



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월05일
(11) 등록번호 10-1188157
(24) 등록일자 2012년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/02 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
C07C 25/22 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7022228
(22) 출원일자(국제) 2005년04월26일
심사청구일자 2010년04월23일
(85) 번역문제출일자 2006년10월25일
(65) 공개번호 10-2007-0012430
(43) 공개일자 2007년01월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/004448
(87) 국제공개번호 WO 2005/104264
국제공개일자 2005년11월03일
(30) 우선권주장
10 2004 020 298.2 2004년04월26일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006504814 A
JP2003264327 A
JP2000143778 A

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
뷔징 아르네
독일 65929 프랑크푸르트 리데르바허슈트라세 5
호인 주자네
독일 65812 바트 조텐 암 칼루스바움 23
(뒤편에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 31 항

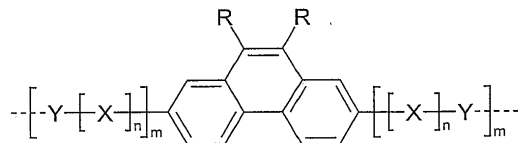
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 전자발광 중합체 및 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 화학식 1 의 신규한 구조적 단위체를 포함하는 중합체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 재료는 중합체 유기 발광 다이오드 상에서 사용시 개선된 효율 및 더 긴 수명을 나타낸다.

[화학식 1]



(72) 발명자

튀르크 질케

독일 56410 몬타바우르 크로쿠스슈트라쎄 25

레스케 코리나

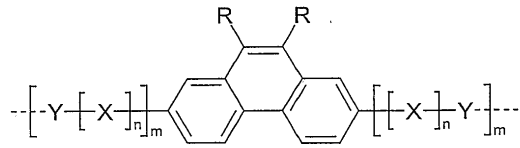
독일 60529 프랑크푸르트 슈발츠바흐슈트라쎄 1

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1 의 단위체를 5 몰% 이상 포함하는 중합체:

[화학식 1]



[식 중, 사용된 기호 및 지수는 하기 의미를 갖는다:

R 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, H, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬쇄 (여기서 이들은 R¹ 로 치환될 수 있고, 추가로 하나 이상의 비근접 C 원자는 N-R¹, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR¹=CR¹- 또는 C≡C 로 치환될 수 있으며, 단 헤테로원자는 페난트렌 단위체에 직접 결합하지 않으며, 여기서, 추가로 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 치환될 수 있음), 또는 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 여러 개의 상기 계의 조합이며; 두 라디칼 R 은 또한 서로 추가의 단환- 또는 다환식의 지방족 고리계를 형성할 수 있으며; 단, 두 라디칼 R 중 하나 이상은 H 가 아니며;

X 는 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, -CR¹=CR¹-, -C≡C- 또는 N-Ar- 이며;

Y 는 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, 탄소수 2 내지 40 의 2 가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이며, 이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며;

R¹ 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이한, H, 탄소수 1 내지 22 의 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬 또는 알콕시 사슬이며, 이는 추가로 하나 이상의 비인접 C 원자가 N-R², O, S, O-CO-O, CO-O, -CR²=CR²-, -C≡C- 로 치환될 수 있으며, 여기서, 추가로 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 치환될 수 있거나, 또는 탄소수 5 내지 40 의 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기로 치환될 수 있고, 이들은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R¹ 으로 치환될 수 있으며; 2 개 이상의 라디칼 R¹ 은 서로 또는 R 과 함께 고리계를 형성할 수 있거나; 또는 F, Cl, Br, I, CN, N(R²)₂, Si(R²)₃ 또는 (BR²)₂ 이며;

R² 는 각각의 경우, 상동이거나 또는 상이하계, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며;

Ar 은 각각의 경우, 상동이거나 또는 상이하계, 탄소수 2 내지 40 의 1 가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이며, 이는 R¹ 로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며;

n 은 각각의 경우, 상동이거나 또는 상이하계 0 또는 1 이며;

m 은 각각의 경우, 상동이거나 또는 상이하계 0, 1 또는 2 이며;

여기서, 점선 표시는 중합체에서의 연결을 나타내며; 여기에서는 메틸기를 나타내려는 것이 아니다].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 콘주게이트되거나 또는 부분적으로 콘주게이트된 중합체인 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 화학식 1 의 단위체 외에 추가적인 구조적 소자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 정공-주입, 정공-전달 또는 양자 모두의 특성을 증가시키는 추가적인 구조적 소자들이 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-p-디옥신, 페녹사틴, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 퓨란 유도체, 및 추가로 고도의 HOMO 를 가진 O-, S- 또는 N-포함 복소환의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 전자-주입, 전자-전달 또는 양자 모두의 특성을 증가시키는 추가적인 구조적 소자들이 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린, 벤조티아디아졸 및 페나진 유도체의 군, 및 트리아릴보란 및 저급 LUMO 를 가진 추가적인 O-, S- 또는 N-포함 복소환의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 추가적인 구조적 소자들이 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-p-디옥신, 페녹사틴, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 퓨란 유도체, 및 추가로 고도의 HOMO 를 가진 O-, S- 또는 N-포함 복소환, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린, 벤조티아디아졸 및 페나진 유도체의 군, 및 트리아릴보란 및 저급 LUMO 를 가진 추가적인 O-, S- 또는 N-포함 복소환의 군으로부터 선택되는 개별적인 단위체의 조합을 갖는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 7

제 3 항에 있어서, 추가적인 구조적 소자들이, 전자형광 대신 전자인광이 수득될 수 있도록 하는 정도로 발광 특성을 변화시키는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 8

제 3 항에 있어서, 추가적인 구조적 소자들이 1 중항 상태에서 3 중항 상태로의 전이를 개선시키며, 카르바졸 및 가교 카르바졸 이량체 단위체, 케톤, 포스핀 옥시드, 술폰옥시드, 술폰 및 실란 유도체의 클래스로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 9

제 3 항에 있어서, 추가적인 구조적 소자들이 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트릴렌, 1,6- 또는 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페릴레닐렌, 4,4'-비페닐릴렌, 4,4"-터페닐릴렌, 4,4'-비-1,1'-나프틸릴렌, 4,4'-톨라닐렌, 4,4'-스틸베닐렌 또는 4,4"-비스스티릴라릴렌 유도체의 클래스로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 10

제 3 항에 있어서, 추가적인 구조적 소자들이 전형적으로는 골격체로서 이용되며, 4,5-디히드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라히드로피렌 유도체, 플루오렌 유도체, 9,9'-스피로비플루오렌 유도체, 9,10-디히드로페난트렌 유도체, 5,7-디히드로디벤족세핀 유도체 및 시스- 및 트랜스-인테노플루오렌 유도체의 클래스로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 화학식 1 의 단위체의 비율의 10 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 화학식 1 의 단위체에 추가하여, 중합체가 제 4 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 상

이한 클래스로부터 2 가지 이상의 구조적 단위체를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 구조적 단위체들 중 하나가 정공-전도성 단위체의 군으로부터 선택되며, 나머지 기는 발광 단위체인 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 기호 R 이 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게 탄소수 2 내지 15 의 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬쇄 (여기서, 추가로, 하나 이상의 비인접 C 원자가 N-R¹, O, S, O-CO-O, CO-O, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환될 수 있고, 단, 상기 헤테로원자들이 페난트렌 단위체에 직접 결합된 것은 아니며, 여기서, 추가로 하나 이상의 H 원자가 F 또는 CN 으로 치환될 수 있음), 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있는 탄소수 4 내지 20 의 방향족 또는 헤테로방향족 기, 또는 여러개의 이들 계의 조합을 나타내고, 여기서, 2 개의 라디칼 R 이 함께 추가의 단환 또는 다환, 방향족 또는 지방족 고리계를 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 기호 X 가 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게, -CH=CH-, -C≡C- 또는 N-Ar 를 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 기호 Y 가 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게, 탄소수 4 내지 25 의 2 가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내며, 이것이 하나 이상의 라디칼 R¹ 으로 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 기호 Ar 이 각각의 경우에서 상동이거나 또는 상이하게, 탄소수 4 내지 25 의 1 가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내며, 이것이 R¹ 으로 치환되거나 또는 비치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 지수 m 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게, 0 또는 1 을 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 하기가 적용되는 화학식 1 의 단위체를 골격체로서 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체:
n 은 각각의 경우 0 임.

청구항 20

제 1 항에 있어서, 하기가 적용되는 화학식 1 의 단위체를 정공 전달 단위체로서 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체:

n 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게 0 또는 1 이며, 여기서 하나 이상의 n = 1 임;

m 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게 0, 1 또는 2 이며, 여기서 대응하는 n 이 1 인 경우, m 은 0 이 아님;

X 는 각각의 경우 N-Ar 임.

청구항 21

제 1 항에 있어서, 하기가 적용되는 화학식 1 의 단위체를 발광체로서 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체:

n 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게 0 또는 1 이며, 여기서 하나 이상의 $n = 1$ 임;

m 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게 0, 1 또는 2 이며, 여기서 상응하는 n 이 1 인 경우, m 은 0 이 아
 님;

X 는 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게 $-CR^1=CR^1-$, $-C\equiv C-$ 또는 $N-Ar$ 이며, 여기서 하나 이상의 X 는
 $-CR^1=CR^1-$ 또는 $-C\equiv C-$ 임.

청구항 22

제 1 항에 있어서, 화학식 1 의 단위체가 페난트렌 단위체의 9,10-위치에서 대칭적으로 치환되는 것을 특징으로
 하는 중합체.

