팅은 진공 증착 기술보다 더 바람직하다. 용액 증착 방법은 특히 바람직하다. 바람직한 증착 기술은 비제한적으로 딥 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 레터-프레스 프린팅, 스크린 프린팅, 닥터 블레이드 코팅, 롤러 프린팅, 역롤러 프린팅, 오프셋 리소그래피 프린팅, 플렉소그래피 프린팅, 웹 프린팅, 분무 코팅, 브러쉬 코팅 또는 패드 프린팅을 포함한다. 잉크-젯 프린팅이 고해상도 디스플레이가 제조될 수 있게 하므로 특히 바람직하다.
- [0429] 본 발명에 선택된 용액은 잉크 젯 프린팅 또는 마이크로디스펜싱(microdispensing)에 의해 기성 (prefabricated) 장치 기판에 도포 될 수 있다. 바람직하게는, 이에 한정되는 것은 아니지만, Aprion, Hitachi-Koki, InkJet Technology, On Target Technology, Picojet, Spectra, Trident, Xaar에 의해 공급되는 것들과 같은 산업용 압전기 프린트 헤드 (piezoelectric print head) 가 기판에 유기 반도체 층을 도포하기 위해 사용될 수 있다. 추가적으로 Brother, Epson, Konica, Seiko Instruments Toshiba TEC 에서 제조된 것들, 또는 Microdrop 및 Microfab 에서 제조된 것들과 같은 단일 노즐 마이크로디스펜서와 같은 세미-산업용 헤드 가 사용될 수 있다.
- [0430] 잉크젯 프린팅 또는 마이크로디스펜싱에 의해 도포되기 위해서, 상기 중합체는 적합한 용매에 우선 용해되어야 한다. 용매는 상기 언급된 요건을 충족해야 하고, 선택된 프린트 헤드 상에 임의 유해한 영향이 없어야 한다. 추가적으로, 용매는 프린트 헤드 내부측에 건조하는 용액에 의해 발생하는 조작성 문제를 방지하기 위해, 비등점이 100 °C 초과, 바람직하게는 140 °C 초과 및 더욱 바람직하게는 150 °C 초과이어야 한다. 상기 언급된 용매 방법 이외에, 적합한 용매는 치환 및 비치환된 자일렌 유도체, 디-C₁₋₂-알킬 포름아미드, 치환 및 비치환된 아니솔 및 다른 페놀-에테르 유도체, 치환된 헥테로사이클, 이를 테면 치환된 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피롤리딘, 치환 및 비치환된 N,N-디-C₁₋₂-알킬아닐린 및 다른 불소화 또는 염화 방향족을 포함한다.
- [0431] 잉크젯 프린팅에 의한 본 발명에 따른 중합체를 증착시키기 위해 바람직한 용매는 하나 이상의 치환기에 의해 치환된 벤젠 고리를 포함하는 벤젠 유도체를 포함하고, 여기서 하나 이상의 치환기 중 총 탄소 원자 수는 3 개 이상이다. 예를 들어, 벤젠 유도체는 프로필기 또는 3개의 메틸기로 치환될 수 있고, 각 경우에서 총 탄소 원자가 3개 이상이다. 이러한 용매는 잉크젯 유체가 중합체를 갖는 용매를 포함하도록 형성되게 하고, 이는 분무하는 중 성분의 분리 및 제트의 클로깅을 감소시키거나 막는다. 상기 용매(들)은 하기 나열된 예들로부터 선택되는 것들을 포함할 수 있다: 도데실벤젠, 1-메틸-4-tert-부틸벤젠, 테르피네올 리모넨, 이소두렌, 테르피놀렌, 시멘, 디에틸벤젠. 상기 용매는 용매 혼합물, 즉 둘 이상의 용매의 조합일 수 있고, 각 용매는 바람직하게는 100 °C 초과, 더욱 바람직하게는 140 °C 초과의 비등점을 갖는다. 상기 용매(들)은 또한 증착된 층에서 막 형성을 향상시키고, 층에서 결점을 감소시킨다.
- [0432] 상기 잉크젯 유체(즉, 용매, 결합제 및 반도체성 화합물의 혼합물)는 점도가 20 °C 에서 1-100 mPa.s, 더욱 바람직하게는 1-50 mPa.s, 가장 바람직하게는 1-30 mPa.s 이다.
- [0433] 본 발명에 따른 중합체 또는 용액은 추가적으로, 예를 들어 계면활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수화제, 접착제, 유동성 향상제, 소포제, 탈기제, 반응성 또는 비반응성일 수 있는 희석제, 보조제, 착색제, 염료 또는 안료, 증감제, 안정화제, 또는 억제제 같은 추가 성분을 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0434] 문맥에서 달리 명확히 언급하지 않는 한, 여기서 사용된 바와 같이 용어의 복수 형태는 단수를 포함하는 것으로 해석되는 것이고, 그 반대도 그러하다.
- [0435] 본 명세서의 설명 및 청구항을 통해 단어 "포함한다" 및 "함유한다" 및 단어의 변형, 예를 들어 "포함하는" 및 "포함한다" 는 "제한 없이 포함하는" 을 의미하고, 다른 성분을 제외하는(그리고 제외하지 않는) 것으로 의도되지 않는다.
- [0436] 본 발명의 앞의 구현에는 본 발명의 범위 내에 있는 한 다양할 수 있다. 본 명세서에서 개시된 각 특징은, 달리 언급되지 않는 한, 동일하거나, 동등하거나 유사한 목적을 제공하는 대안적인 특징에 의해 대체될 수 있다. 따라서, 달리 언급되지 않는 한, 개시된 각 특징은 오직 포괄적인 일련의 동등하거나 유사한 특징의 하나의 예이다.
- [0437] 본 명세서에서 개시된 모든 특징은 임의의 조합으로 조합될 수 있고, 상기 특징 및/또는 단계의 일부 이상이 서로 한정적인 조합은 제외한다. 특히, 본 발명의 바람직한 특징은 본 발명의 모든 관점에 적용가능하고, 임의의 조합에 사용될 수 있다. 마찬가지로, 필수적이지 않은 조합에서 기재된 특징은 개별적(비조합)으로 사

