



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월29일
(11) 등록번호 10-1206314
(24) 등록일자 2012년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7021816
(22) 출원일자(국제) 2005년04월26일
심사청구일자 2010년04월22일
(85) 번역문제출일자 2006년10월20일
(65) 공개번호 10-2007-0026464
(43) 공개일자 2007년03월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/004447
(87) 국제공개번호 WO 2005/104263
국제공개일자 2005년11월03일
(30) 우선권주장
10 2004 020 299.0 2004년04월26일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
EP00953624 A1
전체 청구항 수 : 총 23 항

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
파르함 아미르
독일 65929 프랑크푸르트 프란츠-헨레-슈트라세 4
호인 주자네
독일 65812 바트 조텐 암 칼루스바움 23
(뒤편에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 평면 아릴아민 단위를 포함하는 전자발광 중합체, 그의 제조 및 용도

(57) 요약

본 발명은 화학식 1 의 특정 트리아릴아민 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 재료는 선행 기술에 따른 재료보다 그 수명이 길고, 따라서 중합체성 유기 발광 다이오드에서의 용도로 더 적합하다.

(72) 발명자

팔코우 아우렐리

독일 60489 프랑크푸르트 쇠텔하이머 파르크베크
18

뷔싱 아르네

독일 65929 프랑크푸르트 리데르바허슈트라쎄 5

판 유니오

독일 60598 프랑크푸르트 미틀레러 하젠파트 59

벡커 하인리히

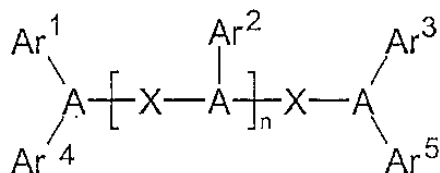
독일 65817 엡슈타인-니더요스바흐 엡슈타이너 슈
트라쎄 5

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1 의 단위 0.1 몰% 이상을 포함하는 공액 또는 부분 공액 중합체:

[화학식 1]



[식 중, 사용된 기호 및 인덱스는 하기의 의미를 갖는다:

A 는 각각의 경우 동일 또는 상이하게, N, P 또는 As 이고;

X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하게, 탄소수 6 내지 40 의 2가 평면 공액 시스템이고, 이는 R^1 으로 치환될 수 있는 2 개 이상의 아릴렌기를 포함하고;

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 는 각각의 경우 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 40 의 방향족 또는 불포화방향족 고리 시스템이며, 단 Ar^1 내지 Ar^5 기가 중합체 사슬에 직접 결합되지 않으면 그 기 중 어느 하나도 융합 고리 시스템을 나타내지 않음;

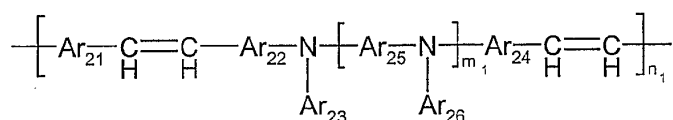
R^1 은 각각의 경우 동일 또는 상이하게, H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , OH, $\text{N}(R^1)_2$, $\text{Si}(R^2)_3$, $\text{B}(R^2)_2$, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 부가적으로 하나 이상의 비인접 C 원자는 $-\text{CR}^2=\text{CR}^2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{NR}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ 또는 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 로 교체될 수 있고, 또한 하나 이상의 H 원자는 불소, 탄소수 2 내지 40 의 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시로 교체될 수 있고, 여기서 또한 하나 이상의 C 원자는 O, S 또는 N 으로 교체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비(non)-방향족 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있고; 또한 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^1 들은 함께 지방족 또는 방향족, 단일- 또는 다중환형 고리 시스템을 형성할 수 있고;

R^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하게, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

n 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하게, 0, 1 또는 2 임];

화학식 1 의 단위의 중합체에 대한 연결은 Ar^1 내지 Ar^5 기들 중 1 또는 2 개의 기를 통해서 이루어지고; 화학식 2 의 중합체는 상기 공액 또는 부분 공액 중합체에서 배제된다:

[화학식 2]



[식 중,

Ar_{21} , Ar_{22} , Ar_{24} 은 각각 아릴렌기이며, 이는 치환체를 가질 수 있고;

Ar_{25} 는 아릴렌기 또는 2가 다중축합 고리기이며, 이는 치환체를 가질 수 있고;

Ar_{23} 및 Ar_{26} 는 각각 치환체를 가질 수 있는 알킬기, 아르알킬기 또는 아릴기이고;

m_1 은 0, 1, 2 또는 3 이고;

n_1 은 자연수임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 공액 중합체인 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 단위 X 의 2 개 이상의 아틸렌기 사이의 2면각이 30° 미만인 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 단위 X 가 고정 (rigid) 평면 공액 시스템으로서, 이는 단일 결합을 중심으로 회전하여 평면성에서 벗어날 수 없는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 화학식 1 의 단위의 중합체로의 연결이 단위 Ar^1 내지 Ar^5 를 통해 짝수의 C 원자 또는 상응하는 0, N 및/또는 S 가 중합체와 질소 또는 인 또는 비소 원자 A 의 연결 사이에 위치하는 방식으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 화학식 1 의 단위가 중합체의 주쇄에 결합되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 화학식 1 의 단위가 중합체에 기 Ar^1 및 Ar^3 를 통해 중합체에 결합되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 중합체 골격을 형성, 형태 또는 발광 색상을 변형, 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성을 증강, 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성을 증강시키고, 마지막으로 상술한 단위 2 개의 조합을 가지고, 3 중항 상태에서 빛을 발하고 및/또는 1 중항 상태에서 3 중항 상태로의 전이를 개선시키는 단위로부터 추가적인 구조적 단위가 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 중합체 골격을 형성하는 단위를 50 몰% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 화학식 1 의 단위의 비율이 1 - 50 몰% 인 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 화학식 1 의 단위의 비율이 5 - 30 몰% 인 것을 특징으로 하는 중합체.

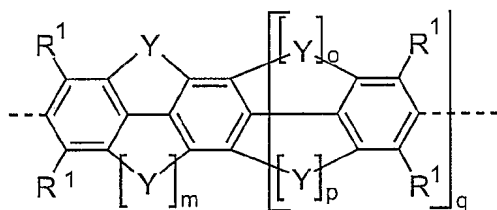
청구항 12

제 1 항에 있어서, 기호 A 가 각 경우에 동일 또는 상이하게 N 또는 P 를 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 기호 X 가 각 경우에 동일 또는 상이하게 화학식 3 의 기를 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체:

[화학식 3]



[식 중, 사용된 기호 및 인덱스는 하기의 의미를 갖는다:

Y 는 각 경우마다 동일 또는 상이하계, $-C(R^1)_2-$, $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$, $-N(R^1)-$, $-O-$, $-S-$, $-P(R^1)-$, $-P(=O)(R^1)-$, $-O-C(R^1)_2-$ 또는 $-O-C(=O)-$ 를 나타내고;

m 은 각 경우마다 동일 또는 상이하계, 0 또는 1 을 나타내고, 단, 인덱스 m = 0 일 경우 라디칼 Y 는 생략되며 화학적 결합을 나타내지 않고;

o, p 는 각 경우마다 동일 또는 상이하계, 0 또는 1 을 나타내고, 단, o 및 p 는 동시에 0 일 수 없으며, 인덱스 o 및 p 중 하나가 0 일 때, 라디칼 Y 는 생략되며 화학적 결합을 나타내지 않고;

q 는 각 경우마다 동일 또는 상이하계 0, 1 또는 2 를 나타내고; 화학식 3 에서 점선은 화학식 1 의 구조적 단위 중의 원자 A 와 상기 구조적 단위의 연결을 나타낸다].

청구항 14

제 1 항에 있어서, 기호 Ar^1 내지 Ar^5 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, R^1 으로 치환될 수 있는, 탄소수 4 내지 30 의 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템을 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 15

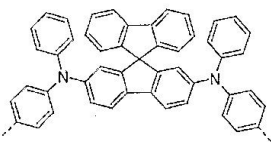
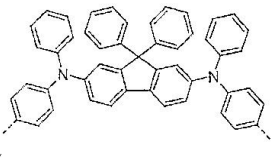
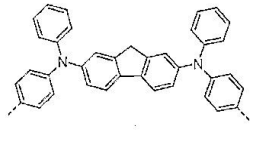
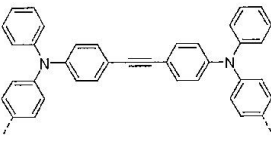
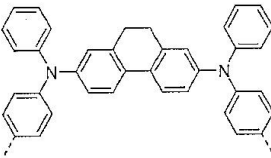
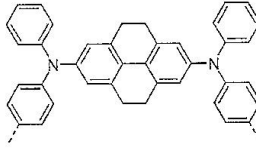
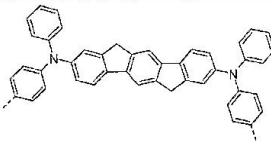
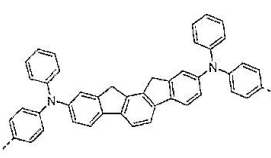
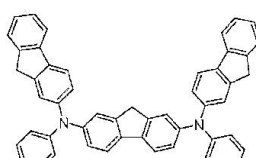
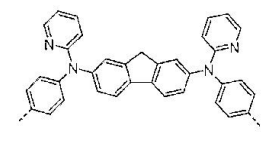
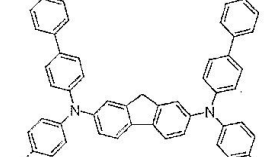
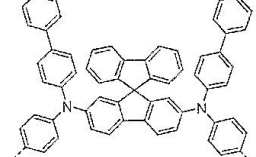
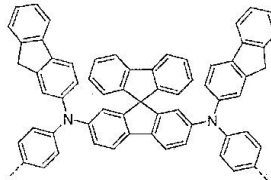
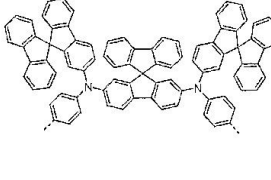
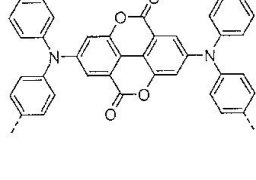
제 1 항에 있어서, 인덱스 n 이 각 경우에 동일 또는 상이하계 0 또는 1 을 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체.

