



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0026464

(43) 공개일자 2007년03월08일

(21) 출원번호 10-2006-7021816

(22) 출원일자 2006년10월20일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년10월20일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/004447

(87) 국제공개번호 WO 2005/104263

국제출원일자 2005년04월26일

국제공개일자 2005년11월03일

(30) 우선권주장 10 2004 020 299.0 2004년04월26일 독일(DE)

(71) 출원인 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 조덴 암 칼루스바움 23
팔코우 아우렐리
독일 60489 프랑크푸르트 뢰텔하이머 파르크베크 18
뷔싱 아르네
독일 65929 프랑크푸르트 리데르바허슈트라세 5
판 유니오
독일 60598 프랑크푸르트 미틀레러 하젠파트 59
베크 하인리히
독일 65817 엡슈타인-니더요스바흐 엡슈타이너 슈트라세 5

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 평면 아릴아민 단위를 포함하는 전자발광 중합체, 그의제조 및 용도

(57) 요약

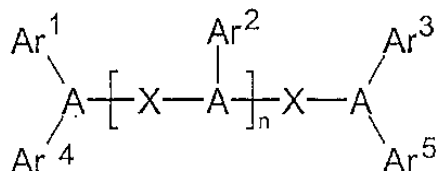
본 발명은 화학식 1 의 특정 트리아릴아민 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 재료는 선행 기술에 따른 재료보다 그 수명이 길고, 따라서 중합체성 유기 발광 다이오드에서의 용도로 더 적합하다.

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 R¹ 으로 치환될 수 있는 2 개 이상의 아릴렌기를 포함하고;

Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ 는 각각의 경우 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼 R¹ 으로 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 40 의 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템이며, 단 Ar¹ 내지 Ar⁵ 기가 중합체 사슬에 직접 결합되지 않으면 그 기 중 어느 하나도 융합 고리 시스템을 나타내지 않음;

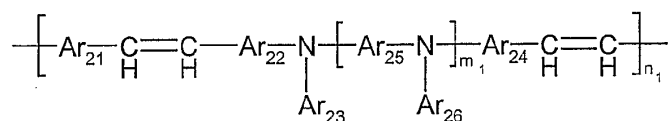
R¹ 은 각각의 경우 동일 또는 상이하게, H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, OH, N(R¹)₂, Si(R²)₃, B(R²)₂, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 부가적으로 하나 이상의 비인접 C 원자는 -CR²=CR²-, -C≡C-, -NR²-, -O-, -S-, -CO-O- 또는 -O-CO-O- 로 교체될 수 있고, 또한 하나 이상의 H 원자는 불소, 탄소수 2 내지 40 의 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시로 교체될 수 있고, 여기서 또한 하나 이상의 C 원자는 O, S 또는 N 으로 교체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비(non)-방향족 라디칼 R¹ 으로 치환될 수 있고; 또한 여기서 2 개 이상의 라디칼 R¹ 들은 함께 지방족 또는 방향족, 단일- 또는 다중환형 고리 시스템을 형성할 수 있고;

R² 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 Ar¹ 내지 Ar⁵ 기들 중 1 또는 2 개의 기를 통해서 이루어지나; 단 화학식 2 의 중합체의 경우는 예외이다:

[화학식 2]



[식 중,

Ar₂₁, Ar₂₂, Ar₂₄ 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 항 및/또는 제 2 항에 있어서, 단위 X 의 2 개 이상의 아릴렌기 사이의 2면각이 30 °미만인 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 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 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1 의 단위의 중합체로의 연결이 단위 Ar^1 내지 Ar^5 를 통해 짝수의 C 원자 또는 상응하는 O, 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 항 내지 제 5 항 중 어느 한 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 항 내지 제 7 항 중 어느 한 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 항 내지 제 9 항 중 어느 한 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.

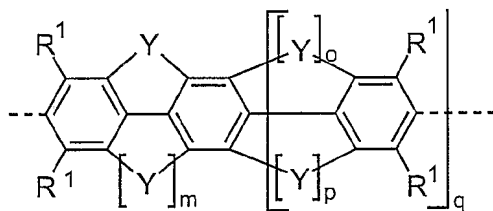
청구항 12.

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 기호 A 가 각 경우에 동일 또는 상이하게 N 또는 P 를 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 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 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 $-O-C(=O)-$ 를 나타내고;

m 은 각 경우마다 동일 또는 상이하게, 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 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;

q 는 각 경우마다 동일 또는 상이하게 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 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 기호 Ar^1 내지 Ar^5 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, R^1 으로 치환될 수 있는, 탄소수 4 내지 30 의 방향족 또는 비방향족 고리 시스템을 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 15.