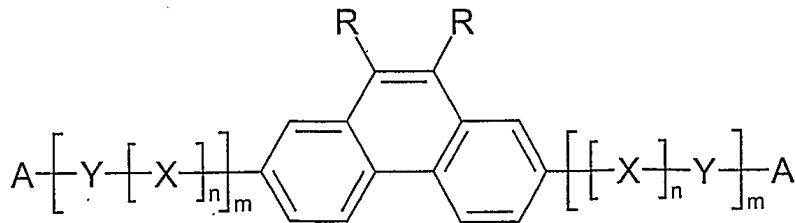
청구항 23

제 1 항에 있어서, SUZUKI 중합, YAMAMOTO 중합, STILLE 중합 또는 HARTWIG-BUCHWALD 중합으로 제조되는 것을
 특징으로 하는 중합체.

청구항 24

하기를 특징으로 하는 화학식 2 의 2 관능성 단량체 화합물:

[화학식 2]



2 개의 관능기 A 는 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게 C-C 또는 C-N 연결 반응 조건 하에 공중합하며; 나
 머지 기호 및 지수는 제 1 항에 기재된 것과 동일한 의미를 가짐.

청구항 25

제 24 항에 있어서, A 가 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-SO₂R², B(OR²)₂ 및 Sn(R²)₃ 로부터 선택
 되며, 여기서 R² 는 각각의 경우, 상동이거나 또는 상이하게, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족
 탄화수소 라디칼이며, 2 개 이상의 라디칼 R² 는 서로 고리계를 형성할 수 있는 2 관능성 단량체 화합물.

청구항 26

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, C-C 연결 반응이 SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링 및 STILLE 커플링의 군으
 로부터 선택되거나, 또는 C-N 연결 반응이 HARTWIG-BUCHWALD 커플링인 것을 특징으로 하는 2 관능성 단량체 화
 합물.

청구항 27

추가 중합체성, 올리고머성, 수지상 또는 저분자량 물질과 제 1 항 내지 제 11 항 및 제 14 항 내지 제 23 항
 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체의 혼합물 (블렌드).

청구항 28

1 종 이상의 용매 중의, 제 1 항 내지 제 11 항 및 제 14 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체 또는 이들의 혼합물(블렌드)의 용액 및 제형물.

청구항 29

활성층들 중 하나 이상이 제 1 항 내지 제 11 항 및 제 14 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체 또는 이들의 혼합물(블렌드)를 포함하는 것을 특징으로 하는 하나 이상의 활성층을 가진 유기 전자 부품.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 중합체 발광 다이오드 (PLEDs), 유기 집적 회로 (O-ICs), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FETs), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFTs), 유기 태양 전지 (O-SCs), 유기 전계 소광 장치 (O-FQDs) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 인 것을 특징으로 하는 유기 전자 부품.

청구항 31

제 30 항에 있어서, 중합체 발광 다이오드인 것을 특징으로 하는 유기 전자 부품.

청구항 32

삭제

명세서

기술분야

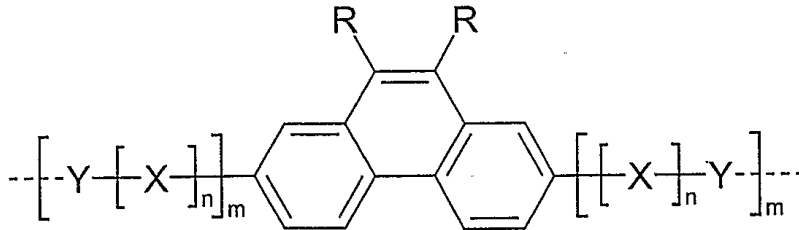
- [0001] 중합체성 (유기) 발광 다이오드 (PLED) 기재의 디스플레이 및 발광 소자의 상용화에 관한 광범위한 연구가 약 13 년간 수행되어 왔다. 상기 개발은 WO 90/13148 에 개시된 기초적인 개발로 개시되었다. 단순하기는 해도, 최초의 제품 (PHILIPS N.V. 의 면도기에서의 소형 디스플레이) 은 단기간 시장에서 이용가능했다. 그러나, 상기 디스플레이가 현재 시장을 점유하고 있는 액정 디스플레이 (LCD) 에 대한 진정한 경쟁자가 되도록 하기 위해서는 사용되는 재료의 상당한 개량이 여전히 필요하다.
- [0002] 세 가지 발광 색상 모두의 제조를 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 제공하는 것이 가능하다.
- [0003] 충전연색 디스플레이 소자를 위한 중합체로서 이미 각종 클래스의 재료가 제안 또는 개발되었다. 이에 따라, 폴리플루오렌 유도체가 고려 대상이 되었으며; 추가로 폴리스피로비플루오렌, 폴리디히드로페난트렌 및 폴리인덴노플루오렌 유도체가 또한 전망이 있다. 두 가지 처음 언급한 구조적 소자의 배합을 포함하는 중합체가 또한 이미 제안되었다. 일반적으로, 구조적 소자로서 폴리-파라-페닐렌 (PPP) 을 포함하는 중합체가 상기 용도를 위해 이용가능하다.
- [0004] 선행 기술에 따른 중합체는 일부의 경우 이미 PLED 에서의 용도에서 우수한 특징을 나타낸다. 그러나, 이미 달성된 진전에도 불구하고, 상기 중합체들은 여전히 이들이 고품질 적용이 되도록 하는 필요조건을 만족시키지 못한다. 특히, 녹색- 및 특히 청색-발광 중합체의 수명은 다수의 적용에 대해 여전히 부적합하며, 적색 발광 중합체의 효율에 있어서도 마찬가지이다. 더욱이, 선행 기술에 따른 다수의 청색 발광 중합체에서 발광 색상은 여전히 충분히 진하지 않은 청색이다.
- [0005] 놀랍게도, 신규한 클래스의 중합체가 상기 언급된 선행 기술을 추월하는 매우 우수한 특징을 갖는다는 것을 발견했다. 따라서, 본 발명은 상기 중합체 및 PLED 에서의 그의 용도에 관한 것이다. 신규한 구조 단위체는 중합체 골격으로서 특히 적합할 뿐만 아니라, 치환 패턴에 따라서는 정공 전도체 (hole-conductor), 전자 전도체 또는 발광체로서도 특히 적합하다.
- [0006] 전자발광 중합체에서의 페난트렌의 사용은 이미, 예를 들어 WO 02/077060, WO 03/020790 및 WO 05/014689 에서 때때로 언급되었다. 그러나, 상기 문헌에서는 상기 구조적 소자들이 단지 대량의 추가적인 단량체처럼 실질

적인 중합체 골격체에 추가하여 이용가능한 추가적 소자로서 제시될 수 있음이 제시되었을 뿐이다. 상기 단위체의 특정한 이점은 기재되어 있지 않다. 추가로, 이들이 비방향족 치환기로 치환되거나 또는 비치환일 수 있음을 매우 평범하게 기재했을 뿐이다. 그러나, 비치환 페난트렌 단위체의 이용이 불용성 중합체를 제공하며, 그 결과 이들 단위체는 최소한의 매우 적은 분량으로 사용될 수 있다. 그러나, 어떤 치환기가 특히 적합한지 여부 및 바람직하게는 페난트렌 단위체의 어떤 위치에서 상기 치환기가 결합되어야 하는지 여부가 상기 명세서에서는 명확하지 않다. 이들 문헌으로부터는 단지, 신규한 구조적 단위체가 선행 기술에서는 오직 상대적으로 적은 비율의 공단량체로서만 언급되었으므로 중합체에서 더 많은 비율로 사용하는 것이 특히 적합하다는 것만을 매우 약하게 밝혔을 뿐이다. 이에 따라, 당업자에게도 상기 단위체들이 전자발광 중합체에 얼마나 유리하게 이용될 수 있는지 명백하지 않다. 따라서, 비치환 페난트렌 단위체 또는 원하는 만큼 치환된 페난트렌 단위체의 일반적인 언급은 우연한 개시로서 간주된 것이다.

[0007] 중합체에서 9- 또는 9,10- 위치에서의 페난트렌 단위체의 치환 및 2,7- 위치에서의 연결은 놀랍게도 페난트렌 단위체의 다른 위치에서의 치환과 비교하여 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 상기 바람직함은 상기 위치들에서 치환된 단위체의 특히 우수한 합성 접근성으로도 설명될 수 있을 뿐만 아니라, 더욱 우수한 광학적 및 전기적 특성에 의해서도 설명될 수 있다.

[0008] 본 발명은 화학식 1의 단위체를 5 몰% 이상, 바람직하게는 10 몰% 이상, 특히 바람직하게는 30 몰% 이상, 더욱 특히 바람직하게는 50 몰% 이상 포함하는 중합체에 관한 것이다:

화학식 1



[0009] [식 중, 사용된 기호 및 지수는 하기 의미를 갖는다:
 [0010]

[0011] R 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게, H, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬쇄 (여기서, 이들은 R¹ 로 치환될 수 있으며, 추가로 하나 이상의 비근접 C 원자가 N-R¹, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR¹=CR¹- 또는 C≡C 로 치환될 수 있으며, 단 헤테로원자는 페난트렌 단위체에 직접 결합하지 않으며, 여기서, 추가로 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 치환될 수 있음), 또는 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 여러 개의 상기 계의 조합이며; 두 라디칼 R 은 또한 서로 추가의 단환- 또는 다환식의 지방족 고리계를 형성할 수 있으며; 단 두 라디칼 R 중 하나 이상은 H 가 아니며;

[0012] X 는 각각의 경우 상동이거나 또는 상이한, -CR¹=CR¹-, -C≡C- 또는 N-Ar- 이며;

[0013] Y 는 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게, 탄소수 2 내지 40 의 2 가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이며, 이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환되거나 또는 비치환일 수 있으며;

[0014] R¹ 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게, H, 탄소수 1 내지 22 의 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬 또는 알콕시 사슬이며, 여기서 이들은 추가로 하나 이상의 비인접 C 원자가 N-R², O, S, O-CO-O, CO-O, -CR²=CR²-, -C≡C- 로 치환될 수 있으며, 여기서, 추가로 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 치환될 수 있거나, 또는 탄소수 5 내지 40 의 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기로 치환될 수 있고, 여기서 이들은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R¹ 으로 치환될 수 있고; 2 개 이상의 라디칼 R¹ 은 또한 서로 및/또는 R 와 함께 고리계를 형성할 수 있거나; 또는 F, Cl, Br, I, CN, N(R²)₂, Si(R²)₃ 또는 (BR²)₂ 이며;