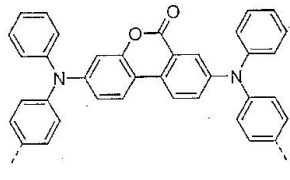
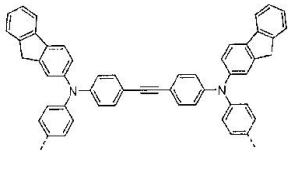
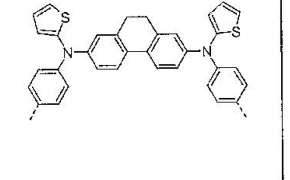
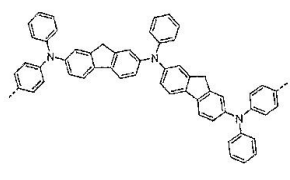
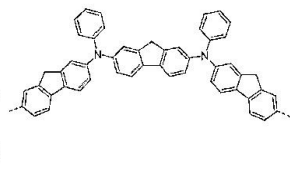
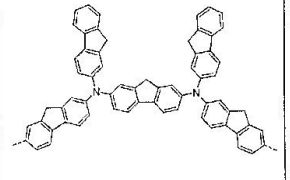
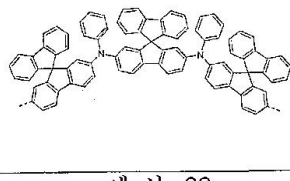
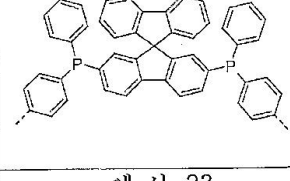
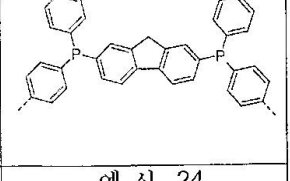
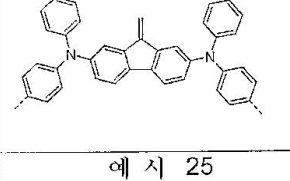
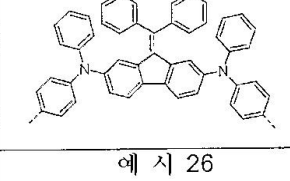
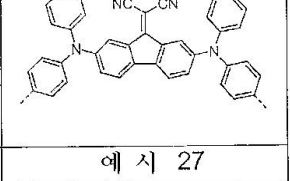
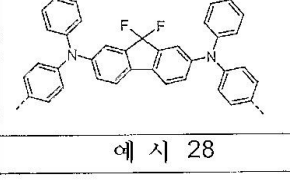
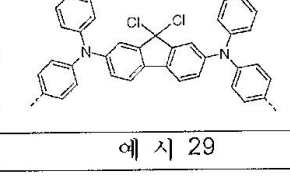
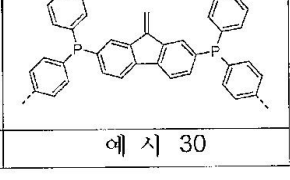
청구항 16

제 1 항에 있어서, 화학식 1 의 단위가 대칭 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 화학식 1 의 단위가, R^1 으로 치환될 수 있는 하기 예시 구조 (1) 내지 (30) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체:

		
예 시 1	예 시 2	예 시 3
		
예 시 4	예 시 5	예 시 6
		
예 시 7	예 시 8	예 시 9
		
예 시 10	예 시 11	예 시 12
		
예 시 13	예 시 14	예 시 15

		
예 시 16	예 시 17	예 시 18
		
예 시 19	예 시 20	예 시 21
		
예 시 22	예 시 23	예 시 24
		
예 시 25	예 시 26	예 시 27
		
예 시 28	예 시 29	예 시 30

청구항 18

제 1 항에 있어서, 그들이 SUZUKI, YAMAMOTO, STILLE 또는 HARTWIG-BUCHWALD 중합을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체와 추가적인 중합체성, 소중합체성, 수상체성 또는 저분자량 화합물의 블렌드.

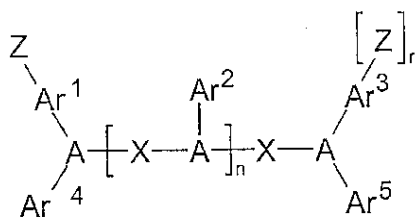
청구항 20

하나 이상의 용매 중에, 제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체 또는, 제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체와 추가적인 중합체성, 소중합체성, 수상체성 또는 저분자량 화합물의 블렌드를 포함하는 용액 또는 제형.

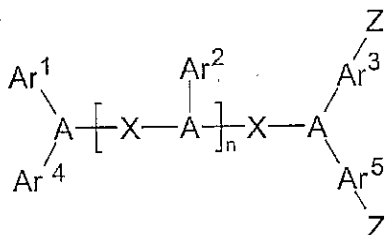
청구항 21

화학식 4 또는 화학식 5 의 2기능성 (bifunctional) 단량체성 화합물:

[화학식 4]



[화학식 5]



[식 중, A, X, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, R¹, R² 및 n 은 제 1 항에 설명한 의미와 같고, 추가로:

Z 는 각 경우 동일 또는 상이하게, O-토실레이트, O-트리플레이트, $O-SO_2R^1$, $B(OR^1)_2$ 또는 $Sn(R^1)_3$ 에서 선택되고;

r 은 0 또는 1 임].

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

하나 이상의 층을 포함하는 전자 부품으로서, 이 층들 중 하나 이상이 제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 중합체 또는, 제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체와 추가적인 중합체성, 소중합체성, 수상체성 또는 저분자량 화합물의 블렌드를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 중합체성 유기 발광 다이오드 (PLED), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계 소광 장치 (O-FQD) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

명세서

기 술 분 야

[0001]

중합체성 (유기) 발광 다이오드 (PLED) 기체의 디스플레이 및 조명 소자의 상용화에 관한 광범위한 연구가 약 13 년간 수행되어 왔다. 상기 개발은 WO 90/13148 에 개시된 기초적인 개발로 개시되었다. 단순하기는 해도, 최초의 제품 (PHILIPS N.V. 의 면도기에서의 소형 디스플레이) 은 최근 시판되어 왔다. 그러나, 상기

디스플레이가 현재 시장을 점유하고 있는 액정 디스플레이 (LCD) 에 대한 진정한 경쟁자가 되도록 하기 위해서는 사용되는 재료의 상당한 개발이 여전히 필요하다.

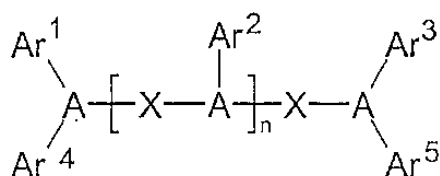
배경 기술

- [0002] 세 가지 발광 색상 모두를 제조 하기 위해서는, 특정 공단량체를 상응하는 중합체로 공중합하는 것이 필요하다 (예를 들어, WO 00/46321, WO 03/020790 및 WO 02/077060). 따라서, 청색 발광 기본 중합체 ("골격체") 로 부터 출발하여, 이후 나머지 두 기본 색상인 적색 및 녹색을 제조하는 것이 가능하다.
- [0003] 추가적으로, 특정 아릴아미노기를 도입함으로써 특성을 개선시킬 수 있다는 것이 보고되었다:
- [0004] - WO 99/54385 에 트리페닐아민, 테트라페닐-p-디아미노벤젠 또는 테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐의 유도체를 해당 중합체의 주쇄로 공중합시킴으로써 효율 및 사용 전압을 개선시킬 수 있는 폴리플루오렌이 기재되어 있다.
- [0005] - WO 01/49769 에 하나 이상의 아릴기가 헤테로아릴기인 트리아릴아미노기를 포함하는 중합체가 기재되어 있다. 이러한 중합체의 특별한 장점은 기재되지 않았다.
- [0006] - WO 04/037887 에 예를 들어, 나프틸 단위와 같은 융합된 아릴 치환체를 포함하는 트리아릴아민이 기재되어 있다. 이는 특히 수동 매트릭스 (passive matrix) 적용에 적합하다.
- [0007] - WO 04/106409 에 트리스- 및 테트라키스아릴아민이 공액 중합체에서의 정공 전도체 (hole conductor) 및 방사체 (emitter) 로 기재되어 있다.
- [0008] - WO 05/017065 에 공액 중합체에서의 정공 전도체로 트리아릴아민 유도체 대신에 트리아릴포스핀 유도체가 제안되어 있다.
- [0009] 선행 기술에 따른 일부 중합체는 이미 PLED 에서의 용도에서 우수한 특징을 나타낸다. 그러나, 이미 달성된 진전에도 불구하고, 상기 중합체들은 여전히 이들이 고품질 적용이 되도록 하는 필요조건을 만족시키지 못한다. 구체적으로, 녹색- 및 특히 청색-발광 중합체의 수명은 여전히 부적합하다.
- [0010] 놀랍게도, 이제 특정 평면 비스(트리아릴아민) 단위를 포함하는, 공액 또는 부분 공액 중합체가 선행 기술을 능가하는 매우 우수한 특성을 지닌다는 것이 발견되었다. 이는 중합체의 특히, 중합체의 수명 또한 전류/전압 곡선 및 효율과 관련이 있다. 따라서 본 발명은, PLED 에서의 이러한 중합체 및 이의 용도에 관한 것이다.
- [0011] 중심 단위 (페닐렌) 또한 평면 구조를 가지는 테트라페닐-p-디아미노벤젠은 이러한 목적으로 적합하지 않은데, 이는 일부 단량체와의 조합에서 큰 색 변이 (colour shift) 를 야기하기 때문이다.
- [0012] US 6066712 에는 예를 들어, 플루오렌 또는 디하이드로페난트렌과 같이, 다중축합된 환형기를 통해 가교된 디비닐아릴렌 단위와 방향족 디아민으로 이루어진, 교대의 정공-주입 중합체가 기재되어 있다. 그러나, 이러한 중합체는 고성능 OLED 적용에 적합하지 않은 것으로 보이는데, 이는 이를 OLED 에서 1 mA/cm^2 로 매우 낮은 전류 밀도 (및, 따라서 매우 낮은 휘도) 로 사용하였을 때 200 시간 정도의 매우 열악한 수명이 달성되기 때문이다.