용될 수 있다.

[0438] 상기 기재된 많은 특징, 특히 바람직한 구현예의 많은 특징은 이들 소유의 권한에서 창조적이지, 단지 본 발명의 구현예의 부분으로서만 창조적인 것이 아닌 것으로 평가될 것이다. 현재 청구되는 임의 발명에 추가적으로 또는 대안적으로 이들 특징을 위해 독립적으로 보호될 수 있다.

[0439] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 더욱 상세히 설명될 것이나, 이는 오직 예시적이고, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

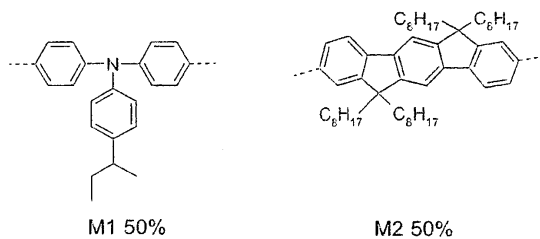
[0440] 달리 언급되지 않는 한, 상기 및 하기에 주어진 바와 같이, 효율성, VII 곡선 및 수명과 같은 모든 특정 값의 물리적 변수는 25 °C (+/-1°C) 의 온도를 참고한다. 중합체에서 단량체 또는 반복 단위의 비율은 mol% 로 주어진다. 중합체 블렌드에서 중합체의 비율은 중량% 로 주어진다. 중합체의 분자량은 중량 평균 분자량 Mw (GPC, 폴리스티렌 기준)으로 주어진다.

실시예

[0441] 실시예 1 : 중합체

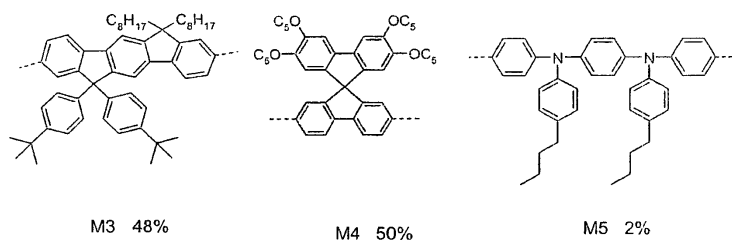
[0442] 하기 중합체를 W003/048225 에 개시된 바와 같이 스즈키 커플링에 의해 합성하였다.

[0443] 중합체 1 은 하기 단량체의 공중합체이다:



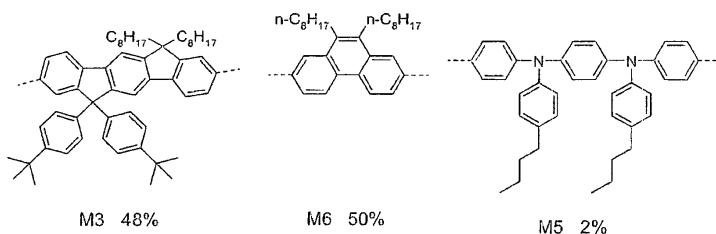
[0444]

[0445] 중합체 2a 는 하기 단량체의 공중합체이다:



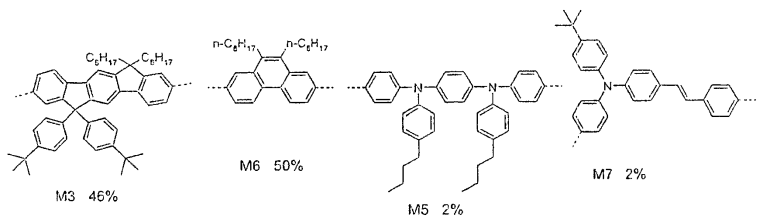
[0446]

[0447] 중합체 2b 는 하기 단량체의 공중합체이다:



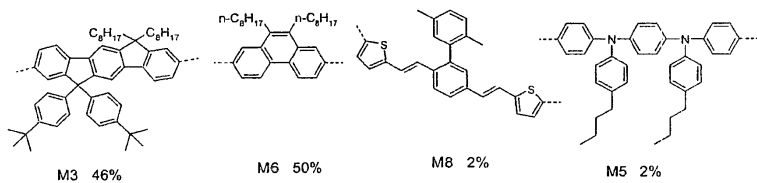
[0448]

[0449] 중합체 2c 는 하기 단량체의 공중합체이다:



[0450]

[0451] 중합체 2d 는 하기 단량체의 공중합체이다:



[0452]