[0015] R² 는 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하게, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디

칼이며;

- [0016] Ar 은 각각의 경우, 상동이거나 또는 상이하게, 탄소수 2 내지 40 의 1 가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이며, 여기서 이들은 R¹ 로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며;
- [0017] n 은 각각의 경우, 상동이거나 또는 상이하게 0 또는 1 이며;
- [0018] m 은 각각의 경우, 상동이거나 또는 상이하게 0, 1 또는 2 이며;
- [0019] 모든 다른 화학식에서와 마찬가지로 본원에서 화학식 1 에서의 점선 표시는 중합체에서의 연결을 나타내며; 여기에서는 메틸기를 나타내려는 것이 아니다].
- [0020] 명세서에서 명백히 나타나 있으나, 화학식 1 의 구조 단위체가 비대칭적으로 치환될 수 있다는 것, 즉 상이한 치환기 R 또는 R¹ 이 한 단위체 상에 제시될 수 있거나 또는 존재한다면, 치환기 X 및 Y 가 상이하거나 또는 오직 단측면에만 나타날 수 있다는 것이 명시적으로 지적되어야 한다.
- [0021] 본 발명의 목적상, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 오직 방향족 또는 헤테로방향족기만을 포함하는 것만은 아니며, 그 대신 다수의 방향족 또는 헤테로방향족 기가 또한 짧은 비방향족 단위체 (10% 미만의 원자가 H 이외의 것임, 바람직하게는 5% 미만의 원자가 H 이외의 것임), 예컨대 sp³-혼성화 C, O, N 등에 의해 개재될 수 있는 계를 의미하도록 의도한 것이다. 따라서, 예를 들어 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아틸플루오렌, 트리아틸아민 등과 같은 계가 방향족 고리계로서 이해되는 것으로 간주된다. 본원에서 방향족 고리계는 6 개 이상의 C 원자를 포함하며, 헤테로방향족 고리계는 2 개 이상의 C 원자 및, 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택되는 1 개 이상의 헤테로원자를 포함하며, 단 C 원자 및 헤테로원자의 총 합계는 5 이상이다.
- [0022] 본 발명의 목적상, 추가로 개개의 H 원자 또는 CH₂ 기가 상기 언급된 기로 치환될 수 있는 C₁- 내지 C₄₀-알킬기는 특히 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미한다. C₁- 내지 C₄₀-알콕시기는 특히 바람직하게는 통틀어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸-부톡시를 의미한다. C₂-C₂₄ 아릴 또는 헤테로아릴기는, 용도에 따라서 1 가 또는 2 가일 수 있고, 각각의 경우 상기 언급된 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있으며, 임의의 원하는 위치에서 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼에 연결될 수 있는데, 이는 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 퓨란, 벤조퓨란, 이소벤조퓨란, 디벤조퓨란, 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, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 피라진, 페나진, 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 유래된 기를 의미한다. 방향족 고리계는 추가로 특히 비페닐렌, 터페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌 또는 시스- 또는 트랜스-인덴노플루오렌을 의미한다.
- [0023] 본 발명은 한 국면은 콘쥬게이트된 중합체에 관한 것이다. 본 발명의 추가 국면은 콘쥬게이트되지 않은 중합체에 관한 것이다. 본 발명의 더욱 추가 국면은 부분적으로 콘쥬게이트된 중합체에 관한 것이다. 콘쥬게이트되거나 또는 부분적으로 콘쥬게이트된 중합체가 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 목적상, 콘쥬게이트된 중합체는 그의 주쇄에 상응하는 헤테로원자로 치환될 수 있는 주로 sp²-혼성화된 탄소 원자를 포함하는 중합체이다. 가장 간단한 경우, 이는 주쇄에 이중 결합 및 단일 결합이 교대로 존

재함을 의미한다. '주요'란 콘주게이션 단절을 야기하는 자연적 발생 결함이 용어 "콘주게이트된 중합체"의 가치를 떨어뜨리는 것이 아님을 의미한다. 추가로, 용어 "콘주게이트된"은 본 출원 명세서에서는 예를 들어 아릴아민 단위체 및/또는 특정 복소환(예를 들어, N, O 또는 S 원자를 통한 콘주게이션) 및/또는 유기금속 착물(예를 들어, 금속 원자를 통한 콘주게이션)이 주쇄에 존재하는 경우 사용된다. 대조적으로, 예를 들어 단순한 알킬 가교, (티오)에테르, 에스테르, 아미드 또는 이미드 연결과 같은 단위체는 비-콘주게이트 분절로서 명확하게 정의될 것이다. 부분적으로 콘주게이트된 중합체는 주쇄 내에 상대적으로 긴 콘주게이트된 섹션이 비-콘주게이트 섹션에 의해 개재되거나, 또는 주쇄 내에 비-콘주게이트 중합체의 측쇄에 비교적 긴 콘주게이트된 섹션을 포함하는 중합체를 의미하도록 의도한 것이다.

[0025] 화학식 1의 단위체 이외에도, 본 발명에 따른 중합체는 또한 추가의 구조적 소자를 포함할 수 있다. 이들은 특허 WO 02/077060 및 WO 05/014689에서 개시 및 집중적으로 열거된 것들이다. 추가의 구조적 단위체는 예를 들어 하기에 기재된 클래스로부터 기원할 수 있다:

[0026] 군 1: 중합체의 정공-주입 및/또는 정공-전달 특성을 증가시키는 단위체;

[0027] 군 2: 중합체의 전자-주입 및/또는 전자-전달 특성을 증가시키는 단위체;

[0028] 군 3: 군 1 및 군 2로부터의 개별적인 단위체의 조합을 가진 단위체;

[0029] 군 4: 전자형광 대신에 전자인광이 수득될 수 있는 정도로 발광 특성을 변화시키는 단위체;

[0030] 군 5: 1 중항 상태에서 3 중항 상태로의 전이를 개선시키는 단위체;

[0031] 군 6: 수득되는 중합체의 형태 또는 발광 색상에 영향을 주는 단위체;

[0032] 군 7: 전형적으로 골격체로서 이용되는 단위체.

[0033] 본 발명에 따른 바람직한 중합체는 하나 이상의 구조적 소자가 전하-전달 특성을 가진 것, 즉, 군 1 및/또는 군 2의 단위체를 포함하는 것이다.

[0034] 군 1의 구조적 소자는, 정공-주입 특성을 갖는데, 예를 들어 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-p-디옥신, 페녹사티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 퓨란 유도체 및 추가로, 고도의 HOMO (HOMO = 최고 수준으로 전자가 채워진 분자 오비탈)를 가진, O-, S- 또는 N-포함 복소환이며; 이들 아릴아민 및 복소환은 바람직하게는 중합체에서 -5.8 eV (진공 수준에 대한 값) 초과, 특히 바람직하게는 -5.5 eV 초과 HOMO를 제공한다.

[0035] 군 2의 구조적 소자는, 전기 전달 특성을 갖는데, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀라진, 벤조티아디아졸 및 페나진 유도체, 및 트리아릴보란 및 추가로 저급 LUMO (LUMO = 최소 수준으로 전자가 채워진 분자 오비탈)를 가진 O-, S- 또는 N-포함 복소환이며; 이들 단위체들은 바람직하게는 중합체에서 -2.7 eV (진공 수준에 대한 값) 미만, 특히 바람직하게는 -3.0 eV 미만의 LUMO를 제공한다.

[0036] 본 발명에 따른 중합체에 대해 중공 이동성을 증가시키며 전자 이동성을 증가시키는 구조체(예를 들어, 군 1 및 군 2로부터의 단위체)가 서로 직접 결합된 군 3으로부터의 단위체를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 이들 단위체들 중 일부는 발광체로서 제공될 수 있으며, 녹색, 황색 및 적색으로 발광 색상을 변동시킬 수 있고; 따라서 예를 들어 원래 청색인 발광 중합체로부터 다른 발광 색상 제공시 그의 사용이 적합하다.

[0037] 군 4에 따른 구조적 단위체는 실온에서조차 높은 효율로 3 중항 상태에서부터 발광할 수 있는 것이며, 즉 전자형광 대신 전자인광을 발하여, 종종 에너지 효율을 증가시키는 효과를 제공한다. 상기 목적에 최우선적으로 적합한 것은 원자수 36 초과와 무거운 원자를 포함하는 화합물이다. 특히 적합한 것은 상기 언급된 상태를 만족시키는 d 또는 f 전이 금속을 포함하는 화합물이다. 매우 특별히 바람직한 것은 본원에서 8 족 내지 10 족 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt)으로부터의 원소를 포함하는, 상응하는 구조적 단위체이다. 본 발명에 따른 중합체에 대해 적합한 구조적 단위체는 예를 들어 출원 공보 WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 및 WO 04/026886에 기재된 각종 착물이다. 상응하는 단량체는 WO 02/068435 및 미공개 출원 DE 10350606.3에 기재되어 있다.

[0038] 군 5로부터의 구조적 소자는 1 중항 상태에서 3 중항 상태로 전이를 개선하는 것으로, 군 4로부터의 구조적 소자의 지지체에 이용되어 이들 구조적 소자의 인광 특성을 향상시키는 것이다. 상기 목적에 특히 적합한 것은 WO 04/070772 및 WO 04/113468에 기재된 바와 같은 카르바졸 및 가교 카르바졸 이량체 단위체이다. 상기 목적에 적합한 또다른 것은 미공개 출원 DE 10349033.7에 기재된 바와 같은 케톤, 포스핀 옥시드, 술폰사이드

드 및 유사 화합물이다.