발명의 상세한 설명

- [0013] 본 발명은 화학식 1 의 단위를 0.1 몰% 이상, 바람직하게 1 몰% 이상, 더 바람직하게 5 몰% 이상, 가장 바람직하게 7 몰% 이상 포함하는 공액 또는 부분 공액 중합체에 관한 것이다:

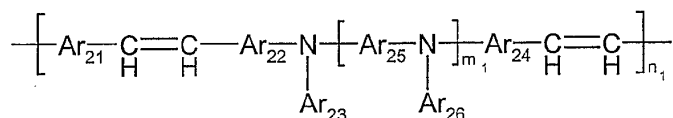
화학식 1



- [0014]
- [0015] [식 중, 사용된 기호 및 인덱스는 하기의 의미를 갖는다:

- [0016] A 는 각각의 경우 동일 또는 상이하계, N, P 또는 As 이고;
- [0017] X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하계, 탄소수 6 내지 40 의 2가 평면 공액 시스템이고, 이는 R^1 으로 치환될 수 있는 2 개 이상의 아틸렌기를 포함하고;
- [0018] Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 는 각각의 경우 동일 또는 상이하계, 하나 이상의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 40 의 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템이며, 단 Ar^1 내지 Ar^5 기가 중합체 사슬에 직접 결합되지 않으면 그 기 중 어느 하나도 융합 고리 시스템을 나타내지 않음;
- [0019] R^1 은 각각의 경우 동일 또는 상이하계, H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , OH, $N(R^1)_2$, $Si(R^2)_3$, $B(R^2)_2$, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 부가적으로 하나 이상의 비인접 C 원자는 $-CR^2=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $-NR^2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$ 또는 $-O-CO-O-$ 로 교체될 수 있고, 또한 하나 이상의 H 원자는 불소, 탄소수 2 내지 40 의 아틸, 헤테로아틸, 아틸옥시 또는 헤테로아틸옥시로 교체될 수 있고, 여기서 또한 하나 이상의 C 원자는 O, S 또는 N 으로 교체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비(non)-방향족 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있고; 또한 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^1 들은 함께 지방족 또는 방향족, 단일- 또는 다중환형 고리 시스템을 형성할 수 있고;
- [0020] R^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하계, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;
- [0021] n 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하계, 0, 1 또는 2 임];
- [0022] 화학식 1 단위의 중합체에 대한 연결은 단위 Ar^1 내지 Ar^5 중 1 또는 2 개의 기를 통해서 이루어지나; 단 화학식 2 의 중합체의 경우는 예외이다:

화학식 2



- [0023]
- [0024] [식 중,
- [0025] Ar_{21} , Ar_{22} , Ar_{24} 은 각각 아틸렌기이며, 이는 치환체를 가질 수 있고;
- [0026] Ar_{25} 는 아틸렌기 또는 2가 다중축합 고리기이며, 이는 치환체를 가질 수 있고;
- [0027] Ar_{23} 및 Ar_{26} 는 각각 치환체를 가질 수 있는 알킬기, 아르알킬기 또는 아릴기이고;
- [0028] m_1 은 0, 1, 2 또는 3 이고;
- [0029] n_1 은 자연수임].
- [0030] 본 발명에 따른 중합체는 바람직하게 공액된 것이다.
- [0031] 화학식 1 의 단위는 중합체의 주쇄 또는 측쇄, 바람직하게 주쇄에 결합될 수 있다. 만약 화학식 1 의 단위가 중합체의 주쇄에 결합된다면, Ar^1 내지 Ar^5 기 중 2 개가 중합체 사슬에 연결된 2가기이고, 반면 나머지는 1가기이다. 만약 화학식 1 의 단위가 중합체의 측쇄에 결합된다면, Ar^1 내지 Ar^5 기 중 1 개가 중합체 사슬에 연결된 2가기이고, 반면 나머지는 1가기이다.
- [0032] 명세서에서 명백하지만, 화학식 1 의 구조 단위가 비대칭적으로 치환될 수 있다는 것, 즉 상이한 원자 A, 상이한 원자 X 및/또는 상이한 기 Ar^1 내지 Ar^5 기, 또는 상이한 치환체 R^1 및 R^2 가 단독 단위로 존재할 수 있고, 또는 이는 다른 위치에 결합될 수 있다는 것이 명시적으로 지적되어야 한다.

- [0033] 본 발명의 목적상, 기호 X 로 나타내어지는 "2 가 평면 공액 시스템" 은 2가 공액 시스템을 나타내며, 이는 서로 및 원자 A 와 함께 공액된 2 개 이상의 아틸렌기를 포함하고, 그 2면각이 35° 미만, 바람직하게 30° 미만, 더 바람직하게 25° 미만이다. 측정된 또는 계산된 2면각은 항상 측정법에 의존적이며, 본 발명의 목적상 2면각은 "양자-화학적 (quantum-chemical) 계산" 으로 결정되어야 한다. 이러한 목적을 위해, 평면 기하는 "버니 최적화; Berny optimisation (H.B. Schlegel 등, J. Comp. Chem. 1996, 17, 49)" 를 수단으로, 내부 좌표에서 반(semi)-실험적 방법 AM1 (예, M. J. S. Dewar 등, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3902) 을 사용하여 결정한다. 이후 에너지 및 오비탈은 밀도함수이론을 수단으로, 하이브리드 함수 B3PW91 (J.P. Perdew, Phys. Rev. B 1996, 54, 16533) 및 "분리 원자가; split valence" 베이스 세트 6-31G(d) (J. A. Pople 등, J. Phys. Chem. 1971, 54, 724) 을 사용하여 계산되고, 모든 계산은 가우스 98 프로그램 패키지 (J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001) 를 사용하여 수행하였다.
- [0034] 여기서 평면 공액 시스템은 공액기만 포함해야 할 필요는 없으며, 예를 들어 아틸렌기를 가교하여 시스템의 평면성에 영향을 주는 지방족 가교를 또한 포함할 수 있다. 마찬가지로 시스템도 치환될 수 있으며, 여기서 치환체 자체들은 또한 역시 하나 이상의 고리 시스템을 형성할 수 있다. 단일 결합을 중심으로 회전하여 평면성에서 벗어날 수 없는, 고정 (rigid) 평면 공액 시스템이 바람직하다.
- [0035] 평면 공액 시스템의 예는 플루오렌 (디아민에서의 2면각 0.1°), 트랜스-인데노플루오렌 (디아민에서의 2면각 0.5°), 디하이드로페난트렌 (디아민에서의 2면각 20.2°) 및 톨란 (디아민에서의 2면각 0.7°) 이고, 여기서 톨란은 고정 시스템이 아니다. 반면, 선행 기술에 따라 사용된 비페닐에서의 2면각은 42° 이고, 따라서 비페닐은 평면 시스템이 아니다.
- [0036] 이 적용의 목적상, 아틸렌기는 단순 또는 융합 2가 방향족 또는 복소방향족기, 예컨대, 페닐렌, 나프틸렌 등을 의미하며, 반면, 예를 들어 비페닐 시스템 또는 플루오렌 시스템은 2 개의 페닐렌기가 단일 결합으로 (그리고 플루오렌 또한 부가적인 비-공액 가교로) 연결되어 있기 때문에 단순 아틸렌기를 의미하지 않는다. 여기서 방향족기는 탄소수 6 이상이고, 복소방향족은 탄소수 2 이상이다.
- [0037] 본 발명의 목적상, 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템은, 방향족 또는 복소방향족기만을 포함하는 시스템을 의미하지는 않으며, 대신 복수의 방향족 또는 복소방향족기는 또한 짧은 비-방향족 단위 (< 10 % 의 수소 이외의 원자, 바람직하게 < 5 % 의 수소 이외의 원자), 예컨대, sp^3 -혼성화된 C, O, N 등으로 개재될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민 등과 같은 시스템은 또한 본 발명의 목적상 방향족 고리 시스템을 의미한다. 여기서 방향족기는 탄소수 6 이상이고, 복소방향족 고리 시스템은 탄소수 2 이상이다.
- [0038] 본 발명의 목적상, C_{1-} 내지 C_{40} -알킬기는 부가적으로, 각 H 원자 또는 CH_2 기가 상술한 기로 치환될 수 있으며, 이는 특히 바람직하게 하기 라디칼을 의미한다: 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 사이클로펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, 사이클로헵틸, n-옥틸, 사이클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 사이클로펜테닐, 헥세닐, 사이클로헥세닐, 헵테닐, 사이클로헵테닐, 옥테닐, 사이클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐. C_{1-} 내지 C_{40} -알킬기는 특히 바람직하게 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미한다. 탄소수 2 내지 40 의 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템은 또한 각 경우 상기 라디칼 R 로 치환되고, 이는 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템의 요구되는 임의 위치에 연결될 수 있으며, 특히 하기를 의미한다: 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 파이렌, 크라이센, 페틸렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조파이렌, 비페닐, 비페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디하이드로페난트렌, 디하이드로파이렌, 테트라하이드로파이렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤지미다졸, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프족사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이족사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자파이렌, 2,3-디아자파이렌, 1,6-디아자파이렌, 1,8-디아자파이렌, 4,5-디아자파이렌, 4,5,9,10-테트라아자페틸렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사

디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도된 기.