[0453] 실시예 2: 중합체에 순환 전압전류법(cyclicvoltammetry) 측정

[0454] 상기 중합체의 HOMO 준위를 순환 전압전류법 (CV)으로 측정하였다. 상기 전도성 염으로서 염화 테트라부틸 암모늄, 참조 전극으로서 Ag/AgCl/KCl (3mol/l), 작업 전극으로서 Au 및 상대 전극으로서 Pt 를 사용한 디클로로메탄 용액에서 CV 측정을 실시하였다. 도 1, 도 2, 도 3 및 도 4 는 중합체 1, 중합체 2a, 중합체 2c 및 중합체 2d 에 대한 CV 곡선이다. 매 중합체에 대해 3 번 순환 측정하였다. HOMO 준위를 산화-곡선에서 로컬 최대 피크 및 상응하는 환원-곡선에서 로컬 최소 피크의 평균 전압에 의해 연산하였다. 예를 들어 모든 피크를 찾기 위한 축 케이스를 변화시켜 정확한 최소 및 최대 지역을 찾기 위해 주의해야 한다. 상기 결과는 상응하는 피크에 다른 작용기를 정렬하여 표 1에 요약되어 있다.

[0455] 중합체1, 중합체2a 및 중합체2c 의 경우, 모든 피크는 매우 명확히 점이였다. 모든 이들 순환은 실질적으로 동일한 결과를 주었다. 중합체2d 의 경우, 피크 2 는 매우 명확하게 보이지 않았다. 이것은 이웃 피크 3 에 대한 매우 강한 산화 및 환원 때문이었다. 그러나 산화 곡선에서 솔더에 따라 (또한 첨가된 타원으로 표시된 부분 참조), 피크 2 에 대해 여전히 추측할 수 있었다. 따라서, 매우 믿을 만한 HOMO 준위를 CV 측정법에 의해 수득하였다.

표 1

[0456]

	CV HOMO [eV]	중합체에서 상응하는 기	기의 기능
중합체 1			
피크 1	-5.14	M2-M1-M2	정공 수송 단위
중합체2a			
피크 1	-4.84	M4-M5-M4	엑시톤 형성 단위
피크 2	-5.15	M4-M3-M4	전자 수송 단위
중합체2c			
피크 1	-4.87	M6-M5-M6	엑시톤 형성 단위
피크 2	-5.18	M6-M7-M6	방출 단위
피크 3	-5.58	M6-M3-M6	전자 수송 단위
중합체2d			
피크 1	-4.85	M6-M5-M6	엑시톤 형성 단위
피크 2	-5.29	M6-M8-M6	방출 단위
피크 3	-5.59	M6-M3-M6	전자 수송 단위

[0457] 실시예 3: 중합체의 에너지 준위에 대한 양자 모의실험

[0458] 앞서 언급된 바와 같이, 출원인은 유기 물질의 에너지 준위를 결정하기 위해 매우 확실한 양자 모의실험 방법을 설립하였다. 각 단위의 HOMO 및 LUMO 준위를 DFT 방법을 사용한 Gaussian 03W 으로 연산하였다. 연산

에서, 중합체 1 에서 정공 수송 단위로서 삼원공중합체 M2-M1-M2; 중합체2a 에서 전자 수송 단위로서 M4-M3-M4 및 엑시톤 형성 단위와 방출 단위로서 M4-M5-M4; 중합체2b 에서 전자 수송 단위로서 M6-M3-M6 및 엑시톤 형성 단위와 방출 단위로서 M6-M5-M6; 중합체2c 에서 전자 수송 단위로서 M6-M3-M6, 엑시톤 형성 단위로서 M6-M5-M6 및 방출 단위로서 M6-M7-M6; 중합체2d 에서 전자 수송 단위로서 M6-M3-M6, 엑시톤 형성 단위로서 M6-M5-M6 및 방출 단위로서 M6-M8-M6 으로 하였다.

상기 중합체에서 다른 기능 단위에 대한 CV 측정되고 DFT 연산된 에너지 준위는 하기 표 2 에 보여진다. DFT 에 의해 연산된 LUMO 값이 HOMO 값 보다 덜 정확한 것을 지적해야 한다. 따라서 표 1 에 나열된 LUMO 값은 정량적이라기 보다 암시적이거나, 여전히 청구된 성질을 확인할 수 있다.

표 2

DFT 에 의해 연산된 삼원공중합체	중합체에서 상응하는 단위	연산된 HOMO [eV]	연산된 LUMO [eV]	CV 에 의해 측정된 HOMO [eV]
M2-M1-M2	중합체 1에서 정공 수송 단위	-5.14	-2.47	-5.14
M4-M3-M4	중합체2a 에서 전자 수송 단위	-5.19	-2.55	-5.15
M6-M3-M6	중합체2b, 2c, 2d 에서 전자 수송 단위	-5.55	-2.58	-5.58 ¹⁾
M4-M5-M4	중합체2a 에서 엑시톤 형성 단위	-4.89	-2.29	-4.84
M6-M5-M6	중합체2b, 2c, 2d 에서 엑시톤 형성 단위	-4.93	-2.29	-4.86 ¹⁾
M6-M7-M6	중합체2c 에서 방출 단위	-5.17	-2.57	-5.18
M6-M8-M6	중합체2d 에서 방출 단위	-5.27	-2.88	-5.29