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 인덱스 n 이 각 경우에 동일 또는 상이하게 0 또는 1 을 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 16.

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1 의 단위가 대칭 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1 의 단위가, R^1 으로 치환될 수 있는 예시 구조 (1) 내지 (30) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 18.

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 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.

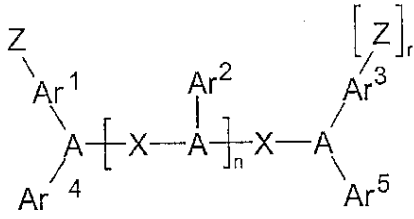
청구항 20.

하나 이상의 용매 중, 제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체 또는 블렌드의 용액 및 제형.

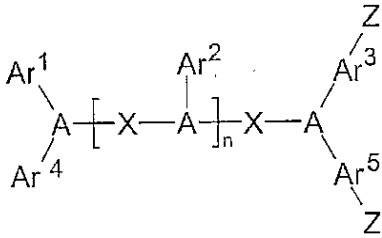
청구항 21.

화학식 4 및 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, C-C 또는 C-N 연결 반응의 조건하에서 공중합되는 기능기 (functional group) 이고;
r 은 0 또는 1 임].

청구항 22.

제 21 항에 있어서, Z 가 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-SO₂R¹, B(OR¹)₂ 및 Sn(R¹)₃ 에서 선택되는 것을 특징으로 하며, 여기서 R¹ 은 제 1 항에 기재한 의미와 동일한 2기능성 단량체성 화합물.

청구항 23.

제 21 항 및/또는 제 22 항에 있어서, C-C 연결 반응이 SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링 및 STILLE 커플링의 군에서 선택되고, C-N 연결 반응은 HARTWIG-BUCHWALD 커플링인 것을 특징으로 하는 2기능성 단량체성 화합물.

청구항 24.

하나 이상의 제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 따른 중합체 및/또는 블렌드 및/또는 용액의 전자 부품에서의 용도.

청구항 25.

하나 이상의 층을 포함하는 전자 부품으로서, 이 층들 중 하나 이상이 제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 중합체 또는 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

기술분야

중합체성 (유기) 발광 다이오드 (PLED) 기재의 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 먼도기에서의 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.

배경기술

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") 로부터 출발하여, 이후 나머지 두 기본 색상인 적색 및 녹색을 제조하는 것이 가능하다.

추가적으로, 특정 아릴아미노기를 도입함으로써 특성을 개선시킬 수 있다는 것이 보고되었다:

- 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.
- WO 01/49769 에 하나 이상의 아릴기가 헥테로아릴기인 트리아릴아미노기를 포함하는 중합체가 기재되어 있다. 이러한 중합체의 특별한 장점은 기재되지 않았다.
- WO 04/037887 에 예를 들어, 나프틸 단위와 같은 융합된 아릴 치환체를 포함하는 트리아릴아민이 기재되어 있다. 이는 특히 수동 매트릭스 (passive matrix) 적용에 적합하다.
- WO 04/106409 에 트리스- 및 테트라키스아릴아민이 공액 중합체에서의 정공 전도체 (hole conductor) 및 방사체 (emitter) 로 기재되어 있다.
- WO 05/017065 에 공액 중합체에서의 정공 전도체로 트리아릴아민 유도체 대신에 트리아릴포스핀 유도체가 제안되어 있다.

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.

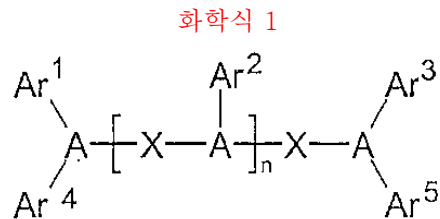
놀랍게도, 이제 특정 평면 비스(트리아릴아민) 단위를 포함하는, 공액 또는 부분 공액 중합체가 선행 기술을 능가하는 매우 우수한 특성을 지닌다는 것이 발견되었다. 이는 중합체의 특히, 중합체의 수명 또한 전류/전압 곡선 및 효율과 관련이 있다. 따라서 본 발명은, PLED 에서의 이러한 중합체 및 이의 용도에 관한 것이다.

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.