[0039] 본 발명의 목적상, 공액 중합체는 주로 sp^2 -혼성화된 (또는 임의적으로 sp -혼성화된) 탄소 원자를 포함하는 중합체로써, 이는 또한 주쇄에서 대응되는 헤테로 원자로 교체될 수 있다. 가장 간단한 경우, 이는 주쇄에서 이중 및 단일 결합이 교대로 존재함을 의미한다. 주로, 이는 공액 개재가 "공액 중합체"의 가치를 떨어뜨리지 않게 되도록 하는 자연 (비-무작위) 발생적 결합을 의미한다. 추가로, 용어 "공액"은 본 출원 명세서에서는 예를 들어 화학식 1의 단위와 같은 아릴아민, 아릴포스핀 또는 아릴아르신 단위 및/또는 특정 복소환형 라디칼 (즉, N, O, P 또는 S 원자를 통한 공액) 및/또는 유기금속 착물 (즉, 금속 원자를 통한 공액)이 주쇄에 존재하는 경우 사용된다. 대조적으로, 예를 들어 단순 알킬 가교, (티오)에테르, 에스테르, 아마이드 또는 이미드 연결과 같은 단위는 비-공액 분절로서 명확하게 정의될 것이다. 부분 공액된 중합체는 주쇄 내에 상대적으로 긴 공액 섹션이 비-공액 섹션에 의해 개재되거나, 또는 주쇄가 비-공액인 중합체의 측쇄에 비교적 긴 공액된 섹션을 포함하는 중합체를 의미한다.

[0040] 공액 중합체로의 화학식 1의 단위의 혼입은 방향족 단위 Ar^1 내지 Ar^5 의 요구되는 임의 위치를 통해 이루어질 수 있다. 측쇄로의 혼입은 바람직하게 Ar^1 기를 통해 이루어지고, 주쇄로의 혼입은 Ar^1 및 Ar^3 를 통해 이루어진다. 여기서 중합체와 질소 또는 인 또는 비소 원자 A의 연결 사이에 짝수의 탄소 원자 (또는 이에 상응하는 원자 즉, N, O 및/또는 S)가 있도록 하는 방식으로 연결되는 것이 바람직하다. 탄소 원자 (또는 이에 상응하는 원자)의 갯수는 4 배수인 것이 특히 바람직하다.

[0041] 화학식 1의 단위 이외에, 본 발명에 따른 중합체는 또한 추가적인 구조적 요소를 포함하는 것이 바람직하며 따라서, 공중합체로 지칭될 수 있다. 특히 WO 02/077060, WO 05/014689 중의 상대적으로 포괄적인 목록 및 이에 인용된 참고 문헌 또한 여기서 참고할 수 있다. 이러한 추가적인 구조적 단위는 예를 들어, 하기에 설명하는 분류로부터 유래될 수 있다:

[0042] 1 군: 중합체 골격을 나타내는 단위;

[0043] 이 군의 단위는 탄소수 6 내지 40의 방향족, 탄소환형 구조를 포함하며, 이는 치환 또는 비치환일 수 있다. 여기서 적합한 것은 플루오렌 유도체 (예, EP 0842208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026, WO 00/46321)이다. 또한 스피로비플루오렌 유도체 (예, EP 0707020, EP 0894107, WO 03/020790)도 가능하다. 상기의 처음 2가지 단량체 단위의 조합을 포함하는 중합체 또한 이미 제안되었다 (WO 02/077060). WO 05/014689는 디하이드로페난트렌 유도체를 기재한다. 또한, 시스- 또는 트랜스-인덴노플루오렌 유도체 (예, GB 0226010.7, WO 04/113412)가 적합하고, 또한 예를 들어, 디하이드로파이렌 또는 테트라하이드로파이렌 유도체 및 명시되지 않은 추가적인 방향족 구조도 바람직하다.

[0044] 2 군: 형태 또는 발광 색상을 변형시키는 단위;

[0045] 생성된 중합체의 형태, 또는 발광 색상에 영향을 줄 수 있는 구조적 요소도 가능하다. 탄소수 6 내지 40의 치환 또는 비치환 방향족 구조 또는 톨란, 스틸벤 또는 비스스티릴아릴렌 유도체, 예컨대 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트릴렌, 1,6- 또는 2,7- 또는 4,9-파이레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페틸레닐렌, 2,7- 또는 3,6-페난트레닐렌, 4,4'-비페닐릴렌, 4,4"-터페닐릴렌, 4,4'-비-1,1'-나프틸릴렌, 4,4'-스틸베닐렌- 또는 4,4"-비스스티릴아릴렌 유도체도 바람직하다.

[0046] 3 군: 중합체의 정공-주입 및/또는 -수송 특성을 증강시키는 단위;

[0047] 이는 일반적으로 방향족 아민 또는 전자가 풍부한 복소환, 예컨대 치환 또는 비치환 트리아릴아민, 벤지딘, N,N,N',N'-테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디하이드로페나진, 티안트렌, 디벤조-p-디옥신, 페녹사틴, 카르바줄, 아줄렌, 티오펜, 피롤, 푸란 및 또한 고도의 HOMO (HOMO = 최고 수준으로 전자가 채워진 분자 오비탈)를 가진, O-, S- 또는 N-포함 복소환이다. 그러나, 화학식 1의 단위가 이미 정공-전도성을 가지며, 본 발명에 따른 중합체는 추가적인 정공-수송 단위를 부가적으로 사용하지 않고서도 적당한 정공 전도성을 가질 수 있다.

[0048] 4 군: 중합체의 전자-주입 및/또는 -수송 특성을 증강시키는 단위;

[0049] 이는 일반적으로 전자가 부족한 방향족 또는 복소환, 예컨대 치환 또는 비치환 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피

라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 벤조티아디아졸 또는 페나진, 및 또한 트리아릴보란 및 추가로 저급 LUMO (LUMO = 최소 수준으로 전자가 채워진 분자 오비탈) 을 가진 O-, S- 또는 N-포함 복소환이다.

[0050] 5 군: 3 군 및 4 군으로부터의 개별적인 단위의 조합을 가진 단위;

[0051] 정공 이동성을 증가시키며 전자 이동성을 증가시키는 구조가 서로 직접 결합된 단위가 본 발명에 따른 중합체에 존재하는 것이 바람직하다. 이러한 단위의 일부는 녹색, 황색 또는 적색으로 발광 색상을 변동시킬 수 있고; 따라서 예를 들어 원래 청색 발광 중합체로부터 다른 발광 색상 제조시 그의 사용이 적합하다.

[0052] 6 군: 3 중항 상태에서 빛을 발하거나 또는 1 중항 상태에서 3 중항 상태로의 전이를 개선시키는 단위;

[0053] 6 군으로부터의 구조적 단위는 3 중항 상태에서 고효율로, 실온에서도 빛을 발할 수 있는 것이며, 즉 전자형광 대신 전자인광을 발한다. 상기 목적에 최우선적으로 적합한 것은 원자수 36 초과와 무거운 원자를 포함하는 화합물이다. 특히 적합한 화합물은 상기 조건을 만족시키는 d 또는 f 전이 금속을 포함하는 것이다. 매우 특별히 바람직한 것은 본원에서 8 족 내지 10 족으로부터의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt), 특히 이리듐 및/또는 백금을 포함하는 구조적 단위이다. 이러한 금속 착물은 중합체의 주쇄 및/또는 측쇄에 결합될 수 있다.

[0054] 이러한 구조적 요소의 사용을 위해, 1 중항 상태에서 3 중항 상태로 전이를 개선시켜 전자인광 특성을 향상시키는 추가적인 구조적 요소를 지지체 방식으로 적용하는 것이 바람직하다. 상기 목적에 특히 적합한 것은 예를 들어 WO 04/070772 및 WO 04/113468 에 기재된 바와 같은 카르바졸 및 바람직하게 가교 카르바졸 이량체 단위, 또한 예를 들어 미공개 출원 DE 10349033.7 에 기재된 바와 같은 케토 단위이다.

[0055] 화학식 1 의 구조적 단위 이외에 부가적으로 1 내지 6 군에서 선택되는 하나 이상의 단위도 포함하는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다. 여기서 1 내지 6 군에서 선택되는 하나 이상의 구조적 단위가 동시에 존재하는 것 또한 유리한다.

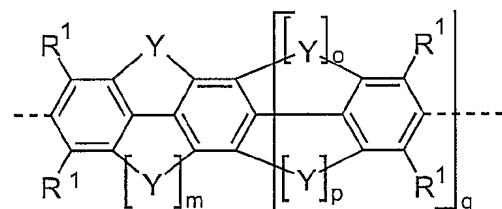
[0056] 특히 바람직한 것은 화학식 1 의 구조적 단위 이외에 1 군으로부터의 단위를 포함하는 중합체이며, 더 특히 바람직한 것은 이들 단위들을 50 몰% 이상 포함하는 것이다. 1 군으로부터의 단위는 바람직하게 치환 또는 비치환될 수 있는 스피로플루오렌, 플루오렌, 디하이드로페난트렌, 시스-인덴노플루오렌 및/또는 트랜스-인덴노플루오렌에서 선택될 수 있다.

[0057] 화학식 1 의 단위 1 - 50 몰% 비율이 바람직하다. 화학식 1 의 단위 5 - 30 몰% 비율이 특히 바람직하고, 7 - 15 몰% 비율이 가장 바람직하다. 이 비율은 특히 전자발광 중합체에서 특히 바람직하다는 것이 밝혀졌다. 다른 적용, 예컨대 다양한 적용에서의 전하-수송 중합체에서는 화학식 1 의 단위의 비율이 매우 높은 것, 예를 들어 화학식 1 의 단위 100 몰% 이하가 적합할 수 있다.