¹⁾ 중합체2c 및 중합체2d 의 평균

중합체2a 및 중합체2b-d 의 전자 수송 단위에서의 CV 측정을 50%M4/50%M3 및 50%M6/50%M3 의 중합체로 실시하였다. 중합체2b-d 에서 엑시톤 형성 단위의 HOMO 를 50%M6/40%M3/10%M5 의 중합체로 측정하였다. 방출 단위에서의 CV 측정을 실시하지 않았다. 표 2에 보여지는 바와 같이, HOMO 준위 상의 연산은 측정한 바와 매우 잘 일치한다. 따라서, 설립한 모의실험 방법을 본 발명에 따른 물질 시스템을 설계하기 위해 믿을만한 도구로서 사용할 수 있다. 나중에, 중합체1 은 블렌드에서 중간층 중합체 및 정공 수송 성분으로서 사용될 것이고, 중합체2a-2d 는 블렌드에서 방출 및 전자 수송 성분으로서 사용될 것이다. 중합체2a 의 전자 수송 단위의 HOMO는 중합체1 의 정공 수송 단위의 HOMO 보다 낮은 CV 에 의한 0.01 eV 및 DFT 에 의한 0.05eV 이다.

반대로, 중합체2b-2d 의 전자 수송 단위의 HOMO는 중합체 1의 정공 수송 단위의 HOMO보다 낮은 DFT 에 의한 0.41 eV 및 CV 에 의한 0.44eV 이다. 이런 차이는 블렌드 시스템의 다른 성능에 대해 필수적이다.

따라서, 중합체 2b, 2c 또는 2d 중 하나와 중합체 1의 블렌드는 본 발명에 따른 블렌드를 나타낸다. 반대로, 중합체 1 과 중합체 2a 의 블렌드는 본 발명에 따른 블렌드가 아니고, 하기 기재된 바와 같은 비교 목적으로 사용될 것이다.

실시예 4: 장치 제조

중간층을 갖는 PLED 장치를 하기 절차에 따라 제조하였다:

1) 스핀 코팅으로 산화인듐주석 코팅된 유리 기판 상에 80nm PEDOT (Baytron P Al 4083) 을 증착하는 단계.

2) 농도가 5 %wt/1 인 톨루엔 용액으로부터 스핀 코팅으로 20nm 의 중합체1 를 증착하는 단계.

3) 1 시간 동안 180 °C 에서 장치를 가열하는 단계.

4) 약 60 내지 80nm 의 두께로 톨루엔 용액으로부터 스핀 코팅으로 방출층을 증착하는 단계.

5) 방출층 위를 증발시킴으로서 음극 Ba/Al 증착하는 단계.

6) 상기 장치를 캡슐화하는 단계.

중간층이 없는 장치의 경우, 단계 2 및 3 을 생략하였다.

실시예 5 (비교예): 방출층으로서 중합체1 및 중합체 2a의 블렌드를 사용한 발광 다이오드

2 중량%, 5 중량%, 10 중량% 및 15 중량% 의 각 중합체1 및 중합체2a 의 블렌드를 중간층이 없는 PLED 장치에서 방출층 (80nm 두께)로서 테스트 하였다. 참조는 중간층으로서 중합체1, 방출층 (80nm 두께) 으로서 순수 중합체2a 를 사용한 장치이었다. 표 3 은 이들 장치의 성능을 비교한 것을 보여준다.

표 3

블렌드에서 중합체1의 농도	Max. Eff. [cd/A]	Uon [V]	U @ 100Cd/m ² [V]	CIE @ 100 cd/m ²	수명 [hrs @ nits]	
참조	3.44	2.97	4.11	0.16 / 0.22	443	400
2% 중합체1	2.36	3.38	5.26	0.18 / 0.31	66.4	400
5% 중합체1	2.00	4.1	5.1	0.17 / 0.27	81	400
10% 중합체1	2.49	3.7	4.6	0.16 / 0.24	159	400
15% 중합체1	2.59	4.1	5.1	0.17 / 0.25	170	400

도 5 는 참조와 비교하여 중합체1 및 중합체2a 의 블렌드를 사용한 PLED 의 수명 곡선을 보여준다. 어떤 블렌드 PLED 도 참조와 비슷한 성능을 제공하지 못하고, 블렌드 PLED 의 붕괴행동(decay behavior)이 참조 보다 매우 다른 것을 볼 수 있다.

이는 제1 중합체의 정공 수송 단위 및 제2 중합체의 전자 수송 단위 사이에서 HOMO 갭이 매우 작을 경우, 만족하는 성능을 갖는 블렌드 시스템을 가동시키는 것은 수득 될 수 없음을 보여준다.

실시예 6: 중합체1 및 중합체2b 의 블렌드를 방출층으로 사용한 발광 다이오드

15 중량%의 중합체1 및 중합체2b 의 블렌드를 중간층이 없는 PLED 장치에서 방출층으로 테스트하였다. 참조는 중간층으로서 중합체1을 사용하고, 방출층으로서 65 nm 두께의 순수 중합체2b 를 사용한 장치이다.

표 4 는 15 wt% 중합체1 및 중합체2b 의 블렌드를 사용한 PLED 의 성능을 요약한 것을 보여주고, 여기서 EQE 는 외부 양자 효율을 상징한다.

표 4

	Max. Eff. [cd/A]	Uon [V]	U(100) [V]	CIE @ 100 cd/m ²	EQE @ Max. Eff.	LT DC [hrs @ nits]	
참조	4,78	3,4	5,7	0,15 / 0,16	3,76%	107	1000
15% 중합체1	3,72	3,3	5,9	0,15 / 0,16	2,91%	90	1000

도 6에서, 수명 곡선이 비교된다. 방출층으로서 블렌드를 사용하고, 방출층이 없는 PLED는 참조와 유사한 수명을 보여준다.