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

본 발명은 화학식 1의 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:



[식 중, 사용된 기호 및 인덱스는 하기의 의미를 갖는다:

A는 각각의 경우 동일 또는 상이하게, N, P 또는 As 이고;

X는 각각의 경우 동일 또는 상이하게, 탄소수 6 내지 40의 2가 평면 공액 시스템이고, 이는 R¹으로 치환될 수 있는 2개 이상의 아틸렌기를 포함하고;

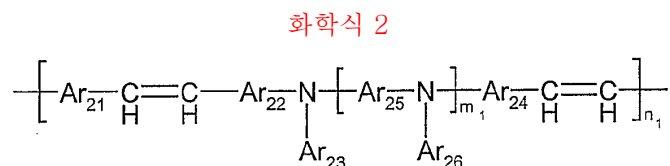
Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵는 각각의 경우 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼 R¹으로 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 40의 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템이며, 단 Ar¹ 내지 Ar⁵기가 중합체 사슬에 직접 결합되지 않으면 그 기 중 어느 하나도 융합 고리 시스템을 나타내지 않음;

R¹은 각각의 경우 동일 또는 상이하게, H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, OH, N(R¹)₂, Si(R²)₃, B(R²)₂, 탄소수 1 내지 40의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 여기서 부가적으로 하나 이상의 비인접 C 원자는 -CR²=CR²-, -C≡C-, -NR²-, -O-, -S-, -CO-O- 또는 -O-CO-O-로 교체될 수 있고, 또한 하나 이상의 H 원자는 불소, 탄소수 2 내지 40의 아틸, 헤테로아틸, 아틸옥시 또는 헤테로아틸옥시로 교체될 수 있고, 여기서 또한 하나 이상의 C 원자는 O, S 또는 N으로 교체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비(non)-방향족 라디칼 R¹으로 치환될 수 있고; 또한 여기서 2개 이상의 라디칼 R¹들은 함께 지방족 또는 방향족, 단일- 또는 다중환형 고리 시스템을 형성할 수 있고;

R²는 각각의 경우에 동일 또는 상이하게, H 또는 탄소수 1 내지 20의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

n은 각각의 경우에 동일 또는 상이하게, 0, 1 또는 2임];

화학식 1 단위의 중합체에 대한 연결은 단위 Ar¹ 내지 Ar⁵ 중 1 또는 2개의 기를 통해서 이루어지나; 단 화학식 2의 중합체의 경우는 예외이다:



[식 중,

Ar₂₁, Ar₂₂, Ar₂₄은 각각 아틸렌기이며, 이는 치환체를 가질 수 있고;

Ar₂₅는 아틸렌기 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].

본 발명에 따른 중합체는 바람직하게 공액된 것이다.

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 2가지이고, 반면 나머지는 1가지이다. 만약 화학식 1 의 단위가 중합체의 측쇄에 결합된다면, Ar^1 내지 Ar^5 기 중 1 개가 중합체 사슬에 연결된 2가지이고, 반면 나머지는 1가지이다.

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.

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 아릴렌기를 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.

여기서 평면 공액 시스템은 공액기만 포함해야 할 필요는 없으며, 예를 들어 아릴렌기를 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.

평면 공액 시스템의 예는 플루오렌 (디아민에서의 2면각 0.1°), 트랜스-인덴노플루오렌 (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.

이 적용의 목적상, 아릴렌기는 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 아릴렌기를 의미하지 않는다. 여기서 방향족기는 탄소수 6 이상이고, 복소방향족은 탄소수 2 이상이다.

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 대체될 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.

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, 트리플루

오로메틸, 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 40의 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템은 또한 각 경우 상기 라디칼 R로 치환되고, 이는 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템의 요구되는 임의의 위치에 연결될 수 있으며, 특히 하기를 의미한다: 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 파이렌, 크라이센, 페릴렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조파이렌, 비페닐, 비페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디하이드로페난트렌, 디하이드로파이렌, 테트라하이드로파이렌, 시스- 또는 트랜스-인덴오픈플루오렌, 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, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프족사졸, 안트족사졸, 페난트족사졸, 이족사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자파이렌, 2,3-디아자파이렌, 1,6-디아자파이렌, 1,8-디아자파이렌, 4,5-디아자파이렌, 4,5,9,10-테트라아자페릴렌, 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-옥사디아졸, 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.

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.

공액 중합체로의 화학식 1의 단위의 혼입은 방향족 단위 Ar^1 내지 Ar^5 의 요구되는 임의의 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.