[0058] 본 발명에 따른 중합체에서, A 의 각 경우가 동일 또는 상이하게, N 또는 P 를 나타내고, 특히 바람직하게 N 을 나타내는 것이 바람직하다.

[0059] 본 발명에 따른 중합체에서 기호 X 가 동일 또는 상이하게 각 경우 화학식 3 의 단위를 나타내는 것이 더 바람직하다:

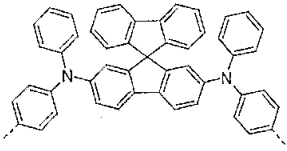
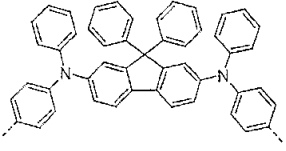
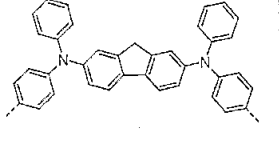
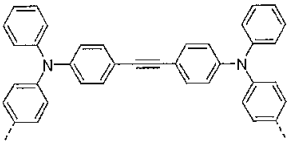
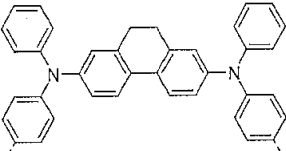
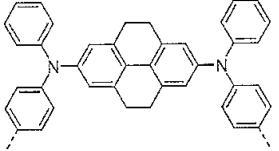
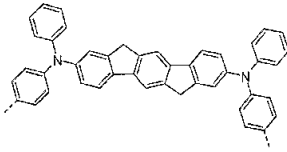
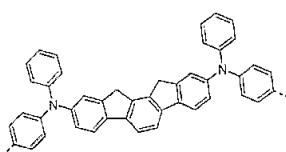
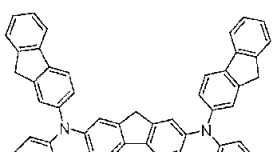
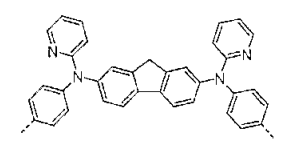
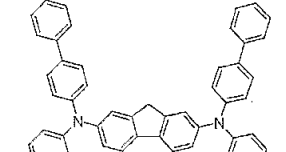
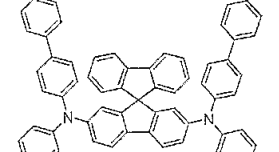
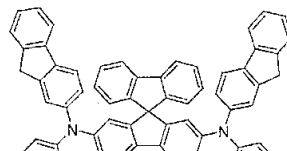
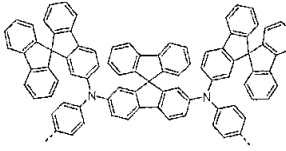
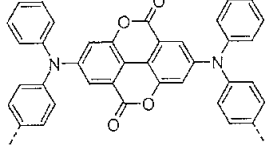
화학식 3



[0060] [식 중, 사용된 기호 및 인덱스는 하기의 의미를 갖는다:

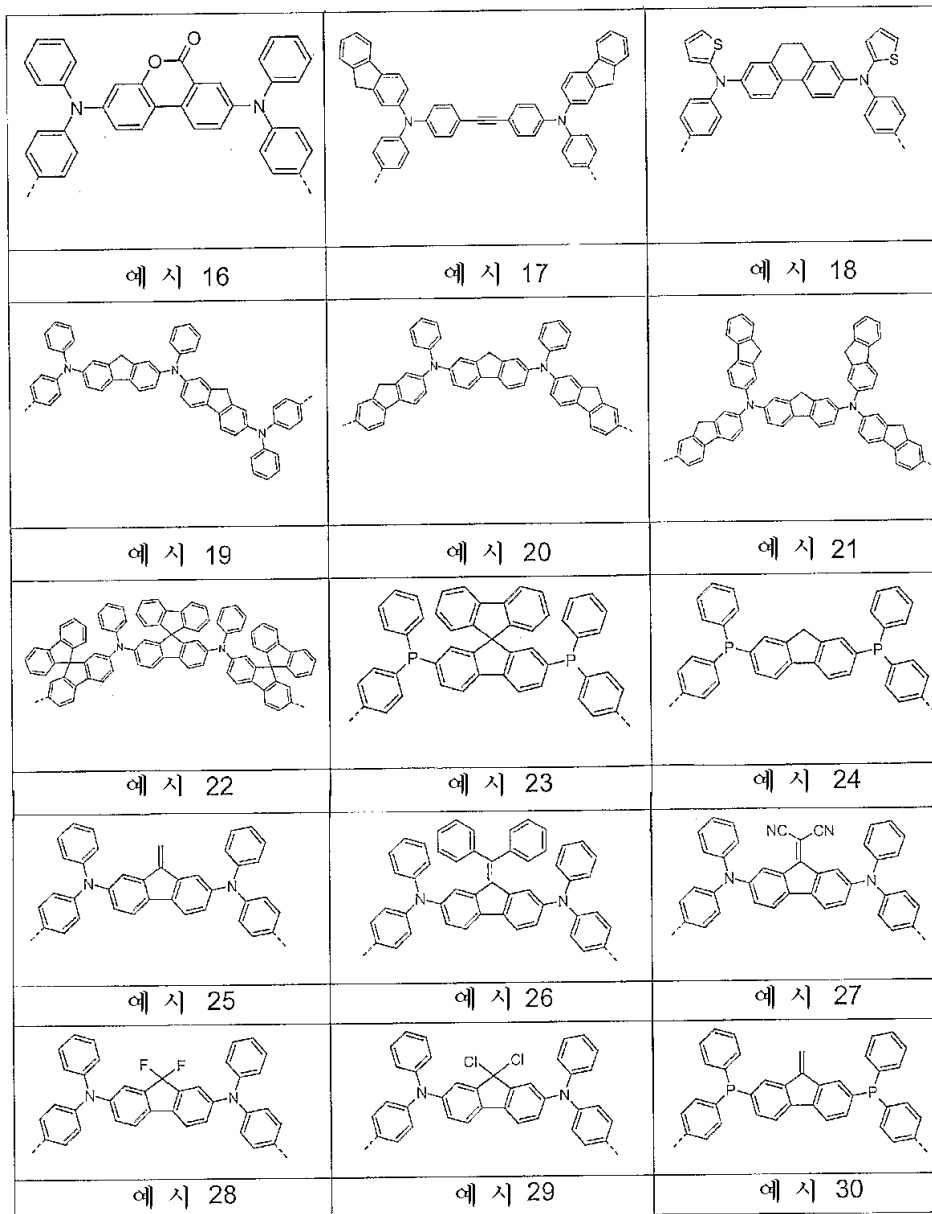
[0062] Y 는 각 경우마다 동일 또는 상이하게, $-C(R^1)_2-$, $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$, $-N(R^1)-$, $-O-$, $-S-$, $-P(R^1)-$, $-P(=O)(R^1)-$, $-O-C(R^1)_2-$ 또는 $-O-C(=O)-$, 바람직하게 $-C(R^1)_2-$ 또는 $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$ 를 나타내고;

- [0063] m 은 각 경우마다 동일 또는 상이하게, 0 또는 1, 바람직하게 0 을 나타내고, 단, 인덱스 $m = 0$ 일 경우 라디칼 Y 는 생략되며 화학적 결합을 나타내지 않고;
- [0064] o , p 는 각 경우마다 동일 또는 상이하게, 0 또는 1 을 나타내고, 단, o 및 p 는 동시에 0 일 수 없으며, 인덱스 o 및 p 중 하나가 0 일 때, 라디칼 Y 는 생략되며 화학적 결합을 나타내지 않고;
- [0065] q 는 각 경우마다 동일 또는 상이하게 0, 1 또는 2, 바람직하게 0 또는 1 을 나타내고; 화학식 3 에서 점선은 화학식 1 의 구조적 단위 중의 원자 A 와 상기 화학식과의 연결을 나타낸다].
- [0066] 본 발명에 따른 중합체에서 기호 Ar^1 내지 Ar^5 가 각 경우마다 동일 또는 상이하게 탄소수 4 내지 30 의 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템을 나타내고, 이는 R^1 으로 치환될 수 있으며, 바람직하게 R^1 으로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 25 의 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템을 나타낸다.
- [0067] 인덱스 n 은 또한 바람직하게 0 또는 1, 더 바람직하게 0 을 나타낸다.
- [0068] 또한 화학식 1 의 대칭 단위가 바람직하다. 이는 단량체의 합성 접근이 용이하기 때문에 바람직하다. 따라서 이는 화학식 1 의 구조에서 모든 A 가 동일한 것이 바람직하며, 단위들이 Ar^1 내지 Ar^5 에 있어서 대칭적인 구조를 가지는 것이 바람직하다. 만약 복수의 단위 X 가 존재한다면, 동일한 것이 선택되는 것이 또한 바람직할 것이다.
- [0069] 화학식 1 의 단위의 예는 하기의 예시 1 내지 30 에 따른 구조이고, 여기서 점선 결합은 중합체로의 연결을 의미한다. 더 명확히, 가능한 치환체는 일반적으로 보여지지 않았으나, 이는 시스템의 합성, 가용성, 효율성 또는 안정성을 이유로 선호될 수 있다.

		
예 시 1	예 시 2	예 시 3
		
예 시 4	예 시 5	예 시 6
		
예 시 7	예 시 8	예 시 9
		
예 시 10	예 시 11	예 시 12
		
예 시 13	예 시 14	예 시 15

[0070]

[0071]



[0072]

[0073]

본 발명에 따른 중합체는 화학식 1의 단위를 포함하는 단일중합체 또는 공중합체이다. 하나 이상의 화학식 1의 구조 이외에, 본 발명에 따른 공중합체는 또한 잠재적으로, 상기 언급한 1 내지 6 군으로부터의 추가적인 구조를 하나 이상 가질 수 있다. 본 발명의 공중합체는 랜덤, 교대 또는 블록형 구조를 가질 수 있고, 또는 교대 배열로 복수의 상기 구조를 가질 수 있다. 블록형 구조를 가진 공중합체를 수득할 수 있는 방법은 예를 들어 WO 05/014688에 상세하게 기재되어 있다. 이것은 참고 문헌으로서 본 출원의 일부이다. 이 시점에서 중합체가 선형 구조를 가져야만 하는 것은 아니며, 대신 분지형 또는 수상체 구조를 가질 수 있음을 강조해야 한다.