- [0039] 중합체의 형태 또는 발광 색상에 영향을 주는 군 6 으로부터의 구조적 소자는, 상기 언급된 것 외에, 상기 언급된 기에 포함되지 않은 하나 이상의 추가적인 방향족 또는 또다른 콘주게이트 구조를 갖는 것이며, 이들은 예를 들어 전하-담체 이동성에 오직 미미한 영향을 주며 유기금속 착물이 아니거나 또는 1 중항-3 중항 전이에 영향이 없다. 상기 유형의 구조적 소자는 형태에 영향을 줄 수 있을 뿐만 아니라, 수득되는 중합체의 발광 색상에 영향을 줄 수 있다. 단위체에 따라서는, 이들은 발광체로서 이용될 수도 있다. 본원에서는 탄소수 6 내지 40 의 방향족 구조체 또는 톨란, 스틸벤 또는 비스스티릴아릴렌 유도체가 바람직하며, 이들은 각각 하나 이상의 라디칼 R^1 로 치환될 수 있다. 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트릴렌, 1,6- 또는 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페릴레닐렌, 4,4'-비페닐릴렌, 4,4"-테르페닐릴렌, 4,4'-비-1,1'-나프틸릴렌, 4,4'-톨라닐렌, 4,4'-스틸베닐렌 또는 4,4"-비스스티릴라릴렌 유도체가 특히 바람직하다.
- [0040] 군 7 로부터의 구조적 소자들은, 일반적으로 중합체 골격체로 이용되는 탄소수 6 내지 40 의 방향족 구조체를 포함하는 단위체이다. 이들은, 예를 들어 4,5-디-히드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라히드로피렌 유도체, 플루오렌 유도체, 9,9'-스피로비플루오렌 유도체, 9,10-디히드로페난트렌 유도체, 5,7-디히드로디벤조옥세핀 유도체 및 시스- 및 트랜스-인덴노플루오렌 유도체이다. 그러나, 화학식 1 의 단위체의 비율이 매우 특별히 바람직하게는 50 몰% 이상이므로, 바람직하게는 이들 구조적 소자들은 본원에서 주된 중합체 골격체로서는 이용되지 않는다.
- [0041] 화학식 1 의 구조적 단위체 이외에도 동시에 추가적으로 군 1 내지 7 로부터 선택되는 하나 이상의 단위체를 포함하는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다. 제시된 군으로부터의 하나 이상의 구조적 단위체를 동시에 포함하는 것이 마찬가지로 바람직할 수 있다.
- [0042] 화학식 1 의 단위체의 비율은 바람직하게는 10 몰% 이상, 특히 바람직하게는 30 몰% 이상, 특히 더 바람직하게는 50 몰% 이상이다. 화학식 1 의 단위체가 중합체 골격체인 경우 특히 더 바람직하다. 다른 관능기의 경우, 다른 비율이 바람직할 수도 있으며, 예를 들어 전자 발광 중합체 중의 정공 전도체 또는 발광체의 경우 5 내지 20 몰% 의 비율이 바람직할 수 있다. 다른 적용, 예를 들어 유기 트랜지스터의 경우, 바람직한 비율은 상이할 수 있는데, 예를 들어 정공- 또는 전자-전도성 단위체의 경우 100 몰% 까지일 수도 있다.
- [0043] 화학식 1 의 구조적 단위체에 더하여 상기 언급된 군으로부터의 하나 이상의 구조적 단위체를 포함하는 중합체가 바람직하다. 상기 언급된 상이한 클래스 유래의 2 가지 이상의 구조적 단위체가 특히 바람직하다. 상기 구조적 단위체 중 한 가지는 정공-전도성 단위체의 군으로부터 선택하고 나머지 군이 발광 단위체인, 이들 두 관능기 (정공 전도 및 발광) 또한 동일한 단위체에 취해질 수 있는 경우라면 특히 더 바람직하다.
- [0044] 화학식 1 의 단위체는 또한 백색 발광 공중합체 합성에 특히 적합하다. 이들은 바람직하게는 충분히 적은 비율의 녹색- 및 적색-발광 단위체를 포함하여, 종합적으로는 백색 발광을 제공한다. 백색 발광 공중합체가 합성될 수 있는 방법은 미공개 출원 DE 10343606.5 에 상세하게 기재되어 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 중합체는 바람직하게는 반복 단위체가 10 내지 10,000 개, 특히 바람직하게는 50 내지 5,000 개, 특히 더 바람직하게는 50 내지 2,000 개이다.
- [0046] 중합체의 필요한 용해도는 특히 화학식 1 의 단위체 상에서, 임의로는 존재하는 추가 단위체 상에서의 치환기 R 또는 R^1 에 의해 정해진다. 추가 치환기가 존재하는 경우, 이들은 또한 용해도에 기여한다.
- [0047] 적합한 용해도를 보장하기 위해, 반복 단위체마다 제시되는 치환기 내에 평균 2 개 이상의 비방향족 C 원자를 갖는 것이 바람직하다. C 원자는 4 개 이상이 바람직하며, 6 개 이상이 특히 바람직하다. 이들 C 원자들 중 일부는 또한 O 또는 S 로 치환될 수 있다. 그러나, 이것은 이들에 대해 특정 비율의 반복 단위체가 임의의 추가적인 비방향족 치환기를 전혀 포함하지 않음을 의미하는 것도 가능하다.
- [0048] 막의 형태 악화를 회피하기 위해, 직쇄 상에 바람직하게는 12 개 초과, 바람직하게는 8 개 초과, 특히 바람직하게는 6 개 초과 C 원자를 가진 장쇄 치환기가 없는 것이 바람직하며, 예를 들어 화학식 1 에서의 R 및 R^1 의 상세 사항에서와 같이 비방향족 C 원자는, 상응하는 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬 또는 알콕시 사슬에 존재한다.
- [0049] 본 발명에 따르면, 각각의 상동이거나 또는 상이한 기호 R 이, 탄소수 2 내지 15 의 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬쇄 (여기서, 추가로 하나 이상의 비인접 C 원자가 $N-R^1$, O, S, O-CO-O, CO-O, -CH=CH- 또는 -C≡C- 로 치환될

수 있으며, 단 상기 헤테로원자들이 페난트렌 단위체에 직접 결합된 것은 아니며, 추가로 하나 이상의 H 원자가 F 또는 CN 으로 치환될 수 있음), 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있는 탄소수 4 내지 20 의 방향족 또는 헤테로방향족기, 또는 여러 개의 이들 계의 조합을 나타내는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다. 본원에서 두 라디칼 R 은 또한 추가의 단환 또는 다환, 지방족 고리계를 형성할 수 있다. 각각의 경우 상동이거나 또는 상이한 R 은 특히 바람직하게는 탄소수 4 내지 8 의 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬쇄를 나타내며, 여기서 특히 바람직하게는, 추가로 하나 이상의 비인접 C 원자가 $N-R^1$, O, S, $-CR^1=CR^1-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 치환될 수 있고, 단 이들이 페난트렌 단위체에 직접 근접한 것은 아니며, 추가로 하나 이상의 H 원자가 F 또는, R^1 로 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있는 탄소수 5 내지 10 의 아릴 또는 헤테로아릴기에 의해 치환될 수 있고; 본원에서 두 라디칼 R 은 함께 추가의 단환 또는 다환 고리계를 형성할 수 있다.

[0050] 추가로, 기호 X 가 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ 또는 $N-Ar$ 을 나타내는 본 발명의 중합체가 바람직하다.

[0051] 기호 Y 가 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, 하나 이상의 라디칼 R^1 로 치환될 수 있는 탄소수 4 내지 25 의 2 가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내는 본 발명의 중합체가 바람직하다. Y 는 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, 특히 바람직하게는 탄소수 6 내지 16 의 2 가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 스피로비플루오렌을 나타내며, 이들 각각은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^1 로 치환될 수 있다.

[0052] 추가로, 기호 Ar 이 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, R^1 로 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있는 탄소수 4 내지 25 의 1 가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내는 본 발명의 중합체가 바람직하다. 각각의 경우 상동이거나 또는 상이한 Ar 은 특히 바람직하게는 비방향족 라디칼 R^1 로 치환될 수 있는 탄소수 4 내지 16 의 1 가 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0053] 추가로, 지수 m 이 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, 0 또는 1 인 본 발명의 중합체가 바람직하다.

[0054] 치환 패턴에 따라서, 화학식 1 의 단위체는 중합체의 각종 기능에 대해 적합하다. 이에 따라, 이들은 바람직하게는 정공 전도체 또는 발광체와 같은 (전자-전도성) 중합체 골격체로서 이용될 수 있다. 기능에 따라 특히 적합한 화합물들은 특히 치환기 X 및 Y 에 의해 결정된다. 치환기 R 은 또한 화학식 1 의 단위체의 전기적 특성에 영향을 준다.

[0055] 이에 따라, 바람직하게는 하기의 것이 중합체 골격체용으로 적용된다:

[0056] n 은 각각의 경우 0 임,

[0057] 즉 순수하게 방향족인 구조적 단위체임.

[0058] 바람직하게는 하기의 것이 중공-전달 단위체로서의 화학식 1 의 단위체용으로 적용된다:

[0059] n 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, 0 또는 1 이며, 적어도 하나의 n 은 1 이며;

[0060] m 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, 0, 1 또는 2 이며, 상응하는 n 이 1 이면 m 은 0 이 아니며;

[0061] X 는 각각의 경우 $N-Ar$ 이며;

[0062] 즉 이들은 페난트렌의 트리아릴아민 유도체이다.

[0063] 더욱이, 지수 n 이 0 인 경우, 라디칼 R 중 하나 이상 (또는 R 에 결합된 라디칼 R^1) 이 하나 이상의 디아릴아민기를 포함하는 경우, 정공 전달 단위체로서 화학식 1 의 단위체의 이용이 가능하다.