실시예 7: 중합체1 및 중합체2c 의 블렌드를 방출층으로서 사용한 발광 다이오드

각각의 0 중량%, 2 중량%, 10 중량%, 5 중량% 및 20 중량% 의 중합체1 및 중합체2c 의 블렌드를 중간층이 없는 PLED 장치에서 방출층으로서 테스트 하였다. 참조는 중간층으로서 중합체1을 사용하고, 방출층으로서 순수 중합체2a 를 65 nm 두께로 사용한 장치였다.

표 5 는 다른 농도의 중합체1 및 중합체2c 의 블렌드를 사용한 PLED 의 성능을 요약한 것을 보여주고, 여기서 EQE 는 외부 양자 효율을 상징한다.

표 5

블렌드에서 중합체1의 농도	방출층의 두께	Max. Eff. [cd/A]	Uon [V]	U(100) [V]	CIE @ 100 cd/m ²	EQE @ Max. Eff.	LT DC [hrs @ nits]
참조	65nm	5.92	3.4	5.7	0.15 / 0.17	4.41%	304 1001
0% 중합체1	65nm	4.15	3.7	6.5	0.15 / 0.18	2.96%	14 999
2% 중합체1	65nm	5.10	3.5	6.1	0.15 / 0.17	3.75%	25 1000
10% 중합체1	65nm	4.95	3.1	5.2	0.15 / 0.16	3.83%	133 1000
15% 중합체1	65nm	4.14	3.2	5.2	0.15 / 0.15	3.36%	201 1000
15% 중합체1	80nm	4.67	3.4	5.8	0.15 / 0.17	3.38%	346 1000
20% 중합체1	65nm	3.70	3.0	4.7	0.15 / 0.15	3.02%	122 1000

도 7에서, 수명 곡선이 비교된다. 수명이 오직 14 시간인, 단층 장치에서 방출층으로서 순수 중합체2c 보다 모든 블렌드의 수명이 더 긴 것을 볼 수 있다. 참조와 비교하면, 모든 단층 블렌드 PLED는 매우 유사한 CIE 색좌표를 준다. EQE 및 효율성은 참조 보다 약간 낮다. 놀랍게도, 15 중량%의 중합체1의 블렌드를 포함하는 PLED는 참조 중간층 장치보다 매우 우수한 수명을 갖는다.

실시예 8: 중간층 장치에서 방출층으로서 중합체1 및 중합체2c의 블렌드를 사용한 발광 다이오드

중합체1 및 중합체2c (15:85)의 블렌드를 중합체1의 중간층을 포함하는 PLED 장치에서 방출층으로서 테스트하여, 방출층으로서 순수 중합체2c를 사용한 PLED 중간층 장치와 비교하였다. 결과는 표 6에 요약된다.

표 6

방출층	Max. Eff. [cd/A]	Uon [V]	U(100) [V]	CIE @ 100 cd/m ²	LT DC [hrs @ nits]
65nm IL에서 중합체2c	5.92	3.4	5.7	0.15 / 0.17	304 1001
80nm IL에서 블렌드	3.96	3.5	6.0	0.15 / 0.20	470 1000

도 8은 본 발명에 따른 중합체 블렌드를 중간층 장치에서 방출층으로서 사용함으로써, 304 시간에서 470 시간으로 수명을 명백히 향상시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 9: 단일 층 장치 및 중간층 장치에서 방출층으로서 중합체1 및 중합체 2d의 블렌드를 사용한 발광 다이오드

15 wt%의 중합체1 및 85 wt% 중합체2d의 블렌드를 (중합체1의) 중간층을 갖는 PLED 장치 및 중간층이 없는 PLED 장치에서 방출층으로서 테스트 하였다. 참조는 중간층으로서 중합체1을 사용하고, 방출층으로서 65 nm의 두께로 순수 중합체2d를 사용한 PLED 장치이다. 결과를 표 7에 요약된다.

표 7

방출층	LEP의 두께	Max. Eff. [cd/A]	Uon [V]	U(100) [V]	CIE @ 100 cd/m ²	EQE @ Max. Eff.	LT DC [hrs @ nits]
IL/중합체2d	65nm	17.41	3.2	4.9	0.31 / 0.59	5.31%	404 5993
중합체1 및 2d의 블렌드	80nm	12.96	3.0	4.8	0.31 / 0.59	3.96%	365 5898
IL/중합체1 및 2d의 블렌드	80nm	12.29	3.1	5.1	0.32 / 0.59	3.78%	681* 5999

* 487 시간 @ 57%, 681 시간으로서 예상

도 9에서, 수명 곡선이 비교된다. 상기 중합체 블렌드는 참조보다 약간 나쁜 성능, 예를 들어 효율 및 수명을 보여준다. 그러나, 중간층 장치에서 블렌드가 테스트되는 경우, 참조 (404 시간)보다 더 긴 수명 (681 시간)을 보여준다.

실시예 10: 중간층 장치에서 방출층으로서 중합체2b 및 중합체2c를 사용한 발광 다이오드

순수한 중합체2b 및 중합체2c를 (중합체1의) 중간층이 없는 PLED 장치에서 방출층으로서 테스트하였다. 중합체2b 및 중합체2c의 두께는 65nm였다. 결과를 표 8에 요약한다.