[0074]

본 발명의 중합체는 바람직하게 10 내지 10,000, 특히 바람직하게 20 내지 5000, 가장 바람직하게 50 내지 2000 개의 되풀이되는 단위를 가진다.

[0075]

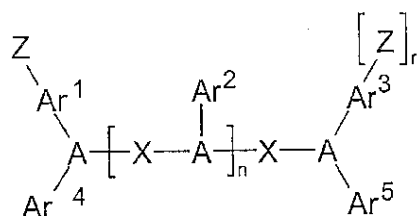
본 발명에 따른 중합체는 일반적으로 하나 이상의 유형의 단량체의 중합으로 제조되며, 그 중 하나 이상의 단량체는 중합체 중 화학식 1의 단위를 제공한다. 원칙적으로 다수의 상응하는 중합 반응이 있다. 그러나, C-C 또는 C-N 연결을 제공하는 일부 유형들이 본원에서 특별히 성공적인 것으로 나타났다:

[0076]

(A) SUZUKI 중합;

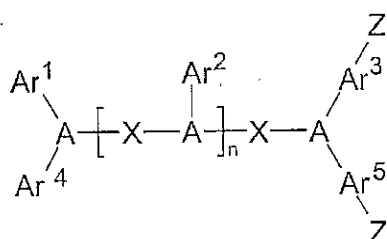
- [0077] (B) YAMAMOTO 중합;
- [0078] (C) STILLE 중합;
- [0079] (D) HARTWIG-BUCHWALD 중합.
- [0080] 상기 방법으로 중합이 수행될 수 있는 방식 및 중합체를 반응 매질로부터 분리 및 정제할 수 있는 방법은 WO 03/048225 또는 WO 04/022626 에 상세히 기재되어 있다.
- [0081] 중합체의 합성을 위해, 상응하는 단량체가 요구된다. 1 내지 6 군으로부터의 단위의 합성을 위해 WO 05/014689 와 거기에 인용된 문헌을 참고한다.
- [0082] 본 발명에 따른 중합체에서 화학식 1 의 구조적 단위를 제공하는 단량체는, 적절한 위치에 적절하게 치환된 것이고, 이 단량체 단위가 중합체에 혼입되도록 하는 적절한 기능성을 가지는, 상응하는 트리아릴아민 유도체 (또는 상응하는 인 및 비소 유도체) 이다.
- [0083] 이러한 단량체는 신규한 것이고, 따라서 이 또한 본 발명의 주제 물질이다.
- [0084] 본 발명은 또한 화학식 4 및 화학식 5 의 2기능성 (bifunctional) 단량체성 화합물에 관한 것이다:

화학식 4



[0085]

화학식 5



[0086]

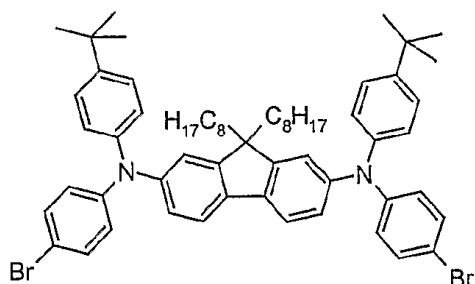
- [0087] [식 중, A, X, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, R¹, R² 및 n 은 상기 화학식 1 에 설명한 의미와 같고, 추가로:
- [0088] Z 는 각 경우, 동일 또는 상이하게, C-C 또는 C-N 연결 반응의 조건하에서 공중합되는 기능기 (functional group), 바람직하게 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-SO₂R¹, B(OR¹)₂ 또는 Sn(R¹)₃, 특히 바람직하게 Br, I, B(OR¹)₂ 또는 Sn(R¹)₃ 를 나타내고;
- [0089] r 은 0 또는 1 이다].
- [0090] C-C 연결 반응은 바람직하게는 SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링 및 STILLE 커플링의 군으로부터 선택되며; C-N 연결 반응은 바람직하게는 HARTWIG-BUCHWALD 커플링이다.
- [0091] 상기 화학식 1 의 구조적 단위에 대해 설명한 바람직한 것들이 화학식 4 및 화학식 5 의 기능성 단량체성 화합물에 있어서도 적용된다.
- [0092] 본 발명에 따른 중합체를 순수한 물질로서 사용하지 않고, 그 대신에 기타 중합체성, 소중합체성, 수상체성 또는 저분자량 물질과 함께 혼합물 (블렌드) 로서 사용하는 것이 더 바람직할 수 있다. 이들은, 예를 들어 전기적 특성을 개선시킬 수 있으며, 그 자체가 발광할 수 있다. 그러나, 전기적으로 불활성인 구성물은 또한

예를 들어 형성되는 필름의 형태 또는 용액의 점도를 조절하기 위해 적당할 수 있다. 따라서, 상기 유형의 블렌드는 또한 본 발명의 일부이다.

- [0093] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체 또는 한 가지 이상의 용매 중의 블렌드의 용액 및 제형에 관한 것이다. 중합체 용액이 제조되는 방식은 예를 들어 WO 02/072714, WO 03/019694 및 이들에 인용된 문헌에 기재되어 있다. 상기 용액들은 예를 들어 표면 코팅법 (예를 들어, 스핀 코팅) 또는 프린팅법 (예를 들어, 잉크젯 프린팅) 으로 중합체 박층 제조에 사용될 수 있다.
- [0094] 본 발명에 따른 중합체 및 블렌드는 PLED 에 이용될 수 있다. PLED 의 제조 방법은 WO 04/037887 에 일반적인 방법으로 상세하게 기재되어 있으며, 이는 각각의 경우에 대해 상응되도록 적용되어야 한다. 상기 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 중합체는 PLED 또는 상기 방식으로 제조된 디스플레이에서 전자발광 재료로서 매우 특히 적합하다.
- [0095] 본 발명의 목적상, 전자발광 재료는 PLED 에서 활성층으로서 사용될 수 있는 재료로서 간주된다. 활성층은 전기장의 적용시 빛을 발할 수 있는 층 (발광층) 및/또는 양극 및/또는 음극 전하의 주입 및/또는 수송을 개선시키는 층 (전하-주입 또는 전하-수송층) 을 의미한다. 발광 층 및 정공-주입 층 사이의 "완충층" 으로서의 용도 또한 가능하다.
- [0096] 따라서, 본 발명은 PLED 에서의 본 발명의 중합체 또는 블렌드의, 특히 발광 재료로서의 용도에 관한 것이다.
- [0097] 본 발명은, 또한 하나 이상의 층이 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체 또는 블렌드를 포함하는, 하나 이상의 활성층을 가지는 PLED 에 관한 것이다. 활성층은, 예를 들어 발광층 및/또는 수송층 및/또는 전하-주입층일 수 있다.
- [0098] 본 발명에 따른 중합체는 WO 03/020790 에 기재된 폴리스피로비플루오렌 및 WO 02/077060 에 기재된 폴리플루오렌을 능가하는 하기의 놀라운 장점을 가지며, 상기 두 문헌들은 본원에 가장 근접한 선행기술로서 인용되며, 여기에는 화학식 1 의 단위가 포함되어 있지 않다:
- [0099] (1) 화학식 1 의 단위를 포함하지 않고, 대신에 중앙 방향족 단위가 평면 구조가 아닌 비스(트리아릴아민) 유도체를 포함하는 것 이외에는 동일한 조성인 비교 중합체보다 더 긴 수명을 가진다. 특히 청색- 및 녹색-발광 중합체의 경우 지금까지 부적절한 수명이 사용시 가장 큰 장애가 되어왔기 때문에, 수명의 개선이 사용에 있어서 매우 큰 중요성을 가진다.
- [0100] (2) 본 발명에 따른 중합체는 적용에 있어서, 이외에는 동일한 조성을 가진 것에 대하여 필적할 만하거나 또는 더 높은 발광 효율을 가진다. 이는 낮은 에너지 소비로 같은 밝기를 달성할 수 있기 때문에 매우 중요한데, 이는 특히 재충전가능 또는 다른 배터리에 의존하는 이동기기 (휴대폰, 무선 호출기, PDA 등을 위한 디스플레이) 에 대한 적용시 더욱 중요하다. 역으로, 동일한 에너지 소비로 더 큰 밝기가 수득되며, 이는 예를 들어 발광체 적용시 관심대상이 될 수 있다.
- [0101] (3) 만약 평면 (및 바람직하게 고정) 가교 단위를 가지는 트리아릴아민을 사용하면 전류/전압 곡선은 더 가파르다. 따라서 본 발명에 따른 트리아릴아민은 선행 기술에 따른 트리아릴아민 단위보다 더 양호한 정공 전도체이다.
- [0102] 본 출원의 명세서 및 하기의 실시예는 PLED 및 상응하는 디스플레이에서의 본 발명에 따른 중합체의 용도에 관한 것이다. 본 명세서에서 설명이 제한되지만, 당업자라면 반도체 (또는 적합한 도핑 또한 전도체) 로서, 또한 다른 전기 장치, 예를 들어 몇 가지 적용예를 언급하자면, 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계 소광 장치 (O-FQD) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 에서 본 발명에 따른 중합체 이용이 추가적인 단계 없이 가능하다. 이와 같이 본 발명은 상응하는 장치에서의 본 발명에 따른 중합체의 용도에 관한 것이다. 따라서 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 중합체를 하나 이상 포함하는 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계 소광 장치 (O-FQD) 및 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 에 관한 것이다.
- [0103] 추가로 당업자는 공액 또는 부분 공액 중합체에 대해 주어진 상기 설명을, 공액 또는 부분 공액 수상체 또는 소 중합체에 추가적인 단계없이 용이하게 적용할 수 있다. 따라서 본 발명은 또한 이러한 타입의 수상체 및 소 중합체에 관한 것이다.