[0064] 바람직하게는 하기의 것이 발광체로서의 화학식 1 의 단위체용으로 적용된다:

[0065] n 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, 0 또는 1 이며, 여기서 하나 이상의 n 은 1 이며;

[0066] m 은 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, 0, 1 또는 2 이며, 여기서 상응하는 n 이 1 인 경우 m 은 0 이 아니며;

[0067] X 는 각각의 경우 상동이거나 또는 상이하계, $-CR^1=CR^1-$, $-C\equiv C-$ 또는 $N-Ar$ 이며, 여기서 하나 이상의 X 는

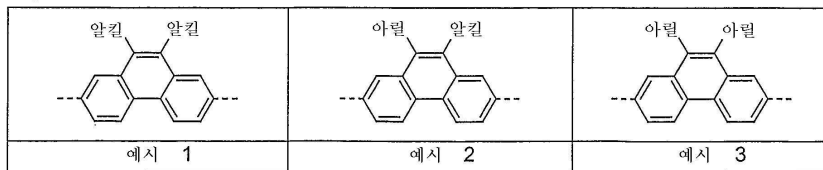
$-CR^1=CR^1-$ 또는 $-C\equiv C-$ 이며,

[0068] 즉, 이들은 광의의 의미에서는 디아릴비닐렌 또는 디아릴아세틸렌 유도체이며, 이들은 또한 추가적으로 트리아릴아민 단위체를 포함할 수 있다.

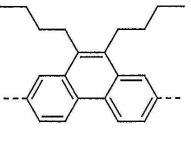
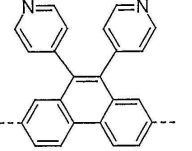
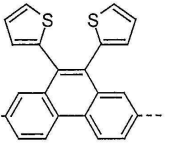
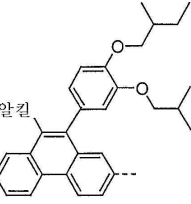
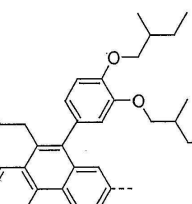
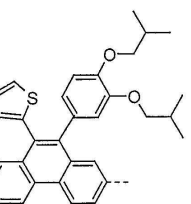
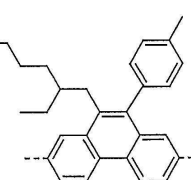
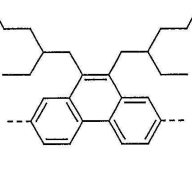
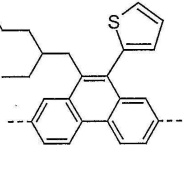
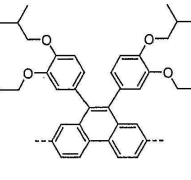
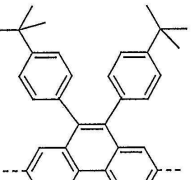
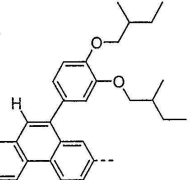
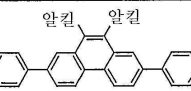
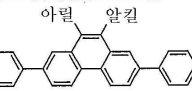
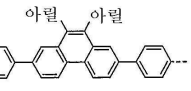
[0069] 더욱이, 지수 n 이 0 인 경우, 라디칼 R 중 하나 이상 (또는 R 에 결합된 라디칼 R¹) 이 하나 이상의 디아릴비닐렌 또는 디아릴아세틸렌기를 포함하는 경우 발광 단위체로서 화학식 1 의 단위체를 이용하는 것이 가능하다.

[0070] 추가로, 페난트렌 단위체의 9,10-위치에서 대칭적으로 치환된 화학식 1 의 단위체가 바람직하다. 이러한 점은, 상기 단량체의 더 나은 합성 접근성으로 설명될 수 있다. 이에 따라, 화학식 1 의 단위체에서 모든 R 이 상동인 것이 바람직하며, 동일하게 치환된 것이 또한 특히 바람직하다. 상기 바람직함은 치환기 X 및 Y 가 오직 한 측면에만 있는 경우 또는 상이한 경우를 배제하지 않는다.

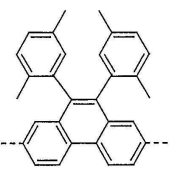
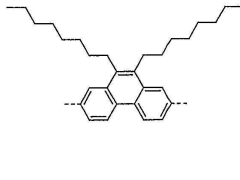
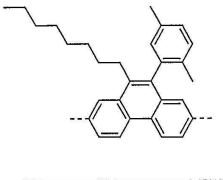
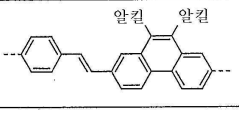
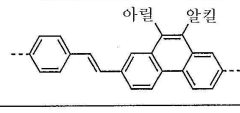
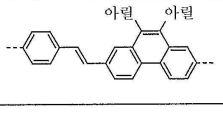
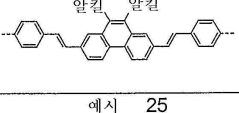
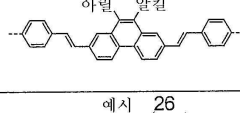
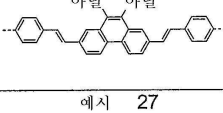
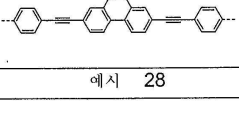
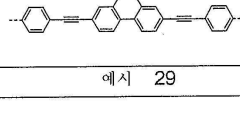
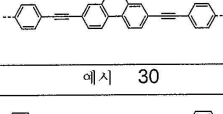
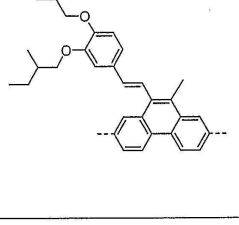
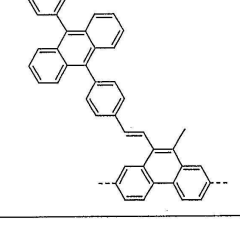
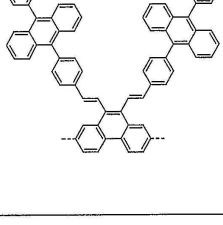
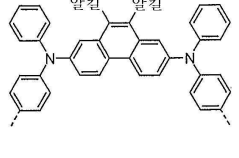
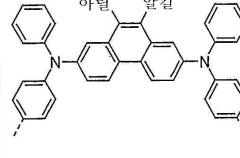
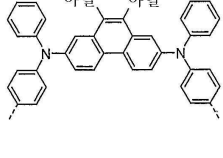
[0071] 화학식 1 의 바람직한 단위체의 예시는, 각각의 경우 중합체 내의 연결이 점선 표시된 결합으로 표시된 바와 같은 페난트렌 단위체의 2,7- 위치를 통해 발생하는, 하기에 나타낸 예시 1 내지 36 에 따른 구조체이다. 기 R 상의 가능한 치환기는 일반적으로 더 상세하게 나타내지는 않았다. 여기서 알킬은 일반적으로 지방족 알킬기를 나타내며, 아릴은 R 에 대해 기재된 바와 같은 방향족 또는 헤테로방향족 계를 나타낸다. 본원에서, 예시 1 내지 21 은 골격체 단위체의 예시이며, 예시 22 내지 33 은 발광 단위체의 예시이며, 예시 34 내지 36 은 정공 전도성 단위체의 예시이다.



[0072]

		
예시 4	예시 5	예시 6
		
예시 7	예시 8	예시 9
		
예시 10	예시 11	예시 12
		
예시 13	예시 14	예시 15
		
예시 16	예시 17	예시 18

[0073]

		
예시 19	예시 20	예시 21
		
예시 22	예시 23	예시 24
		
예시 25	예시 26	예시 27
		
예시 28	예시 29	예시 30
		
예시 31	예시 32	예시 33
		
예시 34	예시 35	예시 36

[0074]

[0075]

본 발명에 따른 중합체는 단독중합체 또는 공중합체이다. 화학식 1의 하나 이상의 구조체 이외에도, 본 발명에 따른 공중합체는 잠재적으로, 바람직하게는 상기 언급된 군 1 내지 7로부터의, 하나 이상의 추가적 구조체를 가질 수 있다. 본 발명의 공중합체는 랜덤, 교대 또는 블록형 구조체를 가질 수 있거나, 또는 교대로 다수의 상기 구조체를 가질 수 있다. 블록형 구조체를 가진 공중합체를 수득할 수 있는 방법은 예를 들어 WO 05/014688에 상세하게 기재되어 있다. 다수의 상이한 구조적 소자들을 사용하는 것은 용해도, 고체상 형태, 색상, 전자-주입 및 -전달 특성, 온도 안정성, 전자-광학적 특징 등을 조정하는 것을 가능하게 한다.

[0076]

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

[0077]

(A) SUZUKI 중합;

[0078]

(B) YAMAMOTO 중합;

[0079]

(C) STILLE 중합;

[0080]

(D) HARTWIG-BUCHWALD 중합.

[0081]

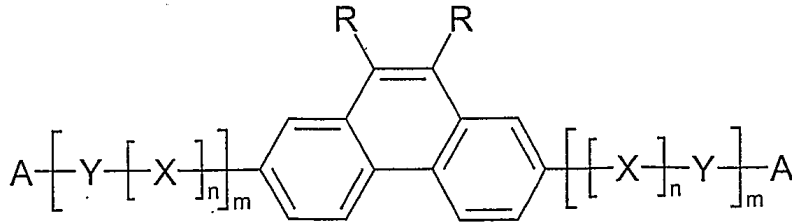
상기 방법으로 중합이 수행될 수 있는 방식 및 중합체를 반응 매질로부터 분리 및 정제할 수 있는 방법은 WO

04/037887 에 상세히 기재되어 있다.

[0082] 본 발명에 따른 중합체에서 화학식 1 의 구조적 단위체를 제공하는 단량체는 9- 및/또는 10- 위치에서 적합하게 치환된, 상기 단량체 단위체가 중합체에 통합되는 것을 가능하게 하는 2,7- 위치 (또는 존재하는 경우, Y 상의 적합한 위치) 에 적합한 관능기를 가진 페난트렌 유도체이다. 이들 단량체는 신규하며, 따라서 본 발명의 대상 물질과 마찬가지로이다.