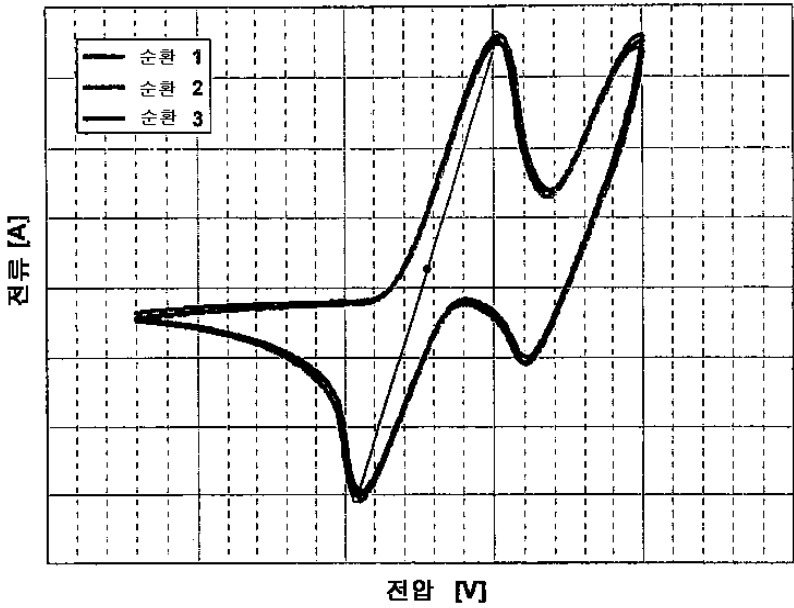
표 8

	Max. Eff [cd/A]	Uon [V]	U(100) [V]	GIE @ 100 cd/m ²	EQE @ Max. Eff.	LT-DC [hrs @ nits]	
중합체 2b	4,78	3,4	5,7	0,15 / 0,16	3,76%	107	1000
중합체 2c	5,92	3,4	5,7	0,15 / 0,17	4,41%	304	1001

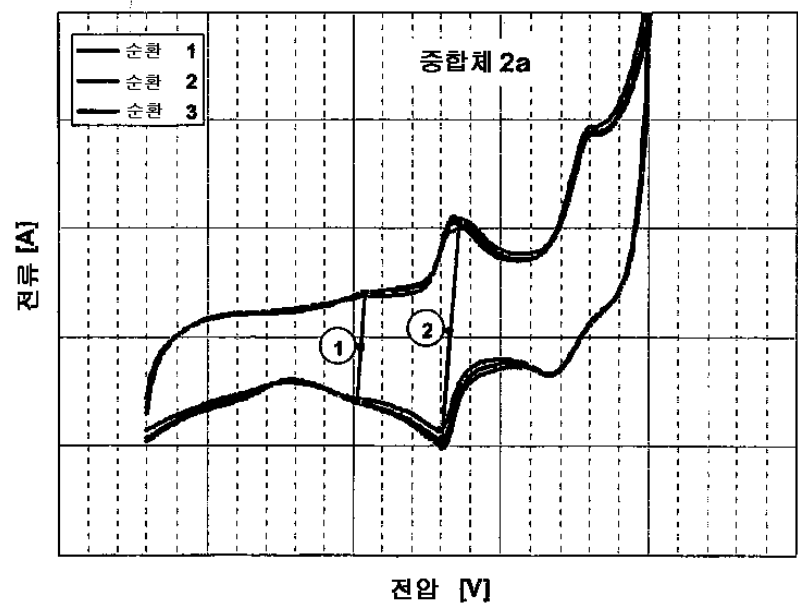
도 10 에서, 수명 곡선을 비교된다. 요약하면, 방출 단위 (중합체 2c)를 갖는 중합체는 엑시톤 형성 단위만을 갖는, 예를 들면 추가의 방출 단위가 없는 중합체보다 더 좋은 성능, 특히 수명을 보여준다.