실시예

실시예 1: N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디아민 (본 발명에 따른 단량체 EM1) 의 합성



a) N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디아민

26 g (47.4 mmol) 의 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 (M. Ranger, M. Leclerc, Chem. Commun. **1997**, 1597 에 기재된 바와 같이 합성) 및 20.2 g (91 mmol) 의 4-tert-부틸페닐페닐아민 (J. Org. Chem. **2003**, 68, 452 에 기재된 바와 같이 합성) 의 150 ml 의 톨루엔 중의 탈기 용액을 N₂ 로 1시간 동안 포화시켰다. 그 후, 첫 번째로 174 mg (0.86 mmol) 의 P^t(Bu)₃, 다음에 96 mg (0.42 mmol) 의 Pd(OAc)₂ 를 용액에 첨가하고; 고체 상태인 5.4 g (56 mmol) 의 NaO^tBu 를 연달아 첨가하였다. 반응 혼합물을 5 시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 0.8 g의 NaCN 및 40 ml 의 물을 조심히 첨가하였다. 유기상을 4 × 50 ml 의 H₂O 로 세정하고, MgSO₄ 로 건조시킨 후, 용매를 감압하에서 제거하였다. 실리카겔 크로마토그래피 정제를 통해 황색 오일을 수득하였다. 수율은 33 g (이론의 85%) 이었고, HPLC 에 따른 순도는 99.3% 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 0.65 (m, 4H), 0.83 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.99-1.28 (m, 20H), 1.31 (s, 18H), 1.71-1.79 (m, 4H), 6.90-7.11 (m, 12H), 7.21-7.31 (m, 10H), 7.40-7.51 (m, 2H).

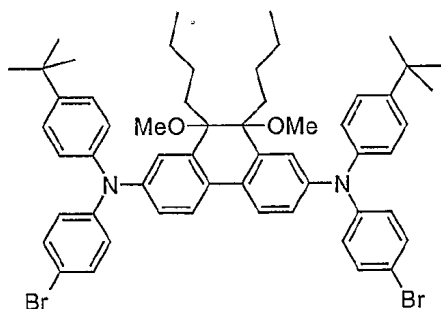
b) N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디아민 (EM1)

36.6 g (43.7 mmol) 의 N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디아민을 500 ml 의 THF 에 주입하였다. 연이어, 300 ml 의 THF 에 용해된 15.15 g (84.4 mmol) 의 NBS 용액을 0 °C에서 차광하고 적가하였고, 혼합물을 실온이 되도록 방치하고, 추가 4 시간 동안 교반하였다. 500 ml 의 물을 연이어 혼합물에 첨가하고, CH₂Cl₂ 로 추출하였다. 유기상을 MgSO₄ 로 건조시킨 후, 용매를 감압하에서 제거하였다.

생산물을 고온의 헥산으로 교반하면서 세정하고, 석션하여 여과 제거하여, 35 g (이론의 68 %) 의 백색 고체를 수득하였고, 이를 반복하여 에틸 아세테이트로부터 재결정화 한 후의 HPLC 순도는 99.9 % 였다.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 0.65 (m, 4H), 0.83 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.99-1.28 (m, 20H), 1.31 (s, 18H), 1.71-1.79 (m, 4H), 6.90-7.11 (m, 12H), 7.21-7.31 (m, 10H), 7.40-7.51 (m, 2H).

실시예 2: N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디아민 (본 발명에 따른 단량체 EM2) 의 합성



[0113]

[0114]

a) N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디아민

[0115]

24.2 g (47.4 mmol) 의 2,7-디브로모-9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌 (WO 05/014689에 기재된 바와 같이 합성함) 을 출발 물질로 사용하여 실시예 1a) 와 유사하게 합성을 실시하였다. 실리카겔 크로마토그래피 정제를 통해 황색 오일을 수득하였다. 수율은 30 g (이론의 81%) 이었고, HPLC 에 따른 순도는 99.0 % 이었다.

[0116]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 0.53 (m, 2H), 0.81 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.94-1.19 (m, 6H), 1.25 (s, 18H), 1.62 (m, 2H), 2.05 (t, J = 7.03 Hz, 2H), 3.31 (s, 6H), 6.61-7.5 (m, 24H).

[0117]

b) N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디아민 (EM2)

[0118]

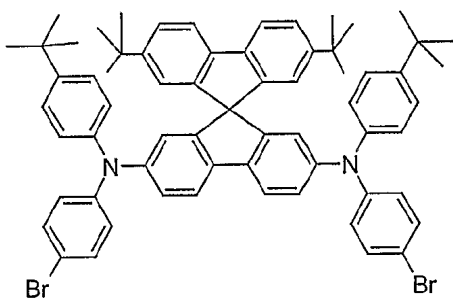
34.9 g (43.7 mmol) 의 N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디아민을 출발 물질로 사용하여, 실시예 1b) 와 유사하게 합성을 실시하였다. 24 g (이론의 70 %) 의 백색 고체를 수득하였고, 이를 반복하여 에틸 아세테이트로부터 재결정화 한 후의 HPLC 순도는 99.9 % 였다.

[0119]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 0.53 (m, 2H), 0.81 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.94-1.19 (m, 6H), 1.25 (s, 18H), 1.62 (m, 2H), 2.05 (t, J = 7.03 Hz, 2H), 3.31 (s, 6H), 6.85-7.05 (m, 10H), 7.11-7.20 (m, 2H), 7.25-7.33 (m, 8H), 7.42-7.48 (m, 2H).

[0120]

실시예 3: N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-2',7'-비스(tert-부틸)-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (본 발명에 따른 단량체 EM3) 의 합성



[0121]

[0122]

a) N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-2',7'-비스(tert-부틸)-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민

[0123]

31.0 g (54 mmol) 의 2,7-디브로모-2',7'-비스(tert-부틸)-9,9'-스피로비플루오렌을 출발 물질로 사용하여 실시예 1a) 와 유사한 방식으로 합성을 실시하였다. 실리카겔 크로마토그래피 정제를 통해 황색 오일을 수득하였다. 수율은 50 g (이론의 99%) 이었고, HPLC 에 따른 순도는 99.2 % 이었다.

$^1\text{H-NMR}$ (아세톤- d_6 , 500 MHz): 1.28 (s, 36H), 6.39 (s, 2H), 6.81-6.89 (m, 12H), 6.98 (dd, $J = 2$ Hz, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.05-7.20 (m, 12H), 7.34 (dd, $J = 1.7$ Hz, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H).

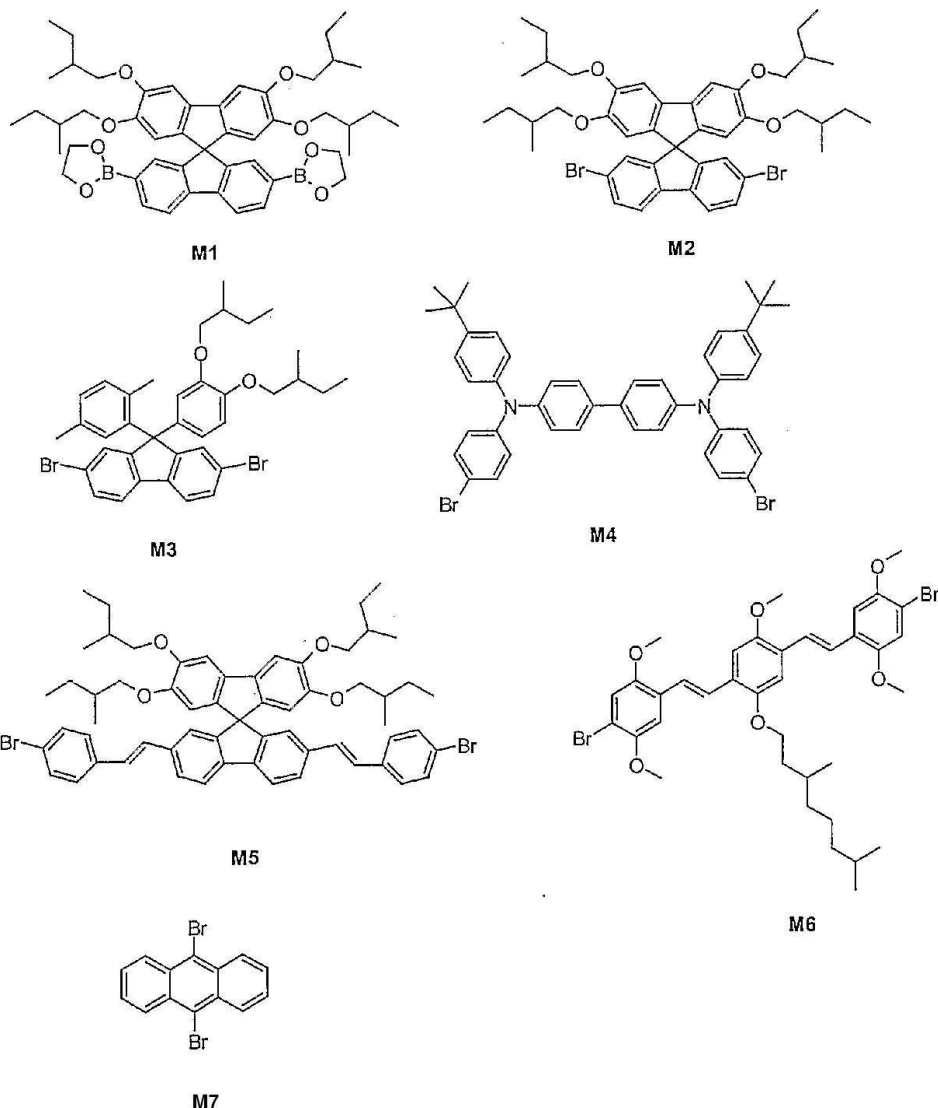
b) N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-2',7'-비스(tert-부틸)-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (EM3)

52 g (60.8 mmol)의 N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-2',7'-비스(tert-부틸)-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민을 출발 물질로 사용하여 실시예 1b)와 유사한 방식으로 합성을 실시하였다. 68 g (이론의 97.5%)의 백색 고체를 수득하였고, 이를 반복하여 에틸 아세테이트로부터 재결정화 한 후의 HPLC 순도는 99.8%였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 1.25 (s, 36H), 6.49 (s, 2H), 6.65-7.15 (m, 20H), 7.32 (dd, $J = 1.6$ Hz, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.66 (s, $J = 8.0$ Hz, 2H).