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:

1 군: 중합체 골격을 나타내는 단위;

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-인덴오픈플루오렌 유도체 (예, GB 0226010.7, WO 04/113412)가 적합하고, 또한 예를 들어, 디하이드로파이렌 또는 테트라하이드로파이렌 유도체 및 명시되지 않은 추가적인 방향족 구조도 바람직하다.

2 군: 형태 또는 발광 색상을 변형시키는 단위;

생성된 중합체의 형태, 또는 발광 색상에 영향을 줄 수 있는 구조적 요소도 가능하다. 탄소수 6 내지 40의 치환 또는 비치환 방향족 구조 또는 톨란, 스티벤 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-페릴레닐렌, 2,7- 또는 3,6-페난트레닐렌, 4,4'-비페닐렌, 4,4"-터페닐렌, 4,4'-비-1,1'-나프틸렌, 4,4'-스티베닐렌- 또는 4,4"-비스스티릴아릴렌 유도체도 바람직하다.

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

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, 카르바졸, 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.

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

이는 일반적으로 전자가 부족한 방향족 또는 복소환, 예컨대 치환 또는 비치환 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀라진, 벤조티아디아졸 또는 페나진, 및 또한 트리아릴보란 및 추가로 저급 LUMO (LUMO = 최소 수준으로 전자가 채워진 분자 오비탈)를 가진 O-, S- 또는 N-포함 복소환이다.

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

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.

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

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.

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 04/113468에 기재된 바와 같은 카르바졸 및 바람직하게 가교 카르바졸 이량체 단위, 또한 예를 들어 미공개 출원 DE 10349033.7에 기재된 바와 같은 케토 단위이다.

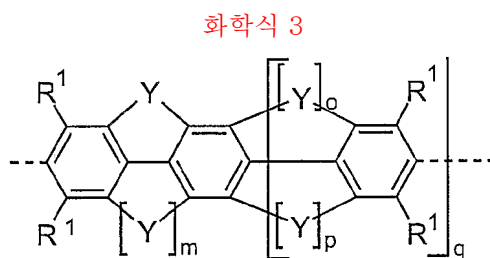
화학식 1의 구조적 단위 이외에 부가적으로 1 내지 6 군에서 선택되는 하나 이상의 단위도 포함하는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다. 여기서 1 내지 6 군에서 선택되는 하나 이상의 구조적 단위가 동시에 존재하는 것 또한 유리한다.

특히 바람직한 것은 화학식 1의 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.

화학식 1의 단위 1 - 50 몰% 비율이 바람직하다. 화학식 1의 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 1의 단위의 비율이 매우 높은 것, 예를 들어 화학식 1의 단위 100 몰% 이하가 적합할 수 있다.

본 발명에 따른 중합체에서, A의 각 경우가 동일 또는 상이하게, N 또는 P를 나타내고, 특히 바람직하게 N을 나타내는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 중합체에서 기호 X가 동일 또는 상이하게 각 경우 화학식 3의 단위를 나타내는 것이 더 바람직하다:



[식 중, 사용된 기호 및 인덱스는 하기의 의미를 갖는다:

Y는 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;

m은 각 경우마다 동일 또는 상이하게, 0 또는 1, 바람직하게 0을 나타내고, 단, 인덱스 $m=0$ 일 경우 라디칼 Y는 생략되며 화학적 결합을 나타내지 않고;