[0083] 본 발명은 추가로, 2 개의 관능기 A 가 상동 또는 상이하게 C-C 또는 C-N 연결 조건 하에 공중합하는 것을 특징으로 하는 화학식 2 의 2 관능성 단량체 화합물에 관한 것이다:

화학식 2



[0084] [식 중, 다른 기호 및 지수들은 화학식 1 과 동일한 의미를 갖는다].

[0086] A 는 바람직하게는 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-SO₂R², B(OR²)₂ 및 Sn(R²)₃ 로부터 선택되며, 특히 바람직하게는 Br, I 및 B(OR²)₂ 로부터 선택되며, 여기서 R² 는 상기 기재된 것과 동일한 의미를 가지며, 2 개 이상의 라디칼 R² 는 서로 고리계를 형성할 수 있다.

[0087] C-C 연결 반응은 바람직하게는 SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링 및 STILLE 커플링의 군으로부터 선택되며; C-N 연결 반응은 바람직하게는 HARTWIG-BUCHWALD 커플링이다.

[0088] 화학식 1 의 구조적 단위체에 관한 상기 기재된 바와 동일한 바람직한 조건이 화학식 2 의 2 관능성 단량체 화합물에 적용된다.

[0089] 본 발명에 따른 중합체를 순수한 물질로서 사용하는 것 뿐만이 아니라, 그 대신에 기타 바람직한 추가의 중합체 성, 올리고머성, 수지상 (dendritic) 또는 저분자량 물질과 함께 혼합물 (블렌드) 로서 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이들은, 예를 들어 전기적 특성을 개선시킬 수 있으며, 1 중량 상태에서 3 중량 상태로의 이동에 영향을 줄 수 있거나 또는 이들이 1 중량 또는 3 중량 상태로부터 발광하도록 영향을 줄 수 있다. 그러나, 전기적으로 불활성인 물질들은 또한 형성되는 중합체 필름의 형태 또는 중합체 용액의 점도에 영향을 주기 위한 것으로서 적당할 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 상기 유형의 블렌드에 관한 것이다.

[0090] 본 발명은 추가로 한 가지 이상의 용매 중의 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체 또는 블렌드의 용액 및 제형물에 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.

[0091] 본 발명에 따른 중합체는 PLED 에 이용될 수 있다. 이들은 캐소드, 애노드, 발광층 및 임의로는 추가적인 층, 예컨대 예를 들어 바람직하게는 정공 주입층 및 임의로는 정공 주입층과 발광층 사이의 중간층에 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 에서 전자발광 재료로서 또는 상기 방식으로 제조된 디스플레이로서 매우 특히 적합하다.

[0092] 본 발명의 목적에 있어서, 전자발광 재료는 PLED 에서 활성층으로서 사용될 수 있는 재료로서 간주된다. 활성층은 전기장의 적용시 발광할 수 있는 층 (발광층) 및/또는 양극 및/또는 음극 전하의 주입 및/또는 이동을 개선시키는 층 (전하 주입 또는 전하 전달층) 을 의미한다. 이는 또한 정공 주입층 및 발광층 사이의 중간층일 수 있다.

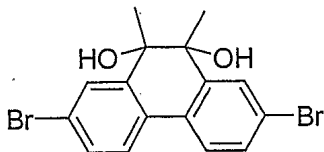
[0093] 따라서, 본 발명은 PLED 에서의 본 발명의 중합체의, 특히 전자발광 재료로서의 용도에 관한 것이다.

- [0094] 이에 따라, 본 발명은, 하나 이상의 층이 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하는 하나 이상의 활성층을 가진 PLED 에 관한 것이다. 활성층은, 예를 들어 발광층 및/또는 이동층 및/또는 전하 주입층 및/또는 중간층일 수 있다.
- [0095] 본 발명에 따른 중합체는 WO 03/020790 에 기재된 폴리스피로비플루오렌 및 WO 02/077060 에 기재된 폴리플루오렌을 넘어서는 하기의 놀라운 장점을 가지며, 상기 두 문헌들은 본원에 가장 근접한 선행기술로서 인용된다:
- [0096] (1) 본 발명에 따른 중합체 (그렇지 않다면, 동일 또는 유사 중합체) 는 사용시 더 높은 발광 효율을 갖는다는 것을 발견했다. 이는 특히 청색 발광을 나타내는 공중합체에 적용된다. 이는, 이것을 사용함으로써 더 낮은 에너지 소비하면서 동시에 동일한 밝기를 수득할 수 있으므로 매우 중요하며, 특히 재충전가능한 표준 배터리에 의존하는 이동가능한 것 (휴대폰, 무선 호출기, PDA 등을 위한 디스플레이) 에 대한 적용시 더욱 중요하다. 역으로, 동일한 에너지 소비에 대해 더 큰 밝기가 수득되며, 이는 예를 들어 발광체 적용시 관심대상이 될 수 있다.
- [0097] (2) 더욱더 놀랍게는, 특히 녹색- 및 청색-발광 PLED 의 경우, 직접적인 비교시 본 발명에 따른 중합체는 더 긴 작동 수명을 갖는다는 것을 발견했다.
- [0098] (3) 선행 기술과 비교시, 본 발명에 따른 경우에서 색상의 접근성 및 성취도가 동일하거나 또는 더 낮다. 특히, 청색 발광 중합체의 경우, 개선된 색상 배치 및 더욱 강렬한 청색 발광이 관찰된다.
- [0099] (4) 전자 전도성 공단량체를 사용하지 않는 경우라 하더라도, 본 발명에 따른 중합체는 우수한 전기 전도체이다. 지금까지 중합체에서의 전기 전도성은, 선행 기술에 따른 다수의 전자 전도체가 고품질의 적용에 대해서는 충분히 안정하지 않아서 달성될 수 없었다.
- [0100] (5) 화학식 1 의 신규한 중합체 골격이 진한 청색 발광을 제공하므로, 중합체에서도 여전히 청색 발광을 제공하는 발광 단위체를 쉽게 도입하는 것이 가능하다. 이는, 중합체에 청색 발광을 여전히 제공하는 발광 단위체 도입을 즉시 가능하게 한다. 특정 이론에 구애됨이 없이, 이는 안정한 중합체 수득에 필요한 것으로 여겨진다. 그러나, 중합체 골격 자체로는 언제나 동시에 발광하기 때문에 이것이 지금까지는 매우 어려웠다.
- [0101] 본 출원의 명세서 및 하기의 실시예는 PLED 에 관련된 본 발명에 따른 중합체 또는 블렌드의 용도 및 상응하는 디스플레이에 관한 것이다. 본 명세서의 상기 제한점에도 불구하고, 추가적인 본 발명의 단계가 없더라도, 당업자라면 다른 전기 장치, 예를 들어 유기 집적 회로 (O-ICs), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FETs), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFTs), 유기 태양 전지 (O-SCs), 유기 전계 소광 장치 (O-FQDs) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 에서의 추가적인 사용을 위한 본 발명에 따른 중합체 이용이 가능하다. 이와 같이 본 발명은 상응하는 장치에서의 본 발명에 따른 중합체의 용도 및 상기 장치 자체에 관한 것이다.
- [0102] 추가로, 이러한 사실은 상응하는 올리고머 또는 수지상체에 적용될 수도 있다. 본 발명은 이들에 관한 것이기도 하다.
- [0103] 본 발명은, 하기에 제한되지 않는 것을 전제로 하여 하기 실시예로 더욱 상세하게 설명된다.

실시예

[0104] 실시예 1: 2,7-디브로모-9,10-디메틸페난트렌 (본 발명에 따른 단량체 EM1) 의 합성

[0105] a) 2,7-디브로모-9,10-디히드록시-9,10-디메틸-9,10-디히드로페난트렌의 합성



- [0106]
- [0107] 34.3 g (94 mmol) 의 2,7-디브로모페난트렌-9,10-퀴논을 600 ml 의 무수 THF 에 -10°C 에서 아르곤 하에 현탁시키고, 141 ml (282 mmol) 의 메틸마그네슘 클로라이드 (THF 중 2 몰 농도의 용액) 를, 내부 온도가 0°C 를 초과하지 않도록 하는 속도로 적가했다. 후속적으로, 혼합물을 실온에서 밤새 교반했다. 50 ml 의 빙초산을 빙냉과 함께 희분식으로 첨가하고, 혼합물을 에틸 아세테이트로 희석했다. 포화 염화나트륨 용액으로 2 회 세척 후, 혼합물을 황산나트륨 상에서 건조시키고, 용매를 제거하여 43.4 g 의 생성물을 제조하여, 추가 정

제 없이 차후 단계에서 사용했다.

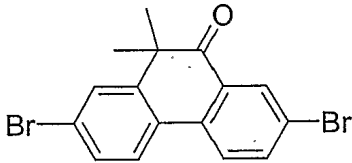
[0108]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] 7.84 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H), 2.10 (s, D_2O 로 교환 가능, 2H, OH), 1.30 (s, 6H).

[0109]

b) 2,7-디브로모-9-케토-10,10-디메틸-9,10-디히드로페난트렌의 합성

[0110]



[0111]

132.8 g (294 mmol) 의 2,7-디브로모-9,10-디히드록시-9,10-디메틸-9,10-디히드로페난트렌을 420 ml 의 아세트산 및 210 ml 의 트리플루오로아세트산에 아르곤 하에 현탁시키고, 혼합물을 3 시간 동안 환류 하에 교반했다.

혼합물을 밤새 실온에서 교반한 후, 흡입하며 여과했고, 잔사를 물 및 메탄올로 세척하고 톨루엔에 용해시킨 후, 용액을 실리카 겔로 여과하고, 용매를 제거하여 89.9 g (이론값의 80.4%) 의 생성물을 수득하여, 추가 정제 없이 사용했다.