도면

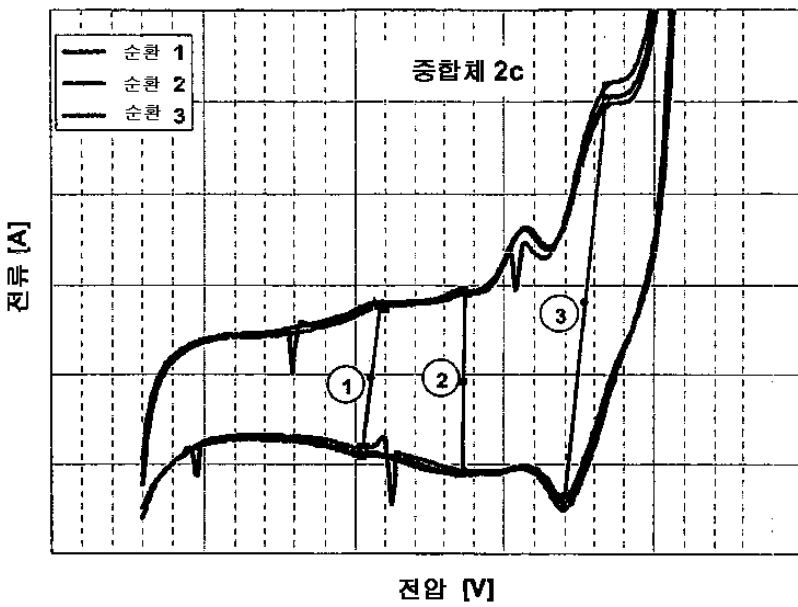
도면1



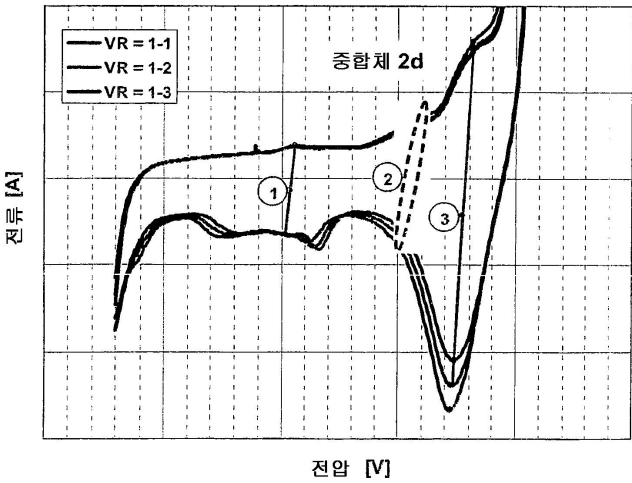
도면2



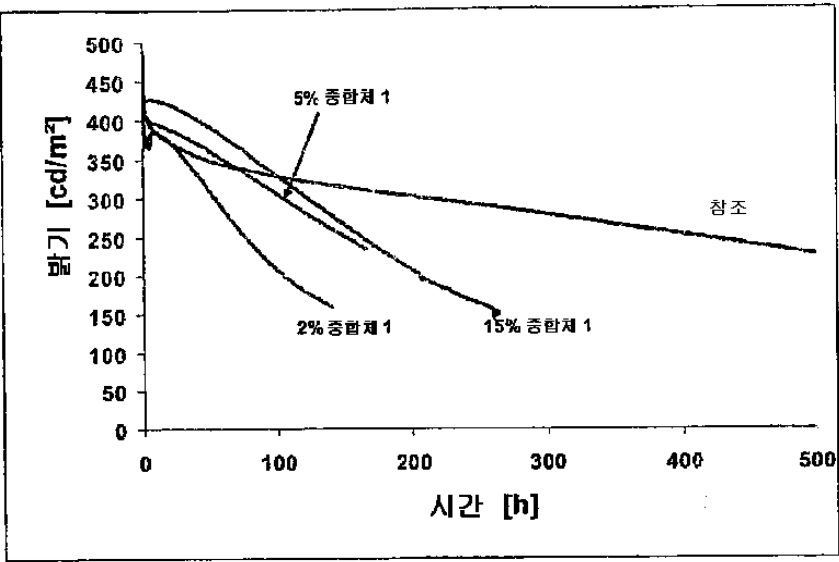
도면3



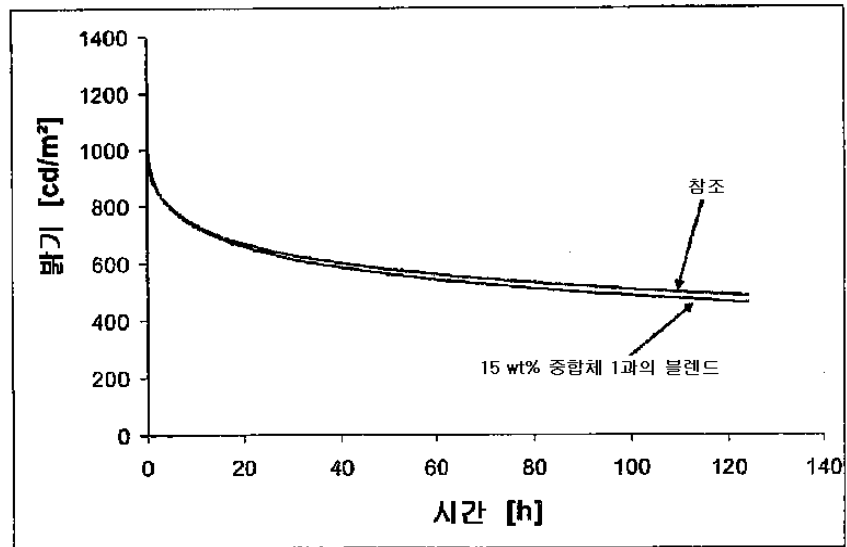
도면4



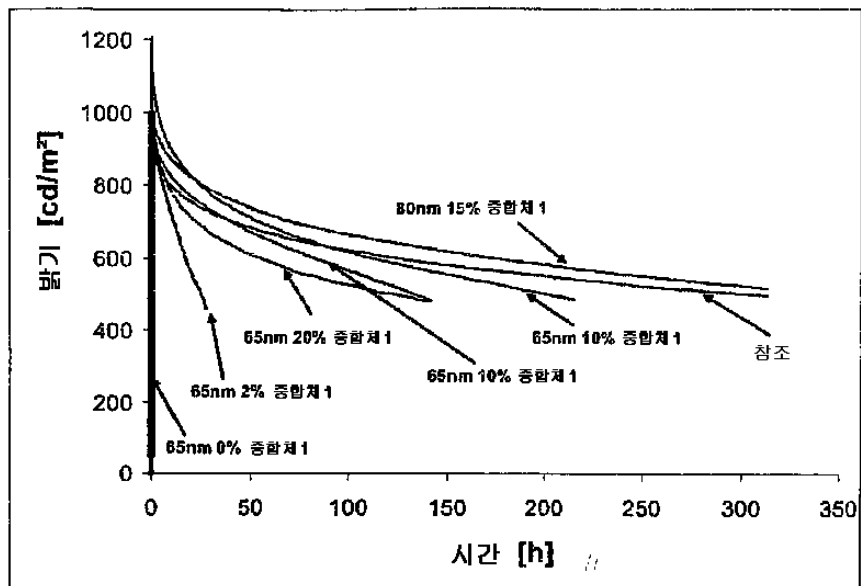
도면5