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

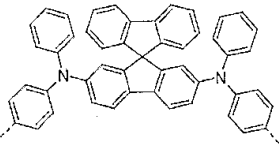
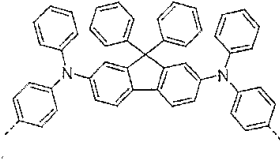
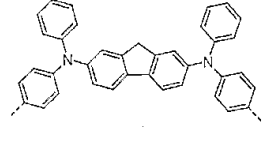
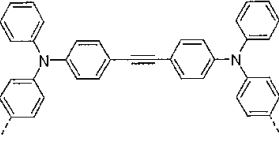
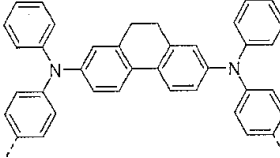
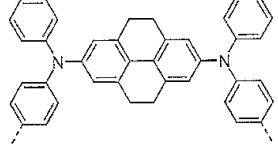
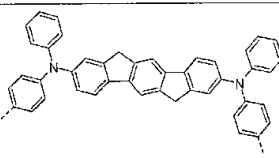
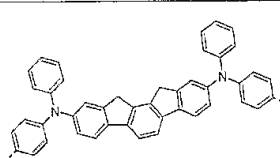
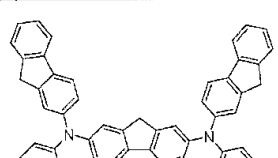
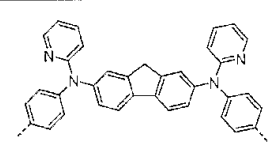
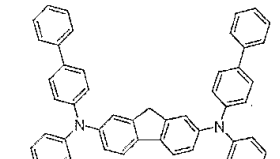
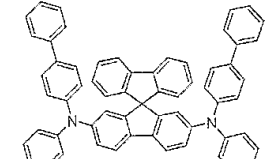
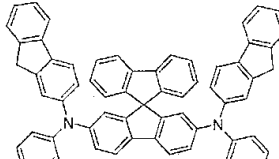
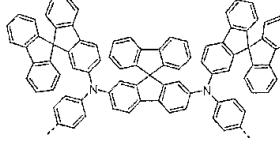
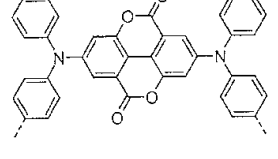
q는 각 경우마다 동일 또는 상이하게 0, 1 또는 2, 바람직하게 0 또는 1을 나타내고; 화학식 3에서 점선은 화학식 1의 구조적 단위 중의 원자 A와 상기 화학식과의 연결을 나타낸다].

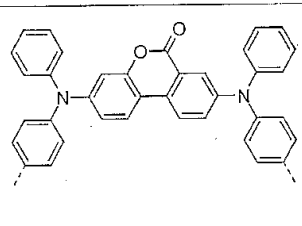
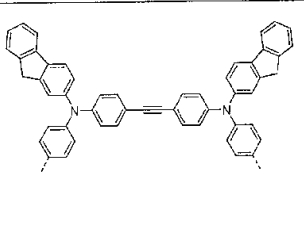
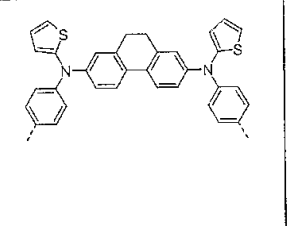
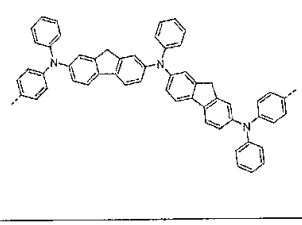
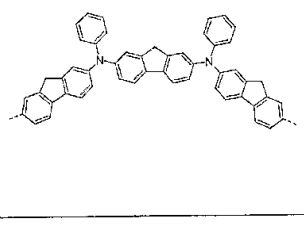
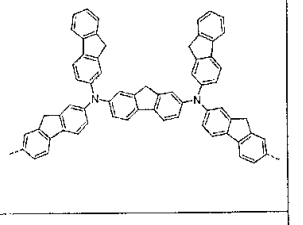
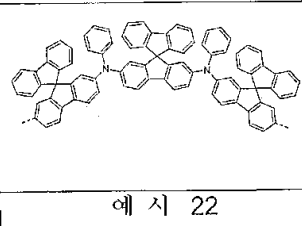
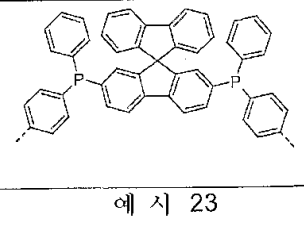
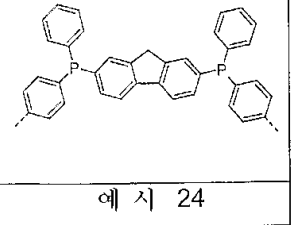
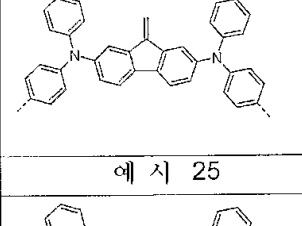
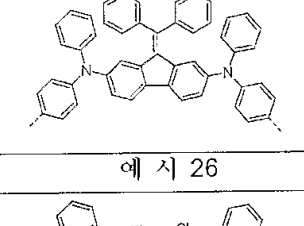
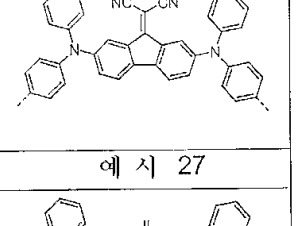
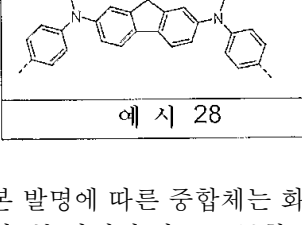
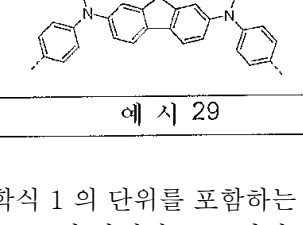
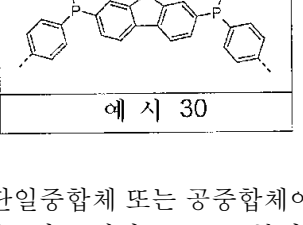
본 발명에 따른 중합체에서 기호 Ar^1 내지 Ar^5 가 각 경우마다 동일 또는 상이하게 탄소수 4 내지 30의 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템을 나타내고, 이는 R^1 으로 치환될 수 있으며, 바람직하게 R^1 으로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 25의 방향족 또는 복소방향족 고리 시스템을 나타낸다.