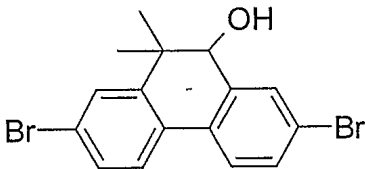
[0112]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] 8.17 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1H), 7.77 (m, 3H), 7.63 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H), 7.48 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H), 1.53 (s, 6H).

[0113]

c) 2,7-디브로모-9-히드록시-10,10-디메틸-9,10-디히드로페난트렌의 합성

[0114]



[0115]

2.16 g (57 mmol) 의 수소화리튬 알루미늄을 가열로 건조시킨 플라스크에 넣었다. 100 ml 의 THF 를 빙냉하며 첨가했다. 이어서, 43.4 g (114 mmol) 의 2,7-디브로모-9-케토-10,10-디메틸-9,10-디히드로페난트렌의 150 ml 의 THF 중 용액을 적가한 후, 후속적으로 혼합물을 환류 하에 가열했다. 혼합물을 밤새 실온으로 냉각시킨 후, 2 ml 의 H_2O 를 조심스럽게 첨가했다. 혼합물을 15 분 동안 교반한 후, 2 ml 의 15% NaOH 를 첨가하고, 혼합물을 15 분 동안 교반하고, 6 ml 의 H_2O 를 적가한 후, 혼합물을 15 분 동안 교반했다. 수득한 고체를 흡입하며 여과하고, THF 로 세척하고, 용매를 여과액으로부터 제거하여 43.4 g 의 생성물을 수득하고, 추가 정제 없이 사용했다.

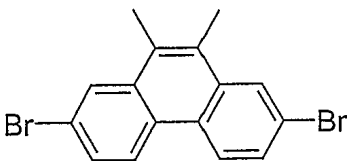
[0116]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): [ppm] 7.77 (m, 2H), 7.64 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H), 7.56 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H), 7.50 (m, 2H), 5.62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 1H), 4.35 (d, D_2O 로 교환가능, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 1H), 1.23 (s, 3H), 1.03 (s, 3H).

[0117]

d) 2,7-디브로모-9,10-디메틸페난트렌 (EM1) 의 합성

[0118]



[0119]

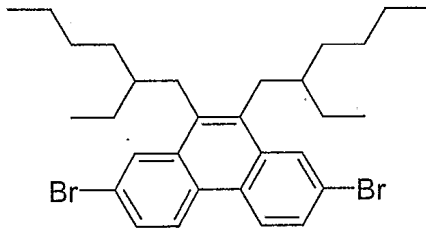
43.4 g (113 mmol) 의 2,7-디브로모-9-히드록시-10,10-디메틸-9,10-디히드로페난트렌을 610 ml 의 아세트산에 현탁시켰다. 아세트산 중의 780 mg 의 요오드 및 3.5 ml 의 HBr 를 첨가하고, 현탁액을 환류까지 가열했다.

혼합물을 밤새 교반하며 냉각되도록 했다. 잔사를 흡입하며 여과제거하고, 물 및 메탄올로 세척하여 35.8 g (이론값의 87.0%) 의 생성물을 수득했다.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] 8.46 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H), 8.21 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 7.68 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 2.67 (s, 6H).

[0120]

[0121] 실시예 2: 2,7-디브로모-9,10-비스(2-에틸헥실)페난트렌 (본 발명에 따른 단량체 EM2) 의 합성



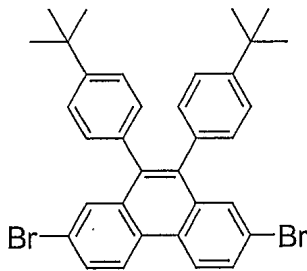
[0122]

[0123] 상기 합성은 메틸마그네슘 클로라이드 대신 2-에틸헥실마그네슘을 사용하여 실시예 1 과 유사하게 수행했다.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] 8.48 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H), 8.25 (d, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2H), 7.67 (dd, ³J_{HH} = 9.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 3.11 (m, 4H), 1.68 (m, 2H), 1.26 (m, 16H), 0.88 (m, 12H).

[0124]

[0125] 실시예 3: 2,7-디브로모-9,10-비스(4-tert-부틸페닐)페난트렌 (본 발명에 따른 단량체 EM3) 의 합성



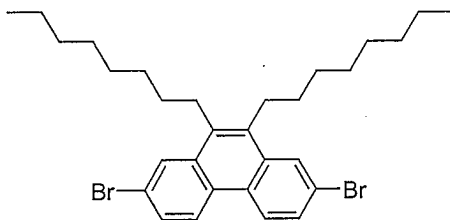
[0126]

[0127] 상기 합성은 메틸마그네슘 클로라이드 대신 4-tert-부틸페닐마그네슘 클로라이드를 사용하여 실시예 1 과 유사하게 수행했다. 생성물은 톨루엔 및 클로로벤젠으로부터의 반복된 재결정화로 정제했다.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] 8.57 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 2H), 7.84 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2H), 7.73 (dd, ³J_{HH} = 9.0 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2H), 7.18 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 4H), 7.18 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 4H), 1.27 (s, 18H).

[0128]

[0129] 실시예 4: 2,7-디브로모-9,10-비스(n-옥틸)페난트렌 (본 발명에 따른 단량체 EM4) 의 합성



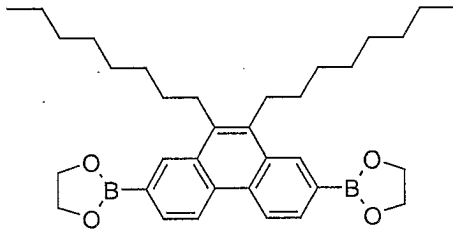
[0130]

[0131] 상기 합성은 메틸마그네슘 클로라이드 대신 1-옥틸 브로마이드로 제조한 그리냐드 시약을 이용하여 실시예 1 과 유사하게 수행했다. 생성물은 MeOH/아세톤으로부터의 반복 재결정화로 정제했다.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] 8.74 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 2H), 8.62 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2H), 7.97 (dd, ³J_{HH} = 9.0 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2H), 4.46 (s, 8H), 3.20 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.44 (m, 4H), 1.32 (m, 12H), 0.91 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H).

[0132]

[0133] 실시예 5: 2,7-비스(에틸렌 글리콜 보레이트)-9,10-비스(n-옥틸)페난트렌 (본 발명에 따른 단량체 EM5) 의 합성

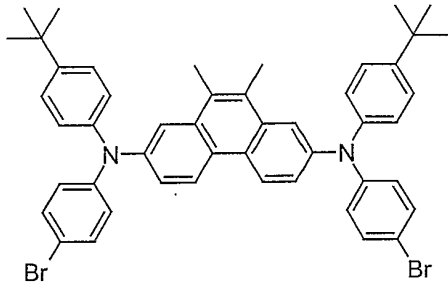


[0134]

[0135] 200 ml 의 무수 THF 중 34.4 g (61.4 mmol) 의 EM4 및 3.14 g (129.1 mmol) 로 제조된 그리냐드 시약의 용액을 -75°C 에서 70 ml 의 무수 THF 중 20.6 ml (184.2 mmol) 의 트리메틸 보레이트의 용액에 적가하고, 혼합물을 3 시간 동안 -75°C 에서 교반하고 실온으로 되도록 했다. 현탁액을 에틸 아세테이트로 희석하고, 10 ml 의 빙초산 및 물로 세척하고, 유기상을 분리해 내어 물로 2 회 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 용매를 제거했다. 남은 고체를 톨루엔에 현탁시키고, 6.8 ml (368.4 mmol) 의 무수 에틸렌 글리콜을 첨가하고, 현탁액을 물 분리기 상에서 2 시간 동안 맹렬히 끓게 하여 가열했다. 용매를 다시 제거하고, 잔사를 에틸 아세테이트로부터 재결정화하여 순도는 99.9% 가 되었다.

[0136]

[0137] 실시예 6: N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-디메틸페난트렌-2,7-디아민 (본 발명에 따른 단량체 EM6) 의 합성



[0138]

[0139] a) N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-디메틸페난트렌-2,7-디아민

[0140] 30.75 g (84.5 mmol) 의 2,7-디브로모-9,10-디메틸페난트렌 및 36.0 g (162 mmol) 의 4-tert-부틸페닐페닐아민 (J. Org. Chem. 2003, 68, 452 에 기재된 바와 같이 합성됨) 의 250 ml 의 톨루엔 중 탈기 용액을 N₂ 로 1 시간 동안 포화시켰다. 먼저, 313 mg (1.55 mmol) 의 P^t(Bu)₃, 이어서 173 mg (0.76 mmol) 의 Pd(OAc)₂ 를 용액에 첨가하고; 후속적으로 고체 상태인 9.7 g (101 mmol) 의 NaO^tBu 를 첨가했다. 반응 혼합물을 환류 하에 5 시간 동안 가열했다. 실온으로 냉각 후, 1.4 g 의 NaCN 및 70 ml 의 물을 조심스럽게 첨가했다. 유기상을 4 x 100 ml 의 H₂O 로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에 제거했다. 실리카 겔 상의 크로마토그래피 정제로 황색 오일을 수득했다. 수율 - HPLC 에 의하면 순도는 99.2% 은 59 g 였다 (이론값의 99%).