실시예 4: 추가적인 공단량체의 합성

본 발명에 따른 중합체 및 비교 중합체를 위한 추가적인 단량체 (M)의 구조를 하기에 나타낸다. 단량체 M1 내지 M6의 합성은 WO 03/020790, WO 05/014689 및 이에 인용된 문헌에 기재되어 있다.



- [0131] 실시예 5: 중합체의 합성
- [0132] WO 03/048225 에 기재된 바와 같이 SUZUKI 커플링으로 중합체를 합성하였다. 합성된 중합체 P1 내지 P5 의 조성물을 표 1 에 나타내었다. 부가적으로, 단량체 EM1 및 EM2 대신에 단량체 M4 를 포함하는 비교 중합체 C1 내지 C5 를 합성하였다. 비교 중합체의 조성물 또한 표 1 에 나타내었다.
- [0133] 실시예 6: PLED 의 제조
- [0134] PLED 에서의 용도로 중합체를 조사하였다. 각 경우 PLED 들은 2층 시스템, 즉, 기관//ITO//PEDOT//중합체//캐소드였다. PEDOT 는 폴리티오펜 유도체 (H.C. Stark, Goslar 로부터의 Baytron P) 이다. 모든 경우에 사용된 캐소드는 Ba/Ag (Aldrich) 이었다. PLED 를 제조할 수 있는 방법은 WO 04/037887 및 그에 인용된 문헌에 자세히 설명되어 있다.
- [0135] 실시예 7 내지 11: 장치 실시예
- [0136] PLED 에 중합체 P1 내지 P5 을 사용하여 수득한 결과를 표 1 에 나타내었다. 비교 중합체 C1 내지 C5 를 사용하여 수득한 전자발광 결과 또한 나타내었다. 본 발명에 따른 중합체 및 비교 중합체의 방출 색이 항상 동일하지는 않기 때문에 더 양호한 비교를 위하여, 초기 휘도 400 cd/m^2 로 수치를 보정하고, y 색 좌표 0.2 를 청색-발광 중합체의 수명으로 지시하였다.
- [0137] 명백하게, 본 발명에 따른 화학식 (1) 의 평면 트리아릴아민 단위를 포함하는 본 발명에 따른 중합체는 선행 기술에 따른 트리아릴아민 단위를 포함하는 중합체보다 현저하게 우수한 전자발광을 지니고, 특히 수명이 우수하다. 따라서 수명이 6 배 초과 정도 (중합체 P2 또는 C2) 개선된 것이 관찰되었다. 이 효과는 모든 중합체에 대해서 두드러지는 것은 아니지만, 본 발명에 따른 모든 중합체에서 현저하게 증가된 수명이 관찰되었다.

표 1

실시에	중합체	아민	추가 단량체	최대 효율 /cd/A	U @ 100 cd/m ² /V	CIE x/y ^a	보정된 수명 ^b /h
7	P1	10% EM1	50% M1, 40% M2	3.95	4.9	0.16 / 0.23	53
7 (비교예)	C1	10% M4	50% M1, 40% M2	2.86	4.4	0.16 / 0.18	24
8	P2	10% EM1	50% M1, 40% M3	3.78	4.1	0.17 / 0.24	105
8 (비교예)	C2	10% M4	50% M1, 40% M3	2.97	5.7	0.15 / 0.15	17
9	P3	10% EM1	50% M1, 30% M2, 10% M7	3.70	4.8	0.17 / 0.24	55
9 (비교예)	C3	10% M4	50% M1, 30% M2, 10% M7	2.97	4.5	0.16 / 0.21	12
10	P4	10% EM1	50% M1, 30% M3, 10% M5	4.36	4.3	0.21 / 0.36	102
10 (비교예)	C4	10% M4	50% M1, 30% M3, 10% M5	4.38	3.8	0.19 / 0.31	80
11	P5	10% EM1	50% M1, 20% M3, 20% M6	9.24	3.4	0.32 / 0.57	883
11 (비교예)	C5	10% M4	50% M1, 20% M3, 20% M6	8.29	3.1	0.33 / 0.58	384

표 1: 본 발명에 따른 중합체 및 비교 중합체를 사용한 장치의 결과.

^aCIE 좌표: Commission International de l'Eclairage 1931의 색 좌표.

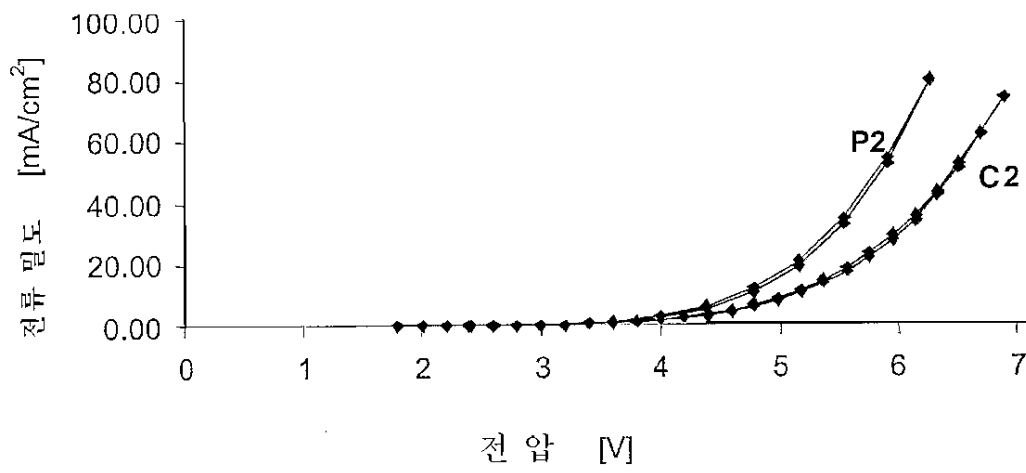
^b수명: 휘도가 초기 휘도의 50%로 떨어질 때까지의 시간. 보정된 수명은 6.6 W/m² 에너지 밀도, 즉 y CIE 색 좌표 0.2에서의 휘도 400 cd/m²이다. 보정된 수명은 초기 휘도 및 색 좌표로부터 실제로 측정된 수명으로부터 계산할 수 있다.

실시예 12: 전류/전압 곡선의 비교

중합체 P2 및 비교 중합체 C2에 대한 전류 밀도/전압 곡선을 도 1에 나타내었다. 명백하게, 본 발명에 따른 트리아릴아민을 포함하는 중합체 P2에 대한 곡선이, 선행 기술에 따른 트리아릴아민을 포함하는 비교 중합체 C2의 곡선보다 가파랐다. 따라서, 본 발명에 따른 트리아릴아민이 더 양호한 정공 전도체라는 것이 명백하다.

도면

도면1

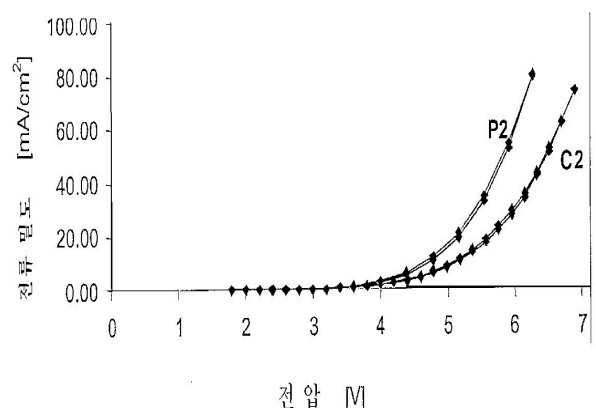


도.1 본 발명에 따른 중합체 P2 및 비교 중합체 C2에 대한 전류 밀도/전압 곡선.

专利名称(译)	包含平面芳胺单元的电致发光聚合物，其制备和用途		
公开(公告)号	KR101206314B1	公开(公告)日	2012-11-29
申请号	KR1020067021816	申请日	2005-04-26
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	PARHAM AMIR 파르함아미르 HEUN SUSANNE 호인주자네 FALCOU AURELIE 팔코우아우렐리 BUESING ARNE 뷔싱아르네 PAN JUNYOU 판유니오 BECKER HEINRICH 벡커하인리히		
发明人	파르함아미르 호인주자네 팔코우아우렐리 뷔싱아르네 판유니오 벡커하인리히		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 C08G61/12 C08L65/00 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0043 C08G61/12 C09B57/00 C09B57/001 C09B57/008 C09B69/109 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1433 C09K2211/145 C09K2211/1458 H01L51/0035 H01L51/0037 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/5012 H01L2251/308 H05B33/14 Y02E10/549		
优先权	102004020299 2004-04-26 DE		
其他公开文献	KR1020070026464A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及聚合物，其包含某些式 (I) 的三芳基胺单元。所述材料比传统材料具有更长的寿命，因此更适合用于聚合有机发光二极管。



도.1 본 발명에 따른 중합체 P2 및 비교 중합체 C2 에 대한 전류 밀도/전압 곡선.