인덱스 n은 또한 바람직하게 0 또는 1, 더 바람직하게 0을 나타낸다.

또한 화학식 1의 대칭 단위가 바람직하다. 이는 단량체의 합성 접근이 용이하기 때문에 바람직하다. 따라서 이는 화학식 1의 구조에서 모든 A가 동일한 것이 바람직하며, 단위들이 Ar^1 내지 Ar^5 에 있어서 대칭적인 구조를 가지는 것이 바람직하다. 만약 복수의 단위 X가 존재한다면, 동일한 것이 선택되는 것이 또한 바람직할 것이다.

화학식 1의 단위의 예는 하기의 예시 1 내지 30에 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

		
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

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.

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

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:

(A) SUZUKI 중합;

(B) YAMAMOTO 중합;

(C) STILLE 중합;

(D) HARTWIG-BUCHWALD 중합.

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.

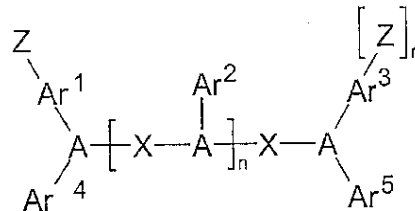
중합체의 합성을 위해, 상응하는 단량체가 요구된다. 1 내지 6 군으로부터의 단위의 합성을 위해 WO 05/014689 와 거기에 인용된 문헌을 참고한다.

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 트리알킬아민 유도체 (또는 상응하는 인 및 비소 유도체) 이다.

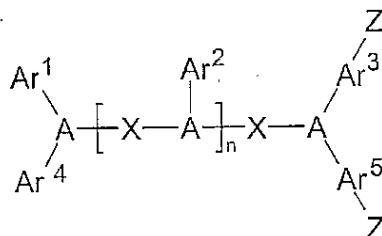
이러한 단량체는 신규한 것이고, 따라서 이 또한 본 발명의 주제 물질이다.

본 발명은 또한 화학식 4 및 화학식 5 의 2기능성 (bifunctional) 단량체성 화합물에 관한 것이다:

화학식 4



화학식 5



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

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;

r 은 0 또는 1 이다].

C-C 연결 반응은 바람직하게는 SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링 및 STILLE 커플링의 군으로부터 선택되며; C-N 연결 반응은 바람직하게는 HARTWIG-BUCHWALD 커플링이다.

상기 화학식 1 의 구조적 단위에 대해 설명한 바람직한 것들이 화학식 4 및 화학식 5 의 기능성 단량체성 화합물에 있어서도 적용된다.

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.

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.

본 발명에 따른 중합체 및 블렌드는 PLED 에 이용될 수 있다. PLED 의 제조 방법은 WO 04/037887 에 일반적 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.

본 발명의 목적상, 전자발광 재료는 PLED 에서 활성층으로서 사용될 수 있는 재료로서 간주된다. 활성층은 전기장의 적용 시 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.

따라서, 본 발명은 PLED 에서의 본 발명의 중합체 또는 블렌드의, 특히 발광 재료로서의 용도에 관한 것이다.