[0141]

[0142] b) N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-디메틸페난트렌-2,7-디아민 (EM6)

[0143] 30 g (54.9 mmol) 의 N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-디메틸페난트렌-2,7-디아민을 처음 600 ml 의 THF 에 넣는다. 후속적으로, 19.03 g (106.0 mmol) 의 NBS 용액을 400 ml 의 THF 에 용해시킨 용액을 노광시키지 않고 0°C 에서 적가하고, 혼합물이 실온이 되도록 하고, 4 시간 더 교반했다. 후속적으로, 600

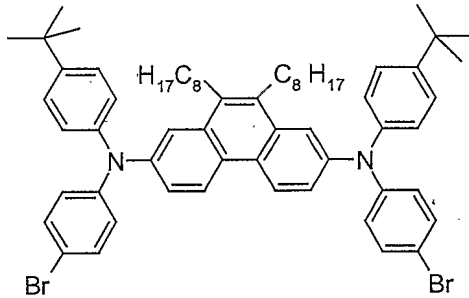
ml 의 물을 혼합물에 첨가한 후, 혼합물을 CH₂Cl₂ 로 추출했다. 유기상을 MgSO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에 제거했다. 생성물을 뜨거운 헥산으로 세척하고, 흡입하며 여과시켜 35.1 g (이론값의 94.3%) 의 무색 고체를 수득하여, 에틸 아세테이트로부터 반복 재결정화시켜 HPLC 순도가 99.9% 였다.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): 1.30 (s, 18H), 2.51 (s, 6H), 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 8.7 Hz, 3H), 7.09 (d, J = 8.7 Hz, 3H), 7.25 (d, J = 8.76 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.45 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.68 (m, 2H), 8.61 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

[0144]

[0145]

실시예 7: N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-비스(n-옥틸)페난트렌-2,7-디아민 (본 발명에 따른 단량체 EM7) 의 합성



[0146]

[0147]

a) N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-비스(n-옥틸)페난트렌-2,7-디아민

[0148]

상기 합성은 실시예 6a) 와 유사하게 수행하고, 여기서 사용한 출발 재료는 47.3 g (84.5 mmol) 의 2,7-디브로모-9,10-비스(n-옥틸)페난트렌이었다. 실리카 겔 상의 크로마토그래피 정제로 황색 오일을 수득했다. 수율 (HPLC 에 따른 순도 99.2%) 은 50 g (이론값의 91%) 였다.

[0149]

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): 0.91 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.34 (s, 18H), 1.36-1.45 (m, 12H), 1.47 (m, 4H), 1.58 (m, 4H), 1.69 (m, 4H), 3.09 (t, J = 8.3 Hz, 4H), 6.96-7.88 (m, 10H), 7.96 (d, J = 8.35 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.30 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 7.36 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.59 (d, J = 2.3 Hz, 2H).

[0150]

b) N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-비스(n-옥틸)-페난트렌-2,7-디아민 (EM7)

[0151]

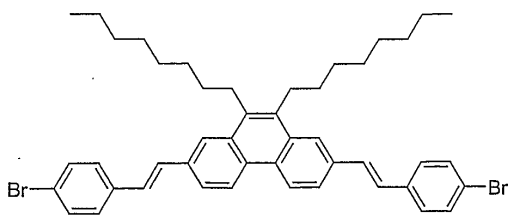
상기 합성은 실시예 6b) 와 유사하게 수행했고, 여기서 사용한 출발 재료는 55.3 g (54.9 mmol) 의 N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-비스(n-옥틸)-페난트렌-2,7-디아민이었다. 76.1 g (이론값의 90.3%) 의 무색 고체를 수득하여, 에틸 아세테이트로부터의 반복 재결정화 후 HPLC 순도가 99.9% 였다.

[0152]

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): 0.92 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.33 (s, 18H), 1.36-1.45 (m, 12H), 1.48 (m, 4H), 1.58 (m, 4H), 1.70 (m, 4H), 3.10 (t, J = 8.3 Hz, 4H), 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 8.7 Hz, 3H), 7.09 (d, J = 8.7 Hz, 3H), 7.25 (d, J = 8.76 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.45 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.68 (m, 2H), 8.61 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

[0153]

실시예 8: 2,7-비스[2-(4-브로모페닐)비닐]-9,10-디옥틸페난트렌 (본 발명에 따른 단량체 EM8)



[0154]

[0155]

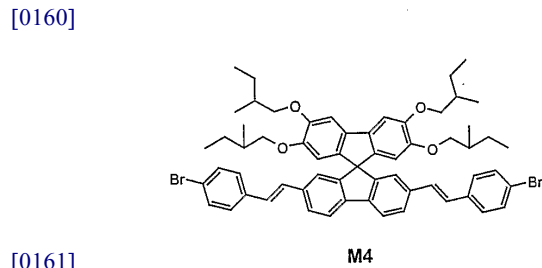
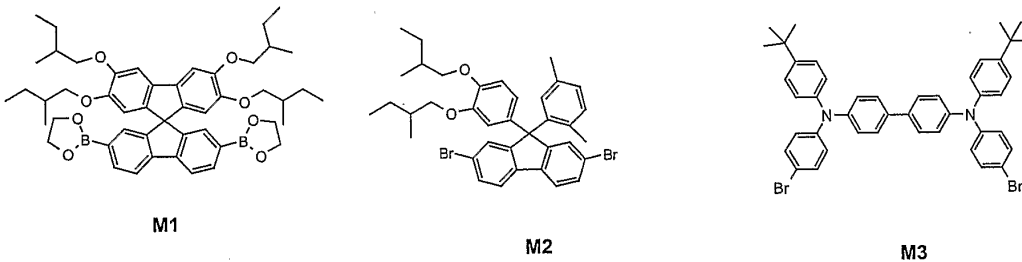
상기 제조는 EM5 의 제조와 유사하게, EM4 로부터 출발하여 그리냐드 시약을 제조하고, 이어서 10 당량의 DMF 와 반응시켜 수행했다. 산성 워크업, 추출 및 용매의 제거 후, 수득한 알데히드를 ¹H-NMR 로 특징분석한 후, 추가 정제없이 디스틸벤으로 전환시켰다:

[0156] 10.7 g (35 mmol) 의 디에틸(4-브로모벤질)포스페이트를 100 ml 의 무수 DMF 에 용해시키고, 6.7 g (70 mmol) 의 NaO^tBu 를 약 5°C 에서 보호 기체 하에 첨가하고, 30 분의 교반 시간 후, 5°C 에서 페난트렌 비스알데히드 (7.3 g, 159 mmol) 를 최대 5°C 에서 첨가하고, 후속적으로 혼합물을 1 시간 동안 5°C 에서 교반했다. 워크 업을 위해, 20 ml 의 4 M HCl 및 50 ml 의 MeOH 를 적가하고, 수득한 침전을 흡입하여 여과 제거하고, 톨루엔으로로부터 재결정화하여 순도가 99.3% 였다.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] 8.64 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 2H), 8.29 (d, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 2H), 7.77 (dd, ³J_{HH} = 9.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 2H), 7.33 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 4H), 7.25 (d, ³J_{HH} = 16 Hz, 2H), 7.11 (d, ³J_{HH} = 16 Hz, 2H), 7.03 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 4H), 3.25 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.32 (m, 12H), 0.91 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H).

[0157]
[0158] 실시예 9: 중합체 P1 내지 P3 및 비교예 중합체 C1

[0159] 상기 중합체들은 WO 03/048225 에 기재된 바와 같이 합성했다. 사용된 추가적인 단량체 (이미 언급된 것 제외) 를 하기에 나타냈다:



[0160]
[0161]
[0162] 모든 중합체를 사용해 PLED 를 구축했다 (WO 04/037887 에 기재된 일반적인 과정에 따름). 중합체의 조성 및 전자발광 측정 결과를 표 1 에 나타냈다:

표 1

중합체	조성	효능	전압	색상
P1	50% M1, 30% M2, 10% M4, 10% EM6	4.1 cd/A	3.7 V	0.16/0.26
P2	50% M1, 30% M2, 10% EM8, 10% M3	4.1 cd/A	4.0 V	0.18/0.28
P3	50% M1, 30% M2, 10% EM8, 10% EM6	4.1 cd/A	4.1 V	0.19/0.31
V1	50% M1, 30% M2, 10% M4, 10% M3	4.1 cd/A	4.4 V	0.19/0.33

[0163]
[0164] 표 1: 본 발명에 따른 소정의 중합체 및 비교예 중합체의 EL 데이터 (여기서 효율은 최대 효율을 나타내며, 전압은 100 cd/m² 의 밝기를 위해 필요한 전압이며, 색상은 CIE x/y 좌표로 나타냈다).

[0165] 모든 중합체는 필적할 만한 효율을 가진 청색 발광을 나타냈다. 본 발명에 따른 중합체의 전압은 선행 기술에 따른 비교 중합체의 것보다 더 낮았다. 추가로, 본 발명에 따른 중합체는 선행 기술에 따른 비교 중합체의 것보다 더 진한 청색 발광을 나타냈으며, 이에 따라 적용에 있어서 더욱 적합하다. 수명은 P1 내지 P3 의 경우에 있어서 C1 의 경우보다 약 5 내지 10% 더 길었다.

[0166] 실시예 10: 중합체 P4 및 비교 중합체 C1

[0167] 본 발명에 따른 중합체 P4 는 50 몰% 의 EM5, 30 몰% 의 M2, 10 몰% 의 M3 및 10 몰% 의 M4 를 함유한다. 비교 중합체 C1 은 본 발명에 따른 단량체 대신 단량체 M1 을 함유한다. PLED 는 두 중합체를 이용하여 구

측했다 (WO 04/037887 에 기재된 일반적인 과정에 따름). 본 발명에 따른 중합체 P4 는 4.3 cd/A 의 효율을 가진 청색 발광을 나타내며, 비교 중합체는 4.1 cd/A 의 효율을 갖는다. 본 발명에 따른 중합체 P4 는 100 cd/m² 를 위해서는 4.3 V 의 전압이 필요하며, 비교 중합체 C1 을 사용하면 동일한 밝기에 대해 4.4 V 의 전압이 필요하다. 추가로, P4 (CIE x/y 0.18/0.30) 는 C1 (CIE x/y 0.19/0.33) 보다 더 진한 청색 발광을 나타내며, 이에 따라 선행 기술에 따른 비교 중합체보다 적용시 더욱 적합하다. 수명은 P4 의 경우에 있어서 C1 의 경우보다 약 30% 더 길었다.