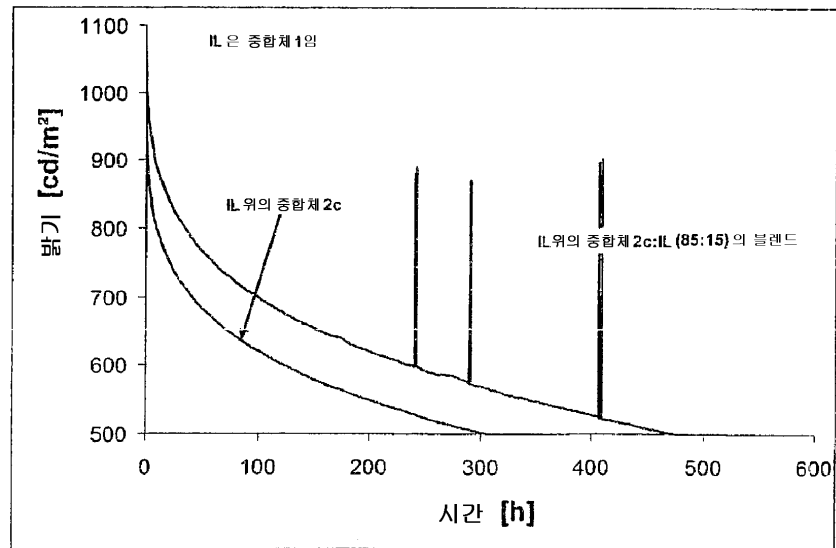
도면6



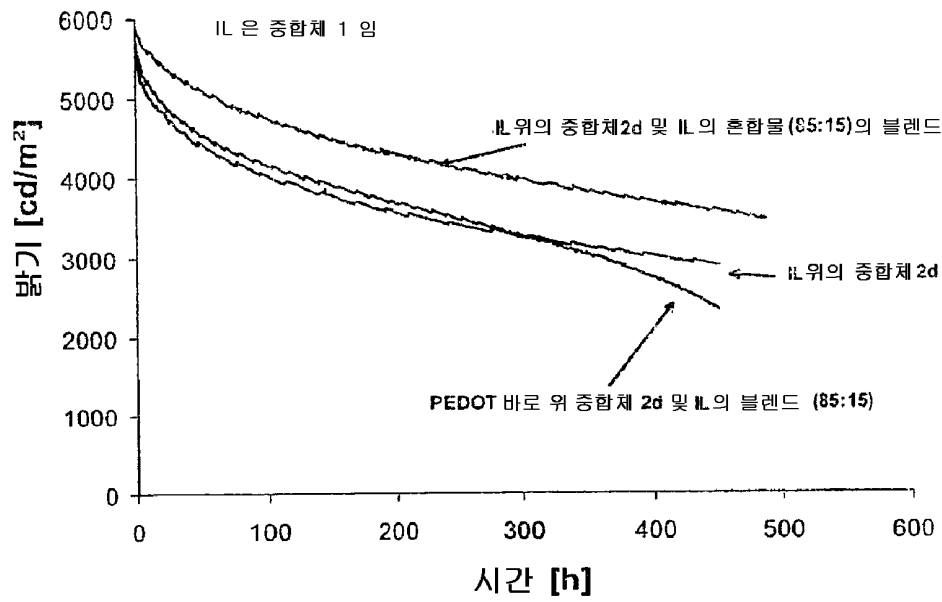
도면7



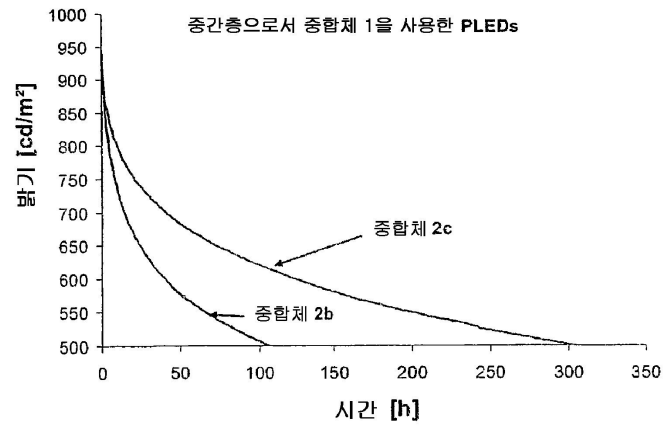
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 21

【변경전】

R1,2 는 서로 독립적으로 제 11 항에 주어진 의미

【변경후】

R1,2 는 서로 독립적으로 제 16 항에 주어진 의미