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.

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:

(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.

(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.

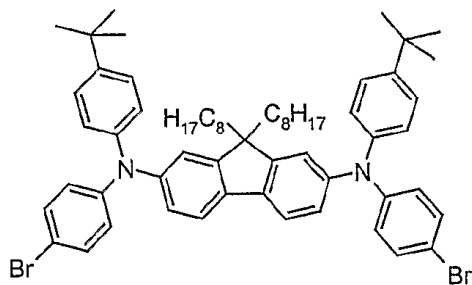
(3) 만약 평면 (및 바람직하게 고정) 가교 단위를 가지는 트리아릴아민을 사용하면 전류/전압 곡선은 더 가파르다. 따라서 본 발명에 따른 트리아릴아민은 선행 기술에 따른 트리아릴아민 단위보다 더 양호한 정공 전도체이다.

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.

추가로 당업자는 공액 또는 부분 공액 중합체에 대해 주어진 상기 설명을, 공액 또는 부분 공액 수상체 또는 소중합체에 추가적인 단계없이 용이하게 적용할 수 있다. 따라서 본 발명은 또한 이러한 타입의 수상체 및 소중합체에 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, 첫번째로 174 mg (0.86 mmol) 의 P(^tBu)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 g 의 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.

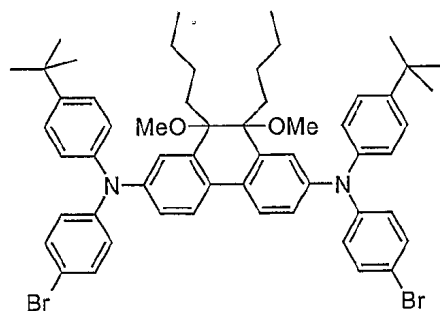
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 0.65 (m, 4H), 0.83 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.99-1.28 (m, 20H), 1.31 (s, 18H), 1.71-1.79 (m, 4H), 6.90-7.11 (m, 12H), 7.21-7.31 (m, 10H), 7.40-7.51 (m, 2H).

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



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

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.

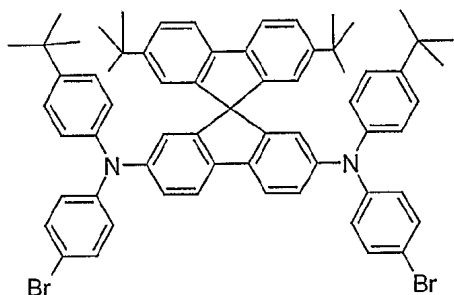
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 0.53 (m, 2H), 0.81 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.94-1.19 (m, 6H), 1.25 (s, 18H), 1.62 (m, 2H), 2.05 (t, J = 7.03 Hz, 2H), 3.31 (s, 6H), 6.61-7.5 (m, 24H).

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**)

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.

¹H-NMR (CDCl₃, 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).

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



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

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).

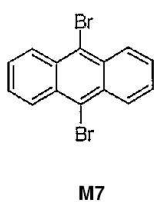
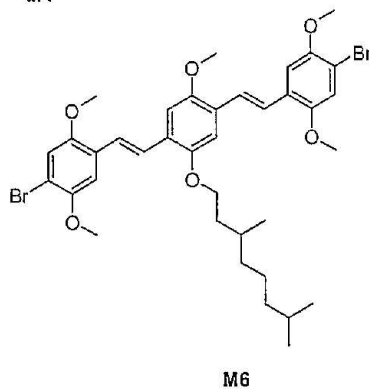
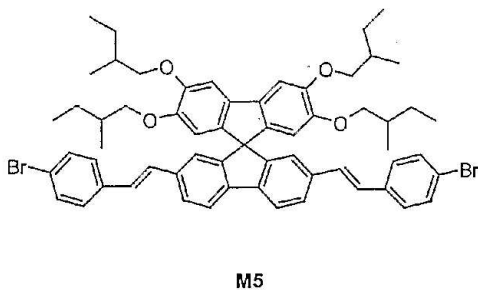
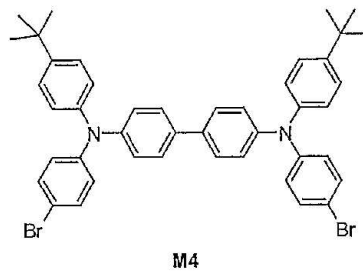
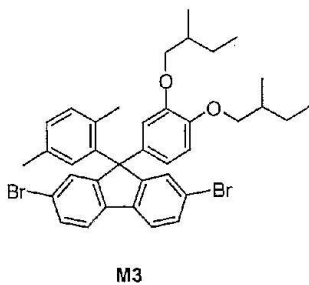
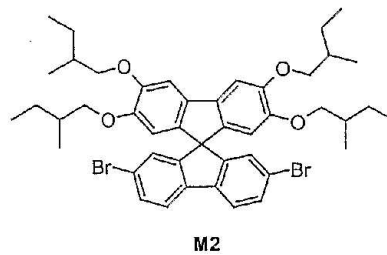
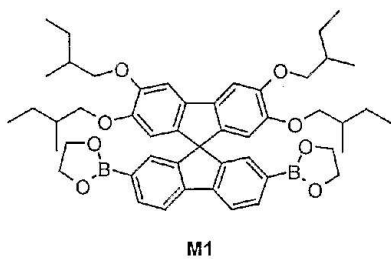
b) N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-2',7'-비스(tert-부틸)-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (EM3)

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 M6 의 합성은 WO 03/020790, WO 05/014689 및 이에 인용된 문헌에 기재되어 있다.



실시예 5: 중합체의 합성

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.

실시예 6: PLED 의 제조

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.

실시예 7 내지 11: 장치 실시예

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.

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 xy ^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.

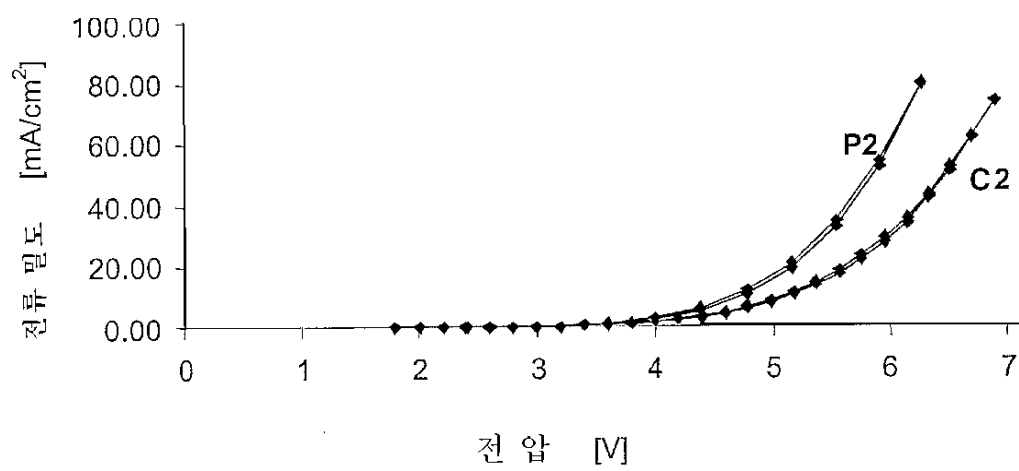
^b수명: 휘도가 초기 휘도의 50%로 떨어질 때까지의 시간. 보정된 수명은 6.6 W/m² 에너지 밀도, 즉 y CIE 색 좌표 0.2에서의 휘도 400 cd/m²이다.
보정된 수명은 초기 휘도 및 색 좌표로부터 실제로 측정된 수명으로부터 계산할 수 있다.

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

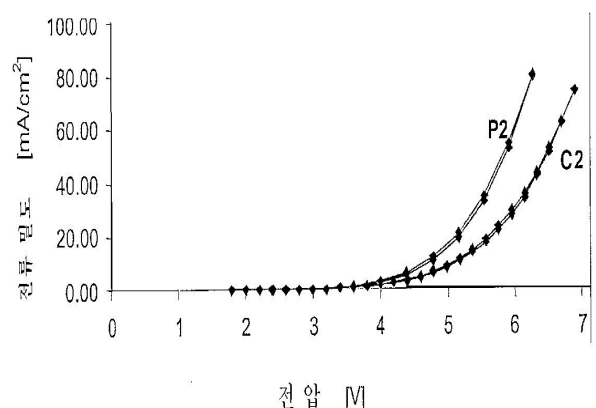


도.1 본 발명에 따른 중합체 P2 및 비교 중합체 C2 에 대한 전류 밀도/전압 곡선.

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	KR1020070026464A	公开(公告)日	2007-03-08
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 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	KR101206314B1		
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.

